

II-481 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE TEXTIL SINTÉTICO A BASE DE CORANTE VERMELHO BR

Ana Roberta Soares da Silva⁽¹⁾

Graduanda em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ecoville, Curitiba-PR

Jéssica Luiza Bueno Trevizani

Engenheira Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão. Mestranda do Programa de pós-graduação em engenharia civil da UTFPR, campus Ecoville, Curitiba-PR

Gilson Junior Schiavon

Graduação em Física pela Universidade Estadual de Maringá (UEM), Mestrado em Engenharia Elétrica na Área de Eletrônica de Potência pela Universidade Estadual de Londrina (UEL) e Doutorado na Área de Modelagem, Controle e Automação de Processos pela Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Karina Querne de Carvalho

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutor em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente dos Cursos de graduação em Engenharia Civil e Programa de pós-graduação em tecnologia e ciências ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ecoville, Curitiba-PR.

Fernando Hermes Passig

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre e Doutor em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente dos Cursos de graduação em Engenharia Civil e Programa de pós-graduação em tecnologia e ciências ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ecoville, Curitiba-PR.

Endereço⁽¹⁾: Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000, Ecoville – Curitiba – PR – CEP: 81280-340 – Brasil – Tel:(41) 3279-4500 – email: ana.roberta.ss@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a remoção de corante vermelho BR de solução aquosa contendo a concentração de 50 mg.L⁻¹ do corante em água pelo processo de ozonização. O maior interesse no uso do ozônio para tratamento deve-se ao seu alto potencial oxidativo e sua utilização tem como principal objetivo a oxidação de compostos orgânicos com baixa biodegradabilidade. Durante o tratamento, o ozônio se decompõe rapidamente em radicais e estes oxidam tanto partículas suspensas quanto partículas dissolvidas na água. A redução de concentração do corante têxtil foi observada em três diferentes pHs (4,7 e 10) ao longo de 60 minutos de ozonização em um aparato experimental constituído de uma coluna de ozonização construída em PVC, em escala piloto com 1 m de altura e volume de 6L. O registro de espectros de UV-Vis foi usado para avaliar a taxa de decomposição do corante. Outros parâmetros também foram analisados nesta pesquisa, tais como, pH, turbidez, temperatura e ozônio gasoso gerado e residual na coluna. Foi observado uma eficiência média de remoção de coloração de 88,4%, 86,1% e 86,9% respectivamente, para os pHs 4, 7 e 10, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Corante, efluente têxtil, concentração, ozônio.

INTRODUÇÃO

Muitas indústrias, tais como papel, plásticos, alimentos, cosméticos e têxteis, utilizam corantes para colorir seus produtos. A presença destes corantes em água, mesmo em concentrações muito baixas, é altamente visível e indesejável (ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P., 2001). As indústrias de tingimento consomem cerca de 7x10⁵ toneladas/ano de corantes e pigmentos, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil e cerca de 10 a 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o ambiente (GURANTINI *et al.*, 2000).

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor da água, muitos corantes são difíceis de degradar devido à sua complexa estrutura e por conter propriedades

xenobióticas (ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P., 2001). Efluentes têxteis são muito difíceis de tratar de forma satisfatória, pois eles contêm vários compostos recalcitrantes uma vez que os efluentes gerados nas diversas fases do processo de tingimento diferem consideravelmente em sua composição. A carga de alta poluição é causada principalmente por: desperdício de corante no tingimento, sais e compostos orgânicos que foram involuntariamente retirados do material que sofreu o tingimento.

Além de causar impacto estético, os corantes impedem a entrada de luz o que retarda a atividade fotossintética e interfere no crescimento da biota aquática, pois os corantes podem ser tóxicos para os organismos aquáticos e trazer risco a saúde humana (GARG *et al*, 2004; SULAK *et al.*, 2011).

