



II-232 – DESCOLORAÇÃO DO REMAZOL VERMELHO 133% DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL UTILIZANDO REAÇÃO FOTO FENTON COM USO DE LUZ SOLAR

Andrea Pacheco Ferreira⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco - UFPE (2006) e Mestrado em Química pela UFPE (2009). Atua na pesquisa de remediação de águas contaminadas.

Vanessa Farias da Silva

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB (2003) e Licenciada em Química pela UEPB (2006). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Paraíba (2005). Doutoranda em Química Analítica, pela UFPE. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Ambiental. Pesquisa com desenvolvimento de novos materiais e POA (fotocatálise).

Otídene Rossiter Sá da Rocha

Possui graduação em Engenharia Química pela UFPE (2004) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN (2007). Doutoranda em Eng. Química na UFRN. Tem experiência na área de Eng. Química, com ênfase em ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: fotocatalise heterogênea, HPA, foto fenton, borra de petróleo e planejamento experimental.

Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Química Industrial pela UFPE (1991), Mestrado (1996) e Doutorado (2001) em Química pelo Departamento de Química Fundamental da UFPE. Área de atuação: química ambiental, controle e gestão ambiental, tratamento de efluente industrial e qualidade de água. Trabalhou 09 anos no Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP, dos quais, os últimos 04 anos coordenando o Laboratório de Qualidade de Água. Professor Adjunto 1 da UFPE desde 06/09/2007.

Valdinete Lins da Silva

Química pela UNICAP (1972), Mestre em Química pela UFPE (1979) e Doutora em Química pela UNICAMP (1991). Atualmente é Professor Associado I da UFPE. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Técnicas avançadas de tratamento de águas, efluentes e solos. Desenvolve processos de tratamento de efluentes, águas e solos contaminados com metais e hidrocarbonetos de petróleo, utilizando POA e adsorção. Atua principalmente nos seguintes temas: adsorção, FIA, bioindicadores de poluição, POA.

Endereço⁽¹⁾: Av. Professor Artur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife - PE - CEP: 50740-521 - Brasil - Tel: +55 (81) 2126-7290 - Fax: +55 (81) 2126-7278 - e-mail: leaq_val@yahoo.com.br, andreapachecoferreira@yahoo.com.br

RESUMO

A utilização de corantes na indústria têxtil resulta em efluentes com cores variadas. Esses efluentes coloridos, quando lançados em corpos receptores sem o devido tratamento comprometem a estética das águas, absorvem a luz solar e impedem a fotossíntese, impedindo os processos hidroquímicos. O tratamento de efluentes contendo corantes é normalmente realizado por processos biológicos ou físicos, porém não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Nos últimos anos tem crescido a busca por tecnologias eficientes para a remoção de corantes dos efluentes. Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que apresentam alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Neste trabalho foi proposta a otimização de experimentos que utilizam o processo Foto Fenton utilizando luz solar para a remoção do corante Remazol vermelho RB 133% de soluções aquosas sintéticas. Foi aplicado um planejamento fatorial de 2^3 , para avaliar as variáveis: volume da solução de Fe^{+2} (μL), volume de H_2O_2 (μL) e o tempo (min) de exposição à luz solar. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, adicionando às respectivas quantidades de Fe^{+2} (μL) e H_2O_2 (μL) a 60mL de solução aquosa 100ppm do corante (ajustada a pH 3,0) e logo em seguida foi exposta ao sol, conforme os níveis do planejamento fatorial. A concentração remanescente do corante foi determinada por espectrofotometria UV-Visível em 518 nm. A resposta a ser otimizada foi a taxa de remoção do corante (%). Analisando-se os dados dos planejamentos fatoriais A, B e C realizados, observou-se que o experimento mais adequado é concentração de H_2O_2 de $0,1578 \text{ molL}^{-1}$ e de Fe^{+2} de $0,074 \text{ molL}^{-1}$ no tempo de 60 minutos. A taxa média de remoção nesta condição foi de 99,81%.

