

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO UV/H₂O₂

Edinilson Andolhe Filho¹
Marco Antônio Benetti Durigan²

RESUMO

Diante da necessidade de preservar os recursos hídricos da crescente poluição ambiental causada principalmente pelas atividades industriais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) aparecem como uma alternativa para o tratamento de águas residuais. Esses processos, diferentemente dos tradicionais, oxidam os poluentes até sua completa mineralização. O objetivo geral desta pesquisa é a utilização do agente oxidante UV, H₂O₂ e o sistema UV/H₂O₂ na degradação do corante Azul QR-19 por meio de um planejamento fatorial, a fim de aperfeiçoar o uso de insumos de tratamento e verificar a influência de alguns parâmetros do sistema.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes. Efluente Têxtil. Corante. Processos Oxidativos Avançados.

¹ Aluno do 5º ano de Engenharia Ambiental e Sanitária na FAE Centro Universitário. Bolsista do Programa de Apoio à Iniciação Científica da Fundação Araucária. *E-mail:* edinilsonandolhe@gmail.com.

² Mestre em Química (UFPR). Professor da FAE Centro Universitário. *E-mail:* marco.durigan@bomjesus.br.

INTRODUÇÃO

A atividade industrial permitiu o acesso da população a inúmeros produtos de primeira necessidade, mas também tem gerado uma vasta quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, os quais, se não tratados de maneira adequada, apresentam um grande problema ambiental devido ao elevado potencial poluente (FORGIARINI, 2006).

O tratamento de efluentes industriais, de forma geral, representa um problema de extrema complexidade, devido principalmente à geração de grandes volumes de resíduos e à grande variedade de poluentes orgânicos persistentes, de difícil degradação. Devemos destacar negativamente as indústrias têxteis, as quais se caracterizam pelo elevado consumo de água e pela geração de grandes volumes de resíduos líquidos contendo grande carga orgânica e forte coloração.

Nestas indústrias, os tratamentos de resíduos líquidos costumam ser realizados por processos convencionais, processos de coagulação química seguida de oxidação biológica. De maneira geral, referidos processos permitem a remoção de apenas uma parte da matéria orgânica, com o inconveniente adicional de gerar grandes quantidades de lodos contaminados ou subprodutos que podem ser mais nocivos do que o poluente original (CESCONETTO NETO, 2002).

Em função desses argumentos, a pesquisa de novos sistemas de tratamento, mais eficientes e economicamente viáveis, apresenta-se bastante relevante. Entre as modernas alternativas de tratamento, destaque pode ser dado aos Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes resistentes, permitindo, em muitos casos, a sua completa mineralização.

1 POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE

A água é um recurso essencial para a sobrevivência humana, fazendo parte da necessidade básica dos seres humanos. De acordo com a Unicef (2004), a disponibilidade de água potável é “elementar para o cumprimento dos direitos humanos e da dignidade pessoal de todos os seres humanos no mundo”. Infelizmente, grande parte da água do planeta é salobra ou indisponível, o que faz com que apenas uma pequena parcela, aproximadamente 0,01%, seja realmente aproveitável para satisfazer o consumo humano e animal (BAIRD, 2002).

Nas últimas décadas, devido ao crescimento populacional, urbanização mal planejada e expansão das atividades industriais, promove-se em proporções globais o fenômeno da contaminação ambiental, principalmente das águas. Nesse contexto, a

atividade industrial possui um papel importante, pela grande quantidade e variedade de resíduos (FORGIARINI, 2006).

A poluição das águas é definida como a adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alterem a natureza do corpo de água de uma maneira tal que prejudique os legítimos usos que dele são feitos (ARAÚJO, 2002).

