

## **II-288 - ESTUDO COMPARATIVO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLUE 222 APLICANDO OS SISTEMAS: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FENTON, FOTO FENTON E OZÔNIO**

**Larissa Markus Torres** <sup>(1)</sup>

Bacharel em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal do ABC e Engenheira Ambiental e Urbana pela Universidade Federal do ABC. Doutoranda em Ciência e Tecnologia Química pela UFABC.

**Wagner Alves Carvalho**

Bacharel e Licenciado em Química pela Universidade Estadual de Campinas, Mestre em Química pela Universidade Estadual de Campinas e Doutor em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas. Fez estágio de pós-doutorado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas e estágio no Centre for Surface Chemistry and Catalysis, University of Leuven, Belgium. Professor associado da Universidade Federal do ABC, orientador de mestrado/doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia/Química da UFABC e Vice-Reitor da UFABC.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Av. dos Estados, 5001 - Bangu - Santo André- SP - CEP:09210-580 - Brasil - Bloco L- Laboratório 505 e-mail: larissa.torres@ufabc.edu.br

### **RESUMO**

O setor têxtil gera uma grande quantidade de efluentes, geralmente constituídos por sais, sólidos suspensos, matéria orgânica não biodegradável, fosfatos, corantes e metais pesados que contaminam oceanos e fontes de água potável. Segundo avaliação da Iniciativa Ciclo de Vida da ONU, para a produção de uma calça jeans são necessários 3.781 litros de água, onde são considerados os processos de produção de algodão, a fabricação, transporte e lavagem. Os processos de tingimento e tratamento de produtos têxteis representam cerca de 20% da poluição da água relacionada a atividade industrial no mundo, de acordo com a ONU Meio Ambiente. Os corantes, quando não tratados adequadamente e lançados em corpos hídricos naturais, podem modificar o ecossistema local, pois causam uma diminuição da transparência da água e da penetração dos raios solares, que interfere diretamente na atividade fotossintética podendo causar eutrofização e a morte de seres vivos. Apresentam também potencial mutagênico e carcinogênico ao ser humano, além de causar alergias, dermatites e irritações cutâneas. Devido à estrutura molecular complexa, os corantes são resistentes à maioria dos tratamentos convencionais de efluentes, como o tratamento biológico e físico-químico. Assim, vários métodos estão sendo investigados para o tratamento desses efluentes com alta coloração, tais como: adsorção com resíduos sólidos ou matrizes biodegradáveis, membranas de ultra filtração e métodos químicos. No entanto, esses tratamentos não degradam as moléculas dos corantes, apenas os separam da água em algum processo de transferência de fase. O corante azo Reactive Blue 222 é amplamente utilizado para tingir têxteis devido à sua relação custo-eficácia e excelentes propriedades de resistência. Neste estudo, foi realizada a comparação de diversos processos oxidativos avançados para a degradação do Reactive Blue 222 e os resultados foram avaliados por espectroscopia UV-Vis e análise de Carbono Orgânico Total. Para o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a ausência de cor foi observada com 3 minutos de reação e uma remoção de COT superior a 80% ao final do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processos Oxidativos Avançados, degradação de corantes, efluente têxtil.

### **INTRODUÇÃO**

O efluente gerado pela indústria têxtil representa um importante problema ambiental, pois além do substancial consumo de água, o efluente possui elevada carga orgânica e forte coloração [1]. No processo de tingimento têxtil, por exemplo, aproximadamente 50% dos corantes utilizados permanecem no efluente. Os corantes do grupo azo são os mais utilizados pela indústria têxtil a nível mundial, representando 60% do total [2], [3].

Os corantes, quando não tratados adequadamente e lançados em corpos hídricos naturais, podem modificar o ecossistema local, pois causam uma diminuição da transparência da água e da penetração dos raios solares o que interfere diretamente na atividade fotossintética. Apresentam também potencial mutagênico e carcinogênico ao ser humano, além de causar alergias, dermatites e irritações cutâneas[3,4].

Devido à estrutura molecular grande e complexa, os corantes são resistentes à maioria dos tratamentos utilizados para efluentes convencionais, tais como tratamento biológico e físico-químico. Assim, vários métodos estão sendo investigados para o tratamento destes efluentes com alta coloração, tais como: adsorção com resíduos sólidos ou matrizes biodegradáveis, membranas de ultrafiltração e métodos químicos. No entanto, estes tratamentos não degradam as moléculas dos corantes, transferindo o problema para outro local, como aterros sanitários, por exemplo.