A ozonização compreende um processo importante para o tratamento de diferentes efluentes que contêm uma carga elevada de compostos recalcitrantes. O ozônio tem capacidade de destruir as cadeias conjugadas de moléculas presentes nos corantes as quais lhes conferem cor (COLINDRES, 2010). Por esse motivo é significativa a eficácia do tratamento de efluente têxtil utilizando ozônio como agente descorante.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência no tratamento da remoção de cor do corante Corafix vermelho BR presente em água pelo processo de ozonização.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental utilizado foi composto por um compressor de ar, um gerador de ozônio, um fluxômetro, um frasco lavador de gás e uma coluna de ozonização (Figura 1).

A coluna de ozonização foi construída em PVC, com diâmetro externo de 100 mm, altura de 1,0 m, volume útil de 6,0 L e *headspace* de 0,5 L para captação do *off-gas*. Para facilitar a difusão do ozônio no líquido, foram adaptadas pedras porosas na parte inferior da coluna. O volume de efluente a ser tratado foi 6 L.

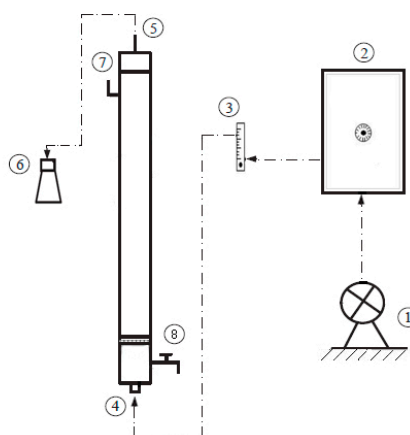


Figura 1 – Aparato experimental para processo do sistema de ozonização. (1) Compressor de ar, (2) gerador de ozônio, (3) fluxômetro, (4) entrada do gás ozônio, (5) saída do off-gás, (6) frasco lavador, (7) entrada do efluente, (8) saída do efluente.

O corante utilizado neste estudo foi o Corafix Vermelho BR de caracterização química Azo: Reativo. As soluções foram preparadas por dissolução do pó de corante em água até atingir concentração de 50 mg.L⁻¹. A ozonização de cada solução aquosa foi feita em pH ácido, neutro e alcalino (4, 7 e 10 respectivamente). O ajuste do pH foi obtido a partir de soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1M e hidróxido de sódio (NaOH) 5%.

Foram realizados três perfis de amostragem temporal para a solução aquosa acrescida de corante em concentração de 50 mg.L⁻¹ para cada variação de pH.

As amostras foram coletadas a cada de 15 minutos até a remoção total do corante com análise dos seguintes parâmetros temperatura, pH, turbidez, concentração de corante, e ozônio residual gasoso. Os métodos utilizados e suas respectivas referências estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologia utilizada

Parâmetro	Unidade	Método de Análise	Método N°	Referência	Equipamento
Temperatura	°C	-	-	-	pHmetro PHS-3E (pHtek)
pH	-	Potenciométrico	4500_H ⁺	Eaton <i>et al.</i> (2005)	pHmetro PHS-3E (pHtek)
Turbidez	UNT	Nefelométrico	2130 B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Turbidímetro AP 2000 (Policontrol)
Ozônio res. gasoso	mg/L	Iodométrico	4500-O B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)
Conc. de Corante	mg/L	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o compressor ar foi possível estabelecer a vazão de ar de 15 L/min na qual ocorreu a maior geração de ozônio de 0,63 gO₃.h⁻¹. A concentração de ozônio aplicada no tratamento foi medida a cada perfil realizado e a média aplicada foi de 0,69 mgO₃.L⁻¹±0,05.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos parâmetros analisados antes e após a ozonização de uma hora para pH de 4, 7 e 10.

