

# ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES AZO MEDIANTE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Adailton Alves<sup>1</sup>, Hélcio José Izário Filho<sup>1</sup>, Rodrigo Fernando dos Santos Salazar<sup>1</sup>, Darcy Nunes Villela Filho<sup>1</sup>, Diovana Aparecida dos Santos Napoleão<sup>1</sup>, André Luís de Castro Peixoto<sup>1</sup>, Messias Borges Silva<sup>1</sup>, Marcelo Rodrigues de Holanda<sup>1</sup>, Oswaldo Luiz Cobra Guimarães<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Modelagem Matemática  
Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Universidade de São Paulo (USP)  
Estrada Municipal do Campinho, S/Nº, CEP 12.602-810, Bairro Campinho, Lorena, SP  
oswaldocobra@debas.eel.usp.br

**Resumo-** O descarte de compostos coloridos altera a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar e, desta forma, diminuindo a atividade fotossintética de organismos aquáticos. A presença de pequenas quantidades de corantes, abaixo de 1 ppm é claramente visível e influencia o ambiente aquático, além de ser fonte de poluição visual. O presente trabalho possui como objetivo o estudo da descoloração de corantes pertencentes à classe azo, através da utilização combinada de radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio, em reator tubular. Foram estudadas as variáveis pH, Temperatura, concentração de corantes e de peróxido de hidrogênio, além do tempo de operação do reator. A base de estudo foi composta pelos corantes azo: Acid Brown 75, Acid Orange 10, Acid Orange 52, Acid Yellow 42 e Direct Red 28.

**Palavras-chave:** Corantes azo, Descoloração, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Área do Conhecimento:** III - Engenharias

## Introdução

A poluição causada por efluentes industriais é uma importante fonte de contaminação ambiental e, estima-se que de um a quinze por cento dos corantes utilizados nos processos de fixação da tintura às fibras são desperdiçados e lançados em águas residuárias. O número de corantes usado nas indústrias têxteis é da ordem de 10000 (BEHNAJADY et al., 2004) e, o tratamento destas águas, em função da excessiva produção mundial, constitui-se num grande problema ambiental.

O descarte de compostos coloridos altera a transparência da água, impedindo a penetração da radiação solar e, desta forma, diminuindo a atividade fotossintética de organismos aquáticos, colocando em risco a estabilidade destes sistemas devido à alteração de ciclos biológicos (KUNZ e ZAMORA, 2002), provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes sistemas (DALLAGO e SMANIOTTO, 2005).

Silva e Faria (2003) realçam o forte impacto que águas coloridas produzem na população e informam sobre o problema de águas coloridas na questão do reuso de águas industriais.

Águas residuárias provenientes de processos industriais podem ser não-biodegradáveis, devido à alta concentração de matéria orgânica e intermediários, aumentando a carga de poluição ambiental (CHEN, 2000).

Segundo dados da Associação Brasileira de Química (ABQUIM), o Brasil é responsável por

cerca de 2.6% da demanda mundial, estimada em mais de setecentas mil toneladas de dez mil tipos de corantes e pigmentos (KUNZ, 2002). Um dado mais recente aponta a produção mundial em trinta milhões de toneladas ao ano (ZHAO et al., 2005).

Suzuki et al. (2001) informam que corantes azo podem alcançar ambientes aquáticos, dissolvidos ou suspensos em água, visto que os tratamentos convencionais não podem remover corantes azo de modo efetivo.

O presente trabalho propõe a redução da coloração de soluções aquosas de alguns corantes azo através de processo de oxidação avançada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Materiais e Métodos

Peróxido de Hidrogênio 30% em peso foi utilizado em todos os procedimentos fotocatalíticos e NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos, em concentração 0,5 N serão utilizados para a obtenção do pH inicial do meio reacional. Todos os reagentes foram de pureza analítica e utilizados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

O processo foto-oxidativo foi efetuado em reator Plug-Flow Germetec GPJ 463-1, emitindo em 254 nm, com fonte de radiação de baixa pressão de 21 W (lâmpada de vapor de mercúrio).

As soluções dos corantes a serem analisados foram preparadas momentos iniciais antes de

processamento no reator em volume de 3 litros de água destilada, e sendo a solução armazenada no tanque de recirculação, que se constituiu de uma cubeta de vidro. Inicialmente, foram ajustadas a temperatura e o pH inicial do meio reacional e medida a absorbância a partir deste ponto como sendo a referente ao ponto “zero” do processo.