2 INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS EFLUENTES

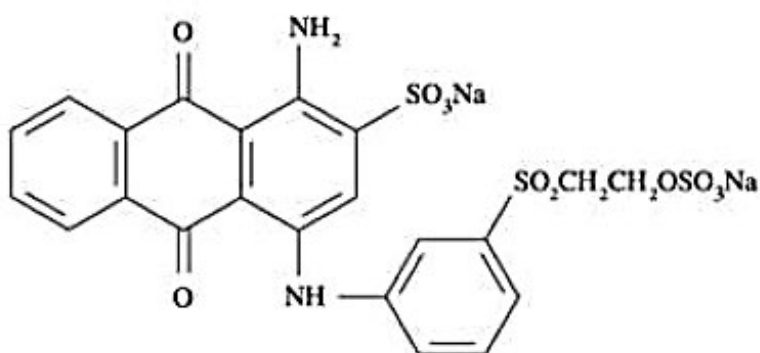
Estudos indicam que aproximadamente 20% da cor introduzida no meio ambiente são de responsabilidade da indústria têxtil. Mesmo não havendo restrições para a concentração de corantes, a descarga desse tipo de efluente não deve provocar coloração no corpo receptor (ALVES, 2010).

Segundo Rajkumar, Song e Kim (2007), os efluentes têxteis contêm sólidos suspensos, elevada quantidade de sólidos dissolvidos, corantes não reagidos e outros produtos utilizados no processo de fabricação, devendo toda esta carga poluente ser removida antes de ser lançado em um corpo hídrico.

O corante utilizado neste trabalho é o Azul QR 19 (FIG. 1). Pertence ao grupo dos corantes reativos, possui como grupo cromóforo a antraquinona e como grupo reativo o sulfatoestilsufonila (linha Remazol) (WEBER; STICKNEY, 1993).

Embora seja um dos corantes mais utilizados no mercado, apresenta uma baixa eficiência de fixação (75% a 80%) por conta da competição entre a reação de fixação de sua forma reativa à fibra e reações de hidrólise (ARAÚJO, 2002).

FIGURA 1 – Estrutura química do corante Azul QR 19



FONTE: Teixeira (2002)

Um grande problema ambiental relacionado à utilização de corantes é a ampla utilização de azocorantes, que constituem espécies químicas com efeito carcinogênico e mutagênico. Essa classe de corantes constitui 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo (PERALTA-ZAMORA; SOUZA, 2004).

Segundo Guaratini (2000), estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante seu ciclo de produção. A perda para o meio ambiente oriunda da produção de corantes orgânicos decorrentes dos processos de síntese e aplicação é de 4%, os quais produzem águas residuárias fortemente coloridas (SALGADO et al., 2009).

Segundo as Resoluções Conama nº 370/2006, nº 397/2008, nº 410/2009 e nº 430/2011, os corpos hídricos são classificados de acordo com as características físicas e químicas que apresentam. A coloração é uma dessas características, por exemplo, para um corpo hídrico de água doce ser enquadrado na Classe I, deve-se estar virtualmente ausente qualquer corante proveniente de fontes antrópicas, de acordo com o art. 14 da Resolução Conama nº 357/2005.

3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os tratamentos convencionais de efluentes permitem somente uma remoção parcial ou mudança de matriz dos poluentes presentes neste tipo de resíduo (BRAILE; CAVALCANTI, 1993; ÖZCAN et al., 2009), ficando evidente a necessidade de novos sistemas de tratamento. Assim, é necessário dar destaque para os POAs, os quais proporcionam uma elevada eficiência de degradação aos mais diversos poluentes orgânicos ambientais resistentes.

4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs baseiam-se na geração do forte oxidante radical hidroxila, espécie capaz de reagir de maneira rápida e pouco seletiva com inúmeros poluentes de relevância ambiental, entre eles os corantes têxteis, promovendo a sua completa mineralização (MELO et al., 2009; ZIMBRON; REARDON, 2009).

A formação de radical hidroxila pode ser promovida em sistemas homogêneos ou heterogêneos, na presença ou ausência de radiação, conforme a TAB. 1, sendo utilizado neste projeto, principalmente, o sistema homogêneo UV/H₂O₂.

Esse sistema consiste na associação de radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio. Baseia-se no fato de o H₂O₂ absorver a radiação ultravioleta e se dissociar, formando radical hidroxila, altamente reativo.