PALAVRAS-CHAVE: Foto Fenton, Remazol Vermelho, efluente têxtil



INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente na indústria têxtil devido ao visível impacto e problemas de toxicidade. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente a efetividade e a redução dos custos dos processos de tratamento dos efluentes têxteis se tornam mais importantes.

Os estudos sobre métodos para se remover a cor de afluentes, provenientes da contaminação por corantes são antigos, como pode ser observado no trabalho de Acher & Rosenthal (1977). A necessidade em se tratar grandes volumes de efluentes têxteis contendo corantes, acarretou no desenvolvimento de diversas metodologias para tentar solucionar o problema.

Dentre os processos mais utilizados encontram-se os sistemas biológicos, em função especialmente do custo mais acessível e da facilidade de implantação. Contudo, alguns tipos de corantes, especialmente os da classe azo, não são degradados aerobicamente (VALDEVIVERE, 1998) e por isso não se encaixam no tratamento físico-químico seguido de lodo ativado.

De modo geral, os corantes se dividem em dois grandes grupos: naturais (de origem vegetal ou animal) e artificiais ou sintéticos (desenvolvidos em laboratórios). Ambos podem ser classificados em função de dois critérios: pela aplicação ou utilização e pela estrutura química.

A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azos (EDWARDS, 2000). Indubitavelmente os corantes azos constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azos podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível.

Dentre os diversos tipos de corantes empregados pela indústria têxtil, os corantes reativos destacam-se pelo fato de poderem ser aplicados quase que universalmente com boas características de tingimento, solidez, estabilidade química, baixo custo, grande diversidade de cores, dentre outros. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação de tinta às fibras (SAQUIB & MUNNER, 2002).

Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil apresenta grande potencial de poluição, dado ao elevado consumo de corantes durante a etapa de tingimento e de aditivos (ligantes, fixadores, antiespumantes, espessantes, amaciantes, dentre outros) durante as etapas de pré tingimento e armazenagem. Deste modo é responsável pela geração de efluentes com elevados níveis de coloração, demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos. Dentre estes, o problema da coloração tem atraído mais a atenção dos pesquisadores, ambientalistas e órgãos governamentais, pois esses corantes são misturas de compostos com estrutura molecular complexa, o que faz dos mesmos produtos estáveis e de difícil biodegradação (ROSALEN *et al.* 2004).

Nos últimos anos, entretanto, têm sido muito investigados os Processos Oxidativos Avançados (POA), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, os compostos são destruídos e transformados em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que seu tratamento é conhecido) devido a geração do radical hidroxila, fortemente oxidante.

Os oxidantes mais usados nos POA são os peróxidos de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3). Os Processos Oxidativos Avançados incluem combinações de radiações ultravioletas (UV) e oxidantes químicos como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ Reagente de Fenton, que utiliza peróxido de hidrogênio e um sal ferroso como um catalisador. O conceito básico de um POA, no qual se emprega radiação ultravioleta, é que a exposição de um reagente forte à radiação UV gera radicais hidroxilas livres. (OPPENLANDER, 2003), os quais são oxidantes ainda mais fortes.

Segundo GOGATE & PANDIT (2004) a dosagem, o tipo de oxidante, concentração inicial do corante, intensidade de radiação e tempo de contato são os principais fatores que influenciam a remoção de cor.



Os Processos Oxidativos Avançados apresentam varias técnicas alternativas, podendo-se citar a reação de Foto Fenton, na qual são gerados radicais hidroxila pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{+2} em meio ácido, na presença de radiação com elevado poder de oxidação (SOTTORIVA, 2002).

Alguns dos interessantes trabalhos utilizando o processo Foto Fenton são a degradação de corante em que a DQO (Demanda Química de Oxigênio) é de ordem $200.000 \text{ mg.L}^{-1}$ e que são comparadas as eficiências dos processos Foto e Termo-Fenton (STALIKAS *et al.*, 2001) onde é usado o ferro metálico Fe^0 ao invés de Fe^{+2} .

