

II-124 - DESCOLORAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO CORANTES TÊXTEIS SINTÉTICOS, USANDO O PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS

Suely da Silva Rodrigues

Mestre em e Ciência e tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Paulo Mayovtch Martins⁽¹⁾

Doutorando em Engenharia de Processos na Universidade Federal de Campina Grande.

Fernando Fernandes Vieira

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT - Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Carlos Antônio Pereira de Lima

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Geralda Gilvânia Cavalcante

Professora Doutora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Endereço⁽¹⁾: Rua Santo Antonio, 446 – Centro – Esperança – Paraíba – CEP: 58135-000 – Brasil – Tel: (83)9147-8004 – e-mail: paulinhomartinho@hotmail.com

RESUMO

Nas últimas décadas, o fenômeno da contaminação ambiental alcançou proporções globais. Dentro deste contexto, a atividade industrial costuma apresentar um papel de destaque, principalmente em razão da geração de uma vasta quantidade de resíduos, os quais, quando não adequadamente tratados, apresentam um elevado potencial poluente. Neste contexto é possível destacar as indústrias têxteis, as quais se caracterizam pelo elevado consumo de água e pela geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo elevada carga orgânica e forte coloração. O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a potencialidade dos processos oxidativos Fotólise do Peróxido de Hidrogênio com radiação ultravioleta.

PALAVRAS-CHAVE: Processo Oxidativo Avançado, Efluente têxtil, Corante..

INTRODUÇÃO

À medida que ocorre o desenvolvimento tecnológico, torna-se crescente a poluição ambiental por resíduos industriais, com destaque para os efluentes industriais têxteis, o que sucinta um necessário e rigoroso controle visando atingir níveis de contaminação mais baixos possíveis. Diante desse panorama vem crescendo o número de estudos e a busca por novas formas de tratamento destes poluentes os quais, muitas vezes, não são de fácil tratamento e, na maioria dos casos, exigem um custo relativamente elevado.

São vários os tipos de corantes aplicados nas indústrias têxteis, e o grupo considerado mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, que representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (HASSEMER, 2006).

Essas substâncias corantes contribuem de forma significativa para a poluição dos recursos hídricos, por dificultar a penetração dos raios solares, atrapalhando a atividade fotossintética, o regime de solubilidades dos gases e, além disso, apresentam-se como recalcitrantes e potencialmente cancerígenas (PETERNEL et al., 2006).

A cor de uma amostra de água é relatada como sendo o decaimento da passagem de luz, devido à presença de substâncias orgânicas e inorgânicas na forma coloidal. Os efluentes têxteis são caracterizados pelo aumento gradativo da cor das águas naturais causando efeitos negativos em sua aparência. A matéria orgânica presente

nas águas naturais está diretamente associada à toxicidade e carcinogenicidade de compostos como surfactantes, sólidos suspensos, organoclorados entre outros, que podem estar presentes nesses efluentes têxteis (GARCIA et al., 2007).

O tratamento dos efluentes da indústria têxtil pode ser feito por meio de operações físicas, processos químicos ou processos biológicos. Em muitos casos só se obtém a eficiência desejada para o tratamento dos efluentes através da combinação de dois ou mais processos. Vários processos físicos e químicos são processos não destrutivos, tais como os métodos de precipitação química e separação de poluentes, por coagulação, eletrocoagulação, adsorção com carvão ativado. Tais métodos não eliminam o problema e somente transferem o poluente de uma fase líquida para uma fase sólida, que necessita de um tratamento e descarte adequado, (NEELAVANNAN et al., 2007).

As moléculas corantes se mostram resistentes a tratamentos convencionais biológicos, apresentando, em geral, baixos níveis de remoção. Como método de tratamento alternativo, podem-se destacar os processos oxidativos avançados (POAs) os quais utilizam diferentes rotas para gerar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um forte oxidante que leva diversos compostos a total mineralização (BALDRIAN et al., 2006; FU, WANG e TANG, 2010; HERNEY-RAMIREZA, VICENTEB e MADEIRAC, 2010).

O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência dos sistemas de oxidação avançada do tipo fotólise direta (UV), Fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), na remoção dos poluentes do efluente têxtil utilizando luz artificial como fonte de irradiação UV para avaliação da eficiência de oxidação na descoloração.