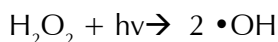
Segundo Teixeira (2002), o peróxido de hidrogênio é um dos mais poderosos agentes oxidantes, com potencial de oxidação de 1,8 V. Teve sua comercialização iniciada em meados de 1800, mas sua produção aumenta consideravelmente por ser usado como branqueador de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas atividades das indústrias petroquímica, eletrônica, metalúrgica e outras. O autor também cita sua utilização na remediação de solos contaminados e efluentes perigosos, sozinho ou combinado com outros agentes químicos.

TABELA 1 – Principais processos oxidativos avançados

	Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
Com Irradiação	UV/H ₂ O ₂ Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) O ₃ /UV O ₃ /UV/H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /Ultra-som	Catalisador/UV Catalisador/UV/H ₂ O ₂ Likefenton com ferro imobilizado Processos fotoeletroquímicos
Sem Irradiação	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) O ₃ -OH ⁻ O ₃ -H ₂ O ₂	Processos eletroquímicos Likefenton com ferro imobilizado

FONTE: Os autores (2013)

Segundo Araújo (2002), no processo oxidativo avançado H₂O₂/UV, uma lâmpada de radiação ultravioleta de alta intensidade é usada para emitir radiação à solução aquosa contendo poluentes. Peróxido de hidrogênio é adicionado, sendo fotolizado pela radiação ultravioleta incidente para geração de radicais hidroxila (•OH), de acordo com a reação:



Se o processo ocorre até sua completa mineralização, os produtos finais são principalmente gás carbônico e água, com pequena quantidade de íons cloreto, nitrato ou sulfato, dependendo dos contaminantes.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste projeto, foram realizados estudos sobre os processos oxidativos avançados, priorizando principalmente o processo UV/H₂O₂. Confeccionou-se uma câmara de fotodegradação, e os efeitos das principais variáveis operacionais foram estudados por sistemas de planejamento fatorial.

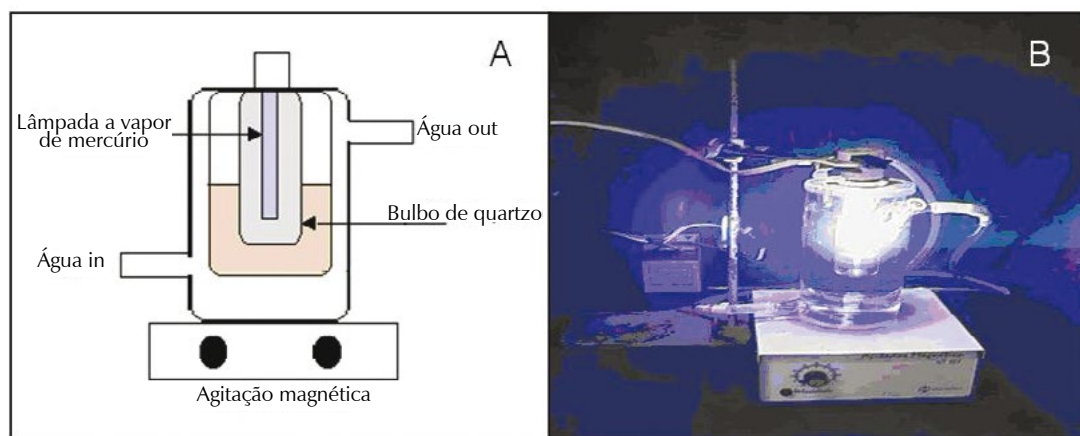
5.1 PROCESSOS “AMBIENTE”, H₂O₂, UV e UV/H₂O₂

Todos os experimentos chamados de “ambiente” foram realizados utilizando uma solução de 250 mL de corante QR 19 de concentração 20 ppm, verificando a existência da decomposição pela ação do tempo. Os experimentos foram sempre realizados utilizando o tempo total de 120 minutos.

Os experimentos que utilizaram somente H₂O₂ foram realizados em uma solução de 250 mL de corante QR 19 de concentração 20 ppm e adicionou-se uma solução de H₂O₂ na concentração de 200 ppm. Os experimentos foram sempre realizados utilizando o tempo total de 120 minutos.

