



II-554 – EMPREGO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL TURQUESA DIRETO GL

Marta Maria Menezes Bezerra Duarte⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Mestre e Doutora em Química pela UFPE. Prof.^a Dr.^a do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pesquisadora do CNPq-PQ2.

Marina Nunes dos Santos Silva⁽²⁾

Engenheira Química pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (DEQ/UFPE). Mestranda em Engenharia Química pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE.

Raissa Aguiar de Freitas⁽³⁾

Engenheira Química pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (DEQ/UFPE). Mestranda em Engenharia Química pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE.

Rayany Magali da Rocha Santana⁽⁴⁾

Engenheira Química pelo Centro Universitário Maurício de Nassau. Mestre e Doutora em Engenharia Química pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE.

Daniella Carla Napoleão⁽⁵⁾

Engenheira Química pela UFPE. Mestre e Doutora em Engenharia Química pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE. Prof.^a Dr.^a do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Endereço⁽¹⁾: Av. dos Economistas – Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50740-590 - Brasil - Tel: (81) 2126-8711 - e-mail: marta.duarte@ufpe.br.

RESUMO

Devido à ampla gama de substâncias empregadas pela indústria têxtil, os efluentes gerados apresentam uma composição de difícil decomposição. Entre essas substâncias, os corantes sintéticos merecem especial atenção, uma vez que, ao serem liberados em corpos d'água, bloqueiam a penetração da luz solar o que interferindo na atividade de fotossíntese. Isso resulta na redução da disponibilidade de oxigênio na água, acarretando efeitos prejudiciais para a vida aquática, tanto flora quanto fauna. Diante da importância do setor têxtil e os potenciais problemas atrelados a presença de corantes, este trabalho se propôs a avaliar o Processos Oxidativos Avançados (POA) visando a degradação do corante têxtil turquesa direto GL, como uma alternativa ou complementação aos tratamentos convencionais empregados. Desta forma, foram avaliadas diferentes fontes de radiação, sendo elas: UV-C, *Sunlight* e LED. Além de diferentes tipos de POA, tais como: foto-peroxidação, Fenton e foto-Fenton heterogêneo. Para isso, foram utilizados catalisadores heterogêneos como a hematita, magnetita e pirita. Entre os sistemas avaliados, observou-se que o processo foto-Fenton com pirita demonstrou maior eficiência, alcançando uma taxa de degradação de 63,8% e 87,1% para os grupos cromóforos que absorvem nos comprimentos de onda de 334 nm e 616 nm, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Efluentes, POA Heterogêneo, Catalisadores.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional ao longo dos anos tem ocasionado um aumento significativo na procura por produtos e serviços. Este cenário fez com que as indústrias buscassem produzir cada vez mais, resultando na geração de maiores quantidades de efluentes. A natureza desses efluentes, por sua vez, varia de acordo com a tipologia da indústria e de seus processos. Contudo, em determinados casos, como na indústria têxtil, podem conter compostos poluentes que apresentam resistência aos métodos convencionais de tratamento de águas residuais, tais como os corantes [1].

A presença de corantes nos corpos hídricos pode acarretar uma série de problemas ambientais, uma vez que essas substâncias têm o potencial de interferir nas atividades metabólicas dos organismos aquáticos, representando uma ameaça para flora e fauna. Diante dessa problemática, alguns processos alternativos de



tratamento podem ser empregados para lidar com a remoção de corantes, tais como adsorção, filtração por membrana e os processos oxidativos avançados (POA) [2].

Os POA se baseiam na geração de radicais livres altamente oxidantes, os quais oferecem a possibilidade da mineralização completa dos contaminantes. Para aumentar a eficiência do processo, é comum utilizar uma combinação de um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com algum tipo de radiação, como a luz solar e ultravioleta, e/ou catalisador [3].