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol vermelho RB 133% pertencente à classe dos azos corantes que são susceptíveis ao ataque do radical $\bullet\text{OH}$, tendo como objetivo utilizar um Processo Oxidativo Avançado (Foto Fenton) com uso de luz solar para descoloração de soluções aquosas sintéticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol vermelho RB 133% sua fórmula molecular é ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{S}_5\text{N}_7\text{Na}_4$), pertencente à classe dos azos corantes. Sua estrutura molecular está demonstrada na Figura 1. Pode-se observar a presença de cinco anéis aromáticos e um grupo azo, susceptíveis ao ataque do radical $\bullet\text{OH}$.

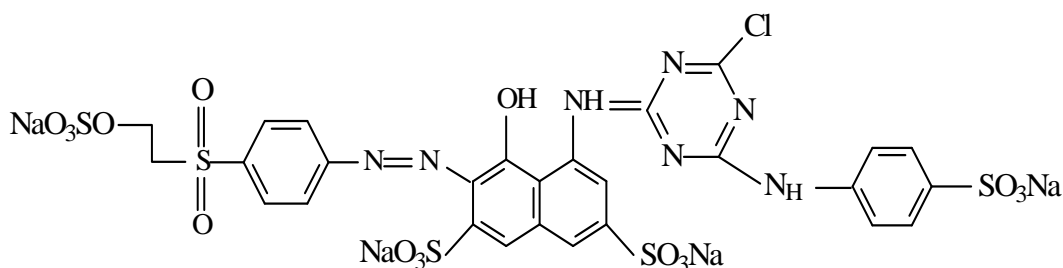


Figura 1: Estrutura molecular do corante Vermelho RB 133%

Após a determinação das relações estequiométricas entre as quantidades de H_2O_2 e de Fe^{+2} , foram calculadas, a partir das respectivas soluções de $3,16 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, as quantidades em termos de volume das variáveis H_2O_2 e Fe^{+2} .

Foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 , no qual as variáveis: volume da solução de Fe^{+2} (6,37 e 12,73 μL), volume de H_2O_2 (16,31 e 32,62 μL) e o tempo (30 e 60 min) de exposição à luz solar foram avaliadas utilizando como resposta a taxa de remoção do corante (%) (Tabela 1).

Tabela1: Variáveis e seus níveis a serem avaliadas pelo planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central	Nível (+)
$\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$	16,31	24,46	32,62
$\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$	6,37	9,55	12,73
Tempo de exposição à luz solar (min)	30	45	60

Os ensaios foram realizados de forma aleatória e em duplicata e para o ponto central em triplicata, adicionando às respectivas quantidades de $\text{Fe}^{+2}(\mu\text{L})$ e $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$ a 60mL de solução aquosa de 100 mg/L do corante (ajustada a pH 3,0) e logo em seguida foram expostos ao sol, conforme os níveis do planejamento fatorial.

A concentração do corante antes e após os experimentos foi determinada por espectrofotometria UV-Visível em 518 nm. O cálculo dos efeitos foi realizado através do programa Statistica Experimental Design versão 6.0.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

O percentual de remoção de corante variou entre 92,26% e 97,17% para os ensaios do planejamento fatorial (Tabela 2).

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial 2^3 em função dos níveis mínimos e máximos das relações entre o corante, H_2O_2 e Fe^{2+} e do tempo de exposição, bem como a taxa de remoção médio do corante %.

Experimento	$H_2O_2(\mu L)$	$Fe^{2+}(\mu L)$	Tempo de exposição à luz solar (min)	Taxa de remoção média do corante (%)
1	16,31	6,37	30	92,26
2	32,62	6,37	30	96,99
3	16,31	12,73	30	93,32
4	32,62	12,73	30	97,04
5	16,31	6,37	60	95,20
6	32,62	6,37	60	97,10
7	16,31	12,73	60	94,33
8	32,62	12,73	60	97,17
9	24,46	9,55	45	96,72
10	24,46	9,55	45	96,81
11	24,46	9,55	45	96,72

No planejamento fatorial não ocorreu variação significativa da resposta (taxa de remoção do corante) em relação aos níveis dos três fatores (Figuras 2 e 3).