Os demais experimentos UV e UV/H₂O₂ foram realizados em um reator fotoquímico de bancada de 250 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e refrigeração por água. A radiação foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução com a proteção de um bulbo de quartzo (FIG. 2).

FIGURA 2 – Funcionamento do reator do sistema de degradação



FONTE: Os autores (2013)

5.2 CONTROLE ANALÍTICO

5.2.1 Espectroscopia Eletrônica

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras será realizado em espectrofotômetro, monitorando a região de maior absorbância do corante Azul QR 19 em 585 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1 Construção da Câmara de Fotodegradação

A construção da câmara de fotodegradação foi realizada conforme projeto elaborado no laboratório de pesquisa da FAE, utilizando placas de compensado, posteriormente pintadas de branco para um melhor acabamento. No seu interior, foi instalado o reator interno de 125 W, um agitador magnético e um suporte universal para sustentar o bocal e a lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W. Foram realizados diversos ajustes na caixa a fim de evitar o escape de radiação UV por frestas existentes; sanado este problema, deu-se início à familiarização na utilização do corante na câmara (FIG. 3).

FIGURA 3 – Câmara de fotodegradação



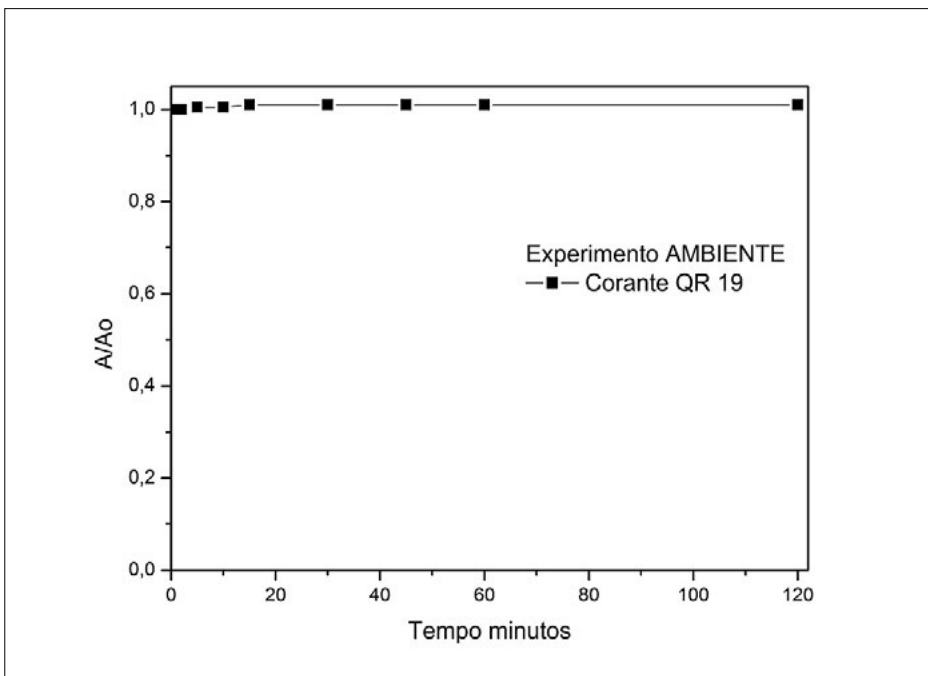
FONTE: Os autores (2013)

5.3.2 Degradação do Corante pela Ação do Tempo

Para analisar o comportamento do efluente, primeiramente, deixou-se a solução de corante Azul QR 19 exposta às interferências externas, ou seja, ao ambiente do laboratório da FAE, em um becker de vidro transparente. As amostras da solução foram coletadas nos tempos 0, 1, 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 120 minutos, depois foram analisadas no equipamento de espectroscopia eletrônica. Conforme observado no GRÁF. 1, não houve diminuição da coloração do efluente, concluindo-se que apenas o tempo não é uma variável suficientemente importante para interferir na descoloração.

Os tempos da reação e a relação entre a absorbância sobre a absorbância inicial estão expostos no GRÁF. 1.