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento do presente trabalho encontra-se dividido em distintas etapas envolvendo um Efluente Têxtil Sintético (ETS). Os experimentos foram desenvolvidos na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

PREPARAÇÃO DO CORANTE

O efluente têxtil sintético (ETS) estudado foi preparado pela mistura do corante de marca TUPY em água de abastecimento, cujas concentrações tiveram variação de 100 mg.L^{-1} a 500 mg.L^{-1} .

Depois de devidamente preparadas, as soluções do corante foram solubilizadas por agitação em copo de béquer de 1000 mL, com uso de agitadores magnéticos da marca Fanem modelo 257. Posteriormente foram retiradas alíquotas e feito o acompanhamento de perda de cor através de espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e do visível.

SISTEMA EXPERIMENTAL

Os Experimentos foram realizados em escala laboratorial utilizando um reator tipo Tanque de 1000 ml operando em batelada, como podemos observar na Figura 1, com incidência de radiação ultravioleta através de três lâmpadas germicidas (light express – 15W), estas foram fixadas horizontalmente na parte superior da câmara (70 cm x 70 cm x 40 cm). Durante a análise, o efluente foi mantido em constante agitação com o uso do agitador magnético de marca Fanem modelo 257, durante a agitação foram adicionadas diferentes concentrações de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

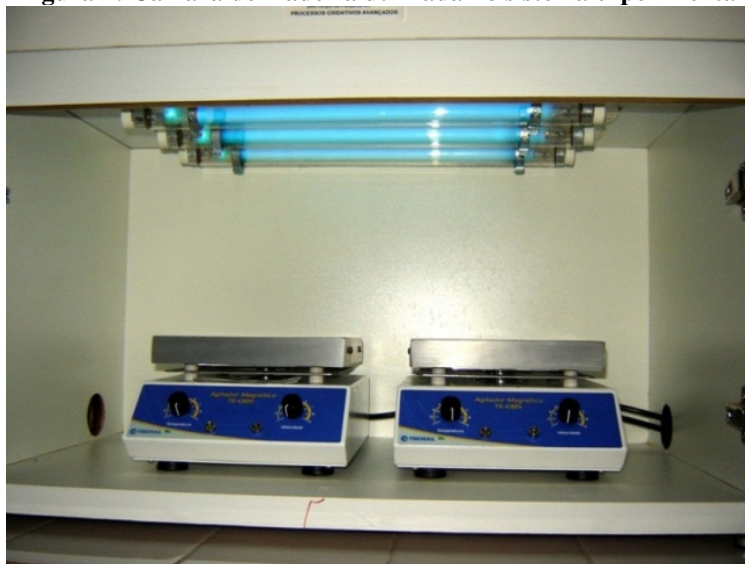
O acompanhamento da perda de cor das soluções de corantes contendo o agrupamento azo como cromóforo foi efetuada através de espectrofotometria na região do visível. Assim, em intervalos de tempos regulares, foram retiradas alíquotas de 2 mL em cubeta de quartzo e feito a leitura de absorbância no espectrofotômetro modelo 700 plus.

O procedimento experimental foi realizado adicionando 500 mL do efluente no reator seguido da solução de H_2O_2 na quantidade determinadas no planejamento experimental. O tempo de reação estabelecido foi de 120

minutos, e retiradas alíquotas nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos para análise da absorbância da solução.

O tratamento estatístico dos dados foram realizados, com o auxílio do software estatístico Minitab, no qual foi gerado o gráficos de pareto, tabela de efeitos e tabela ANova.

Figura 1: Câmara de madeira utilizada no sistema experimental



PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente foi proposto um planejamento experimental fatorial completo com pontos centrais para cada processo oxidativo avançado (tabela 1), determinando o número de experimentos realizados, para qual foi possível avaliar a influência dos diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento.

Tabela 1: Processos e variáveis analisadas.

PROCESSO	VARIÁVEIS
H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Concentração de H₂O₂ ✓ Tempo ✓ Corante

Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2³ com pontos centrais em triplicata. Observando a Tabela 2 verificamos os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis.

Tabela 2: Níveis das variáveis estudadas no planejamento 2³ para o processo H₂O₂/UV

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Tempo	1h	1,5h	2h
H ₂ O ₂	500mgL ⁻¹	750mg L ⁻¹	1000mg L ⁻¹
Corante	100	300	500

RESULTADOS

A aplicação do planejamento fatorial no sistema teve como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método.

