

Descoloração de corante azo Reativo Black 5 usando o processo oxidativo de Fenton homogêneo

Decolorization of Reactive Black 5 azo dye using the homogeneous Fenton oxidative process

RESUMO

Camila Palacio Richter
camilarichter@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Gilberto da Cunha Gonçalves
cunha@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

A indústria têxtil e de confecções brasileira representa um importante setor na economia do país. Entretanto, um dos desafios desse ramo é o descarte e manejo das águas residuais, onde a maior dificuldade é a remoção da cor dos efluentes. Os processos oxidativos avançados são indicados para o tratamento de resíduos de difícil degradação pois visam a mineralização dos compostos pela ação combinada de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, que liberam radicais responsáveis pela oxidação dos compostos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo estudar a descoloração de um corante azo (*Reactive Black 5*) usando o processo oxidativo Fenton homogêneo. Os ensaios de oxidação do corante foram realizados em batelada a temperatura ambiente. A decomposição do corante foi avaliada pelos espectros de absorção molecular em função do tempo de reação. Foi observado dois picos característicos: um responsável pela cor (590 nm) e o outro um agrupamento de anéis aromáticos (302 nm). O processo Fenton homogêneo atingiu 97% de eficiência na descoloração e 72% de oxidação dos anéis aromáticos em 1h e 45min de reação, indicando ser um bom método para a decomposição do corante.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente. Decomposição. Oxidação.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The Brazilian textile and clothing industry represents an important sector in the country's economy. However, one of the challenges in this field is the disposal and management of wastewater, where the greatest difficulty is the removal of the color from the effluents. Advanced oxidative processes are indicated for the treatment of residues that are difficult to degrade as they aim at mineralizing the compounds by the combined action of hydrogen peroxide and ferrous ions, which release radicals responsible for the oxidation of the compounds. In this sense, the present work aimed to study the discoloration of an azo dye (*Reactive Black 5*) using the homogeneous Fenton oxidative process. The dye oxidation tests were carried out in batches at room temperature. Dye decomposition was evaluated by molecular absorption spectra as a function of reaction time. Two characteristic peaks were observed: one responsible for the color (590 nm) and the other a cluster of aromatic rings (302 nm). The homogeneous Fenton process reached 97% efficiency in discoloration and 72% of oxidation of aromatic rings in 1h and 45min of reaction, indicating to be a good method for the decomposition of the dye.

KEYWORDS: Effluent. Decomposition. Oxidation.



INTRODUÇÃO

A revolução industrial do século XVII trouxe o desenvolvimento de vários setores industriais para o mundo, incluindo a manufatura têxtil. A indústria têxtil e de confecções brasileira têm reconhecimento internacionalmente, e dentro do país é dona do segundo lugar no pódio de maior empregadora de indústrias de transformação. A produção de fios e tecidos segue uma cadeia produtiva desde a agropecuária com fibras naturais ou com as fibras sintéticas, e então na fiação, tecelagem, beneficiamento confecção e chega ao fim com o consumidor (ABIT, 2017; PIZATO, 2013).

A demanda populacional e da moda por tecidos, roupas e acessórios, de diferentes materiais, cores e técnicas resulta no crescimento de insumos para a produção, como corantes, engomantes, detergentes e entre outros, e com eles surgem novos problemas quanto ao descarte e manejo de resíduos, que apresentam grande carga orgânica e forte coloração, justamente pela quantidade de insumos (SOUZA e PERALTA, 2005).

Um dos maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil é a remoção da cor de efluentes, pois a elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados pelas indústrias (DALLAGO et. al., 2005).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são indicados para o tratamento de resíduos contendo compostos de difícil degradação, pois são métodos que visam a mineralização de poluentes, isto é a conversão totalmente a dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (SOON & hameed, 2011). Dentre os diversos processos de oxidação existentes, destaca-se o processo Fenton homogêneo, o qual utiliza ferro (catalisador) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) em um pH próximo a 3 formando o par doador-receptor de elétrons para formação do radical oxidante $\bullet\text{OH}$, conforme descrito na equação (1). O radical $\bullet\text{OH}$ é capaz de degradar a matéria orgânica podendo levar à sua mineralização, o que resulta na destruição do contaminante. Os óxidos de ferro são compostos de baixo custo e encontram-se de forma abundante na crosta terrestre em minerais e rochas. O ferro tem sido muito utilizado em aplicações tecnológicas de diversos processos industriais devido ao seu comportamento químico redox e sua baixa toxicidade (OLIVEIRA et. al., 2004). O pH do meio é um parâmetro importante logo que, em pH próximo a 3, as espécies de ferro no meio aquoso são mais eficientes para catalisar a decomposição do H_2O_2 . Reações realizadas em diferentes valores de pH podem apresentar menor eficiência em termos de remoção da matéria orgânica (TARR, 2003).