GRÁFICO 1 – Experimento ambiente utilizando as seguintes variáveis: corante 20 ppm, volume 250 mL, tempo de experimento 120 minutos



FONTE: Os autores (2013)

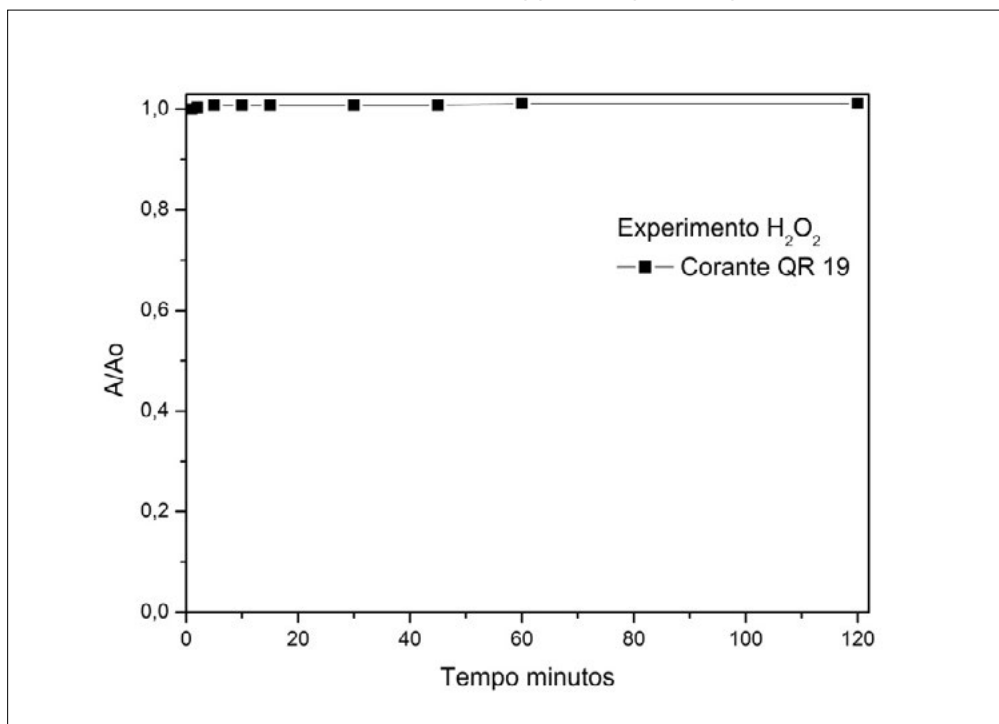
5.3.3 Degradação do Corante pela Ação do H_2O_2

No experimento envolvendo a degradação do corante pela ação do peróxido de hidrogênio, foram utilizados 250 mL da solução padrão do corante Azul QR 19 na concentração 20 ppm em um becker e adicionado 150 μ L de H_2O_2 na concentração 200 ppm. Esse experimento foi realizado com a intenção de observar o comportamento do efluente têxtil quando exposto apenas ao peróxido de hidrogênio, sem influência da radiação.

Os tempos da reação e a relação entre a absorbância sobre a absorbância inicial estão expostos no GRÁF. 2.

A não degradação do corante Azul QR 19 pelo H_2O_2 observado neste experimento está de acordo com a bibliografia pesquisada. Segundo Araújo (2002), Yassumoto, Monezi e Takashima (2009), Arslan et al. (1990, 2000) e Balanosky et al. (2000) para H_2O_2 , separadamente, não foram observadas degradações nas diversas dosagens de corante utilizadas.

GRÁFICO 2 – Experimento ambiente utilizando as seguintes variáveis: corante 20 ppm, volume 250 mL, H_2O_2 = 200 ppm, tempo de experimento 120 minutos



FONTE: Os autores (2013)

5.3.4 Planejamento Fatorial

Foi construído um planejamento fatorial 2^2 (com ponto central em triplicata) para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 e pH na degradação do corante modelo (Azul QR-19) por processo UV/ H_2O_2 (corante: 20 mg L^{-1} , volume: 200 mL, tempo de reação: 30 min), foram obtidos resultados bastante satisfatórios.

