

Eixo Temático ET-07-005 - Tratamento de Efluentes Sanitários e Industriais

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS NA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ÍNDIGO BLUE E AZUL DE METILENO

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque¹, Railson de Oliveira Ramos², André Luiz Muniz Brito², Wilton Silva Lopes⁴

Universidade Estadual da Paraíba. Centro de Ciências e Tecnologia. Av. Juvêncio Arruda, S/N. Bairro Universitário, Campina Grande-PB (58109-790). ¹Bióloga. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental. E-mail: virginia.albuquerque@yahoo.com.br; ²Químico Industrial. Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental - Universidade Estadual da Paraíba; ³ Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Estadual da Paraíba; ⁴Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Ambiental - Universidade Estadual da Paraíba

RESUMO

A presença de corantes em efluentes de diferentes setores contribui diretamente na contaminação de águas superficiais, provocando sérios danos à fauna e flora como alterações na biota aquática, toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas além da poluição visual. O Índigo Blue é um corante comumente encontrado nos efluentes indústria têxtil, e o Azul de Metileno pode ser encontrado em efluentes de indústrias de papel, poliésteres e nylons. Estes compostos representam um grande problema enfrentado pelo setor industrial, devido à elevada estabilidade química, que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais. Uma alternativa que tem sido bastante estudada para eliminação de substâncias orgânicas de difícil degradação são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que consistem na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica. O Fotofenton é um POA que emprega a combinação de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e tem se destacado pela alta capacidade de mineralização não seletiva da matéria orgânica. Neste sentido, o presente trabalho avaliou a aplicação de POA na degradação do Índigo Blue e Azul de Metileno, através da fotocatalise homogênea empregando reagente de Fenton, em um reator fotocatalítico com lâmpada UV, operando em regime batelada. Os parâmetros monitorados foram: COT, concentração (espectrofotometria 620 nm), pH, temperatura, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial redox. Foram feitas coletas para análises nos tempos 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. Os resultados obtidos para ambos os corantes demonstraram que o tratamento mostrou-se efetivo, e que foi possível total remoção da cor em menos de 15 minutos experimento. O COT monitorado ao longo do tratamento comprovou que houve mineralização de matéria orgânica, com uma redução de 68% do COT para o efluente com Azul de Metileno, e 61% do COT para o efluente com Índigo Blue.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; Fotofenton; Efluente industrial.

INTRODUÇÃO

A presença de corantes em efluentes de diferentes setores industriais é uma problemática desde que eles passaram a ser utilizados em larga escala no processo de revolução industrial, na década de 1820. Dentre os setores industriais com potencial de contaminação do ambiente através de corantes destacam-se o têxtil, couros e tanantes, papel e tintas. De acordo com ZANONI (2001) A contaminação de águas superficiais com estes compostos provoca sérios danos à fauna e flora destes locais, além da poluição visual. Em função da intensa coloração os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas.

O Índigo Blue (IB) é uma das substâncias mais antigas conhecidas como corantes e é largamente empregado na indústria têxtil para colorir tecidos de celulose, principalmente de algodão, sendo encontrado em altas concentrações nos efluentes de lavagem das fabricas de calças jeans. (MEKSI, KECHIDA E MHENNI, 2007). É um corante sintético com formula química: $C_{16}H_{10}N_2O_2$, produzindo a partir do ácido cloro acético e da anilina (ALMEIDA, 2012). Na Figura 1 a seguir, a estrutura do IB, onde se pode observar a presença de dois anéis aromáticos, e uma ligação dupla entre carbonos no ponto central da molécula. Estas características na estrutura conferem a este composto alta estabilidade química e difícil degradabilidade.

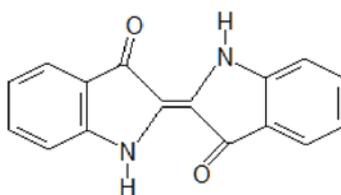


Figura 1. Estrutura química da molécula do corante Indigo Blue. Fonte: Almeida (2012).

Outro corante com ampla faixa de aplicação industrial é o Azul de Metileno (AM), comumente aplicado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons (FABRÍCIO, 2010). Além destas aplicações este corante é também utilizado como indicador para reações químicas e em análises biológicas, e é empregado também na indústria farmacêutica. Oliveira (2014) descreve que o AM por se tratar também de um corante básico pode ser empregado para coloração de couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel.