Tabela 2 - Parâmetros analisados durante o perfil de amostragem temporal em diferentes pH antes e após a ozonização.

pH	Parâmetros	Antes da Ozonização				Depois da Ozonização			
		N	X	Máx	Mín	N	X	Máx	Mín
4,0	Temperatura T (°C)	4	24,4	24,5	24,2	4	24,3	25,4	22,5
	Turbidez (UNT)	4	0,02	0,02	0,02	4	0,23	0,71	0,02
	Conc. de Corante (mg/L)	4	50,8	53,1	44,1	4	16,7	64,1	5,1
7,0	Temperatura T (°C)	4	23,1	24,9	20,0	4	22,5	22,1	18,6
	Turbidez (UNT)	4	0,02	0,02	0,02	4	1,33	1,86	0,02
	Conc. de Corante (mg/L)	4	54,1	55,1	53,1	4	18,1	59,1	7,5
10,0	Temperatura T (°C)	4	23,3	24,9	22,1	4	23,0	25,7	21,9
	Turbidez (UNT)	4	0,02	0,02	0,02	4	1,27	3,22	0,02
	Conc. de Corante (mg/L)	4	50,1	57,1	46,1	4	22,1	62,1	6,6

Legenda: N = número de amostras; X = média; Máx = valor máximo; Mín = valor mínimo.

A turbidez média na unidade antes da ozonização para os três pH's analisados (4, 7 e 10) foi de 0,02 UNT, após a ozonização foi observado aumento neste parâmetro; para o pH 4,0 a turbidez média foi de 0,71 UNT; para o pH 7,0 a turbidez média foi de 1,86 UNT e para o pH 10,0 a turbidez foi de 3,22 UNT. Ocorreu aumento da turbidez após 15 min de ozonização, provavelmente devido à mistura dentro da coluna dos compostos formados durante o processo de ozonização.

Tosato (2011) em experimento utilizando ozônio para remoção de cor em efluentes têxteis afirma sobre a presença de altas concentrações de sólidos em suspensão, o que provoca um considerável aumento da turbidez do efluente.

Não ocorreu mudança significativa na temperatura durante o processo de ozonização com variação em média de 23,6 °C (antes da ozonização) a 23,2 °C (depois da ozonização).

Observando a Figura 2, é verificado a redução da concentração na mistura ao longo de 60 minutos nos diferentes pHs analisados, o que significa redução da cor presente na mistura.

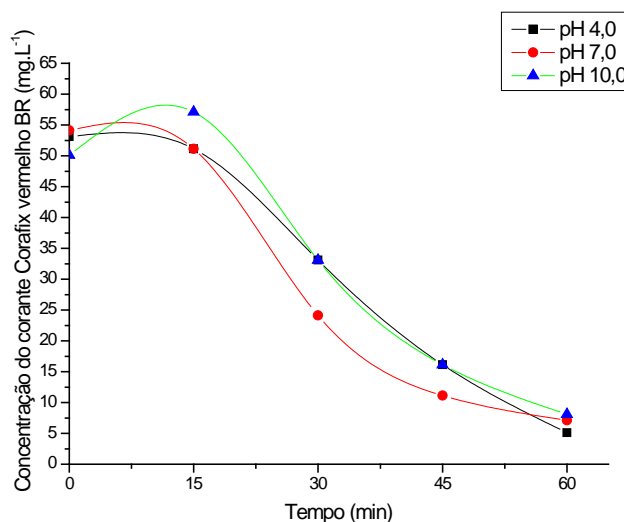


Figura 2 – Diminuição da concentração de corante Corafix Vermelho BR na mistura ao longo de 60 minutos nos diferentes pHs analisados.

Para o pH 4,0 a eficiência média de redução foi de 88,4%. Antes da ozonização a mistura apresentava uma concentração média de 50,8 mg.L⁻¹ de corante dissolvido em água e após a ozonização a concentração passou a ter uma média de 5,1 mg.L⁻¹ de corante.