A descoloração foi avaliada em função da absorbância, medida a cada 5 minutos pela retirada de 2ml de amostra, através de espectrofotômetros FENTOM 600 E CESCION, modelo UV-1000 A, nos comprimentos de onda máximos levantados dos corantes em solução aquosa, sendo que as amostras foram retornadas imediatamente ao meio reacional após análise.

A tabela 5 apresenta o domínio das variáveis de entrada das variáveis operacionais utilizado no Planejamento Fatorial Completo 2<sup>5</sup>.

Tabela 5- Domínio Extremo das Variáveis de Entrada

Variáveis	Nível	Nível
	mínimo	máximo
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	2	22
[Corante] (mg/L)	3	100
pH	2	11
Temperatura	22	45
Tempo de Operação (minutos)	15	150

A Figura 1 apresenta o esquema utilizado nos experimentos.

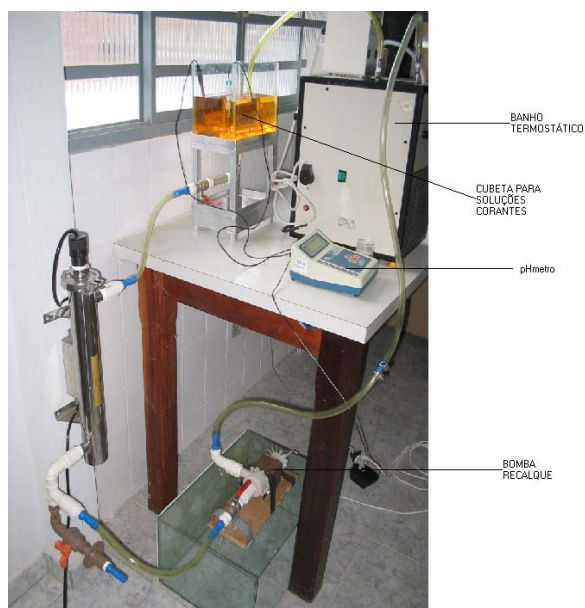


Figura 1 – Esquema Completo do Processo Foto-Oxidativo

A base de estudo foi composta pelos corantes azo: Acid Brown 75 (ABr75), Acid Orange 10 (AO10), Acid Orange 52 (AO52), Acid Yellow 42 (AY42) e Direct Red 28 (DR28).

### Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam-se como uma tecnologia capaz de oxidar compostos orgânicos de difícil degradação, muitas vezes com baixas concentrações e são considerados como tecnologias “limpas” pois não geram sub-produtos sólidos.

A tecnologia dos processos oxidativos avançados utiliza o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) para oxidar contaminantes ambientais.

Processos Oxidativos Avançados visam à mineralização e completa descoloração dos poluentes, ou seja, a conversão em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácidos minerais, através da geração de compostos intermediários, altamente reativos, de elevado potencial de oxidação ou redução, notadamente radicais livres  $\cdot OH$ , que é um agente altamente oxidante.

A fotodecomposição do peróxido de hidrogênio é o mais direto e eficiente procedimento para a geração de radicais hidroxil e esta produção é dada pela reação:



O produto da reação (1) é uma espécie que reage rapidamente com a maior parte de compostos orgânicos, originando futuras reações, conduzindo à completa mineralização dos compostos orgânicos, se processados em condições adequadas.

### Resultados e Análises

O efeito da temperatura foi avaliado para os corantes em estudo. Foi verificado que a velocidade de reação no processo de descoloração aumenta em função do aumento de temperatura. Este fato pode ser explicado em função de que a solubilidade dos corantes em água é maior em temperaturas mais elevadas e nestas condições a menor quantidade de partículas sólidas proporciona uma maior reação com os radicais hidroxilas, responsáveis pela descoloração dos corantes azo.

Visto que os corantes a serem removidos a partir dos efluentes podem estar em diferentes valores de pH, o estudo do efeito do pH no processo de descoloração deve ser observado.

No presente trabalho, foi estudada a faixa de 2 a 11 em relação ao pH inicial do meio reacional e foi verificado que o aumento do pH do meio

reacional produz um aumento do grau de descoloração dos corantes em estudo.

