

II-227 – INFLUÊNCIA DO pH NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133% POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Jefferson Pereira Ribeiro ⁽¹⁾

Mestrando em Engenharia Civil – Saneamento ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Juliane Tomé Oliveira

Graduanda em Química pela Universidade Federal do Ceará

André Gadelha de Oliveira

Mestre em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC.

Ari Clecius Alves de Lima

Doutorando em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Doutor em Química pela USP. Professor adjunto da Universidade Federal do Ceará.

Endereço ⁽¹⁾: Avenida Humberto Monte, S/N – Campus do Pici – Bloco 939 - Fortaleza - CE - CEP: 60455-760 - Brasil - Tel: (85) 3366 9042 - e-mail: jc_pereira_ribeiro@yahoo.com.br

RESUMO

As atividades industriais que consomem muita água no seu processo industrial, normalmente geram um elevado volume de efluentes, onde a indústria têxtil é um exemplo típico. A oxidação química é um dos processos alternativos para degradação de corantes têxteis, entre eles destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs) que são baseados na geração de radicais hidroxilas (OH[•]) no qual são altamente oxidantes, podendo decompor compostos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante. O presente trabalho estudou o uso de processo oxidativo avançado para a degradação do corante Remazol Vermelho RB 133%. Em escala laboratorial, foi realizado o estudo do efeito do pH. O efeito da cinética de descoloração mostrou que em 250 minutos houve uma descoloração completa da solução. O estudo de pH não influenciou no processo de descoloração, porém os resultados de DQO mostraram que para os pH iniciais 8 e 10 houve uma maior redução na DQO.

Sendo assim, o presente trabalho vem avaliar a possibilidade de degradação e descoloração do corante Remazol vermelho RB 133% proveniente da indústria têxtil em diferentes valores de pH, através da utilização de processo oxidativo avançado (POA) em um reator de fluxo contínuo.

PALAVRAS-CHAVE: Processo Oxidativo Avançado, descoloração, corante, Remazol vermelho RB 133%, Demanda Química de Oxigênio.

INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta especial destaque, pois associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes e amaciantes) gera grandes volumes de efluentes têxteis, devido ao uso excessivo de água. (SOUZA & ZAMORA, 2005).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por ser altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, além disso, caracterizam-se por possuir uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni e Cu) (ARAÚJO *et al*, 2006). Estima-se que cerca de 1 a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e lançados como efluente (GALINDO *et al*, 2001).

O lançamento destes efluentes no ecossistema aquático pode diminuir a transparência da água e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases provocando danos irreversíveis a fauna e flora ali presentes (HERMANN *et al*, 2001). Assim, a necessidade de leis ambientais mais rígidas, bem como normas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais dessa natureza, visando atingir os limites máximos permitidos.

Existem hoje diversas tecnologias para o tratamento de diferentes tipos de corantes da indústria têxtil. Dentre estes processos comumente utilizados destacam-se os tratamentos físico-químico e o biológico. No entanto, estes processos demandam bastante tempo e apenas transferem de fase os corantes, gerando outro passivo ambiental (lodo), podendo ainda originar traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta (SCHRANK 2000, NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Devido a estas limitações o desenvolvimento de tecnologias mais efetivas e limpas vem sendo incentivadas para o tratamento de efluentes oriundos de indústrias têxteis.

Um método alternativo bastante eficaz e versátil utilizado no tratamento de efluentes têxteis são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (ARAÚJO *et al*, 2006).

Os POAs são tecnologias extremamente eficientes para a destruição de compostos orgânicos de difícil degradação baseados na geração de radicais hidroxilas como agente oxidante podendo decompor compostos de maneira rápida e não seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante. Os principais métodos utilizados são tratamentos combinados, tais como: $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/TiO_2 , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{Mn}^{+2}$, $\text{O}_3/\text{ultrasom}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (ALMEIDA *et al*, 2004; ARAÚJO *et al*, 2006).