Neste processo utilizou-se o pH inicial do efluente sintético bruto e foram estudadas 3 (três) variáveis em 2 (dois) níveis, mais 1 (um) ponto central em triplicata. As variáveis na primeira etapa de experimentos foram: corante, peróxido e tempo.

A tabela 3 apresenta o planejamento experimental com as condições realizadas e as respostas de remoção de cor.

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental para o processo H_2O_2 /UV

Ensaio	CORANTE	H_2O_2	TEMPO	RESPOSTA (Absorbância)
1	-1	-1	-1	0,230
2	1	-1	-1	0,231
3	-1	1	-1	0,569
4	1	1	-1	0,523
5	-1	-1	1	0,168
6	1	-1	1	0,165
7	-1	1	1	0,455
8	1	1	1	0,397
9	0	0	0	0,305
10	0	0	0	0,309
11	0	0	0	0,308

De acordo com o gráfico de Pareto pode-se observar quais efeitos são estatisticamente significativos. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões, valores estes obtidos da Tabela 4.

Todos os valores que aparecem no gráfico que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes. Observando a figura 2 constata-se que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 4,303 são significantes, desse modo pode-se visualizar que a interação entre: Corante/ tempo e Corante/ H_2O_2 /Tempo não são estatisticamente significativos.

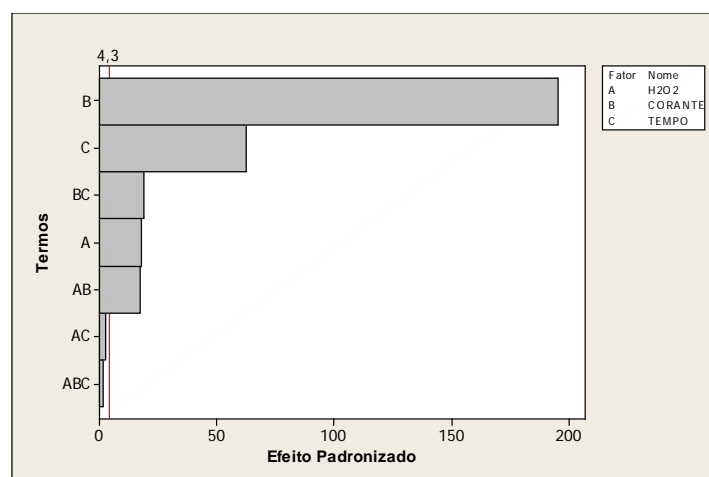


Figura 2: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de COR com $\alpha = 0,05$ para o processo H_2O_2 /UV.

A Tabela 4 apresenta os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações. Para saber qual fator ou efeito é significativo é necessário avaliar o valor do p-valor, visualizado na coluna P, comparando-o ao nível de significância, normalmente considera-se o nível de significância $\alpha = 0.05$, quando o p-valor for menor que o nível de significância então, pode-se dizer também que o fator é significativo, pode-se observar que os fatores UV/tempo não apresentam efeito significativo.

Tabela 4: Efeitos estimados e coeficientes para remoção de Cor (unidades codificadas) para o processo H₂O₂/UV

VARIÁVEIS	EFEITOS	COEFICIENTES	DESVIO COEF.	T	P
Constante	--	0,34225	0,000736	465,03	0,000
Corante	-0,02650	-0,01325	0,000736	-18,00	0,003
H ₂ O ₂	0,28750	0,14375	0,000736	195,32	0,000
Tempo	-0,09200	-0,04600	0,000736	-62,50	0,000
Corante*H ₂ O ₂	-0,02550	-0,01275	0,000736	-17,32	0,003
Corante*tempo	-0,00400	-0,00200	0,000736	-2,72	0,113
H ₂ O ₂ *tempo	-0,02800	-0,01400	0,000736	-19,02	0,003
Corante* H ₂ O ₂ *tempo	-0,00200	-0,00100	0,000736	-1,36	0,307

O efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta. Observando as tabelas de efeitos verificamos que apenas o H₂O₂ estatisticamente não contribui para diminuição da absorbância.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear, que é mostrado na equação 2:

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear visto pela equação 22:

$$y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_1x_2 + ex_1x_3 + fx_2x_3 + gx_1x_2x_3 \quad (\text{eq. 1})$$