Os Processos Oxidativos Avançados (ozonização, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio, Fenton e etc.) produzem espécies altamente oxidantes como os radicais hidroxila, que são capazes de degradar ou mesmo mineralizar a matéria orgânica, transformando-a em dióxido de carbono e água [6].

## OBJETIVOS

Este trabalho pretende avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados: Fotoquímico (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV), Ozônio e radiação ultravioleta (O<sub>3</sub>/ UV), Ozônio e peróxido de hidrogênio (O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e Ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (O<sub>3</sub>/ UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para a degradação do corante Reactive Blue 222 (RB222), Figura 1.

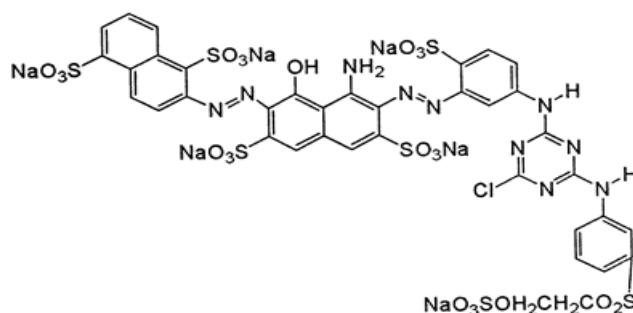
## MATERIAIS E MÉTODOS

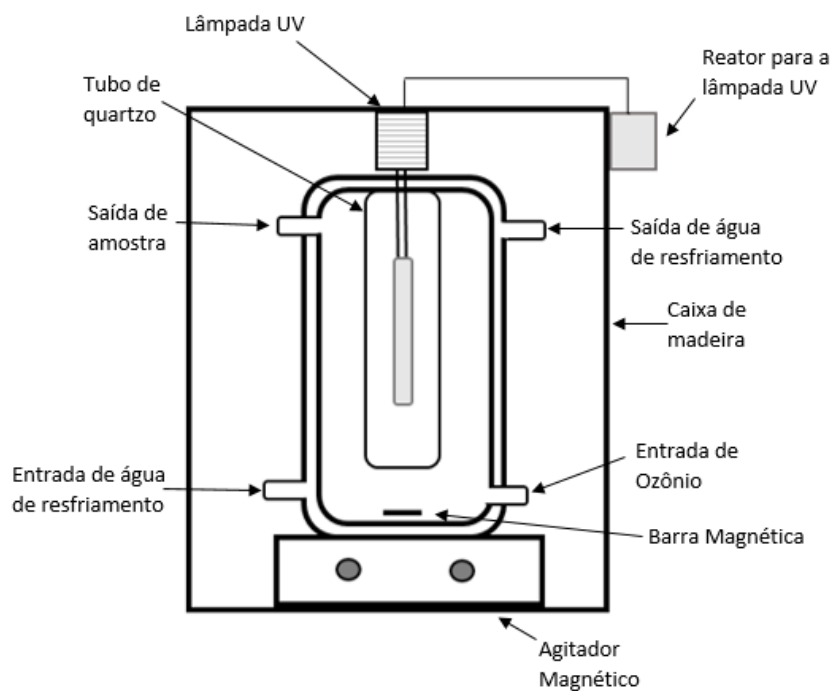
Os ensaios de degradação foram realizados em um reator UV de bancada, figura 2, onde uma lâmpada de mercúrio (Phillips HPL-N 400W) é suportada em um tubo de quartzo. O reator é constituído por uma parede dupla de vidro, mantido sobre um agitador magnético e acondicionado em uma caixa de madeira.

Foram realizadas reações do corante RB222, concentração de 100mg/L, para os seguintes sistemas e condições experimentais: Fotoquímico (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1, 5, 10, 20 e 40 mmol/L, Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV) pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 5 mmol/L e Fe<sup>2+</sup>: 0.5, 1, 5, 10, 25 e 50 mM/L, Ozônio e radiação ultravioleta (O<sub>3</sub>/ UV), Ozônio e peróxido de hidrogênio (O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e Ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (O<sub>3</sub>/ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Todas as reações com Ozônio foram realizadas com pH=10, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 5 mmol/L e o gerador de ozônio utilizado foi o modelo MIR do fabricante Ozoxi, com capacidade de produção de 100mg/h de ozônio, gerado por efeito corona a partir de ar ambiente.

As alíquotas retiradas durante as reações foram analisadas em espectrofotômetro UV-visível da marca Hach e modelo DR 5000 e no analisador de Carbono Orgânico Total (COT) modelo TOC-L da marca Shimadzu para avaliar a remoção de cor e mensurar a degradação do corante.