O azul de metileno também é classificado com um corante Tiazínico, isto é, básicos e/ou mordentes, com formula química: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (FABRÍCIO, 2010). A seguir, a Figura 2, onde é possível observar a estrutura molecular deste composto, que possui dois anéis aromáticos, em um anel no centro da molécula, com ligações duplas Carbono-Nitrogênio, Carbono-Enxofre, que conferem a molécula alta estabilidade química e difícil degradação.

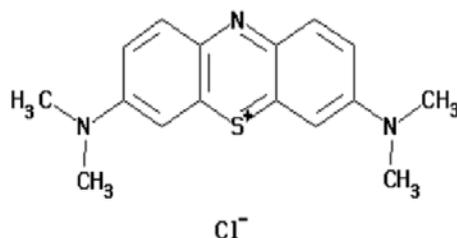
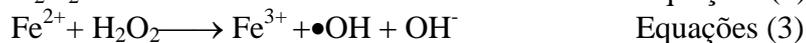
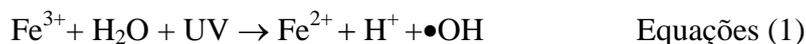


Figura 2. Estrutura química da molécula do corante Azul de Metileno. Fonte: Fabricio (2010).

DALLAGO (2005) descreve que do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor industrial, devido à elevada estabilidade química dos corantes, que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias. Algumas técnicas de tratamento como adsorção (carvão ativo, sílica gel e bauxita), membranas especiais (nano filtração e osmose reversa) e coagulação/floculação (usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos como sais de ferro e alumínio) apresentam uma série de desvantagens, com a adsorção as membranas que são efetivas para pequenos volumes porém oferecem auto custo, e a coagulação que necessita de grandes quantidades de coagulante acarretando em um resíduo potencial no efluente (GUARATINI, 1999).

Uma alternativa que tem sido bastante estudada para degradação de substâncias orgânicas de difícil degradação são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que consistem na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores como H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), TiO_2 (dióxido de Titânio), O_3 (ozônio), luz UV (ultra-violeta), ultra-som e sais de ferro (KANG, 2002).

A fotocatalise homogênea com reagente de fenton é um POA que tem sido aplicado na aplicação nos tratamentos corantes dos mais diversos efluentes industriais (MARTINS et al., 2011; ZAWADZKI, 2008; SOUZA, 2008; FREITAS, 2006) pois tem a capacidade mineralizar a matéria orgânica em subprodutos simples como H_2O e CO_2 , que minimiza a preocupação dos subprodutos formados pelos corantes, além de apresentar vantagens em relação a outros tratamentos, como alta eficiência, baixo custo de reagentes, e baixa produção de resíduos. A reação de Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação dos reativos radicais hidroxila que oxidam poluentes orgânicos levando-os a mineralização (SANTOS, 2009). A seguir, as Equações (1), (2) e (3) representa a reação de Foto-fenton.



Na Equação (1) a radiação ultravioleta provoca a fotorredução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} e oxidação do ligante, formando radical hidroxila. Na Equação (2), a decomposição do peróxido de hidrogênio por UV, o que implica na formação de maior quantidade de radical hidroxila (ALHAMEDI et al., 2009). Na Equação (3) O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton conforme equação ROQUETO (2012).

OBJETIVO

Avaliar a aplicação de processos oxidativos na degradação dos corantes Índigo Blue e Azul de Metileno, através da fotocatalise homogênea empregando reagente de Fenton, em um reator fotocatalítico operando em regime batelada.

MATERIAL E MÉTODOS

Efluente de estudo (EFE)

O estudo foi desenvolvido com um fluente de estudo preparado através da adição do corante em água de abastecimento publico. No preparo do EFE com Índigo blue utilizou-se um produto comercial insolúvel em água, e para dissolução desenvolveu-se uma reação para ionização da molécula (Fig. 1), através de aquecimento do corante em meio ácido. Os EFE foram preparados em concentração fixa de 25 ppm.

Reator fotocatalítico

O reator desenvolvido foi projetado para operar em regime batelada, e seus componentes são um cilindro externo de PVC, um tubo interno de quartzo e uma lâmpada UV, como descritos na Figura 3.