Diante do cenário exposto, o presente trabalho teve como objetivo, estudar o emprego do tratamento combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na remoção de corante sintético e de efluente têxtil visando o enquadramento nos padrões exigidos pela legislação vigente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e soluções

Solução de peróxido de hidrogênio 1% foi preparada a partir de uma solução estoque de H_2O_2 30% (MERCK) utilizando-se água deionizada. O corante remazol vermelho RB 133% foi fornecido pela empresa DyStar (Figura 1). Soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaOH , H_2SO_4 , Hg_2SO_4 , Ag_2SO_4 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (grau analítico, MERCK, São Paulo, Brasil) foram preparadas para o estudo dos parâmetros analisados no tratamento do corante.

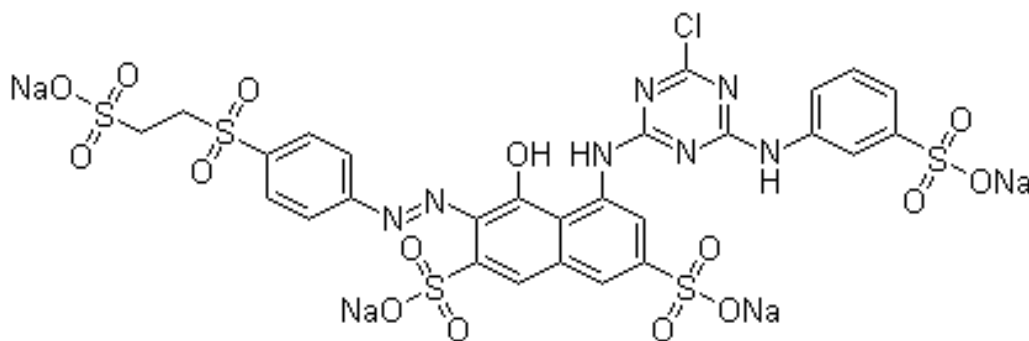


Figura 1. Estrutura química do corante remazol vermelho RB 133%.

Reator de fluxo contínuo em escala laboratorial para tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

O estudo de degradação do corante têxtil foi realizado em uma câmara de irradiação constituída por um tubo de quartzo, com fonte de irradiação ultravioleta (UV) obtida por uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 30 watts. A fonte UV foi posicionada externamente a câmara de irradiação, ou seja, sem contato direto entre a fonte de UV e o corante a ser irradiado. A proteção contra a incidência da radiação UV para o ambiente externo foi feita por uma cúpula refletora de aço inox. O bombeamento da solução do corante a ser tratado foi realizado por uma bomba peristáltica (GILSON, modelo Minipuls 3), como pode ser observado na Figura 2. Todos os experimentos foram realizados a partir de um reservatório de 2,0L com uma vazão de 25 mL/min e uma concentração de 2000 ppm do corante.

