



II-082 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO/DEGRADAÇÃO DO CORANTE ACID YELLOW 42 ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE UV/H₂O₂

Adailton Alves⁽¹⁾

Engenheiro Industrial Químico pela Faculdade de Engenharia de Lorena. Mestrando em Engenharia Química pela Escola de Engenharia Química de Lorena – Universidade de São Paulo

Messias Borges Silva

Engenheiro Industrial Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Livre-Docente pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Oswaldo Luiz Cobra Guimarães

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade de Taubaté. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Marcelo Rodrigues de Holanda

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Hélcio José Izário Filho

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). Mestre em Engenharia de Materiais pela FAENQUIL. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade de Campinas (IQ/UNICAMP). Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5 Escola de Engenharia Química de Lorena – USP, Bairro Campinho, Lorena Estado de São Paulo - CEP: 12602-810 - Brasil - Tel: (12)31595096 - e-mail: adailton@dequi.eel.usp.br

RESUMO

O presente trabalho estuda os processos de descoloração e degradação do corante azo Acid Yellow 42, em solução aquosa, através da utilização combinada de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. Corantes azo são utilizados não somente na indústria têxtil, mas também em outras indústrias, como gráficas, fotográficas, de couros, petrolíferas, em análises clínicas, dentre outras. Realça-se a importância do estudo de processos que tenham como objetivo a degradação de azo corantes em função do enorme volume de águas residuárias provenientes de processos de tintura. O processo foi conduzido em reator plugflow (15W) e as variáveis resposta, graus de descoloração e degradação foram estudadas em função do pH, Temperatura, volume de peróxido de hidrogênio, concentração do corante e concentrações dos sais cloreto e sulfato de sódio. Foram obtidos graus de descoloração e degradação respectivamente, próximos a 100% e 80% indicando que o método se constitui em alternativa promissora para efluentes que possuam em sua composição o corante Acid Yellow 42.

PALAVRAS-CHAVE: Acid Yellow 42, Descoloração, Degradação, UV/H₂O₂.

INTRODUÇÃO

A poluição causada por efluentes industriais é uma importante fonte de contaminação ambiental e, estima-se que de um a quinze por cento dos corantes utilizados nos processos de fixação da tintura às fibras são desperdiçados e lançados em águas residuárias.



A título exemplificador, o número de corantes usado nas indústrias têxteis é da ordem de 10000 (BEHNAJADY et al., 2004) e, o tratamento destas águas, em função da excessiva produção mundial, constitui-se num grande problema ambiental.

O descarte de compostos coloridos altera a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar e, desta forma, diminuindo a atividade fotossintética de organismos aquáticos, colocando em risco a estabilidade destes sistemas devido à alteração de ciclos biológicos (KUNZ e ZAMORA, 2002), provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes sistemas.

Os corantes presentes em águas de indústrias, em particular têxteis, são comumente os corantes azo (60% a 70% da produção mundial). Corantes azo são definidos como compostos que possuem em sua estrutura uma ou mais ligações $-N=N-$, conhecidas como estrutura cromófora, que possui a capacidade de propiciar cor pela absorção de energia radiante.

Em relação à coloração, o tratamento, via biodegradação, com a ação de microorganismos se reveste de muita complexidade em função das condições de toxidez suportadas pelos microorganismos e, em muitas situações, a cor permanece, devido à natureza não-biodegradável dos corantes.

Processos físico-químicos como floculação, coagulação, adsorção por carbono ativado e osmose reversa tem sido aplicados, mas, contudo, estes métodos apenas transferem os contaminantes de uma fase para outra e o problema da cor em muitas situações ainda permanece.

Realça-se, entretanto, que “águas cristalinas” podem não ser isentas de microrganismos e, do ponto de vista sanitário, populações podem estar consumindo águas contaminadas.

Águas residuárias provenientes de processos industriais podem ser não-biodegradáveis, devido a alta concentração de matéria orgânica e intermediários, aumentando a poluição ambiental (CHEN, 2000).