A razão de descoloração aumentou em função da tendência a pH alcalino. Cisneros et al. (2002) relacionam o aumento da razão de reação de processos foto-oxidativos, em pH alcalino, ao aumento da concentração do ânion conjugado do peróxido de hidrogênio quando pH aumenta, o que equivale a  $H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ , onde  $HO_2^-$  é o ânion superóxido.

Esta espécie possui um seção transversal ( $240 M^{-1}cm^{-1}$ ) em 254 nm mais alta que o peróxido de hidrogênio ( $18.6 M^{-1}cm^{-1}$ ) o que favorece a absorção de luz pela espécie reativa e pode aumentar a produção do radical hidroxila.

É importante notar que o pH tende a meio ácido ou levemente ácido durante o processo de descoloração e que a variação do pH é devido ao aumento de concentração de  $[H^+]$ . A razão de descoloração decresce com o aumento da produção do ion hidroxônio, o que indica que produtos ácidos podem ser resistentes à degradação da cor.

A característica de rendimento maior do processo de descoloração em pH alcalino não prevalece para todos os corantes, visto que pode ser citado o trabalho de Galindo e Kalt (1998) no qual o processo de descoloração foi mais efetivo em meio ácido. Para corantes poliazos, quando o pH é baixo, as quantidades de radicais  $\cdot OH$  são inadequadas para o ataque simultâneo às ligações  $-N=N-$  da molécula do corante e, desta forma, a reação de fotodescoloração para o corante poliazos tende a ser incompleta em pH baixo. Pelo contrário, em pH alto, este efeito não é observado, visto que os radicais hidroxila existem em quantidade maior. Os autores também observaram que usualmente os elétrons das ligações  $\pi$  são mais difusivos e menos firmemente ligados ao átomo de nitrogênio e, desta forma, são particularmente mais susceptíveis a agentes eletrofílicos, como os radicais hidroxila. Contudo, em pH baixo,  $H^+$  pode interferir no sistema conjugado de corantes poliazos pela formação de aminas centrais com carga positiva, que tendem a decrescer a densidade dos grupos azo e então decrescer a reatividade em relação ao radical hidroxila, conforme Equação (2):



As Figuras 2 a 4 apresentam condições de pH neutro ou básico, no qual a velocidade de reação, representada pela constante K apresenta melhores rendimentos, sendo F a relação entre a massa de corante e a massa de peróxido de hidrogênio. Os estudos apontam para uma

relação ótima entre estas concentrações no tocante ao grau de descoloração.