**Figura 1 Estrutura molecular do corante RB222**

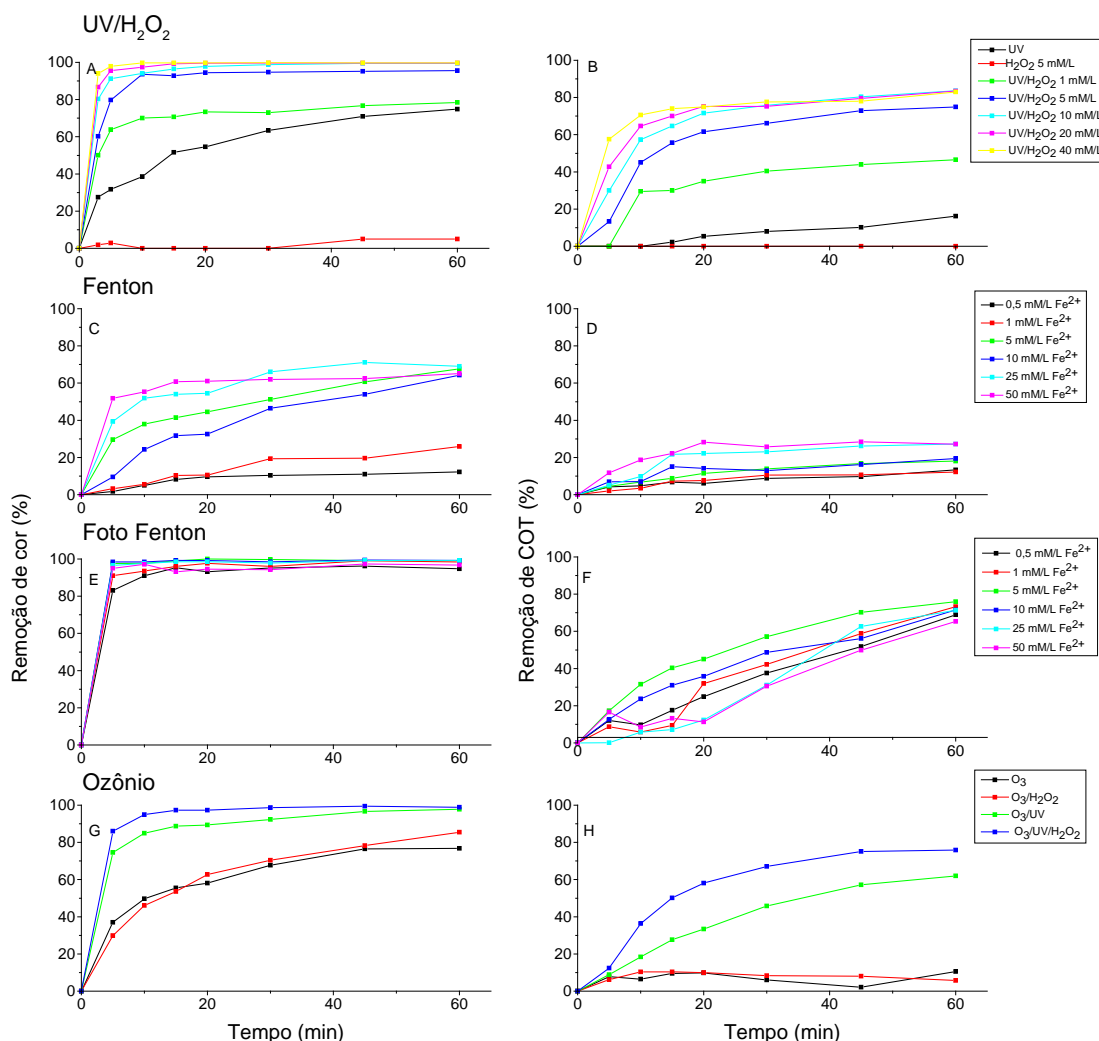




**Figura 2** Representação ilustrativa do reator UV de bancada

## RESULTADOS

Os resultados da remoção de cor e de COT para o corante Reactive Blue 222 (100 mg/L) nos sistemas UV,  $H_2O_2$  5 mmol/L, UV/  $H_2O_2$ , Fenton, Foto Fenton e Ozônio são apresentados a seguir.