Desta forma, é de crucial importância o estudo e aplicação de tratamentos alternativos para águas provenientes de processos industriais, especialmente aqueles que geram grandes volumes de águas. Dentre estes processos, realçam-se os denominados processos oxidativos avançados, baseados na geração do radical hidroxila com alto poder de oxidação e de caráter não seletivo em relação à degradação de contaminantes.

Segundo Hernandez et al. (2002), a fotodecomposição do peróxido de hidrogênio é o mais direto e eficiente procedimento para a geração de radicais hidroxila e esta produção é dada pela reação (1):



O produto da reação (1) é uma espécie que reage rapidamente com a maior parte de compostos orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e o corante foi utilizado em sua forma comercial, sem qualquer purificação. Peróxido de Hidrogênio 30% em peso foi utilizado em todos os procedimentos foto-oxidativos e NaOH e H_2SO_4 , ambos, em concentração 0,5 N foram utilizados para a obtenção do pH inicial do meio reacional. Água destilada e deionizada foi utilizada na composição de todos os processos.

As soluções do corante a ser analisado foi preparada momentos iniciais antes de processamento no reator em volume de 3 litros de água destilada, e sendo a solução armazenada no tanque de recirculação, que se constituiu de uma cubeta de vidro.

Também foram adicionados ao meio reacional Cloreto e Sulfato de sódio, presentes em águas têxteis, de forma a se verificar a influência destes sais em relação ao processo foto-oxidativo.

A descoloração foi avaliada em função da absorbância, medida a cada 5 minutos pela retirada de 2ml de amostra, através de espectrofotômetro CESCOT, modelo UV-1000 A no comprimento de onda de máxima absorção (410 nm), sendo a amostrada retornada após análise. O tempo de operação para todos os experimentos foi de 60 minutos.



A DQO foi determinada conforme metodologia proposta por Standard Methods 20ª Edition, 1998. A temperatura e pH foram controlados via pHmetro pG2000 Gehaka, previamente calibrado com solução tampão pH 4,0 e 7,0. O processo foto-oxidativo foi efetuado em reator *Plug-Flow* Germetec GPJ 463-1, emitindo em 254 nm, com fonte de radiação de baixa pressão de 15 W (lâmpada de vapor de mercúrio) e ao final de cada experimento, o sistema, para fins de lavagem, foi preenchido com solução levemente ácida e recirculado.

Os experimentos foram realizados em função de uma matriz experimental de Taguchi L_{16} .

Os resultados foram implementados em software Minitab R14.

O corante Acid Yellow 42 apresenta a seguinte estrutura molecular (Figura 1).

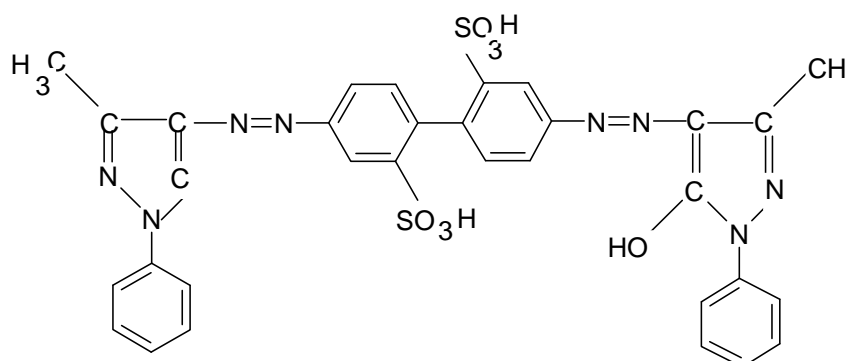


Figura 1- Estrutura Molecular do Acid Yellow 42

RESULTADOS E ANÁLISES

A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis de entrada, bem como os resultados experimentais obtidos.

