

## **II-016 – DESCOLORAÇÃO FOTOQUÍMICA DO AZO CORANTE ACID RED 27 VIA PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

**Francisco de Assis Rocha da Silva<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará, Mestrando em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

**Antônio Hermeson de Sousa Castro**

Tecnólogo em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Mestrando em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará.

**Paulo Henrique Ferreira de Brito**

Graduando em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

**Julie Anne Holanda Azevedo**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Mestranda em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará.

**Rinaldo dos Santos Araújo**

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará. Professor da Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. 13 de maio, 2081 – Bairro de Fátima – Fortaleza – CE – CEP: 60040-531 – Brasil – Tel: +55 (85) 3307-3611 – e-mail: [assis@ifce.edu.br](mailto:assis@ifce.edu.br).

### **RESUMO**

O tratamento de águas residuais com aplicações diretas no reúso vem despertando o interesse da comunidade científica no intuito de desenvolver novas técnicas de tratamento, ou até mesmo evoluir as técnicas já existentes. O setor têxtil, um dos mais poluidores de recursos hídricos da atualidade gera uma enorme quantidade de efluentes aquosos com elevadas concentrações de matéria orgânica. Os tratamentos biológicos são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes industriais, mas, particularmente para as águas residuárias têxteis, as técnicas empregadas são ineficientes na degradação de poluentes orgânicos de mais elevada toxicidade e recalcitrância. Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam como tecnologias alternativas capazes de levar a mineralização total dos poluentes orgânicos. Considerado estes aspectos, este trabalho busca avaliar a cinética de degradação do corante Acid Red 27 (AR 27) usando o sistema oxidativo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (processo fotoquímico). Os experimentos foram conduzidos em meio aquoso utilizando soluções sintéticas do corante AR 27 à temperatura ambiente (28 °C) em diferentes valores da concentração inicial de corante (2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 mg/L) e de oxidante (0,5; 1; 2; 5; 10; 15 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os resultados iniciais mostram que o processo fotoquímico é uma técnica promissora no tratamento de efluentes, com eficiências de descoloração/degradação entre 90 e 100% para todas as condições experimentais investigadas. Do ponto de vista cinético, o maior valor da constante cinética de primeira-ordem ( $k_1$ , min<sup>-1</sup>) foi observado para a concentração inicial de 5 mg/L, sendo observado a partir deste valor um acentuado efeito inibidor sobre a velocidade reacional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Descoloração, Acid Red 27, processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cinética.

### **INTRODUÇÃO**

Os efluentes industriais vêm sendo a cada dia um dos principais poluidores do meio ambiente e nas últimas décadas, esse processo vem crescendo gradativamente e se tornando um problema socioambiental. Os resíduos gerados nos processamentos industriais tem composição diversificada e contêm com frequência, poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento.

A indústria têxtil, em particular, utiliza elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais, geralmente, contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes,

sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente na forma de moléculas corantes complexas (NEAMTU *et al.*, 2002; ROTT e MINKE, 1999).

As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies; além disso, apresentam-se como recalcitrantes e potencialmente cancerígenas (PETERNEL *et al.*, 2006).

Geralmente as técnicas convencionais empregadas no tratamento de efluentes são ineficientes na degradação de poluentes orgânicos de mais elevada toxicidade e recalcitrância. Assim, destaca-se a aplicação crescente de novas tecnologias de tratamento, como por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são na maioria das vezes poderosos sistemas de oxidação capazes de levar a mineralização total os poluentes orgânicos em solução (ELAHMADI *et al.*, 2009).

O termo POA é usado para descrever o mecanismo de oxidação que consiste na ação de espécies ativas representadas pelos radicais hidroxilos  $\bullet\text{OH}$  (POULOPOULOS *et al.*, 2006). O peróxido de hidrogênio é a fonte mais comum de radicais  $\bullet\text{OH}$ , seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Os radicais  $\bullet\text{OH}$  são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação (GOGATE e PANDIT, 2004).

Segundo Daneshvar *et al.* (2007) e Nogueira *et al.* (2007) a geração de radicais hidroxilos na presença de um substrato orgânico pode ocorrer por três vias distintas: (1) abstração de hidrogênio; (2) adição eletrofílica e (3) transferência de elétrons.

