

## II-298 – DESCOLORAÇÃO DE CORANTE AZO COM APLICAÇÃO DE OZÔNIO EM MEIO SALINO

**Alessandra Cristina Silva<sup>(1)</sup>**

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal de Mato Grosso. Mestre em Recursos Hídricos pelo Programa de Engenharia Civil da UFRJ (PEC/COPPE/UFRJ). Doutora em Engenharia Química pelo Programa de Engenharia Química da UFRJ (PEQ/COPPE/UFRJ). Atualmente bolsista DCR na Universidade Federal do Vale do São Francisco.

**Márcia Dezotti**

Graduada Mestre e Doutora em Química pelo Instituto de Química da Unicamp, Pós-doutorado junto à North Carolina State University/EUA. Atualmente é Professora no Programa de Engenharia Química/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Vila São Francisco, 73 - Centro - Petrolina - PE - CEP: 56302-280 - Brasil - Tel: (81) 3861-4146 - e-mail: alessandra.silva@univasf.edu.br

### RESUMO

Os corantes azos têm grande aplicação em diferentes atividades indústrias, gerando um efluente altamente colorido, recalcitrante composto por substâncias que podem conferir potencial tóxico e carcinogênico. A ozonização tem demonstrado ser eficaz no tratamento de efluentes com essas características, podendo transformar os corantes em substâncias biodegradáveis e remover a cor desses efluentes. Face a esse contexto, o objetivo do presente trabalho foi investigar a degradação dos corantes Acid Red 27 e Orange II por ozonização e avaliar o desempenho desse processo em meio salino.

**PALAVRAS-CHAVE:** corante azo, ozonização, efluente salino.

### INTRODUÇÃO

O aumento da degradação ambiental tem se tornado um dos problemas cada vez mais críticos e frequentes, devido ao crescimento populacional e ao aumento da poluição, decorrente do aumento da atividade industrial.

Uma das principais fontes de poluição da água são os efluentes industriais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, devido à presença de diversas substâncias utilizadas nos processos industriais que não são facilmente eliminadas. Dentre essas substâncias, encontram-se os corantes, que são utilizados em diferentes aplicações industriais.

Os corantes comercializados hoje em dia encontram-se sob a forma sintética e natural. Há atualmente uma maior e diversificada demanda por corantes sintéticos, o que é motivo de preocupação, pois muitos estudos indicam que essas substâncias são potencialmente tóxicas e carcinogênicas (Matsui, *et al.*, 1984, Pan, *et al.*, 2005). A maior parte dos corantes sintéticos é empregada na indústria têxtil, mas as indústrias de papel, couro, alimentícias, cosméticos, farmacêuticas, gráfica e fotográfica também são importantes usuárias (Daneshvar, *et al.*, 2005, Pan, *et al.*, 2005).

Aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são usados industrialmente, atingindo um consumo anual de cerca de  $7 \times 10^5$  ton no mundo e 26.500 ton somente no Brasil (Kunz, *et al.*, 2002; Daneshvar, *et al.*, 2004).

Os corantes reativos apresentam uma estrutura química complexa e são resistentes à degradação biológica, o que dificulta a remoção de cor dos efluentes (Kudlich, *et al.*, 1999, Fonseca, 2003, Abraham, *et al.*, 2003). A presença, em sua estrutura, do grupamento azo, caracterizado pela dupla ligação ( $-N=N-$ ), é responsável pela cor do corante, e para que haja descoloração é necessário o rompimento dessa ligação.

A crescente preocupação com a conservação ambiental tem restringido o uso de corantes sintéticos, levando a legislações mais rígidas quanto ao descarte desses efluentes, incentivando o desenvolvimento de tecnologias

eficazes para o seu tratamento antes do seu lançamento nos corpos d'água (Padmavathy, *et al.*, 2003; Fonseca, 2003).