Tabela 1- Matriz Experimental de Taguchi (L_{16})

pH	T(°C)	Conc.(mg/L)	V(mL)H ₂ O ₂	[NaCl] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)	%red.Abs	%red.DQO
2	25	30	1	3.33	3.33	98.7	20.7
2	25	30	8	6.67	6.67	99.6	23.1
2	25	60	1	3.33	6.67	98.7	52.6
2	25	60	8	6.67	3.33	99.4	1.5
2	35	30	1	6.67	3.33	99.3	52.4
2	35	30	8	3.33	6.67	98.9	47.3
2	35	60	1	6.67	6.67	98.7	61
2	35	60	8	3.33	3.33	99.9	3.1
12	25	30	1	3.33	3.33	88.6	81.2
12	25	30	8	6.67	6.67	62.8	10.7
12	25	60	1	3.33	6.67	73.5	22.7
12	25	60	8	6.67	3.33	56	31.4
12	35	30	1	6.67	3.33	45.7	2.4
12	35	30	8	3.33	6.67	27.3	10.2
12	35	60	1	6.67	6.67	36.8	6.5
12	35	60	8	3.33	3.33	47.3	64.3

A Figura 2 apresenta os efeitos principais em relacionados à variável resposta %red abs.

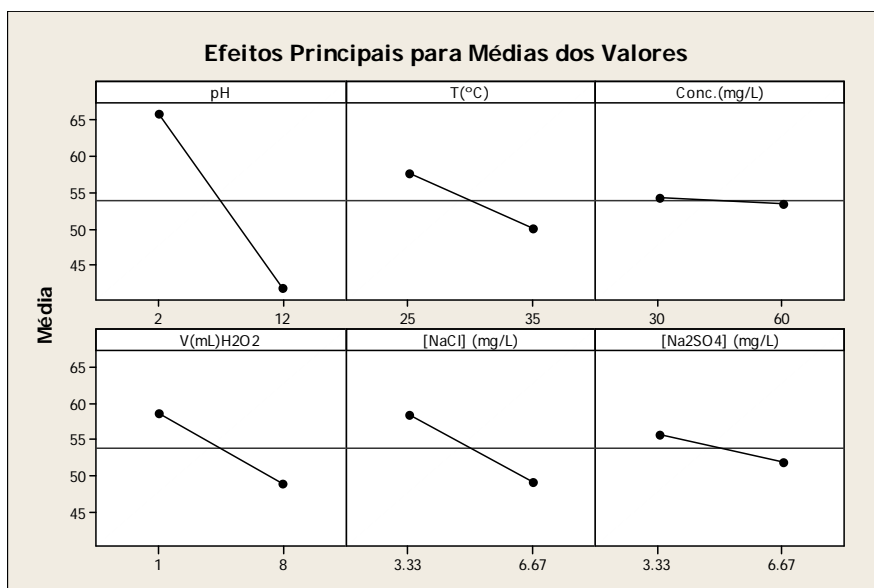


Figura 2- Efeitos Principais (variável resposta: % redução abs ou grau de descoloração)

Observa-se que para uma melhor performance do processo de descoloração as variáveis devem atuar em seus menores níveis. Interessante observar-se que o aumento nas concentrações dos sais cloreto e sulfato de sódio (Figuras 2 e 3) conduziram a um decréscimo nos graus de descoloração e redução de demanda química de oxigênio indicando que os sais podem estar agindo como sequestradores do radical hidroxila.

A eficiência da remoção de cor e mineralização do corante foram determinadas pelas expressões:

$$\text{Descolorização (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{corante}]}{[\text{corante}]_o} \right) \times 100$$

$$\text{Mineralização (\%)} = \left(1 - \frac{DQO}{DQO_o} \right) \times 100$$

A equação de regressão é dada por %red.Abs = 174 - 4.44 pH - 1.54 T - 0.044 Conc- 0.871 $V_{H_2O_2}$ +
- 1.29 [NaCl] - 1.44 [Na₂SO₄]

A Tabela 2 apresenta os resultados do ajuste proposto e em particular o resultado do teste de significância onde observa-se que o fator pH é significativamente relevante no processo. A Tabela 3 apresenta a ordem de importância das variáveis de entrada .

Tabela 2- Análise de Variância do Modelo Proposto para Descoloração

Preditor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	173,91	26,55	6,55	0,000
pH	-4,4400	0,0641	-6,87	0,000
T(°C)	-1,5425	0,6461	-2,39	0,041
Conc (mg/L)	-0,0442	0,2154	-0,21	0,842
V(mL)H2O2	-0,8714	0,9230	-0,94	0,370
[NaCl] (mg/L)	-1,295	1,934	-0,67	0,520
[Na2SO4] (mg/L)	-1,445	1,934	-0,75	0,474

S = 12.9222 R-Sq = 85.9% R-Sq(adj) = 76.5%

Verifica-se que o modelo linear consegue representar 85,9% da variabilidade dos dados. A análise de variância do modelo apresentou um P-valor=0,002, indicando a significância do modelo proposto.