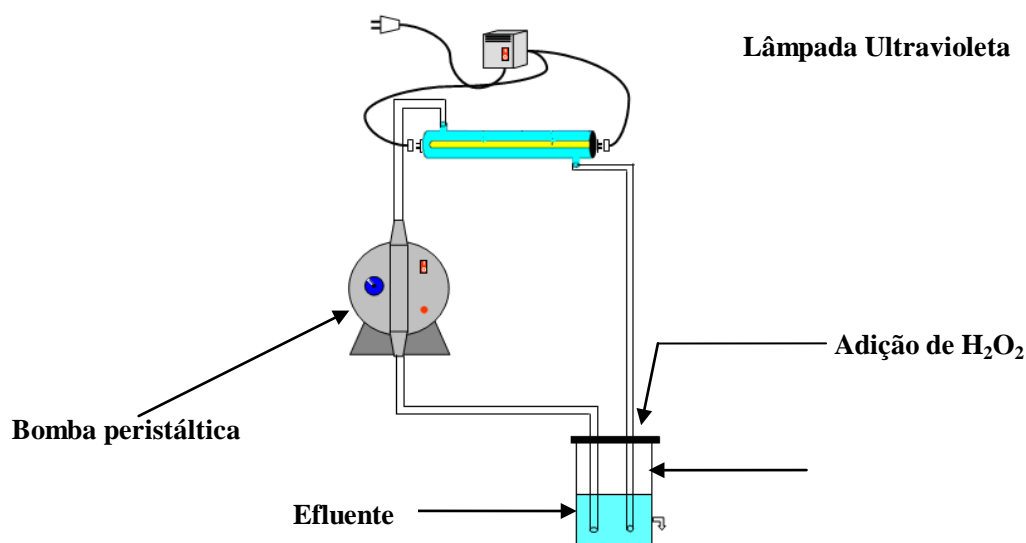


Figura 2. Esquema geral do reator fotoquímico usado no tratamento do corante pelo processo de oxidação avançada H_2O_2/UV .

Análise físico-química

A caracterização da solução sintética do corante foi realizada através das análises de cor, turbidez, pH, condutividade elétrica, peróxido residual e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

O pH das amostras foi determinado por medida direta em pH - metro (Tecnal). A condutividade do efluente foi determinada, conforme descrito no Standard Methods (seção 2510 B). Os espectros das varreduras das soluções do corante sintético bruto e tratado foram realizados utilizando um espectrofotômetro - UV (modelo Hach DR/200) com leitura entre 190 e 700. A determinação da turbidez foi realizada utilizando um espectrofotômetro (modelo Hach DR/200) com leitura no comprimento de onda 450nm. As análises de peróxido residual foram realizadas pelo método permanganométrico. As análises de DQO do corante não-tratado e tratado foram realizadas nas amostras homogeneizadas pelo método colorimétrico do refluxo fechado.

Estudo de pH

Com a dosagem de peróxido otimizada foi realizado um estudo para verificar qual o melhor valor de pH para degradação do corante. Foram realizados experimentos com quatro valores de pH inicial: 3, 6, 8 e 10. Essa etapa foi realizada no sistema UV/H_2O_2 . A massa do corante utilizada foi de 2 g. Para esse estudo foi usado um tempo de degradação de 250 minutos, sendo analisados H_2O_2 residual, pH, condutividade, cor verdadeira e demanda química de oxigênio (DQO) a cada 60 minutos de experimento.

RESULTADOS

Efeito do pH

O estudo do efeito do pH é um parâmetro fundamental para um maior entendimento do processo oxidativo avançado, haja vista que existe uma grande discussão entre os pesquisadores em relação à influência do mesmo na degradação de um composto. Desta maneira nesse trabalho obteve-se pela realização dos experimentos em uma ampla faixa de pH (3, 6, 8 e 10) com intuito de favorecer o processo de degradação do corante. Os resultados dos pH 3, 6, 8 e 10 é mostrado na Tabela 1.

Os resultados mostram que houve um aumento nos valores de condutividade após todos os tratamentos realizados, todavia foi observado que em valor de pH inicial mais elevado, há uma maior variação de pH após os tratamentos, evidenciando que houve uma maior fragmentação da molécula, produzindo uma maior quantidade de íons em solução.

Os resultados de peróxido residual mostram que houve um decréscimo após os tratamentos realizados, entretanto é válido salientar que em pH básico há uma maior taxa de decomposição do peróxido, a clivagem do mesmo pela radiação UV para a formação dos radicais hidroxilas também favorece essa redução.

Os resultados de turbidez mostram que não houve uma diferença significativa entre os tratamentos realizados nos diferentes valores de pH. A redução nos valores de turbidez não foi significativa, devido à possível formação de subprodutos insolúveis durante o processo de degradação. A solubilidade do corante Remazol vermelho RB 133% (70g/L) é um fator bastante determinante no processo, pois deixa a molécula mais susceptível ao processo de degradação.