A oxidação diretamente pela luz UV de compostos poluentes ocorre via decomposição das moléculas orgânicas pela quebra de ligações, produzindo uma variedade de radicais livres. Por outro lado à combinação da luz UV com o agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), processo fotoquímico UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , é sempre mais eficiente do que os processos em que se utiliza apenas a radiação ou oxidante sozinho.

No processo fotoquímico a luz ultravioleta proporciona a cisão da molécula de peróxido de hidrogênio produzindo uma série de reações, conforme apresentado nas equações 01 a 04 a seguir (ANDREOZZI *et al.*, 2003):



Particularmente, este trabalho busca avaliar a cinética de degradação do corante Acid Red 27 (AR 27) utilizando o processo de oxidação avançada fotoquímico (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os experimentos foram conduzidos em fase aquosa a partir do acompanhamento dos parâmetros físico-químicos de cor (absorbância) e matéria orgânica solúvel (DQO) para os diferentes valores da concentração inicial.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Reagentes

O corante Acid Red 27 - AR27 (C.I. 26900) fornecido pela empresa SIGMA foi utilizado para produzir o efluente sintético utilizado nos experimentos. O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% P.A foi fornecido pela ISOFAR e utilizado como fonte de radicais hidroxilos. Água ultra pura (18,2 M $\Omega$ -cm) proveniente de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA, foi usada como solvente em todas as soluções.

### Processo fotoquímico (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Experimentalmente foram utilizadas soluções sintéticas do corante Acid Red 27 (Figura 1) nas concentrações iniciais ( $C_0$ ) de 2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 mg/L e diferentes concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5; 1; 2; 5; 10; 15 mM) para a otimização da reação de descoloração (ou degradação) oxidativa.

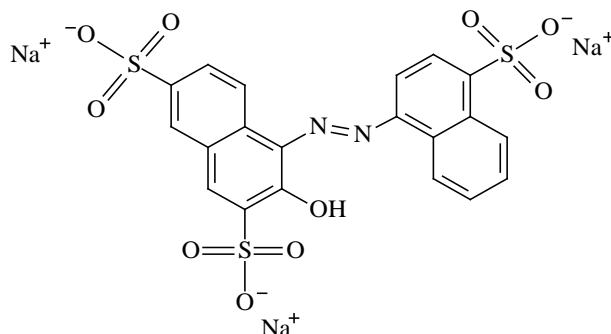


Figura 1 - Estrutura molecular do corante Acid Red 27 (AR 27).

Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (27 °C) e pH natural (6,0) em um reator batelada (Figura 2) contendo uma lâmpada UV de vapor de mercúrio (5W,  $I_o = 17,7 \text{ mW/cm}^2$ ). O volume reacional útil adotado foi de 100 mL.

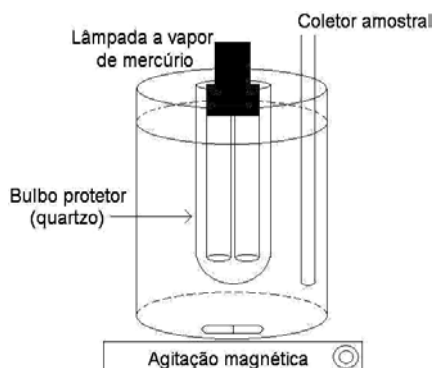


Figura 2 - Reator de bancada utilizada no processo de oxidação fotoquímica.

As alíquotas para acompanhamento cinético da degradação foram retiradas em intervalos regulares de 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos para. As análises foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular utilizando-se um espectro Thermo do Scientific do modelo Genesys 10UV de feixe simples a 520 nm (região do visível), correspondente à máxima absorção do corante em estudo. De forma complementar foram realizadas determinações da matéria orgânica (expressa em DQO) para avaliar o grau de mineralização das amostras.

### Modelagem Cinética da Descoloração/Mineralização

Os parâmetros cinéticos de descoloração relacionados ao efeito da concentração inicial de corante foram obtidos a partir do modelo clássico linear de primeira, em sua forma linear, conforme a equação 5 a seguir.