Tabela 3- Classificação das Variáveis de Entrada

Nível	pH	T(°C)	Conc.(mg/L)	V(mL)H ₂ O ₂	[NaCl] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
1	99,15	84,6625	77,6125	80,0	79,1125	79,3625
2	54,75	69,2375	76,2875	73,9	74,7875	74,5375
Variação	44,40	15,4250	1,3250	6,1	4,3250	4,8250
Ordem	1	2	6	3	5	4

A Figura 3 apresenta os efeitos principais relacionados à variável resposta Demanda Química de Oxigênio.

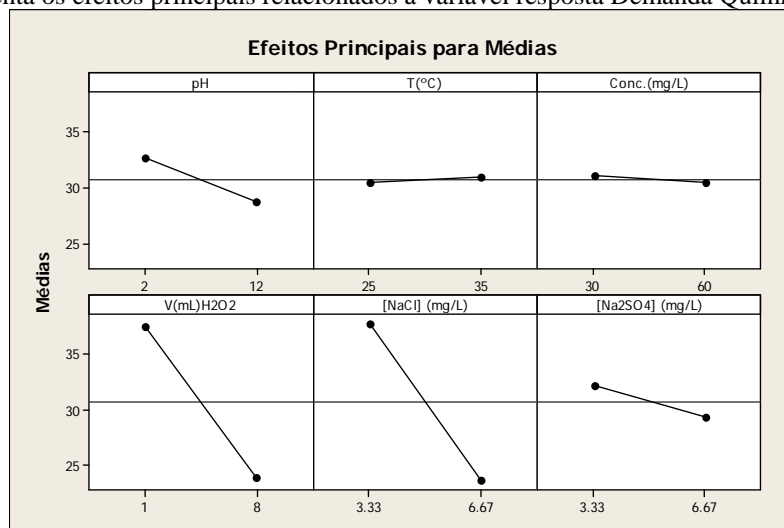


Figura 3 - Efeitos Principais (variável resposta: % redução DQO)

A equação de regressão é dada por:

$$\% \text{red.DQO} = 67,3 - 0,40 \text{ pH} + 0,04 \text{ T} - 0,020 \text{ Conc.} - 1,93 \text{ V}_{\text{H}_2\text{O}_2} - 4,23 [\text{NaCl}] - 0,86 [\text{Na}_2\text{SO}_4]$$

A Tabela 4 apresenta os resultados do ajuste para a redução de demanda química de oxigênio. Observa-se que nenhum dos fatores foi significativo. Ressalta-se que os valores foram obtidos em duplicata, sendo o valor de resposta a média dos valores de redução de DQO. Este aspecto (de significância) pode indicar alguma interferência da determinação da DQO, como por exemplo a presença de cloretos ou até mesmo excesso de peróxido de hidrogênio (Figura 3). Experimentos adicionais no tocante à determinação de peróxido de hidrogênio residual devem ser realizados bem como a busca de possíveis interferentes no processo. Desta forma, o modelo linear proposto explica apenas 16,5% da variabilidade dos resultados obtidos. Observa-se que os valores de redução de DQO apresentam-se, em sua maioria, com valores menores do que a redução de absorbância, indicando que a degradação ainda não foi obtida e, desta forma, intermediários no processo de degradação estão sendo formados. Experimentos adicionais devem ser levados em consideração tendo como variável resposta outros parâmetros, como por exemplo carbono orgânico total. O Peróxido de Hidrogênio residual existente nas amostras coletadas intermediárias ao término da reação pode influenciar análises baseadas em reações de oxidação, como a análise de DQO. Para análise de DQO pode ser usado dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) que é um poderoso oxidante. Assim, se houver H₂O₂ em excesso ele reagirá com o dicromato de potássio e, nesse caso, devido a presença de outro oxidante o peróxido passa a atuar como redutor, alterando o valor da DQO que se quer determinar para um valor maior, falseando portanto o resultado da análise (Oliveira et al., 2008).