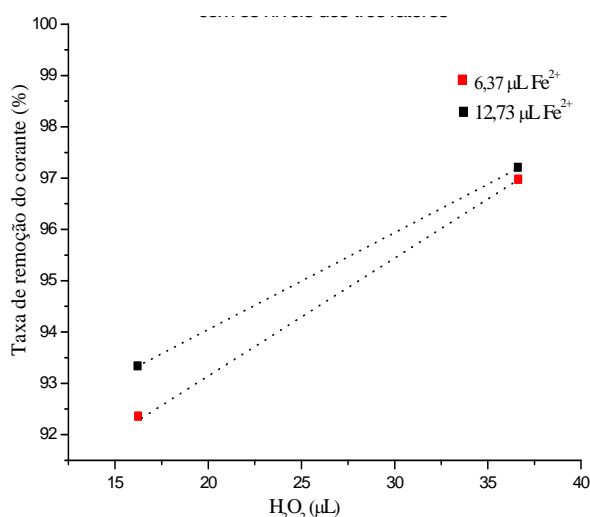


Figura 2: Gráfico da variação da taxa de remoção de cor com os níveis dos três fatores. Tempo de 30 minutos.

A interseção vista entre as retas que descrevem os níveis mínimos e máximos de Fe^{2+} em relação ao nível mínimo de H_2O_2 (Figura 3) não traduz uma interação real entre essas duas variáveis porque a variação da resposta é menor do que o erro associado aos efeitos (Tabela 2).

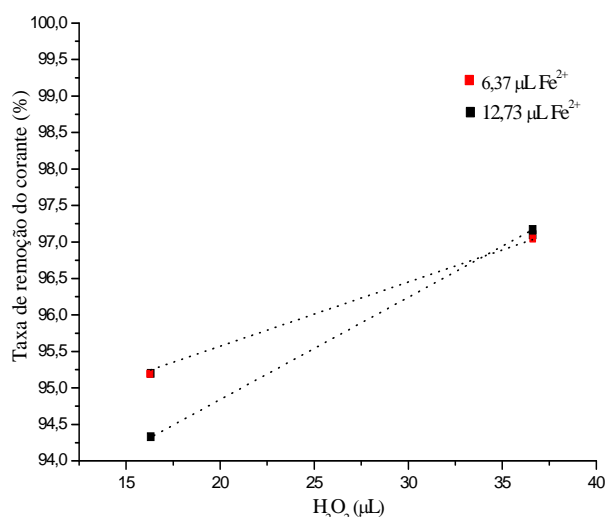


Figura 3: Gráfico da variação da taxa de remoção de cor com os níveis dos três fatores. Tempo de 60 minutos.

Independente do intervalo de tempo a que são expostos os experimentos, a taxa de remoção não variou de forma considerável.

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles foram realizados segundo Barros Neto (2007) e encontram-se na tabela 3.

Tabela 3: Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento fatorial 2³ para um nível de 95% de confiança.

	Variáveis	Efeitos	Erro Padrão
Efeitos Principais	H ₂ O ₂ (μL)	1,65	+/- 0,65
	Fe ²⁺ (μL)	0,04	+/- 0,65
	Tempo	0,52	+/- 0,65
Efeito de interações entre as variáveis	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL)	-0,01	+/- 0,65
	H ₂ O ₂ (μL) x Tempo	-0,46	+/- 0,65
	Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-0,24	+/- 0,65
	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL) x Tempo	0,24	+/- 0,65

Utilizando as repetições realizadas nos ensaios do planejamento fatorial calcularam-se os erros padrão e os intervalos de 95% de confiança para o valor de um efeito. O efeito cujo valor absoluto excedesse 2,80 seria considerado estatisticamente significativo, no entanto nenhum efeito foi considerado estatisticamente significativo.

Ao analisar os efeitos desprezando o erro associado aos mesmos, tem-se que a variável mais significativa é de 1,65% quando a quantidade de H₂O₂ (μL) passa do nível mínimo para o máximo nos níveis dos fatores estudados.