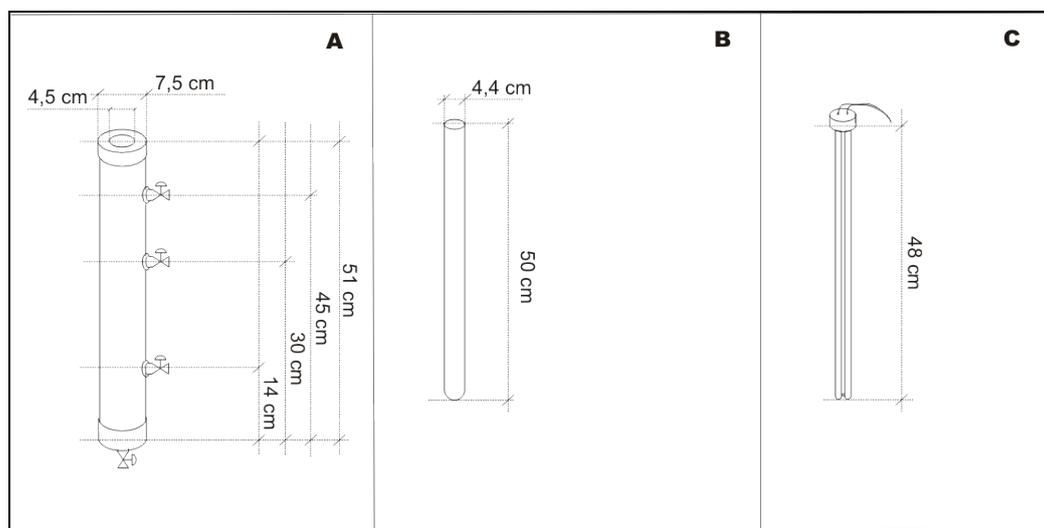


Figura 3. Dimensões do reator fotocatalítico

Onde, em Figura 3-A, o cilindro externo de PVC com 51 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro, com válvulas nas alturas, 14, 30 e 45 cm, e uma válvula no cap inferior. No cap superior observa-se uma abertura em círculo com diâmetro de 4.5 cm para

entrada do tubo de quartzo. Na Figura 3-B estão as medidas do tubo de quartzo com 50 cm de altura e 4,4 cm de diâmetro. Em Figura 3-C lâmpada utilizada com comprimento de 48 cm. A potência da lâmpada será de 90 W. O volume prático do reator montado é de 1.3 L. Na Figura 4 a seguir, uma representação do sistema montado, para execução dos experimentos.

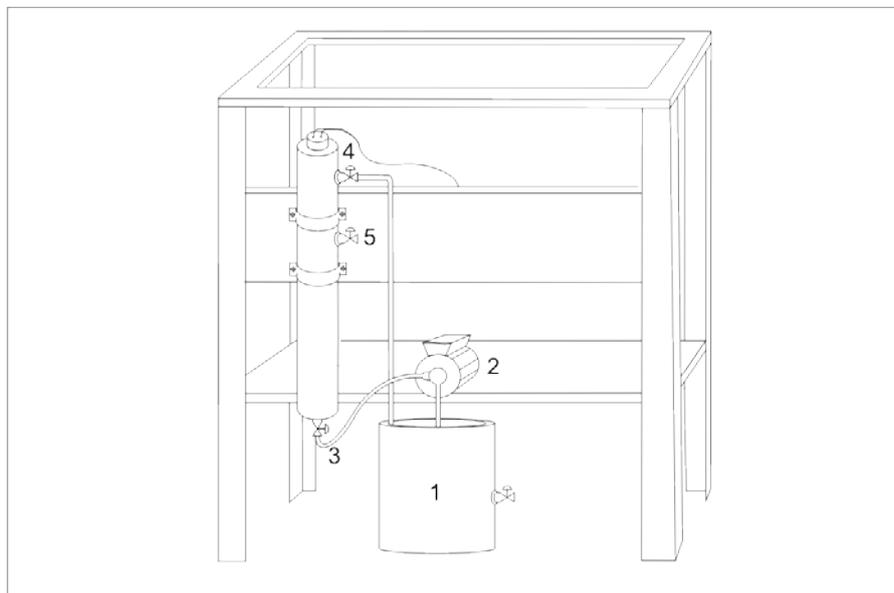


Figura 4. Estrutura de funcionamento do reator.