Tabela 4- Análise de Variância do Modelo Proposto para Redução de Demanda Química de Oxigênio

Preditor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	67,32	62,17	1,08	0,307
pH	-0,404	1,513	-0,27	0,796
T(°C)	0,041	1,513	0,03	0,979
Conc (mg/L)	-0,0204	0,5043	-0,04	0,969
V(mL)H ₂ O ₂	-1,927	2,161	-0,89	0,396
[NaCl] (mg/L)	-4,233	4,530	-0,93	0,374
[Na ₂ SO ₄] (mg/L)	-0,857	4,530	-0,19	0,854



S = 30.2572 R-Sq = 16.5% R-Sq(adj) = 0.0%

A Tabela 5 apresenta a ordem de importância das variáveis de entrada bem como a variação média relativa aos valores mínimo e máximo destas variáveis.

Tabela 5- Classificação das Variáveis de Entrada

Nível	pH	T(°C)	Conc.(mg/L)	V(mL)H ₂ O ₂	[NaCl] (mg/L)	[Na ₂ SO ₄] (mg/L)
1	32,7125	30,4875	31,0000	37,43	37,7625	32,1250
2	28,6750	30,9000	30,3875	23,9500	23,6250	29,2625
Variação	4,0375	0,4125	0,6125	13,4875	14,1375	2,8625
Ordem	3	6	5	2	1	4

Em relação as variáveis resposta (% red abs e % redução DQO) observam-se comportamentos semelhantes. As melhores performances de processo ocorreram em pH ácido. A adição de sais atuou como sequestrante de radicais hidroxila, de forma que o aumento no nível destes fatores proporcionou um decréscimo nas variáveis resposta. A variável temperatura apresentou comportamentos adversos, mas não foram considerada significativas nos dois processos. O aumento de concentração nos níveis adotados não influenciou os processos de descoloração e degradação. O aumento no volume de H₂O₂ adicionado no meio reacional provocou reduções nos índices de respostas obtidos, indicando que a partir de um ponto crítico o peróxido de hidrogênio também passou a atuar como sequestrador de radicais hidroxila, reduzindo a performance dos processos.

CONCLUSÕES

A problemática da cor presente em efluentes industriais constitui-se em grave questão ambiental, em função da grande quantidade de compostos coloridos presentes em sua constituição. Peróxido de Hidrogênio apresenta-se como um fator crítico no processo de descoloração e os experimentos indicaram que existe um ponto ou um valor ótimo da quantidade de peróxido de hidrogênio inicialmente adicionado no processo oxidativo.

A adição dos sais Cloreto de Sódio e Sulfato de Sódio, ou outros sais presentes durante o processo de descoloração por processos oxidativos avançados também é fator a ser considerado. Em relação ao processo oxidativo em si, os resultados mostraram que o binômio UV/H₂O₂ pode ser um método promissor de tratamento ou pré-tratamento no processo de descoloração/degradação de corantes azo, é claro, sob condições ótimas de operação, conduzindo a valores próximos a 100% de descoloração e 80% de redução de demanda química de oxigênio. Estudos de otimização ainda devem ser efetuados no tocante à adição de outros processos como processo Foto-Fenton e Ozonização com objetivos de melhoria nos índices de DQO obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **BEHNAJADY**, M.A., Modirshala,N., Shokri.M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, Chemosphere 55, p. 129-134, 2004;
2. **CHEN**, L. C., Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone, Water Research, no. 3, pp. 974-982, 2000;
3. **HERNANDEZ**, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., Comparing the performace of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, Journal of Hazardous Materials 92, p. 33-50, 2002;
4. **KUNZ**, A., Zamora, P., Novas tendências no tratamento de efluentes, Química Nova, Vol. 25, no. 1, p. 78-82, 2002;
5. **OLIVEIRA**, I.S., Pradella, J.G.C., Guimarães, O.L.C., Silva, M. B., Silva, S.S., Estudo da Interferência do peróxido de hidrogênio presente nos POA's para o tratamento de efluentes da indústria têxtil, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química,