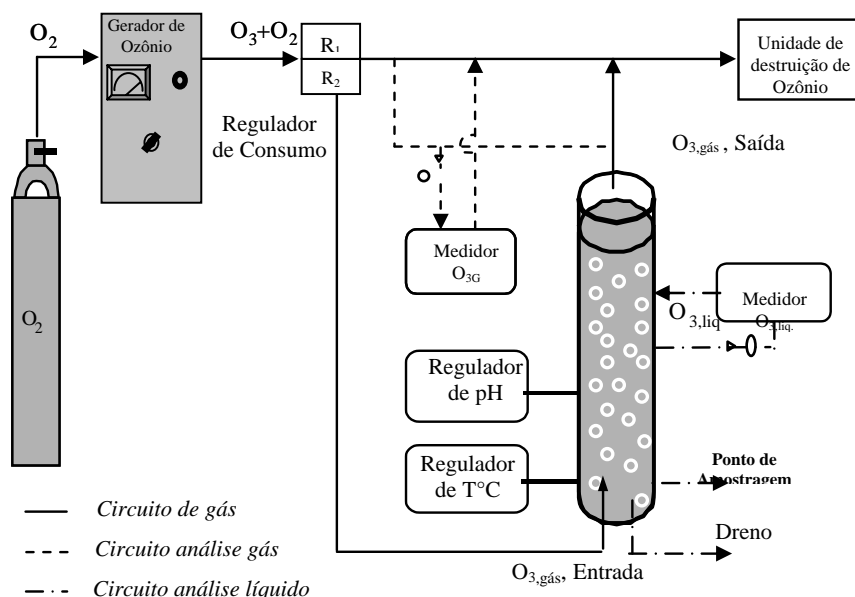
As tecnologias convencionais são pouco efetivas para descoloração de efluentes contendo corantes sintéticos, tornando-se necessário o emprego de métodos mais eficazes para o seu tratamento. Assim, a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) pode se configurar como alternativa promissora, podendo transformar os corantes em substâncias biodegradáveis e remover a cor desses efluentes.

Recentemente, pesquisadores vêm investigando a aplicação de Processos Oxidativos Avançados como:  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ , Fenton, Foto-Fenton e Ozonização, no tratamento de efluentes industriais contendo matéria orgânica recalcitrante, difícil de ser tratada por processos convencionais (Mettioli *et al.*, 2002).

Estudos recentes sobre a oxidação avançada de efluentes contendo corantes reativos (Alaton, 2003), têm mostrado que essas tecnologias podem ser consideradas como excelente alternativa para o tratamento de diversos tipos de efluentes, inclusive os mais complexos. Entretanto, a eficiência dessas tecnologias pode ser prejudicada pela interferência de alguns compostos químicos (sais, uréia etc.) que são comumente adicionados aos banhos de corantes, para melhorar sua fixação nas fibras. Segundo Carliell, *et al.*, (1998) altas concentrações de sais (40 a 100 g.L<sup>-1</sup>) são normalmente utilizadas para otimizar a fixação do corante à fibra.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de ozonização foram realizados em uma planta piloto montada no G.P.E./INSA-Toulouse/França, como indicado na Figura 1. Ela é composta de: gerador de ozônio, unidades de monitoramento das concentrações de ozônio na fase gás e na fase líquida, unidade de destruição de ozônio, coluna de borbulhamento e dispositivos de controle como regulador de pH e de temperatura.



**Figura 1.** Diagrama esquemático da planta experimental.

A coluna foi sempre operada com um volume de líquido de 8,5 L. A concentração de corante, para todas as amostras ozonizadas, foi de  $1.10^{-4}$  mol. L<sup>-1</sup>. Para investigar o efeito da salinidade do meio, quatro concentrações de NaCl foram testadas: 0, 1, e 40 100 g.L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em pH= 5, 7,5 e 9. O pH foi ajustado e mantido durante os ensaios através da adição de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) e KOH (1 M).

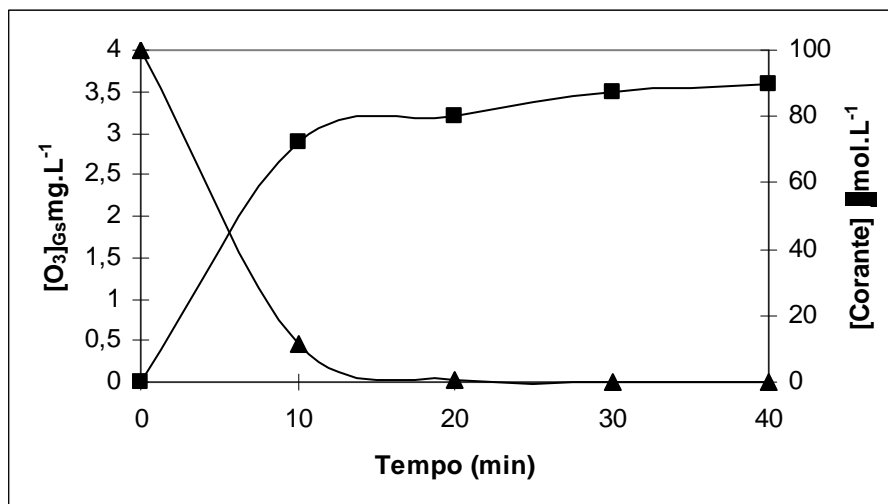
Os corantes sintéticos investigados foram o Orange II e o Acid Red 27 e apresentam as seguintes estruturas moleculares. O corante Orange II possui um grupo azo -N=N- ligado a um anel benzênico sulfonado e a um anel naftelênico. O corante Acid Red 27 possui um grupo azo -N=N- ligado a dois anéis naftelênicos sulfonados.