**Figura 3 Remoção de cor e COT, Corante Reactive Blue 22, sistemas UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5mmol/L, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, Foto Fenton e Ozônio.**

Apesar do sistema UV remover a cor com certa facilidade, figura 3A, o processo não apresentou qualquer redução de COT para o corante Reactive Blue 22 (fig.3 B). Isso indica que ocorreu fotólise direta nas ligações do grupo azo (-N=N-), as moléculas se fragmentaram porém não chegaram a mineralizar. O sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mmol/L também não se revelou capaz de oxidar o corante, conforme apresentado nos gráficos de redução de cor e COT (fig. 3 A e B), para descoloração apresentou remoção inferior a 10% e para remoção de COT não apresentou qualquer alteração.

Já nas reações do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superiores a 5 mmol/L, além de remover a cor foram capazes de reduzir o COT em 75%, o que mostra que a combinação entre a fotólise direta e a formação dos radicais hidroxila provenientes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são mais eficientes que o processo em separado, pois as moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio sofrem fotólise direta e geram radicais hidroxila que oxidam os compostos orgânicos do meio. Neamtu e colaboradores (2002), trabalhando com o corante Reactive Yellow 84 (100mg/L) em reações UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (lâmpada Heraeus UV 15W) encontraram uma concentração ótima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na proporção de 417,02 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mol de corante. Neste experimento a proporção ideal foi de 68 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol de corante. Após 60 minutos de tempo de irradiação com uma dose de 24,5 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a descoloração foi superior a 99,6% e a remoção de TOC foi 58,5% para o corante RY84[5]. Os resultados conseguidos por Neamtu estão próximos aos obtidos neste experimento apesar da lâmpada utilizada pelos autores ser de apenas 15W.

Também pode-se observar através da figura 3 B, que existe um valor de concentração ótimo de peróxido de hidrogênio, que no caso é 5 mmol/L, pois verificamos que acima deste valor não se observa uma grande variação na remoção de COT o que não justifique o uso de concentrações maiores de  $H_2O_2$ .

Na Figura 3 C, D, E e F são apresentados os resultados de remoção de cor e COT para as reações de Fenton e Foto Fenton do corante Reactive Blue 222.

O sistema Fenton, com concentrações de  $Fe^{2+}$  superiores 5mg/L, apresentaram resultados de remoção de cor superior a 60% após 60min de reação, fig. 3C, porem a remoção de COT foi inferior a 25% (fig.3D). Já no processo Foto Fenton obteve-se remoção de cor de 100% (fig. 3E) e remoção de COT entre 60 e 80% (fig.3F). Os resultados se assemelham ao sistema UV/ $H_2O_2$  e se esperavam dados mais promissores para o Foto Fenton, já que o ferro foi adicionado como catalisador na reação e as possibilidades de degradação do corante tendem a aumentar pois pode ocorrer fotólise direta e a produção de radical hidroxila tanto pela fotólise do peróxido de hidrogênio como também pela reação de Fenton. Porém, observando o gráfico de remoção de COT pode-se notar que o aumento na concentração de  $Fe^{2+}$  não se mostrou proporcional ao aumento da degradação e aparentemente o meio reacional não atingiu o equilíbrio aos 60min de reação.

Neamtu e colaboradores (2003), em reações de Fenton utilizando os corantes Reactive Yellow 84 (RY84) e Reactive Red 120 (RR120) 100mg/L,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  na proporção 1:20 pH 3, após 5min, a remoção de cor observada foi de 88,03 e 90,81%, respectivamente. E após 60 min as taxas de COT foram determinadas em 49,32% para o RY84 e 73,52% para o RR120. As baixas taxas de remoção de TOC podem ser explicadas pela produção de pequenos fragmentos moleculares orgânicos juntamente com a destruição do corante, não sendo completamente mineralizada nas condições de oxidação predominantes[6].

Nas reações de Foto Fenton, pH = 3, 0,25 de  $Fe^{2+}$ , UV 15W e 5 mmol/L de  $H_2O_2$ , Neamtu, obteve 98% de remoção de cor para ambos os corantes, remoção de COT de 50% para o corante RY84 e 73% para o RR120 após 15min de reação. Neamtu, fez uma reação UV/  $H_2O_2$  para comparar com os resultados de Foto Fenton, e obteve para os mesmos 15min de reação 28,6% de remoção de cor e 1,03% de COT para o corante RY84[6].

Comparando estes últimos resultados com os deste trabalho, a diferença existente nas condições experimentais foi a lâmpada utilizada e acarretou uma mudança em todo o sistema. Nas reações de Neamtu os radicais hidroxila foram formados principalmente pelas reações de Fenton e em uma taxa menor por fotólise de  $H_2O_2$ . Enquanto que neste trabalho, devido à alta potência da lâmpada os radicais hidroxila são formados prioritariamente por fotólise de  $H_2O_2$ .