Uma forma comum de classificar os POA é com base nas fases envolvidas, sendo denominados como homogêneos ou heterogêneos. Nos sistemas homogêneos, são utilizados catalisadores solúveis, como sais contendo ferro, resultando em reações que ocorrem em apenas uma fase. Nos sistemas heterogêneos, são empregados catalisadores sólidos, como semicondutores, que possuem sítios ativos em sua superfície para a ocorrência das reações. O uso de catalisadores sólidos apresenta vantagens, como uma ampliação da faixa de pH de trabalho e maior facilidade na separação do catalisador, o que possibilita sua reutilização posteriormente [4].

OBJETIVO

Este trabalho visa investigar os processos oxidativos avançados na degradação do corante têxtil turquesa direto GL, objetivando selecionar o que apresentar maior potencial de degradação. Para tal, foram avaliadas diferentes fontes de radiação (UV-C, *Sunlight* e LED) e os processos de foto-peroxidação, Fenton e foto-Fenton. Vale ressaltar que, para os processos Fenton catalisadores heterogêneos hematita, magnetita e pirita foram empregados como fonte de ferro. Dessa forma, obter um método alternativo no tratamento efluentes têxteis, contribuindo assim na minimização das cargas poluidoras e melhora da qualidade de vida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a identificação dos comprimentos de onda (λ) associados aos grupos cromóforos presentes no corante têxtil turquesa direto GL, uma solução de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 6) foi submetida a uma varredura espectral na faixa de 200 a 800 nm, realizada em espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV/Vis) (Marca: Termo Scientific, Modelo: Genesys 10S UV-Vis). Com o objetivo de verificar se ocorre deslocamento dos λ selecionados em função do pH da solução, também foram realizadas varreduras para soluções nos pH 3, 4 e 5, no qual o ajuste foi realizado utilizando ácido sulfúrico $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (H_2SO_4 , Marca: Química Nova, Pureza: 97,9%).

Em seguida, foi construída uma curva analítica para cada λ selecionado na faixa de concentração de 1 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir de diluições de uma solução estoque. Visando obter um método confiável conforme Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [5], foram determinados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), coeficiente de variação percentual (CV%) e o coeficiente correlação (r).

Seleção da radiação e do processo oxidativo avançado

Para selecionar o tipo de radiação, foram realizados ensaios de foto-peroxidação em três diferentes tipos de radiação: UV-C (3 lâmpadas em paralelo, Marca: Tovalight, Potência: 20 W cada, intensidade: $75 \text{ W}/\text{m}^2$, $\lambda = 254 \text{ nm}$), *sunligh* (Marca: Osram, Potência: 300 W, intensidade: $1,71 \times 10^3 \text{ W}/\text{cm}^2$), e LED (3 lâmpadas em paralelo, Marca: Osram, Potência: 30 W).

Os experimentos foram conduzidos em béquer de 100 mL (Marca: Uniglass), utilizando 50 mL da solução do corante na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH igual a 6, com adição de peróxido de hidrogênio (Marca: Neon, Pureza: 35,5%) na concentração de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, essas condições foram definidas com bases em estudos anteriores do grupo de pesquisa. A seleção da radiação foi realizada através da análise dos espectros na mesma faixa utilizada na identificação dos λ .

Por fim, foi selecionado o processo oxidativo avançado capaz de promover maior degradação do corante. No qual foram realizados ensaios, em triplicata, utilizando foto-peroxidação, Fenton e foto-Fenton. Os experimentos de Fenton e foto-Fenton foram conduzidos em pH igual a 3, e o ferro foi introduzido através do uso de catalisadores (pirita, hematita e magnetita) na concentração de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As demais condições foram

iguais ao estudo anterior. A avaliação dos processos ocorreu a partir dos valores de percentual de degradação (%D).

RESULTADOS OBTIDOS

Quantificação do corante

Ao realizar a varredura espectral, disposta na Figura 1, foi identificado que o corante têxtil turquesa direto GL possui 3 principais comprimentos de onda característicos de máxima absorbância, sendo eles: 215, 334 e 616 nm.