A maior taxa de remoção do corante, 97,17%, foi obtida para o ensaio realizado com 32,62 μL de H₂O₂, 12,73 μL de Fe²⁺ e 60 min de exposição ao sol.

A Figura 4 mostra a evolução da degradação de amstras do corante expostos à radiação solar.

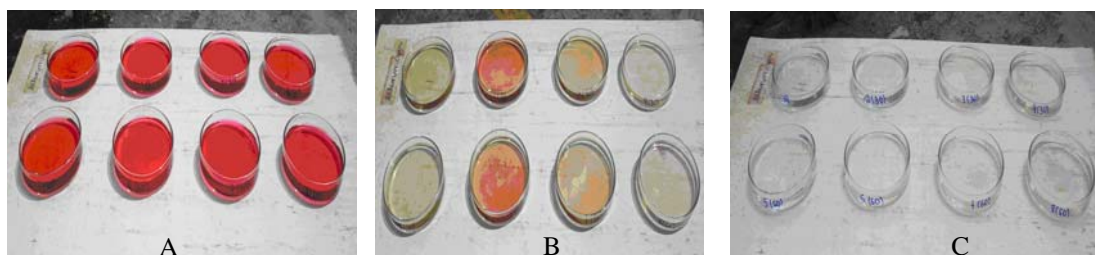


Figura 4: A - Início da exposição, B – Após 25 minutos e C- Após 60 minutos

PETERNEL *et al.* (2007) aplicou processos oxidativos avançados utilizando UV/TiO₂, UV / ZnO e Foto Fenton, para degradar corante Reativo Vermelho em solução aquosa. Estes autores, verificaram que o processo Foto Fenton foi o mais eficiente com 74,2% de remoção de TOC e cor obtida após uma 1 h de tratamento.

GARCIA *et al.* (2007) utilizaram sistemas homogêneos (UV/H₂O₂ e UV/Fe²⁺/H₂O₂) e heterogêneos (UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂) para degradar o corante remazol vermelho. Dos processos estudados, os autores chegaram a conclusão que o melhor teor de mineralização foi obtido com processo UV/TiO₂/H₂O₂ que atingiu níveis redução superior a 90%, enquanto a utilização de apenas peróxido ou reagente Fenton resultaram em redução de DQO de 60% e 80%, respectivamente.

Neste trabalho obteve-se até 97,2% utilizando o processo Foto Fenton, considerando a ausência de peróxido residual.

CONCLUSÕES

A alta percentagem de remoção do corante Remazol vermelho RB 133% de soluções aquosas sintéticas, utilizando Reagente Fenton e luz solar, obtido para os experimentos do planejamento fatorial estudado, demonstra a potencialidade do uso dessa técnica para o tratamento de efluentes da indústria têxtil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHER, A.J.; ROSENTHAL, I. Dye-sensitized-photo-oxidation - a new approach to the treatment of organic matter in sewage effluents. *Water Research.*, v.11, n.7, p. 557-562. 1977.
2. BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., in *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Ed.; Unicamp. Campinas-SP, 480 p. 2007. GARCIA J.C.; OLIVEIRA, J.L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.;
3. NOZAKI J.; SOUZA N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 105–110
4. EDWARDS, J.C. Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater. Blackburg, 2000. 56 f. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering) - Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University.
5. GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553-597, 2004.
6. OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003
7. PETERNEL, I.T., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A.M.L., KUSIC, H.M. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solute. *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 477–484
8. ROSALEN, I.A; MONTEIRO, R.T.R; DELLAMATRICE, P.M; KAMIDA, H.M. Biodegradação de Efluente Têxtil e Nove Corantes Técnicos Utilizando Fungos Basidiomicetos. *Revista Química Têxtil*, nº 76, p.44-52, 2004.
9. SAQUIB, M.; MUNEER, M.; - Semicondutor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*. v.53. 237-249. 2002.



10. SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba, 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
11. VANDEVIVERE, P.V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 289, 1998.