Empregando como resposta o percentual de descoloração em um tempo de reação de 30 minutos, foram obtidos os resultados apresentados na TAB. 2. Calculando-se os efeitos com um nível de 95% de confiança (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS,

2003), é possível observar um efeito positivo de ambas as variáveis estudadas, o que implica favorecimento do processo de degradação nas condições representadas pelo experimento 1 (menor concentração de H₂O₂ e menor pH).

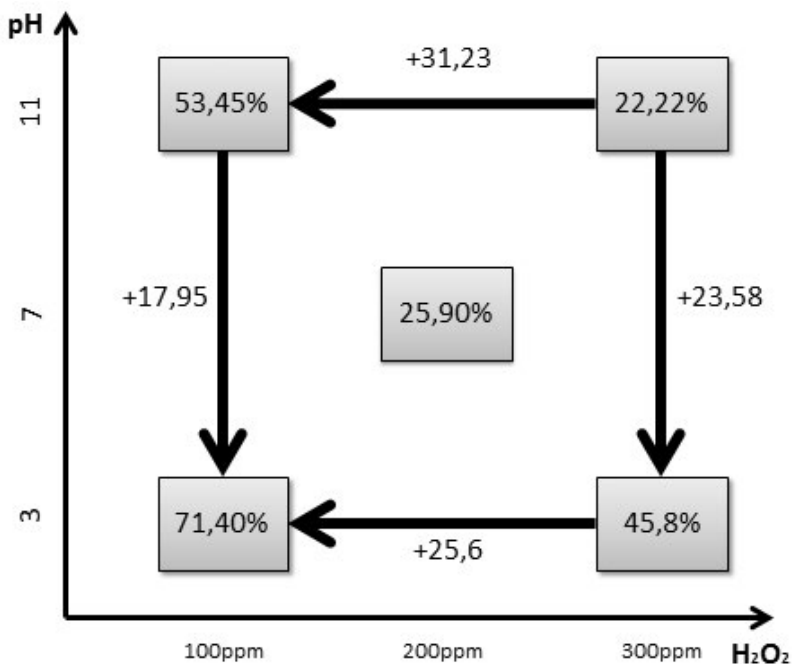
TABELA 2 – Planejamento fatorial

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central (•)	Nível (+)
H ₂ O ₂	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
pH	3,0	Sem ajuste ~7,0	11,0
Experimento	Variáveis		Descoloração
	H ₂ O ₂	pH	
1	-	-	71,40%
2	+	-	53,45%
3	-	+	45,80%
4	+	+	22,22%
5	0	0	25,20%
6	0	0	26,40%
7	0	0	26,10%

EFEITOS PRINCIPAIS: H₂O₂= -15,94 +/- 0,5; pH=-23,59 +/- 0,5; H₂O₂ X pH= -7,6 +/- 0,5; COM 95% DE CONFIANÇA.

FONTE: Os autores (2013)

FIGURA 4 – Resultados do planejamento fatorial



FONTE: Os autores (2013)

Ao mesmo tempo, é possível verificar um significativo efeito de interação entre variáveis (H_2O_2 x pH -7,6 +/- 0,5), o que implica efeitos com diferentes tendências no intervalo estudado. Essa observação fica mais bem ilustrada na representação geométrica da FIG. 5, que mostra um aumento de aproximadamente 25 pontos percentuais na taxa de descoloração quando o teor de peróxido passa de 300 para 100 mg L⁻¹, utilizando pH 3, enquanto para o menor pH esta modificação induz a um aumento de aproximadamente 17 pontos percentuais.

CONCLUSÃO

No experimento de degradação sem a utilização de agentes oxidantes, não foi observada nenhuma diferenciação significativa da coloração do efluente em relação ao seu estágio inicial. Esta observação também é aplicável no caso de utilização do peróxido de hidrogênio e da radiação ultravioleta, de maneira separada e individual. O principal motivo para que estes agentes não tenham degradado o efluente é a complexidade da cadeia do corante QR-19 e a dificuldade de oxidá-lo.

Após a construção da câmara de degradação, foram realizados experimentos utilizando o sistema UV/ H_2O_2 em diferentes concentrações de peróxido e faixas de pH, com o objetivo de analisar, via planejamento fatorial, quais características otimizariam a eficiência do processo oxidativo avançado.