Para os sistemas  $O_3$  e  $O_3/H_2O_2$  verificou-se remoção de cor entre 70 e 80%, figura 3G, porem a remoção de COT foi inferior a 10% (fig. 3H). Enquanto que nos sistemas  $O_3/UV$  e  $O_3/H_2O_2/UV$  observou-se remoção de cor superior a 95% (fig.3G) e remoção de COT entre 60 e 75% (fig.3H), sendo que nos casos do processo  $O_3/H_2O_2/UV$  foram obtidos os melhores resultados. Comparando os sistemas que utilizam Ozônio deste trabalho com a literatura pode se perceber resultados pouco satisfatórios em termos de descoloração e degradação. Isso se deve ao ozonizador utilizado que produz uma quantidade menor do gás (100mg/h) em relação aos propostos pela literatura além da geração ser por ar ambiente ao invés de oxigênio de alta pureza.

Shu e colaboradores (1995), avaliou a degradação de vários corantes azo utilizando Ozônio produzido através de oxigênio 99,6% puro com capacidade de 9dm<sup>3</sup>/min (Welsbach T-816), lâmpada de mercúrio de baixa pressão 5000W e tanque de 100 dm<sup>3</sup>. Com o corante Acid Orange 10 (20mg/dm<sup>3</sup>) obteve 100% de remoção de cor após 10min tanto no sistema  $O_3$  quanto no  $O_3/UV$  [9].

No mesmo experimento Shu ajustou o equipamento a 6 dm<sup>3</sup>/min e comparou a fotodegradação do corante utilizando ozônio produzido através do ar e por oxigênio 99,6% de pureza, observou os mesmo 100% de remoção de cor porem em tempos distintos com oxigênio a solução perdeu a cor com 8 min de reação e com ar após 20min. Observando os resultados das reações de  $O_3$  com a literatura, tudo indica que uma quantidade maior do gás ou um tempo maior de reação ocorreria a remoção de cor do corante.

## CONCLUSÕES

Tendo em vista os dados observados os sistemas UV e  $H_2O_2$ , nas condições do experimento, não foram capazes de degradar o corante RB222. O efluente proveniente do processo de tingimento têxtil apresenta pH básico entre 10 e 12, fator que dificulta a utilização dos sistemas Fenton e Foto Fenton os quais necessitam de um meio ácido para a reação, além da geração de resíduos após o processo. Em uma análise comparativa com os resultados obtidos pelo sistema UV/ $H_2O_2$ , os sistemas tipo Fenton não se mostraram promissores.

Os sistemas com Ozônio reagem de forma eficiente em meio básico, porém os resultados observados para os sistemas  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$  e  $O_3/H_2O_2/UV$  não foram tão eficientes para a degradação dos corantes comparando com o sistema UV/ $H_2O_2$

Sendo assim, o sistema UV/ $H_2O_2$  com concentração de  $H_2O_2$  5 mmol/L forneceu os melhores níveis de degradação o que indica ser um sistema promissor para uma aplicação em efluente sintético e real.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. C. Vandevivere, R. Bianchi, and W. Verstraete, "Review Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 72, pp. 289–302, 1998.
2. L. F. Barrios-Ziolo, L. F. Gaviria-Restrepo, E. A. Agudelo, and S. A. Cardona Gallo, "Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales," *Dyna*, vol. 82, no. 191, pp. 118–126, 2015.
3. P. Nigam, I. M. Banat, D. Singh, and R. Marchant, "Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes," *Process Biochem.*, vol. 31, no. 5, pp. 435–442, 1996.
4. N. Mathur, P. Bhatnagar, and P. Sharma, "Review of the mutagenicity of textile dye products," *Univers. J. Environ. Res. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–18, 2012.
5. R. L. Cisneros, A. G. Espinoza, and M. I. Litter, "Photodegradation of an azo dye of the textile industry," *Chemosphere*, vol. 48, no. 4, pp. 393–399, 2002.
6. A. Asghar, A. A. A. Raman, and W. M. A. W. Daud, "Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 87, no. 1, pp. 826–838, 2015.
7. M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, and A. Kettrup, "Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ $H_2O_2$  oxidation," *Dye. Pigment.*, vol. 53, no. 2, pp. 93–99, 2002.
8. M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, and A. Kettrup, "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 87–93, 2003.
9. H. Y. Shu and C. R. Huang, "Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process," *Chemosphere*, vol. 31, no. 8, pp. 3813–3825, 1995.