## RESULTADOS OBTIDOS

Os ensaios de ozonização foram realizados em diferentes valores de pH, a fim de verificar seu efeito, pois o valor do pH na ozonização é um parâmetro que influencia a taxa de degradação devido às mudanças que ocorrem no mecanismo de reação.

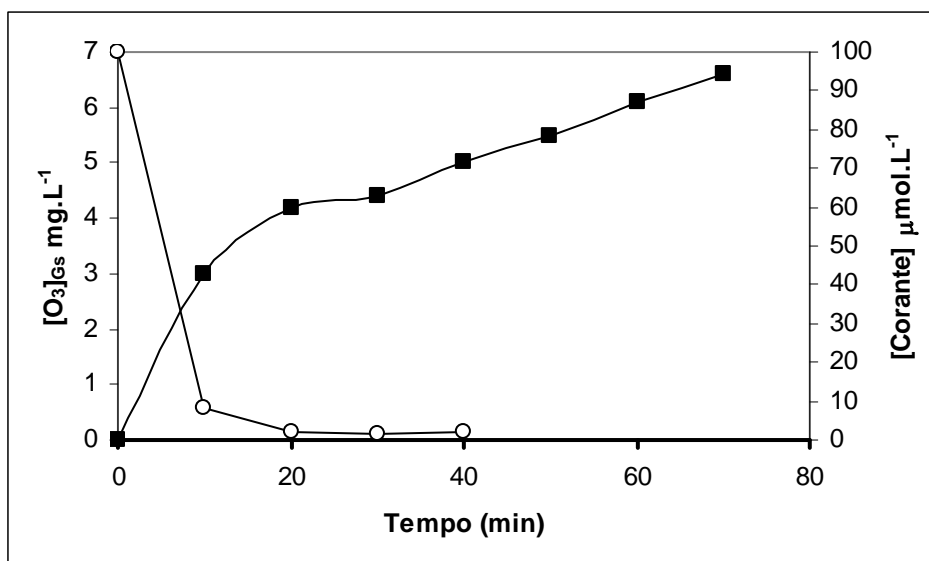
Para o corante Orange II em pH 5, observou-se que a maior parte do ozônio foi consumida nos primeiros 10 min de operação, quando se observa a maior remoção de cor. O corante Orange II foi removido da fase aquosa em sua quase totalidade, visto que a partir de uma concentração inicial de  $1.10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  atingiu-se, após 40 min, uma concentração de  $8.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , como ilustrado na Figura 2.



**Figura 2** Variação da concentração de ozônio na fase gasosa (saída da coluna) e da concentração de corante Orange II, pH 5, ausência de NaCl.

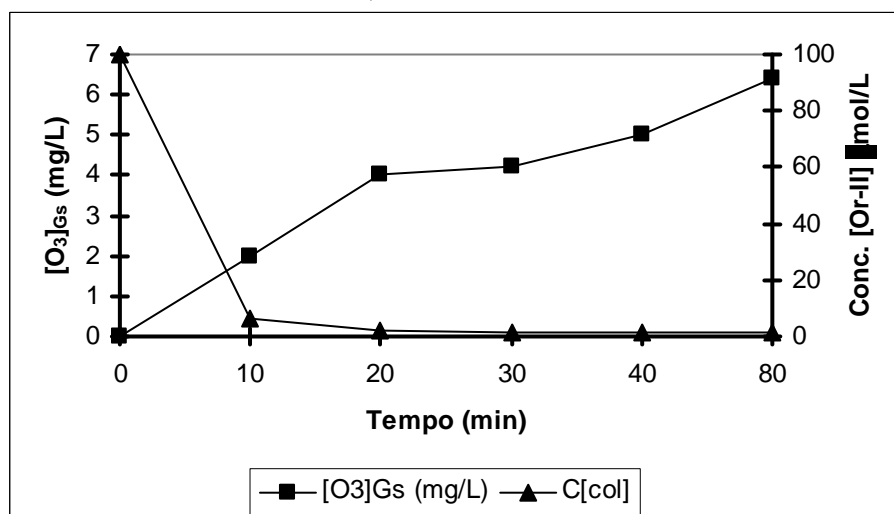
Os melhores resultados da descoloração em efluentes têxteis têm sido observados em pH baixo, pois o ozônio molecular é muito efetivo, no ataque à dupla ligação N=N associada à cor (Paul, *et al.*, 1995, Peng e Fan, 2005).