Neste sistema, o efluente de estudo foi adicionado no tanque de equalização (Figura 4-1), e foi inserido no reator pela bomba de 1/2 hp (operando com 25% da potência) (Figura 4-2), através da válvula inferior (Figura 4-3). Com o fluxo de equalização no sentido ascendente, o efluente chegava a válvula (Figura 4-4) retornando ao tanque de equalização. As amostras para análise foram coletadas pela válvula (Figura 4-5).

Execução do experimento

Na execução do experimento, o tanque de equalização era preenchido com um volume de 10 L do efluente de estudo, então, ligava-se a bomba de homogeneização para o reator ser preenchido pelo efluente. Em seguida, o pH do meio era ajustado com ácido sulfúrico, e o reagente Fenton foi adicionado (utilizou-se sulfato ferroso hexahidratado e peróxido de hidrogênio). Após 1 mim de homogeneização a lâmpada UV era ligada. Na Tabela 1 a seguir estão apresentados os parâmetros de operação do reator.

Tabela 1. Parâmetros de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	1.8 - 2.1
Temperatura (°C)	28 - 33
Concentração de Fe ²⁺ (mMol)	2
Concentração de H ₂ O ₂ (mMol)	6

A relação de proporção de reagente Fenton Fe^{2+}/H_2O_2 obedeceu a uma relação de 1/3, para garantir melhor rendimento da reação. As amostras coletadas para análise tinham o pH ajustado com KOH para pH 8, para que a reação de coagulação do reagente Fenton ocorresse. Em seguida, as amostras eram centrifugadas, e então analisadas. No tanque de equalização do sistema foram monitorados os parâmetros descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico.

Parâmetro	Método
pH	Eletrométrico
Condutividade	Eletrométrico
Oxigênio Dissolvido	Eletrométrico
Potencial Redox	Eletrométrico
Temperatura	Eletrométrico

Para as análises de eficiência de degradação, utilizou-se espectrofotometria e COT. Para as análises com espectrofotômetro foram feitas curvas de calibração. Durante a execução do experimento foram coletadas amostras do efluente antes do tratamento, no tanque de equalização após 1 min de homogeneização do reagente Fenton, e após ligar a lâmpada UV, nos tempos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a execução do experimento, tanto para o Índigo Blue quanto para Azul de Metileno, observou-se que os valores de pH mantiveram-se praticamente constantes entre pH 1,8 - 2,1. Para o experimento com AM a condutividade oscilou entre 1,7 - 2,0 ms, e para o IB, os valores decresceram de 4.8 para 2.8 ms. Esta variação no comportamento da condutividade deve-se as modificações que ocorrem no meio reacional devido a catalisação da reação de Fenton pela Radiação UV. O valor de potencial redox do sistema antes de adição do reagente Fenton foram 178 e 308 mv, para AM e IB, respectivamente. Na Figura 5a seguir, estão apresentados os valores de potencial redox monitorados ao longo do tempo.

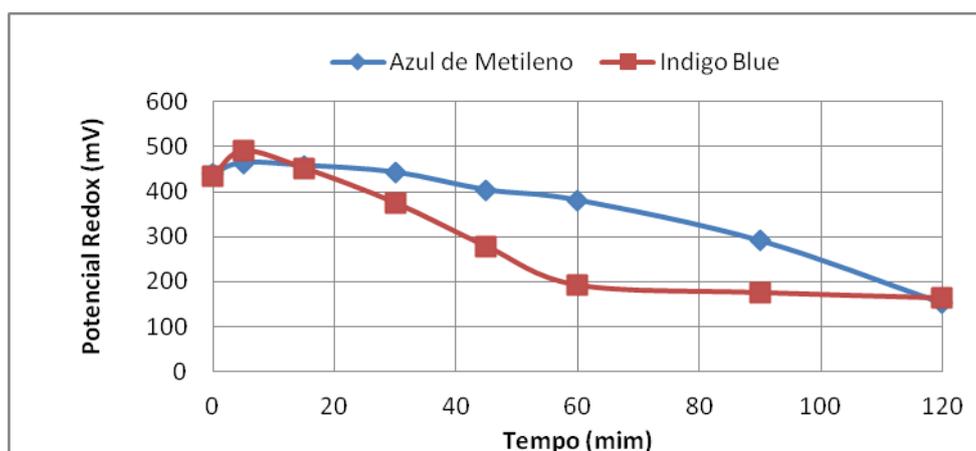


Figura 5. Potencial redox em função do tempo, para os experimentos com o Índigo Blue quanto para Azul de Metileno.