Os resultados de cor mostram que os diferentes valores de pH não influenciaram significativamente no processo de quebra dos grupos cromóforos presente no corante em estudo (Figura 3). Alguns pesquisadores relatam que pode haver uma protonação na molécula (GHODBANE *et al.*, 2010), contribuindo para uma diminuição no processo de descoloração, todavia neste estudo não observou-se esse fenômeno (ELMORSI *et al.*, 2010).

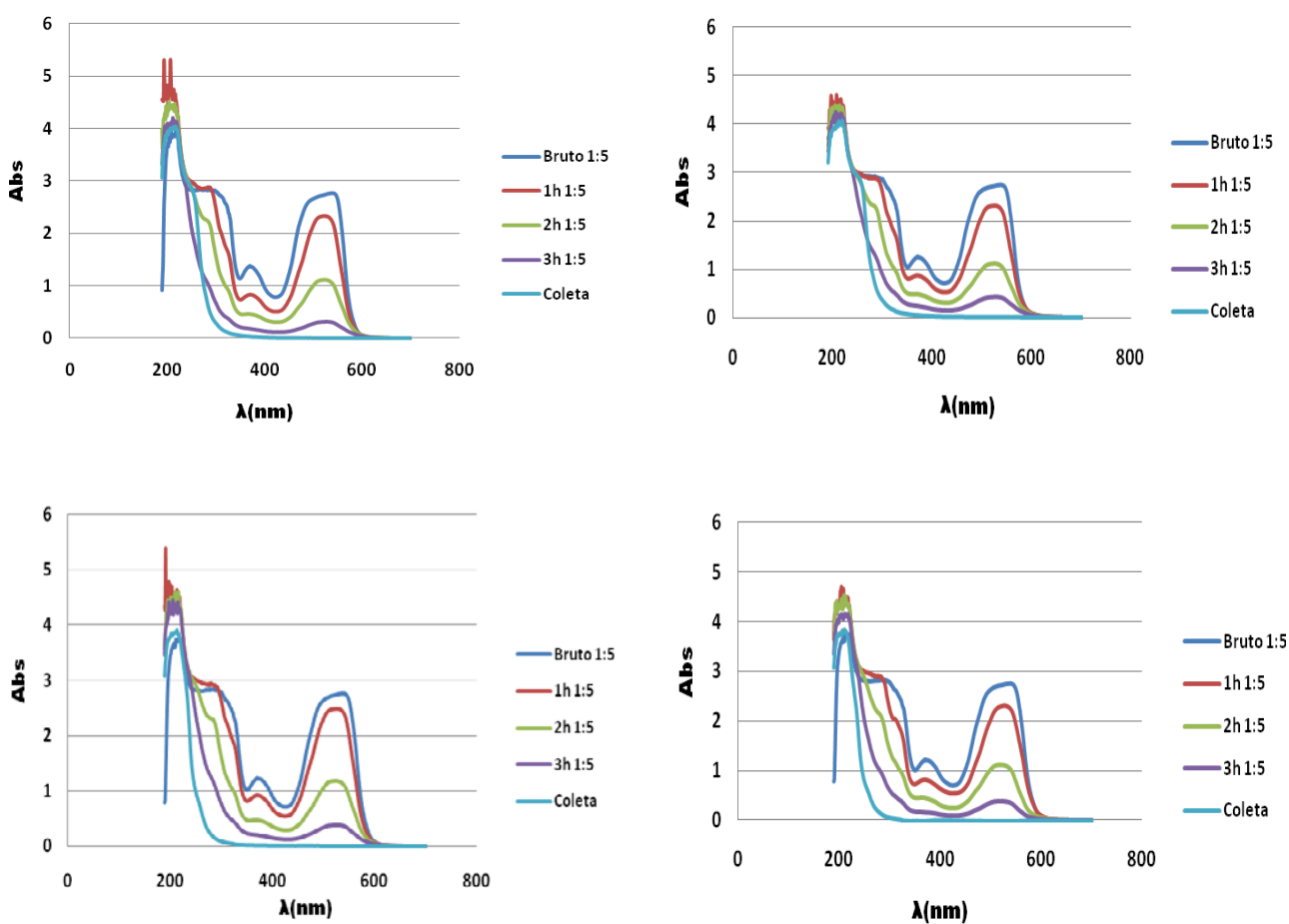


Figura 3. Resultados referentes ao processo de descoloração do corante em pH 3(A), pH 6(B), pH 8(C), pH 10(D).

Os resultados de demanda química de oxigênio mostram que há uma significativa eficiência em função do pH. A degradação do corante é mais efetiva em pH 10, onde obteve-se um percentual de remoção de 83,80% (figura 4).

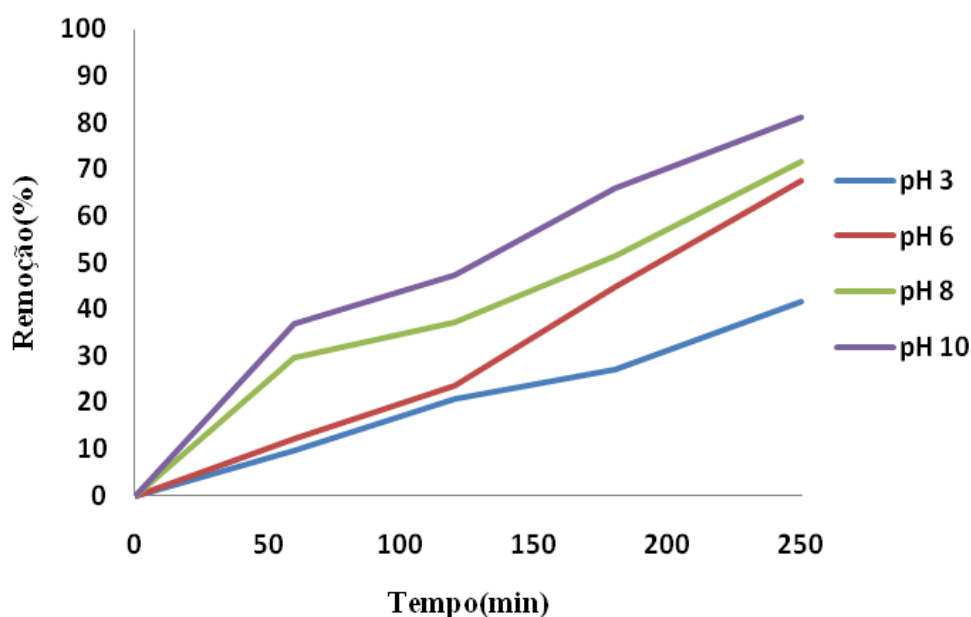