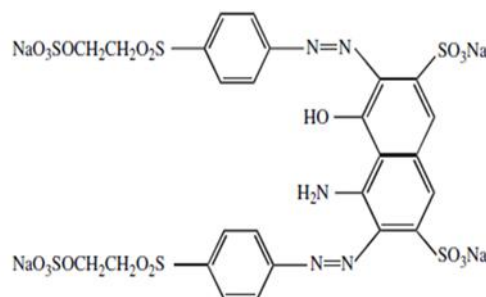


Neste contexto, um grande avanço tecnológico surge ao utilizar o processo oxidativo avançado Fenton homogêneo para o tratamento de efluentes de corantes têxteis. Assim, este trabalho teve como objetivo geral estudar o uso do processo de oxidação Fenton homogêneo para a remoção do corante azo Reativo Black 5 (RB5) em soluções aquosas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O corante utilizado nos testes de adsorção e oxidação foi gentilmente fornecido por uma empresa de tingimento da região Oeste do Paraná, cuja estrutura está representada na Figura 1 e as características são apresentadas na Tabela 1.

Figura 1: Estrutura molecular do Azul Marinho Biomax BL 111%.



Fonte: M.S. Lucas e J.A. Peres (2005). Disponível em www.sciencedirect.com.

Tabela 1 - Características do corante utilizado nos experimentos de adsorção/oxidação.

Informações	Características
Nome comercial	Azul Marinho Biomax BL 111%
Componente principal	Reactive Black 5
Índice de cor	Corante reativo azo
Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Número CAS	12225-25-1

Fonte: Autoria própria, 2020.

Os reagentes utilizados nos testes de oxidação foram H_2O_2 30% e sulfato ferroso hepta hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) de grau analítico, fornecidos pelo campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) sediada em Toledo – Paraná.

Os espectros de absorção molecular no UV-VIS das soluções do corante têxtil e do sistema reacional (solução de corante + Fe^{2+} + Na_2SO_3) foram obtidos na faixa espectral de 190 a 800 nm, usando um espectrofotômetro (*Thermo scientific*, modelo GENESYS 10 - SCANNING).

As curvas de determinação das soluções de corante foram obtidas para os comprimentos de onda 590 nm (maior absorbância) e 302 nm.

O estudo da oxidação do corante foi realizado em batelada, utilizando 250 mL de solução de corante (100 mg L^{-1}) com pH ajustado para 3,0. Foram adicionados 0,09 mL de H_2O_2 (30%) e 20 mL da solução de sulfato ferroso de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Em intervalos de tempos determinados (0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45 e 105 minutos), amostras de 15 mL foram retiradas e transferidas para um tubo de ensaio contendo 0,06 mL de uma solução de Na_2SO_3 (1 mol L^{-1}), usada para remover o peróxido residual e parar a reação de oxidação (M.S. Lucas, J.A. Peres,

2005). Os espectros de absorção molecular das amostras foram obtidos na faixa espectral de 190 a 800 nm, usando um espectrofotômetro (*Thermo scientific*, modelo *GENESYS 10 - SCANNING*).

A porcentagem de descoloração foi calculada pela Equação 2.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{\text{Abs final (590 nm)} - \text{Abs inicial (590 nm)}}{\text{Abs final (590 nm)}} \times 100 \quad (2)$$

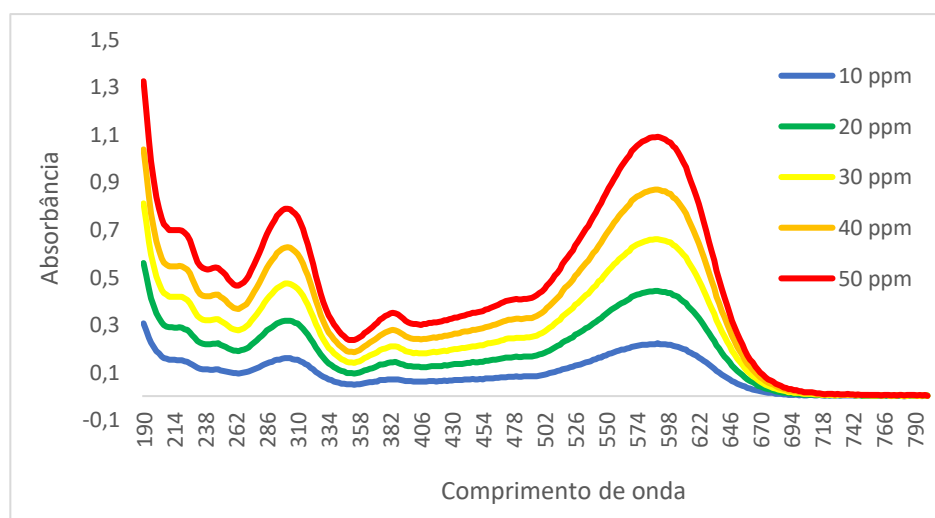
Onde Abs = absorvância.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de absorção molecular das soluções de corante com diferentes concentrações (100 a 500 mg L⁻¹) são apresentados na Figura 2. Observa-se dois picos característicos desse corante: 590 nm e 302 nm. A intensidade desses picos diminuem com a diminuição da concentração do corante.

Segundo M.S. Lucas e J.A. Peres (2005), o grupo funcional responsável pela cor do corante encontra-se no comprimento de onda de 590 nanômetros (nm) correspondente aos dois grupos azo enquanto que o outro a 302 caracteriza os anéis aromáticos da estrutura molecular, conforme representado na Figura 1.