O tempo zero do gráfico indica o potencial redox da reação Fenton antes da lâmpada UV ser ligada. É possível observar que no tempo de 5 min da catálise o potencial redox assume o valor máximo, para ambos os experimentos, o que indica a radiação UV foi operante na catalisação da reação. O comportamento da curva de para o Azul de metileno aponta que as reações de oxidação ocorreram ao longo das 2hs de operação, e que ao fim deste tempo as reações de oxidação do composto ainda não havia alcançado o equilíbrio. Já para o Índigo Blue, após 1h de experimento, o potencial redox permaneceu praticamente constante, o que sugere que após este tempo todas as reações de oxidação possíveis, para estas condições, já haviam ocorrido. Na Figura 6, estão apresentados os valores de oxigênio dissolvido no efluente ao longo do tempo de tratamento.

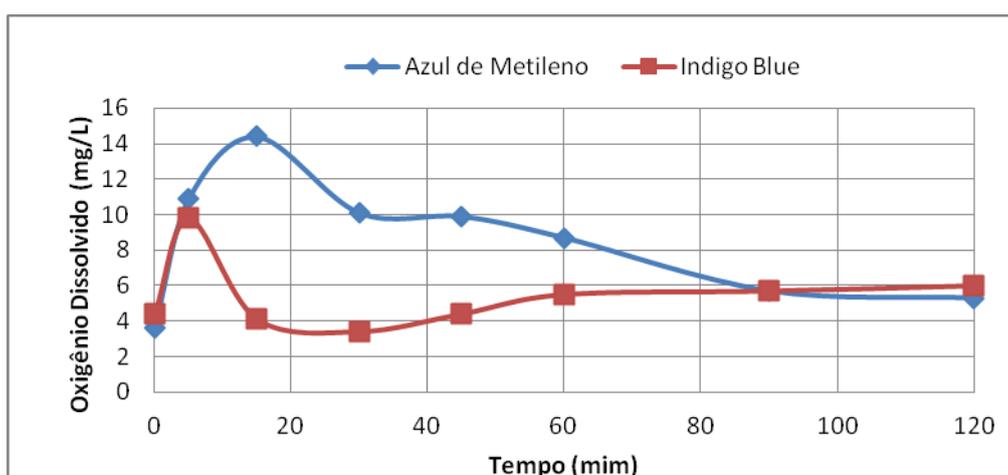


Figura 6. Oxigênio Dissolvido (OD) em função do tempo, para os experimentos com o Índigo Blue quanto para Azul de Metileno.

Na Figura 6 é possível observar que para as duas degradações a reação Fotofenton e as degradações ocorridas produziram OD. Para o IB, aos 5mim de reação o OD assumiu seu valor máximo, e por volta de 1h estabilizou, confirmando o fato de que após 1h as reações de degradação química havia terminado. No experimento com AM, o OD alcança o valor máximo aos 15 mim, a partir dos 90 mim de reação fica praticamente constante. No monitoramento do COT, verificou-se que reação Fenton sem a fotocatalisação UV foi responsável pela degradação de cerca de 50% da matéria orgânica do efluente de estudo. As análises também mostraram que após 45 mim de experimento os valores para COT permaneceram constantes. Na Figura 7 estão descritos os valores de COT nas fases do tratamento.

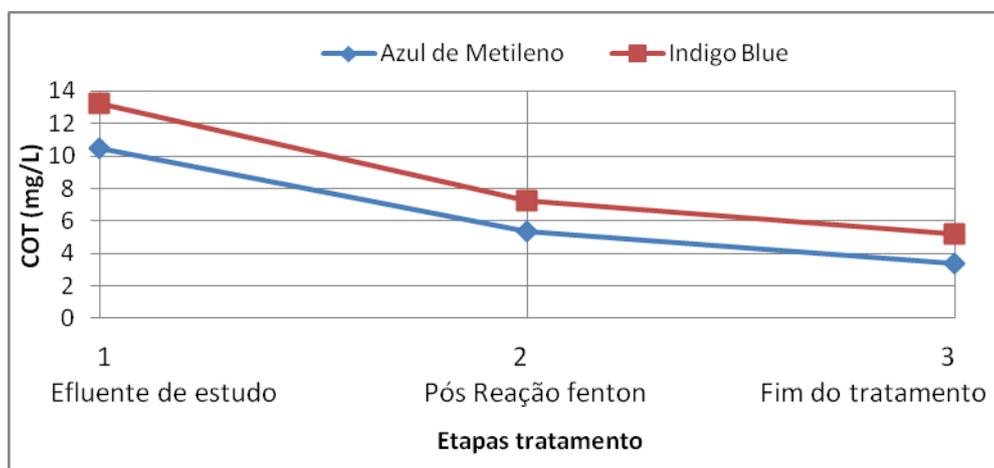


Figura 7. Carbono Orgânico Total (COT) em função do tempo, para os experimentos com o Índigo Blue quanto para Azul de Metileno.