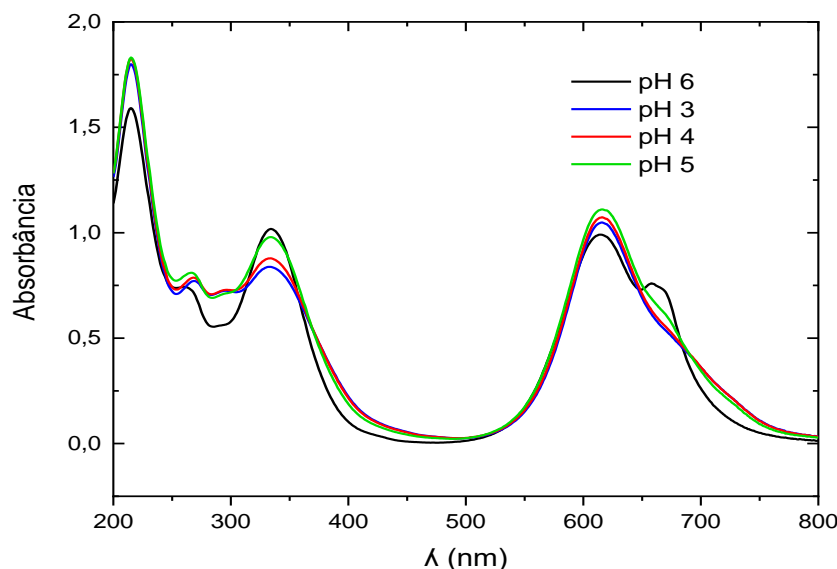


Figura 1 – Espectro UV/vis na faixa de 200 a 800 nm de soluções do corante turquesa direto GL na concentração de 100 mg·L⁻¹ em diferentes pH.

Além disso, como pode ser constatado pela Figura 1, a variação do pH não resultou no deslocamento dos comprimentos de onda característicos do corante. Assim, para a quantificação do mesmo antes e após o tratamento, foram construídas curvas analíticas utilizando os comprimentos de onda de 334 nm e 616 nm. Os parâmetros dessas curvas estão detalhados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros das curvas analíticas para quantificação do corante turquesa direto GL.

Parâmetro	λ 334 nm	λ 616 nm
Coefficiente de correlação (r)	0,9997	0,9994
LD (mg·L ⁻¹)	0,11	0,10
LQ (mg·L ⁻¹)	0,50	0,45
CV (%)	0,54	0,46

Seleção da radiação e do processo oxidativo avançado

Com relação aos resultados referente ao estudo de seleção do tipo de radiação aplicada ao processo de fotoperoxidação na solução de corante, os espectros obtidos encontram-se representados na Figura 2.