No experimento conduzido em pH 7,5 houve rápida e extensiva remoção do corante, tal como observado para o ensaio em pH 5. No entanto, a saturação de ozônio na corrente de saída não foi atingida mesmo após 70 min de ozonização, como ilustrado na Figura 3. Para o pH 9, tal como observado nos ensaios realizados em pH 5 e pH 7,5, a remoção do corante se deu num período de tempo de 20 min, porém mais lentamente do que naqueles ensaios. A concentração de ozônio na fase gás à saída da coluna não atingiu o valor de *plateau* após 80 min de ozonização.



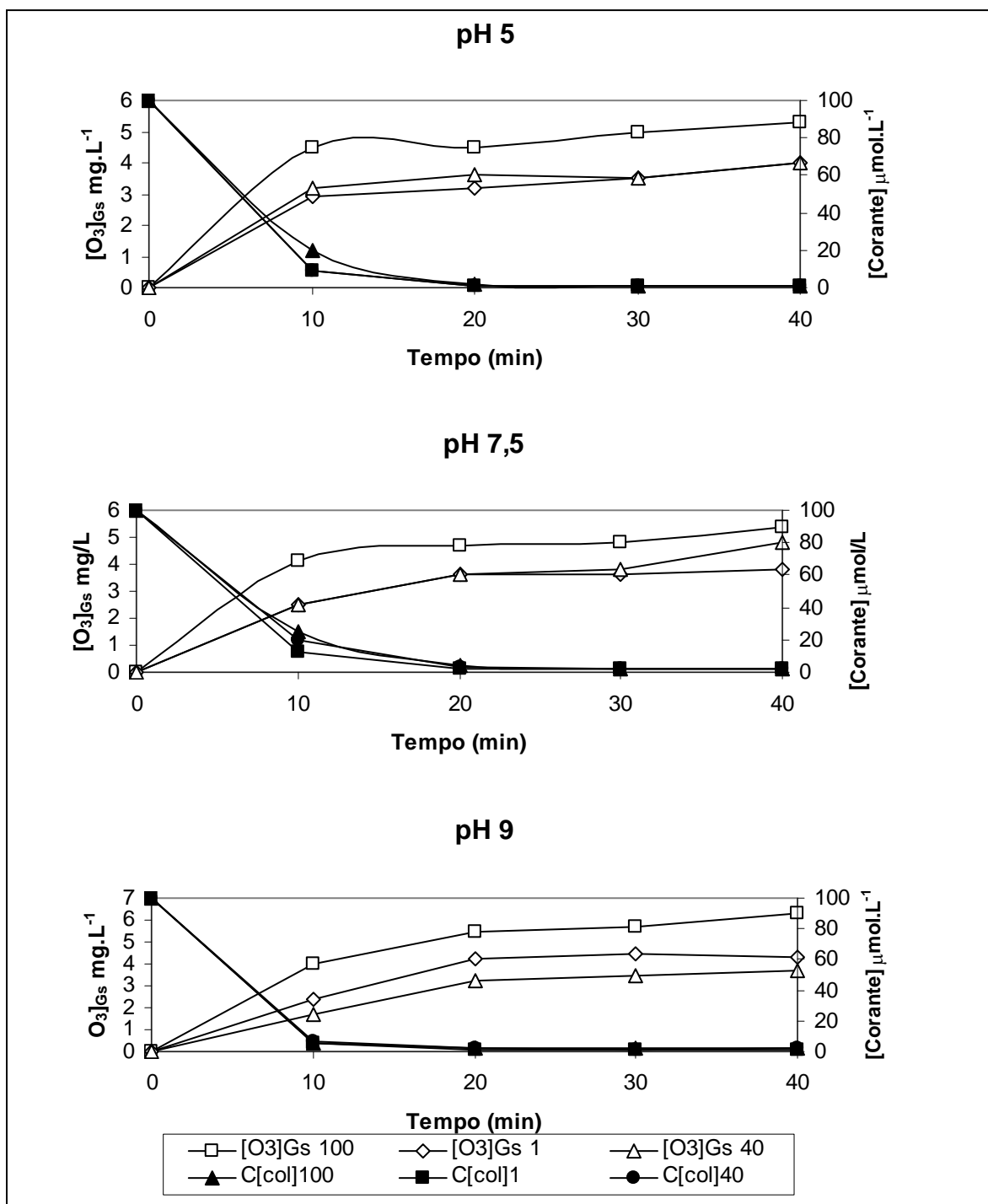
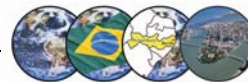
**Figura 3** Variação do teor de ozônio na fase gasosa (saída da coluna) e da concentração de corante Orange II, pH 7,5, ausência de NaCl.