Pelos experimentos, podemos observar que a solução de corante QR-19 é mais bem degradada em pH 3 utilizando 100 mg/L de H_2O_2 , ou seja, a variável pH e o peróxido são variáveis importantes, e a maior eficiência foi encontrada nesta faixa de pH, descolorindo aproximadamente 71% o efluente em apenas 30 minutos.

Outra característica observada foi a tendência na diminuição da eficiência do processo com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio, que pode ser explicado, segundo Pacheco (2004), pelo caráter sequestrante de radicais hidroxila apresentado pelo peróxido e ainda pelo processo de recombinação de radicais, quando gerados em excesso.

A utilização de peróxido de hidrogênio como oxidante apresenta muitas vantagens em comparação a outros métodos, possui estabilidade térmica, solubilidade infinita em água, não tem problemas de transferência de massa, como acontece com gases, gera dois radicais hidroxila para cada molécula fotolisada, pode ser estocado no local, possui procedimentos de operação simples e envolve pequenos investimentos (TEIXEIRA, 2002).

REFERÊNCIAS

- ALVES, Patrícia A. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Carlos, Instituto de Química, São Carlos/SP, 2010.
- ARAÚJO, Renata N. de. **Degradação do corante Azul Reativo 19 usando UV; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton**. Aplicação em efluentes têxteis. 2002. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente) – Unicamp. Curso de Engenharia Civil, São Paulo, 2002.
- ARSLAN, I. et al. H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 26, n. 10, p. 903-911, Oct. 2000.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. **Chemosphere**, Oxford, GB, n. 39, p. 2767-2783, Dec.1999.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BALANOSKY, E. et al. Oxidative degradation of textile wastewater. Modeling reactor performance. **Water Research**, New York, n. 34, p. 582-596, Feb. 2000.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Unicamp, 1995.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: Cetesb, 1993.
- CESCONETTO NETO, G. E. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. 2002. 82 f. Tese (Dissertação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2002.
- FORGIARINI, F. R. **Modelagem da cobrança pelo uso da água bruta para aplicação em escala real na bacia do Rio Santa Maria**. 2006. 158 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2006.
- GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria V. **Corantes têxteis**. 2000. Disponível em: <[http://quimicanova.sbgq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n1/v23_n1_%20\(12\).pdf](http://quimicanova.sbgq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n1/v23_n1_%20(12).pdf)>. Acesso em: 08 ago. 2013.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, n. 32, v. 1, p. 188-197, 2009.
- CESCONETTO NETO, G. E. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. 2002. 82 f. Tese (Dissertação) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2002.
- ÖZCAN, A. et al. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, NT, v. 163, n. 2/3, p. 1213-1220, Apr. 2009.
- PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P. G.; SOUZA, Claudio Roberto L. de; TAUCHERT, Elias. Degradação de corantes têxteis por processos fundamentados no uso de ferro metálico. In: CONGRESSO BRASILEIRO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004, Florianópolis. **Anais...** 2004. p. 3146-3153.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in Chloride médium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. **Dyes and Pigments**, London, v. 72, n. 1, p. 1-7, 2007.

SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 1-8, jan./mar. 2009.

TEIXEIRA, Claudia P. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. 165 p. Tese (Doutorado) – UNICAMP. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas, 2002.

UNICEF & WHO 2004. **Alcanzarlos ODM en materia de agua potable y saneamiento: meta evaluación a mitad de periodo de los progresos realizados**. Disponível em: <http://www.unicef.org/spanish/wash/index_documents.html>. Acesso em: 23 jan. 2013.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. **Water Research**, New York, v. 27, n. 1, p. 63-67, Jan. 1993.

YASSUMOTO, Lízia; MONEZI, Natalia M.; TAKASHIMA, Keiko. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina**, Londrina, v. 30, n. 2, p. 117-124, 2009.

ZIMBRON, J. A.; REARDON, K. F. Fenton's oxidation of pentachlorophenol. **Water Research**, New York, v. 43, n. 7, p. 1831-1840, 2009.