Para o pH 7,0 a eficiência média de redução foi de 86,1%. Antes da ozonização a mistura apresentava uma concentração média de 54,1 mg.L⁻¹ de corante dissolvido em água e após a ozonização a concentração passou a ter uma média de 7,1 mg.L⁻¹ de corante.

Para o pH 10,0 a eficiência média de redução foi de 86,9%. Antes da ozonização a mistura apresentava uma concentração média de 50,1 mg.L⁻¹ de corante dissolvido em água e após a ozonização a concentração passou a ter uma média de 6,6 mg.L⁻¹ de corante.

Observando o gráfico da Figura 1 e a Tabela 2 percebe-se que nos primeiros 15 minutos de ozonização, a concentração de corante sofre aumento na mistura para, após esta etapa, ser removida até no máximo 5,1 mg.L⁻¹ (pH 4,0) do corante presente.

Segundo Somensi (2006), afirma que várias pesquisas efetuadas em escala de laboratório tiveram como resultado a descoloração em até 90% do efluente, eficiências semelhantes as deste estudo.

Sens (2006) avaliou o tratamento de um efluente sintético baseado em receitas de banhos de tingimento realizados por uma indústria têxtil. O autor obteve eficiência de remoção de cor verdadeira de aproximadamente 92% durante 40 min de exposição ao ozônio com concentração de 7,2 mgO₃.L⁻¹.

Além de ser dependente do pH, a eficiência de ozonização é também influenciada pela estrutura corante e solubilidade. A este respeito, os corantes reativos são muito solúveis em água, e, assim, o ozônio pode facilmente reagir com eles, enquanto corantes dispersos estão presentes como partículas em solução e tempos de tratamento consideravelmente mais longos são, por conseguinte, necessário para a descoloração das águas residuais (SOMENSI *et al.*, 2010).

Foi analisado o ozônio residual gasoso (*off-gás*) durante a ozonização para pH de 4,0, 7,0 e 10,0 que apresentou um aumento gradativo dentro da coluna. Isto pode ser justificado pelo fato de que no início do perfil de amostragem o efluente apresenta maior concentração do corante havendo maior consumo do ozônio para ataque aos grupos cromóforos da molécula do corante. Ao longo do tempo, menos ozônio será consumido e a concentração de ozônio residual aumenta e se torna estável quando não existe mais cor no efluente

Os resultados de remoção da concentração de corante foram ajustados para constante cinética de primeira ordem e podem ser observados pela Figura 3.

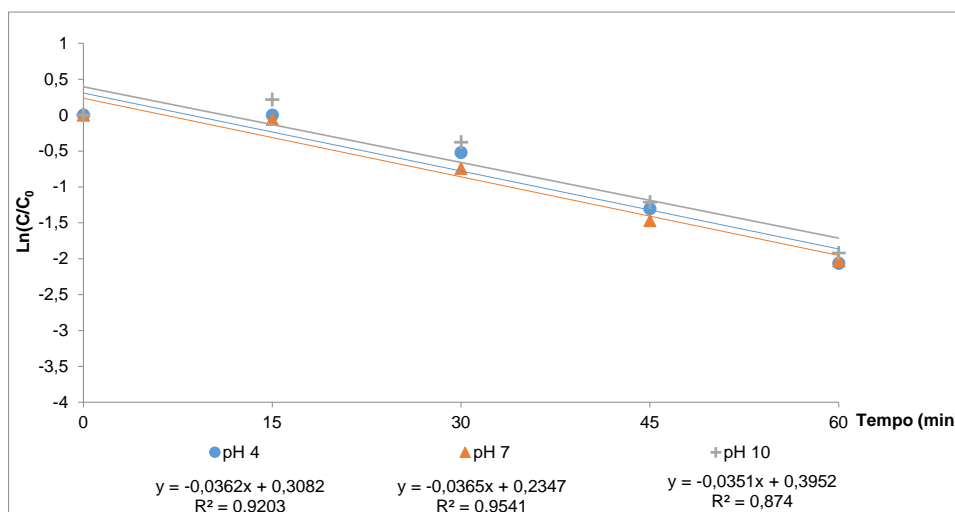


Figura 3 – Constante cinética de primeira ordem para remoção da concentração de corante pelo processo de ozonização em pH 4, 7 e 10 para solução aquosa de 50 mg/L