Foi observado, tanto para o pH 7,5 como para pH 9, que a concentração de ozônio na fase gás na saída da coluna foi menor, isto pode ter ocorrido devido à solubilidade do ozônio ser menor quanto mais elevado o pH, como mostrado na Figura 4. A concentração de ozônio dissolvido decresce com o aumento do pH (Muthukumar, *et al.*, 2001, Lin e Wu, 2006).



**Figura 4** Variação do teor de ozônio na fase gasosa (saída da coluna) e da concentração de corante Orange II, pH 9, ausência de NaCl.

Nos ensaios realizados com diferentes concentrações de NaCl e valores de pH, observou-se que nos ensaios em pH 5 houve pouco efeito do teor de sal, visto que as remoções de COT no período foram da ordem de 30%. Para o pH próximo da neutralidade houve um significativo efeito prejudicial do NaCl, quando presente na maior concentração (100 g.L<sup>-1</sup>). Efeito igualmente pronunciado foi verificado no ensaio realizado em pH 9. Entretanto, foi para este pH que o efeito deletério do sal ficou mais evidente, posto que as remoções de COT caíram de 60% (1 gNaCl.L<sup>-1</sup>) para valores abaixo de 20% (100 gNaCl/L), como ilustrado na Figura 5.



[O3]Gs 1: Concentração de ozônio no gás na saída do reator com  $[\text{NaCl}] = 1\text{g.L}^{-1}$ ;

[O3]Gs 40: Concentração de ozônio no gás na saída do reator com  $[\text{NaCl}] = 40\text{g.L}^{-1}$ ;

[O3]Gs 100: Concentração de ozônio no gás na saída do reator com  $[\text{NaCl}] = 100\text{g.L}^{-1}$ ;

COT1 Remoção de COT com  $[\text{NaCl}] = 1\text{g.L}^{-1}$ ;

COT40 Remoção de COT com  $[\text{NaCl}] = 40\text{g.L}^{-1}$ ;

COT100 Remoção de COT com  $[\text{NaCl}] = 100\text{g.L}^{-1}$ .

**Figura 5** Variação do teor de ozônio na fase gasosa (saída da coluna) e COT nos ensaios realizados nos valores de pH 5; 7,5 e 9 em meios com diferentes concentrações de NaCl.



Os ensaios de ozonização para o corante Acid Red 27 foram realizados apenas no valor de pH 7,5. A remoção deste corante ocorreu de forma rápida e extensiva na ausência de NaCl e na sua presença, mesmo em concentrações elevadas de sal (40 e 100 g.L<sup>-1</sup>). Verificou-se que a concentração de ozônio na saída ficou muito aquém do valor esperado, visto que na corrente de entrada essa concentração foi da ordem de 12 mg. L<sup>-1</sup>. Tal como ocorreu para o corante Orange II, a ozonização foi efetiva para remoção do corante, mas não promoveu acentuada remoção de carbono orgânico total (COT).

A maior remoção de COT alcançada foi da ordem de 20%, na ausência de NaCl. Para as demais condições a remoção de COT foi de cerca de 10%, inferior aos valores atingidos nos ensaios com o corante Orange II.

## CONCLUSÕES

A remoção de cor foi muito efetiva pelo processo de ozonização nas diferentes condições de pH, e concentração de NaCl estudadas, entretanto, essas condições influenciaram significativamente no processo.