Após adição do reagente de Fenton, o COT no efluente do AM teve uma diminuição de 48 %, saindo de 10,5 mg/L para 5,4 mg/L. Durante a catalisação UV o valor decresceu de 5,4 para 3,4mg/L até os 45 mim de experimento, e então ficou constante. Ao fim do tratamento foi obtido uma remoção de 68% do COT. O ensaio com IB teve comportamento similar ao com AM. O COT deste efluente teve uma diminuição de 45 %, saindo de 13,3 mg/L para 7,2 mg/L. Com a catalisação UV, o valor 7,2 foi para 5,1 mg/L aos 45 mim e depois permaneceu constante. O COT removido ao fim do tratamento foi de 61%.

Nas análises de concentração por espectrofotometria, o comprimento de onda utilizado para as curvas de Índigo Blue e Azul de Metileno foi de 620 nm. No caso do IB, a reação de Fenton seguida de coagulação foi responsável pela remoção de 100% da cor, que indicou a quebra da molécula, gerando subprodutos que representaram um COT de 7,2 mg/L. Enquanto no experimento com AM a reação Fenton seguida de coagulação reduziu a concentração do efluente 25 ppm para 0,94 ppm, que representa uma redução de 96% da concentração da molécula de AM. Os subprodutos formados geraram um COT de 5,4 mg/L. A reação catalisada por UV foi responsável por reduzir as moléculas remanescentes do composto durante os 15 mim iniciais de fotocatalisação.

CONCLUSÕES

A aplicação de processos oxidativos empregando fotocátalise homogênea com reagente de Fenton mostrou-se efetivo tratamento de efluente contendo Azul de metileno e Índigo Blue. Para ambos os corantes, foi possível total remoção da cor em menos de 15 minutos experimento. O COT monitorado ao longo do tratamento comprovou que houve reação de degradação química, com uma redução de 68% do COT para o Azul de Metileno, e 61% do COT para o Índigo Blue.

O reator utilizado apresentou resultado satisfatório. Os dados do monitoramento demonstraram que a fotocátalise influenciou diretamente no aumento do potencial redox do sistema, e após 45 min de fotocátalise os valores de COT ficaram constantes, que indicou fim das degradações.

REFERÊNCIAS

AL HAMED, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S., Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 159-166, 2009.

FABRÍCIO, T. N. R. et al. Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com corante Azul de Metileno. Anais do V CONNEPI, 2010.

FREITAS, K. B.; SILVA, L. V.; OLIVEIRA, S. B., tratamento de efluente têxtil através do reagente de fenton. Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química, Salvador, 2006.

MARTINS, M. L., SILVA, E. C., NETO, M. M. J., MOREIRA, M. P. R. F., Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 16 n. 3, p. 261-270, 2011.

MEKSI, N.; KECHIDA, M.; MHENNI, F. Cotton dyeing by indigo with borohydride process: effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality. **Chemical Engineering Journal**, n. 131, p. 187-193, 2007.

OLIVEIRA, M. E. A.; SARON, A. Fotocatálise heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno. **Iniciação - Revista de Iniciação Científica, Tecnológica e Artística**, v. 4 n. 2, 2014. Disponível em: <<http://www.revistas.sp.senac.br/index.php/ic/article/viewFile/607/481>>. Acesso em: 22 out. 2015.

ROQUETO M. N. **Estudo da degradação do fungicida tiofanato metílico em meio aquoso por processos oxidativos avançados H₂O₂/UV, fenton e fenton/UV**. Ribeirão Preto, Universidade de Ribeirão Preto, 2012.

SANTOS, F. P. A. Estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurômetro a partir de processos fenton, foto-fenton e TiO_2 . Campo Grande: UFMS, 2009.

ZAWADZKI, S. F., ZAMORA, P. P., SOUZA, W. K., Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.