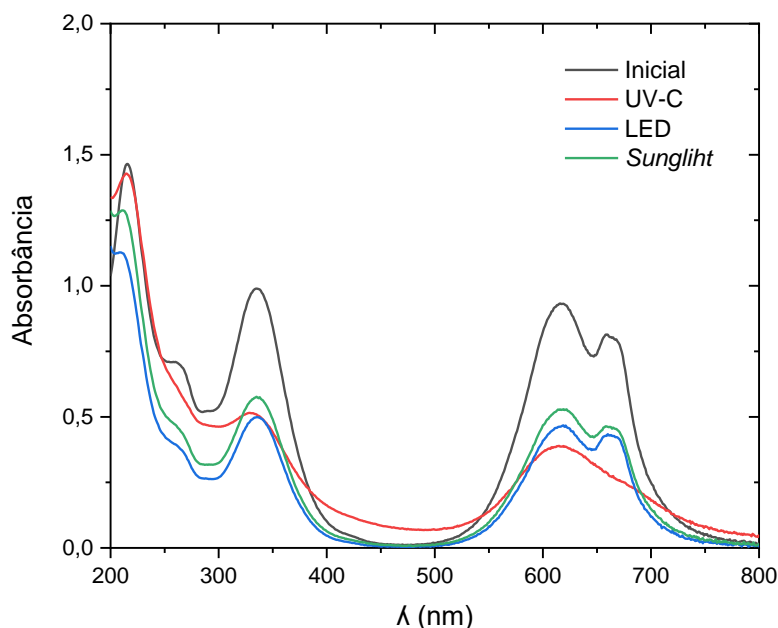


Figura 2- Espectro UV/vis na faixa de 200 a 800 nm de soluções do corante turquesa direto GL na concentração de 100 mg·L⁻¹ antes e após o tratamento em diferentes fontes de radiação.

Logo após, foi realizado ensaios para determinar o processo (foto-peroxidação, Fenton ou foto-Fenton) que apresente uma maior capacidade de tratamento do corante turquesa direto GL em meio aquoso. Os resultados deste estudo encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Percentual de degradação do corante turquesa direto GL via processos oxidativos avançados. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 6 (foto-peroxidação) e pH = 3 (Fenton e foto-Fenton), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{catalisador}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

	% de degradação	
	λ 334 nm	λ 616 nm
Foto-peroxidação	38,6 ± 1,0	46,2 ± 1,0
Fenton		
Hematita	0,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Magnetita	0,7 ± 0,6	2,1 ± 0,6
Pirita	49,3 ± 1,8	83,9 ± 0,6
Foto-Fenton		
Hematita	43,6 ± 0,3	60,7 ± 0,7
Magnetita	41,9 ± 0,3	59,6 ± 0,5
Pirita	63,8 ± 0,9	87,1 ± 0,4

Conforme observado na Tabela 2, em comparação com o processo de foto-peroxidação, o método de Fenton mostrou apenas um aumento significativo na degradação do corante quando utilizado pirita como catalisador. Por outro lado, no processo de foto-Fenton, o incremento na degradação ocorreu independentemente do tipo de catalisador utilizado, sendo particularmente acentuado quando a pirita foi empregada.



ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Devido à alta energia da zona, o pico observado em 215 nm (associado à presença de grupos aromáticos) apresentou baixa confiabilidade no equipamento, portanto, apenas os comprimentos de onda em 334 nm e 616 nm foram considerados neste estudo.

Para as curvas analíticas (Tabela 1), foi observado que na faixa de trabalho selecionada, as mesmas possuem um coeficiente de correlação igual ou superior a 0,9994, indicando uma boa linearidade entre os valores de absorbância e concentração. Além de valores de CV% inferiores a 5%, que sugerem que o método apresenta confiabilidade a um nível aceitável, e que as curvas são consideradas precisas, com base nos parâmetros estabelecido pelo INMETRO [5].

Conforme mostrado na Figura 2, a incidência de uma fonte luminosa favorece a degradação do corante. Isso ocorre porque a presença de radiação no sistema acelera o processo de degradação do peróxido de hidrogênio, gerando uma quebra homolítica através da formação de radicais livres ($\bullet\text{OH}$), que possuem um maior potencial de oxidação [3]. Dentre as radiações avaliadas neste trabalho, a UV-C foi a mais efetiva, uma vez que as moléculas do peróxido de hidrogênio degradam mais rapidamente nesta região, favorecendo o tratamento dos poluentes [6]. Deste modo, este tipo de radiação foi selecionado para a continuidade do estudo.

Conforme observado na Tabela 2, em comparação com o processo de foto-peroxidação, o método de Fenton mostrou apenas um aumento significativo na degradação do corante quando utilizado pirita como catalisador. Por outro lado, no processo de foto-Fenton, o incremento na degradação ocorreu independentemente do tipo de catalisador utilizado, sendo particularmente acentuado quando a pirita foi empregada.