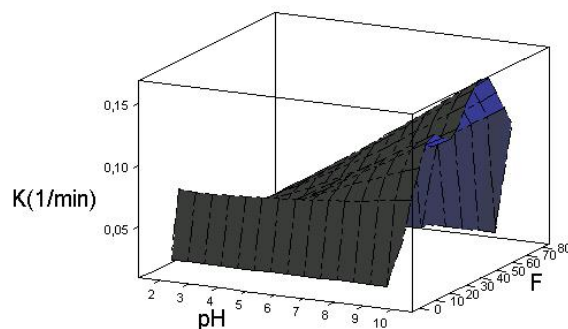


Figura 2- Variação da Constante de Reação para Acid Brown 75

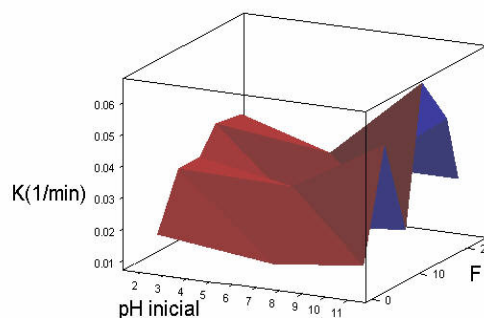


Figura 3- Variação da Constante de Reação para Acid Orange 52

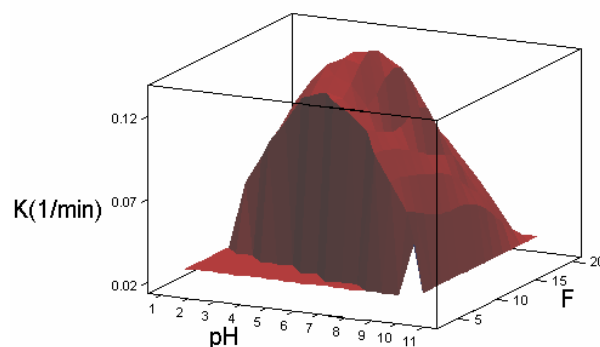


Figura 4- Variação da Constante de Reação para Acid Yellow 42

Teoricamente, a razão de descoloração em pH alcalino pode aumentar devido à neutralização do íon  $H^+$  gerado no processo de fotodescoloração. Porém, a afirmação de rendimento positivo em pH alcalino não é sempre verdadeira, Muruganandham e Swaminathan (2004) relatam a queda de performance em meio alcalino visto que  $HO_2^-$ , a base conjugada do peróxido de hidrogênio, pode reagir com o radical hidroxila e conseqüentemente reduzindo a razão de descoloração.

Já a relação entre concentração dos corantes e o grau de descoloração obtido pode ser explicada pelo fato de que os coeficientes de extinção molar dos compostos orgânicos são elevados a 253.7 nm, de forma que a aumento na concentração dos corantes induz ao aumento da densidade óptica, e pode-se considerar que corantes atuam como filtros e de forma que quanto mais a solução se concentre, mais impermeável fica à radiação UV. Pode-se considerar também a fração de radiação absorvida pelo peróxido de hidrogênio definida segundo Galindo e Kalt (1998) conforme Equação (3):

$$f = \frac{\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2]}{\sum_i \varepsilon_i C_i} \quad (3)$$

A Equação (3) indica que quando a concentração  $C_0$  aumenta,  $f$  é reduzido e a produção de radical hidroxila decresce.

O efeito do tempo de operação pode ser visualizado no decaimento da absorbância em função do tempo de exposição à luz UV combinado com peróxido de hidrogênio ou do tempo de operação do reator (figura 32).

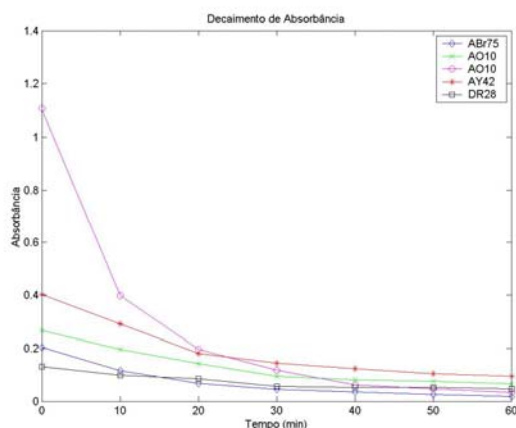


Figura 32- Decaimento de Absorbância em função do Tempo de Operação do Reator

## Conclusões

A problemática da cor presente em efluentes industriais constitui-se em grave questão ambiental, em função da grande quantidade de compostos coloridos presentes em sua constituição. O problema reveste-se de complexidade acentuada em função da grande diversidade de compostos coloridos, com diferentes estruturas químicas e, portanto, com amplas possibilidades de tratamentos degradativos. O presente trabalho estabeleceu condições de pH, temperatura e concentração dos corantes em relação ao grau de descoloração ou queda de absorbância de soluções aquosas de

corantes azo, cruciais para a otimização do processo.

## Referências

- BEHNAJADY**, M.A., Modirshala,N., Shokri.M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55, p. 129-134, 2004;
- CHUN**, H., Yizhong, W., Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater, *Chemosphere*, vol. 39, p. 2107-2115, 1999;
- DALLAGO**, R. M., Smaniotto, A., Resíduos Sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corante em meio aquoso, *Química Nova*, vol. 28, No. 3, p. 433-437, 2005;
- GALINDO**, C., Kalt, A., UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments* 40, p. 27-35, 1998;
- KUNZ**, A., Zamora, P., Novas tendências no tratamento de efluentes, *Química Nova*, Vol. 25, no. 1, p. 78-82, 2002;
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Dyes and Pigments* 62, p. 269-275, 2004;
- SILVA**, C.G., Faria, J.L., Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, p. 133-143, 2003;
- SUZUKI**, T., Timofei, S., Kurunczi, L., Dietze, U., Correlation of aerobic biodegradability of sulfonated azo dyes with the chemical structure, *Chemosphere*, 45, p. 1-9, 2001;
- ZHAO**, W., Wu, Z., Shi, H., Wang, D., UV photodegradation of azo dye Diacryl Red X-GRL, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 171, p. 97-106, 2005;