A remoção de cor foi mais efetiva em pH ácido para todas as concentrações de NaCl estudadas. Provavelmente ocorreu o ataque direto do ozônio molecular na dupla ligação N=N dos corantes azóicos. Assim, uma eliminação total e rápida da cor foi obtida, mas por outro lado a redução de COT foi pequena, atingindo cerca de 35% após 40 min de ozonização para todas as concentrações de NaCl investigadas. Portanto, no processo por via direta ocorreu somente oxidação parcial do corante, e a maior parte de matéria orgânica permaneceu em solução sob forma de produtos intermediários refratários a oxidação por O<sub>3</sub> molecular.

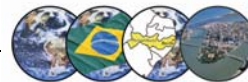
Em pH 7,5 observou-se que houve rápida remoção de cor para o corante Orange II, comportamento similar ao ensaio em pH 5. Nesta condição a redução de COT foi maior, atingindo cerca de 50 % após 40 min de ozonização para as menores concentrações de NaCl (0 e 1g. L<sup>-1</sup>). Em meio altamente salino o efeito negativo do sal foi evidenciado, com menor remoção de matéria orgânica.

Para o Acid Red 27 a remoção do corante ocorreu de forma rápida e extensiva para as diferentes concentrações de NaCl. Observou-se também que a remoção de COT foi menor do que para o corante Orange II, da ordem de 20%. Na ausência de NaCl e em meio salino a remoção foi de 10%.

No meio alcalino (pH = 9) a oxidação do corante Orange II ocorreu por via radicalar. A remoção de cor foi mais lenta, mas a remoção de COT atingiu valores de 50% de redução. Isto indica que o radical °OH pode estar atacando outras partes das moléculas e não preferencialmente a ligação N=N. O efeito prejudicial do sal foi marcante, com o aumento da concentração de NaCl a remoção de COT foi reduzida para 20%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abraham, T.E., Senan, R.C., Shaffiqu, T.S., *et al.*, 2003, "Bioremediation of Textile Azo Dyes by an Aerobic bacterial Consortium Using a Rotating Biological Contactor", *Biotechnol. Prog.*, v. 19, pp.1372-1376.
2. Alaton, I.A., 2003, "The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates", *Chemosphere*, v.51, pp.825-833.
3. Carliell, C.M., Barclay, J.S., Shaw, C., Wheatley, A.D., Buckley, C.A., 1998, "The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive azo dye", *Environmental Technology*, v.19, pp. 1133-1137.
4. Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. e Behnajady, M. A., 2004, "Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27)", *Chemosphere*, v.56, n.10, pp.895-900.
5. Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. e Behnajady, M. A., 2005, "Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products", *Journal of Hazardous Materials B*, v.118, pp.155-160.
6. Fonseca, F.V., 2003, "Estudo da Degradação de Corantes Reativos por Oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotoativado com Radiação Ultravioleta", Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



7. Kudlich, M., Hetheridge, M.J., Knackmuss, H.J., Stolz, A., 1999, "Autoxidation Reactions of different aromatic o-Aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes", *Environ. Sci. Technol.*, v.33, pp.896-901.
8. Kunz, A., Zamora, P.P., Moraes, S.G., Durán, N., 2002, "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis", *Química Nova*, v.25, n.1, pp.78-82.
9. Lin, Y-C. e Wu, S-C., 2006, "Effects of ozone exposure on inactivation of intra and extracellular enterovirus 71", *Antiviral Research*, v. 70, pp.147-153.
10. Matsui, M., Kimura, T., Nambu, T. et al., 1984, "Reaction of Water-soluble dyes with ozone", *JSDC*, v.100, pp.125-127.
11. Mettioli D., Malpei F., Bortone G., Rozzi A., 2002, "Water minimisation and reuse in the textile industry". In: *Water Recycling and resource recovery in industry*. Editors Lens P., Hulshoff Pol L., Wilderer P., Asano T. – IWA Publishing.
12. Muthukumar M., Selvakumar N., Venkata R.J., 2001, "Effect of dye structure on decolouration of anionic dyes by using ozone". In: *International Ozone Association, proceedings of the 15th World Congress*, London, UK.
13. Pan, X., Ushio, H., Ohshima, T., 2005, "Effects of molecular configurations of food colorants on their efficacies as photosensitizers in lipid oxidation", *Food Chemistry*, v. 92, pp.37-44.
14. Paul, R., Ramesh, K. e Ram K., 1995, "Effluent Treatment of Textile waste waters", *Textile Dyer & Printer*, v.22, pp.18-26.
15. Peng, R.Y. e Fan, H.J., 2005, "Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution", *Dyes and Pigments*, v.67, n.2, pp.153-159.