Figura 4. Resultados referentes ao percentual de remoção de DQO em diferentes valores de pH.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros analisados com tratamento 1% H_2O_2 /UV em diferentes valores de pH inicial.

pH inicial	pH final	Tempo (min)	CT (μ S/cm)	H_2O_2 residual (%)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)
3,0	3,0	0	1067	1,00	4,96	2649,6
	2,9	60	1130,5	0,95	4,83	2390,5
	2,7	120	1357	0,91	4,54	2100,7
	2,7	180	1501,5	0,87	3,88	1933,9
	2,8	250	1393,5	0,45	3,52	1546,7
6,0	6,0	0	718	1,00	4,96	2649,6
	3,5	60	826	0,95	4,69	2325,5
	2,9	120	1119	0,91	4,31	2020,9
	2,9	180	1279	0,80	3,86	1463,1
	3,1	250	1194,5	0,44	3,15	862,6
8,0	8,0	0	761	1,00	5,06	2649,6
	3,6	60	832	1,00	4,94	1868,4
	3,3	120	1192	0,90	4,68	1662,5
	3,0	180	1258	0,80	3,53	1291,1
	3,6	250	1250	0,32	3,20	756,0
6,0	10,0	0	811	1,00	5,06	2649,6
	10,0	60	1591	0,93	5,49	1674,2
	8,0	120	1630	0,91	7,24	1395,3
	6,7	180	1563,5	0,77	6,89	905,6
	6,6	250	1620,5	0,31	3,18	504,5