Para a remoção de cor do Corafix Vermelho BR foi observado uma cinética de primeira ordem para os três pH analisados (4, 7 e 10). A Tabela 3 indica as constantes de velocidade (k) e os coeficientes de correlação (R²).

Tabela 3 - Constantes de velocidade (k min⁻¹) e os coeficientes de correlação (R²).

Concentração 50 mg.L⁻¹	K (min.⁻¹)	R²
pH 4,0	0,036	0,920
pH 7,0	0,037	0,954
pH 10,0	0,035	0,874

As constantes de velocidade k se apresentaram muito próximas entre si, porém, as constantes do pH 4,0 (0,036 min⁻¹) e do pH 7,0 (0,037 min⁻¹) confirmaram que nestes experimentos estes dois pHs foram mais eficientes do que o pH básico. Observando as constantes de correlação (R²), é evidenciada a linearidade e justificada a cinética de primeira ordem.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais confirmaram a rápida reação do ozônio com corantes têxteis.

O pH manteve-se praticamente constante durante os ensaios de ozonização não ocorrendo variações significativas. Uma ótima remoção de cor foi obtida com rapidez nos três pHs estudados, revelando assim que ambos os mecanismos, tanto direto (O₃) com indireto (OH•) são eficientes para remoção de cor para este tipo de corante.

De acordo com os resultados pode-se observar um elevado aumento do parâmetro turbidez, e não redução, que era o esperado no processo de ozonização. Para o pH 4,0 a turbidez média foi de 0,71 UNT; para o pH 7,0 a turbidez média foi de 1,86 UNT e para o pH 10,0 a turbidez foi de 3,22 UNT.

A diminuição da concentração do corante Corafix vermelho BR pelo processo de ozonização foi significativa para tal mistura, com eficiência média para remoção de coloração de 88,4%; 87,1% ; e 86,9%, para os pHs 4, 7 e 10, respectivamente, no tempo determinado de 60 minutos.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a Fundação Araucária, Secretaria de Ciência e Tecnologia (SETI) e Governo do Estado do Paraná pela bolsa de estudo e auxílio financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COLINDRES, P.; YEE-MADEIRA, H.; REGUERA, E.. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. **Desalination**, México, v. 258, n. 1-3, p.154-158, ago. 2010.
2. GUARATINI, Cláudia.C.I. e ZANONI, Maria.V.B., Corantes Têxteis, **Química Nova**, v. 23 n.1, p.71-78, 2000.
3. GARG, Vinod K.; Moirangthem Amita, Rakesh Kumar, Renuka Gupta. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: **a timber industry waste**. Índia, p. 243 – 250, Março 2004.
4. MEDEIROS, Daniel Reis. **Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio**. 2008. 105-106 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
5. ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P.; Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. **Water Research** . Northern Ireland, UK, v. 36, p. 2824-2830, nov. 2001.
6. SANTANA, C. M. **Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O₃-H₂O₂/UV e Foto-Fenton**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
7. SENS, Maurício. L.; FILHO, Luiz. C. M.; LAPLANCHE, Alain. (2000). **Efeito da pré-ozonização sobre a geração de lodo em processos físico-químicos de estações de tratamento de efluentes têxteis**. IN: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Foz do Iguaçu, PR
8. SOMENSI, Cleider A. *et al.* Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. Santa Catatina, v. 157, p. 235-240, 2010.
9. TOSATO, Junior. **Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos físico-químicos e oxidativos avançados**. Cleaner productions initiatives and challenges for a sustainable world. São Paulo, mai. 2011.