Apesar de todos os catalisadores possuírem ferro em sua composição, a estrutura menos complexa da pirita em comparação com a magnetita e a hematita facilita a liberação do ferro no meio, o que, por sua vez, melhora o desempenho do processo. Além disso, sua maior eficiência está relacionada a autorregulação do íon Fe^{2+} em solução [7].

Desta forma, o maior desempenho observado no método foto-Fenton deve estar associado à combinação de uma fonte de ferro, que acelera a oxidação, com a radiação. Sendo esta última responsável tanto pela decomposição do H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$ (radicais hidroxila altamente oxidantes) quanto pela regeneração dos íons férricos, o que aprimora a eficiência deste processo [8].

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que os processos oxidativos avançados são uma alternativa viável para a degradação de poluentes orgânicos, como os corantes têxteis. Uma vez que possuem potencial para mineralização completa do contaminante, podendo gerar efluente com baixa carga orgânica.

Dentre os processos avaliados, foi observado que o foto-Fenton foi o mais eficiente na degradação do corante turquesa direto GL, principalmente utilizando pirita como catalisador, quando comparado com a foto-peroxidação e o Fenton. Uma vez que utiliza radiação combinada com um catalisador e um forte oxidante.

Para trabalhos futuros, sugere-se a investigação de parâmetros operacionais visando proporcionar uma otimização no desempenho do processo de foto-Fenton empregando pirita, tais como: o pH da solução de corante, visto que catalisadores heterogêneos possibilitam um aumento na faixa pH de trabalho; a concentração de peróxido de hidrogênio e do teor do catalisador, uma vez que em excesso eles podem acarretar em diminuição na eficiência da degradação, e sua presença ao final do processo aumentar a carga orgânica do efluente final. Bem como, avaliar a evolução cinética da degradação e a toxicidade das amostras antes e após tratamento.



AGRADECIMENTOS

O trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de PE (FACEPE), do Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE (FACEPE, processo APQ-0346-1.06/14) e FADE/UFPE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LUO, J.; ALI, S. A.; AZIZ, B.; ALJARBA, A.; AKELL, H.; HANIF, I. Impact of natural resource rents and economic growth on environmental degradation in the context of COP-26: Evidence from low-income, middle-income, and high-income Asian countries. **Resources Policy**, v. 80, ID 103269, 2023.
2. ZAHRAA, A. A.; MODATHER, F. H.; MOHAMED, A. Z.; OMINIA, H. A. GC-MS identification of DR31 textile dye degradation products during its inefficient electrochemical removal from wastewater media. **Journal of Molecular Liquids**, v.400, 124408, 2024.
3. SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; DÍAS, J. M. R.; GOMES, R. K. M.; SILVA, M. G.; LIMA, V. M. E.; MELO NETO, A. A.; VINHAS, G. M.; DUARTE, M. M. M. B. Efficient microbial cellulose/FeO nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes³⁴. **Chemosphere**, v. 326, 138453, 2023.
4. SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 124014, 2021.
5. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo**. DOQ-CGCRE-008 Revisão 09 – Junho 2020. p. 7-19, 2020.
6. PIZZICHETTI, R.; REYNOLDS, K.; PABLOS, C.; CASADO, C.; MOORE, E.; STANLEY, S.; MARUGÁN, J. Removal of diclofenac by UV-B and UV-C light-emitting diodes (LEDs)/drives advanced oxidation processes (AOPs); Wavelength dependence, kinetic modelling and energy consumption. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, 144520, 2023.
7. CHEN, Q.; YAO, Y.; ZHAO, Z.; ZHOU, J.; CHEN, Z. Long term catalytic activity of pyrite in Heterogeneous Fenton-like oxidation for the tertiary treatment of dyeing wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 105730, 2021.
8. GUIDOLIN, T. O.; SANTOS, K. G.; MONTEDO, O. R. K.; PEREIRA, F. R.; ARCARO, S. CECHINEL, M. A. P. Fenton-like process evolution of textile effluente discoloration using pyrite tailings: Influence of dissolved iron. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, 111081, 2023.