LEGRINI *et al* (1993) indicaram que em pH alcalino a taxa de fotólise do H_2O_2 aumenta isto pode ser atribuído a formação do ânion HO_2^- que apresenta maior coeficiente de absorção molar ($240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em 254 nm) do que o próprio peróxido de hidrogênio ($18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ no mesmo comprimento de onda).

A figura 5 mostra que a espécie HO_2^- começa a ser formada quando a solução atinge pH 8,5 (equação 32). No entanto, em pH inicial 10 a concentração do ânion perhidroxila (HO_2^-) ainda é baixa, assim essa espécie provavelmente não influenciou no processo de degradação. Em contrapartida se a aplicação da radiação for contínua afetará os ânions perhidroxila, e a formação de (HO^\bullet) continuará, como demonstrado nas equações 34 e 35 (GOMES, 2009).

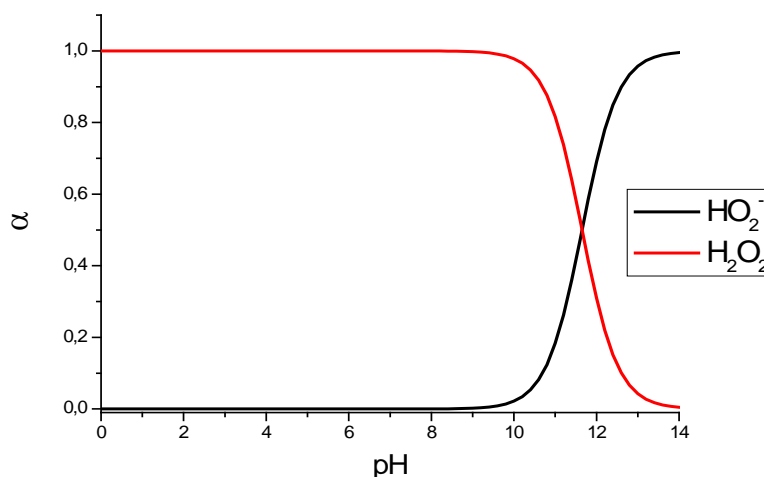


Figura 5. Curva de distribuição de espécies do peróxido de hidrogênio.

CONCLUSÕES

O uso combinado do peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta mostrou-se efetivo no estudo do corante remazol vermelho RB 133%. Os resultados mostram que o tratamento com 1% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH 10 é eficaz para descolorir totalmente o corante em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, E; ASSALIN, M.R. ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, *Química Nova*, v. 27, n.5, p.818-824, 2004.
2. ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Química Nova*, v. 29, n.1, p.11-14, 2006.
3. ELMORSI, T.M.; RIYAD, Y.M.; MOHAMED, Z.H.; BARY, H.M.H.A.E. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, p.352-358, 2010.
4. GALINDO, C.; JACQUES P.; KALT A. Photooxidação of the phenylazonaphtol A020 on TiO_2 : kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, v.45, p.997-1005, 2001.
5. GHODBANE, H.; HAMDAOUI, O.; Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{Fe (II)}$ processes. *Chemical Engineering Journal*, v.160, p.226-231, 2010.
6. HERRMANN, J. M.; VAUTIER M.; GUILLARD C. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, v. 201, p.46-59, 2001.
7. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698, 1993.
8. NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.

9. SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2000.
10. SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/H₂O₂. Química nova, v. 28, p. 226-228, 2005.