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = -k_1 \cdot t \quad (\text{equação 5})$$

Onde:  $C_1$  é a concentração do corante em um dado tempo reacional  $t$ ,  $C_0$  é a concentração inicial do corante e  $k_1$  é a constante de velocidade de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Para estimativa das eficiências de descoloração para as amostras do corante Acid Red 27 foi utilizada a equação 6 a seguir:

$$Eficiência (\%) = \left( 1 - \frac{C_f}{C_0} \right) \times 100\% \quad (\text{equação 6})$$

Onde:  $C_f$  corresponde à concentração das soluções de corante (AR 27) em um dado tempo reacional  $t$  após o tratamento oxidativo e  $C_0$  é a concentração inicial da solução do corante em questão.

## RESULTADOS OBTIDOS

A Tabela 1 mostra as percentagens de descoloração do corante Acid Red 27 para as diferentes concentrações de oxidante ( $H_2O_2$ ) empregadas neste estudo.

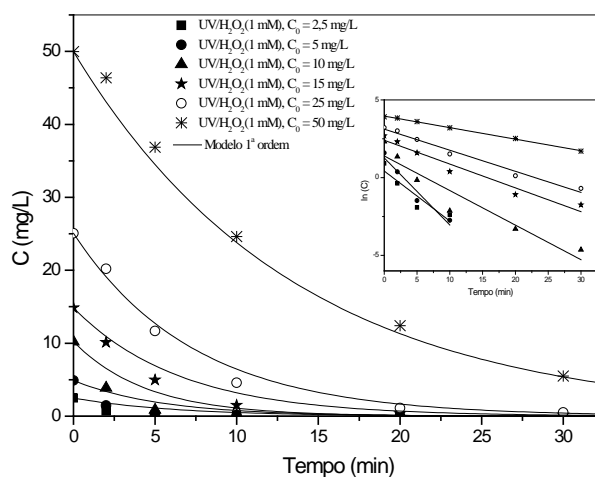
**Tabela 1 – Eficiências de descoloração do corante Acid Red 27 via processo UV/ $H_2O_2$  a 27 °C para os diferentes valores de concentração de oxidante.  $C_0$  (AR 27) = 25 mg/L,  $I_0$  = 17,7 mW/cm<sup>2</sup>, pH = 6,0 .**

Concentração inicial de $H_2O_2$						
$C_0$	0,5 mM	1 mM	2 mM	5 mM	10 mM	15 mM
% Descoloração	90,5	95,2	98,2	99,4	99,4	99,5

A Tabela 1 mostra porcentagens elevadas e muito próximas de descoloração oxidativa para o corante em estudo nos diferentes níveis de oxidante empregados. Assim, a escolha da concentração ótima de peróxido de hidrogênio a ser utilizada nos estudos seguintes foi feita levando em consideração uma eficiência de degradação superior a 95 % e a maior relação custo/benefício para implementação do processo em escala real.

Desta forma para os estudos posteriores de efeito da concentração inicial de corante sobre a cinética de descoloração oxidativa via processo UV/ $H_2O_2$  adotou-se o valor de 1mM de peróxido de hidrogênio como fonte principal de radicais  $\bullet OH$ .

A Figura 3 mostra o acompanhamento da cinética de degradação/descoloração do corante Acid Red 27 a temperatura ambiente (27 °C) segundo o modelo de 1ª ordem.



**Figura 3 – Cinética de oxidação (descoloração) do corante Acid Red 27 em diferentes valores de concentração inicial.  $C_0$  ( $H_2O_2$ ) = 1 mM,  $I_0$  = 17,7 mW/cm<sup>2</sup>, T = 27 °C, pH = 6,0.**