Onde: x_1 - Corante; x_2 - Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂); x_3 - Tempo; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

Com relação ao decaimento da cor, propomos um modelo cinético de primeira ordem (eq. 2).

$$\ln \left(\frac{C_{A_0}}{C_A} \right) = kt \quad (2)$$

Para fazer este ajuste da constante cinética foi usada a absorbância relativa. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela tabela 5

Tabela 5: Coeficientes de regressão para o processo H₂O₂/UV

Experimento	K (min ⁻¹)	R ²
1	0,0045	0,9912
2	0,0044	0,9693
3	0,0035	0,9936
4	0,0041	0,9875
5	0,0042	0,9815
6	0,0066	0,9863
7	0,0036	0,9792
8	0,004	0,9854
9	0,005	0,9971
10	0,0052	0,9943
11	0,0046	0,9883

De acordo com a tabela 8 podemos observar que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,96, portanto verifica-se que no mínimo 97% da variável dependente consegue ser explicada pelos valores observados.

Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, foi realizada a análise de variância (ANOVA) onde foi verificada a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando o teste F, conforme a Tabela 6:

Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) para o processo H_2O_2 /UV

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	7	0,186553	0,0267	29,96	8,89	3,37
Resíduos	3	0,002669	0,0009			
Falta de Ajuste	1	0,00266	0,0027	591,11	18,51	31,93
Erro Puro	2	0,000009	0,000005			
Total	10	0,189222				
R^2	1,0000					

Como se pode observar na Tabela 6, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com R^2 igual 1,000, evidenciando que o modelo explicou 100% da variação dos dados experimentais. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi maior que o F_{tabelado} , indicando que o modelo é significativo.

A partir das curvas de contorno (figura 3) podemos observar que as zonas mais escuras indicam a região de melhores condições dos fatores com relação à eficiência de remoção de cor para cada uma das condições usadas.

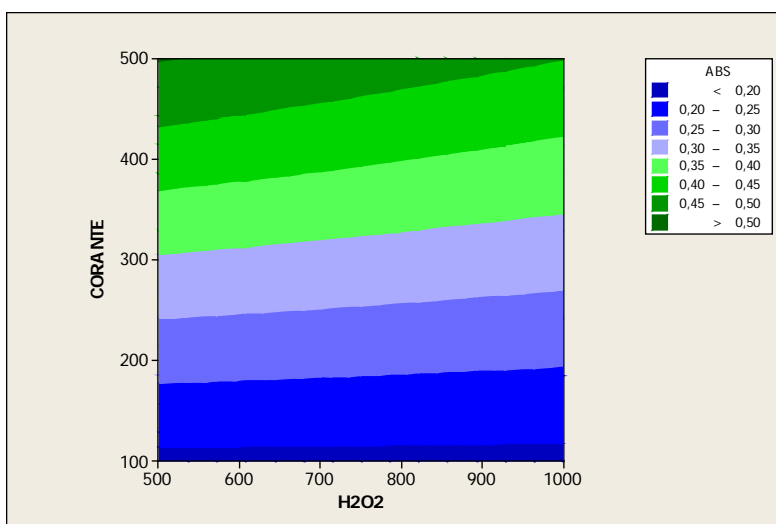


Figura 3. Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração H_2O_2 /Concentração de Corante) no ponto central (90 min).

CONCLUSÕES

Nos experimentos pode-se observar que, a eficiência do processo de fotodegradação diminui consideravelmente quando a concentração do corante em solução é maior.

Presume-se portanto que, uma vez aumentada a concentração de corante e aumentando consideravelmente a coloração das soluções (e a sua absorvância), a radiação é cada vez mais absorvida pelas moléculas de corante, impedindo que esta entre em contato com o fotocatalisador, diminuindo assim a eficiência da fotodegradação.

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, o H₂O₂ pode ser convertido em radical hidroxila (OH•) com reatividade inferior apenas ao flúor. Neste caso, observou-se que a adição do peróxido de hidrogênio na reação tem efeito benéfico na eficiência da remoção de cor em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENES, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 258–264, Jul, 2006.
2. GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. E. C.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/F₂⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 105-110, 2007.
3. HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
4. NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; BASHA, C.A. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**. v. 149, p. 371-378, 2007.
5. PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUSIC, H. Uv – based process for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, v.40, 2006.