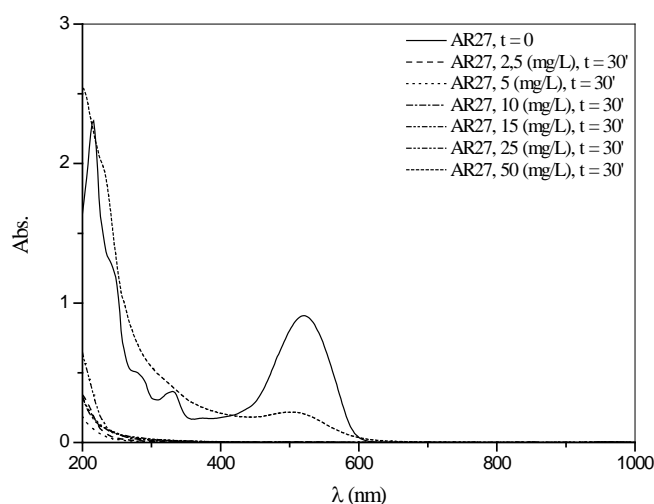
Os resultados da modelagem cinética para as descolorações oxidativas estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de 1ª ordem para a oxidação do corante Acid Red 27 via processo fotoquímico a 27 °C.**

Corante	$C_o$ (mg/L)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	Eficiência de descoloração (%)	Remoção de DQO (%)
Acid Red 27	2,5	0,3215	0,7873	99,8	99,8
	5	0,4315	0,9269	99,8	99,4
	10	0,2224	0,8860	99,9	99,3
	15	0,1531	0,9447	98,8	99,2
	25	0,1357	0,9762	98,1	99,2
	50	0,0742	0,9979	89,1	98,7

O tratamento segundo o processo fotoquímico (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) produz elevadas eficiências de descoloração e de remoção de DQO para todas as amostras, independente da concentração inicial de corante na faixa de valores utilizada. Entretanto do ponto de vista cinético observa-se um aumento da constante de velocidade entre 2,5 e 5 mg/L um efeito nitidamente inibidor da concentração inicial de corante a partir de 15mg/L. A partir desta concentração o decréscimo da taxa de reação pode ser atribuído a dificuldade de penetração da radiação UV nesta condição, conforme já observado por CHANG *et al.* (2010).

A Figura 4 apresenta as varreduras espectrais no UV-Vis para as amostras de Acid Red 27 nos diferentes valores de  $C_o$  investigados ao fim de cada teste oxidativo realizado.



**Figura 4 – Espectros moleculares do corante Acid Red 27 para os efluentes têxteis tratados pelo processo fotoquímico.  $C_o$  (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1 mM,  $I_o$  = 17,7 mW/cm<sup>2</sup>, T = 27 °C, pH = 6,0.**

Na Figura 4 observa-se um desaparecimento completo das bandas de absorção molecular dos grupos naftalênicos e fenólicos em 280 e 330 nm, respectivamente, representando uma mineralização praticamente total da matéria orgânica inicial. Quando se trata dos grupos cromóforos (520 nm), a descoloração apresenta comportamento similar ao observado para as variações de DQO e também pode ser considerada total (100%).

## CONCLUSÕES

O processo fotoquímico se mostrou eficiente no tratamento do efluente aquoso sintético de corante Acid Red 27, apresentando resultados bastante promissores (entre 90 e 100%) de descoloração/degradação em todos os valores de concentração inicial investigadas.

Do ponto de vista da cinética reacional, as maiores taxas cinéticas de descoloração ( $k_1$ , min<sup>-1</sup>) foram observadas para uma concentração inicial de 5 mg/L. Um eminente efeito inibidor da concentração foi observado para um a concentração de 15 mg/L, atribuído a dificuldade de penetração da luz UV nesta condição experimental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHANG, M.W., CHUNG, C.C., CHERN, J.M., CHEN, T.S. Dye decomposition kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 135-140, 2010.
2. DANESHVAR, N., BEHNAJADY, M.A., ASGHAR, Y.Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p. 275-279, 2007.
3. ELAHMADI, M.F., BENSALAH, N., GADRI, A. Treatment of aqueous wastes contaminated with congo red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1163-1169, 2009.
4. GOGATE, R., PANDIT, B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
5. NEAMTU, M., SIMINICEANU, I., YEDILER, A., KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 53, p. 93-99, 2002.
6. NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D., OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
7. PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUŠIĆ, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.
8. POULOPOULOS, S.G., ARVANITAKIS, F., PHILIPPOPOULOS, C.J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 129, p. 64-68, 2006.
9. ROTT, U., MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 1, p. 137-144, 1999.