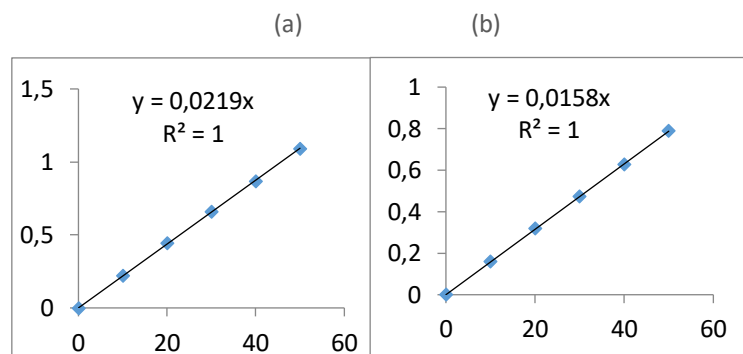
Figura 2: Espectro de absorção molecular do corante Azul Marinho Biomax BL 111%, em diferentes concentrações.



Fonte: Autoria Própria, 2020.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de determinação dos dois comprimentos de onda 590 nm e 302 nm. Pode-se observar uma excelente correlação entre a absorvância e a concentração do corante.

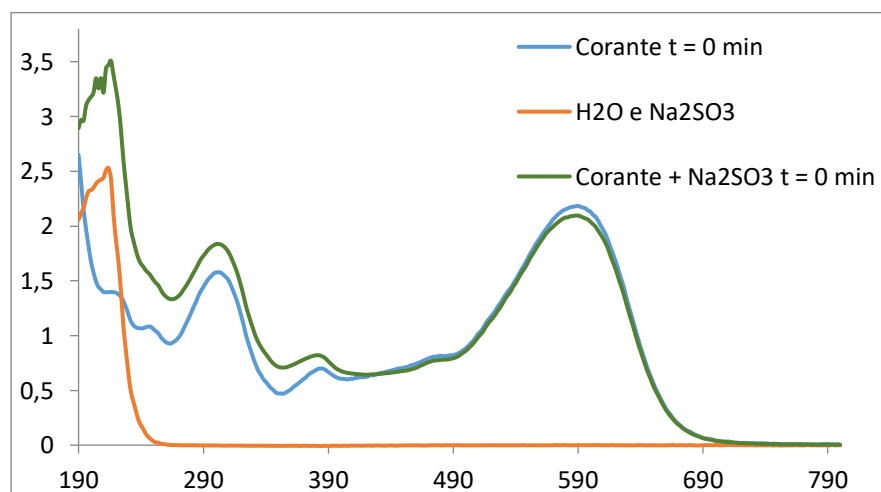
Figuras 3: Curva de calibração em função do comprimento de onda de 590 nm e 320 nm respectivamente.



Fonte: Autoria Própria, 2020.

Na Figura 4, são apresentados os espectros de absorção molecular do corante, do Na_2SO_3 em solução e da mistura corante + Fe^{2+} Na_2SO_3 , que representa o meio reacional.

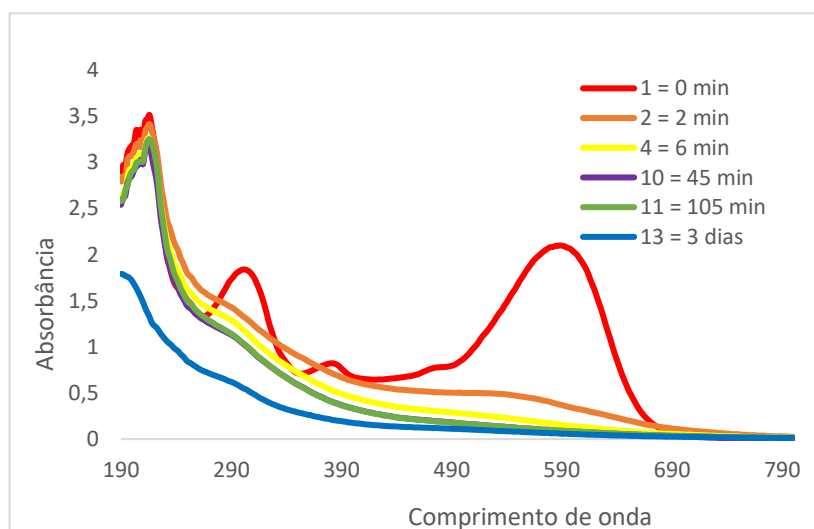
Figuras 4: Espectros de absorção molecular do sistema reacional.



Fonte: Autoria Própria, 2020.

Os ensaios de descoloração da solução de corante foram realizados usando Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ em pH=3,0). Os espectros de absorção molecular do meio reacional em função do tempo de reação são apresentados na Figura 5. Pode-se observar que o pico de 590 nm é removido rapidamente nos primeiros minutos de reação enquanto que para o pico de 302 nm a remoção é mais lenta. Após 3 dias de reação, observa-se uma remoção quase completa do corante.

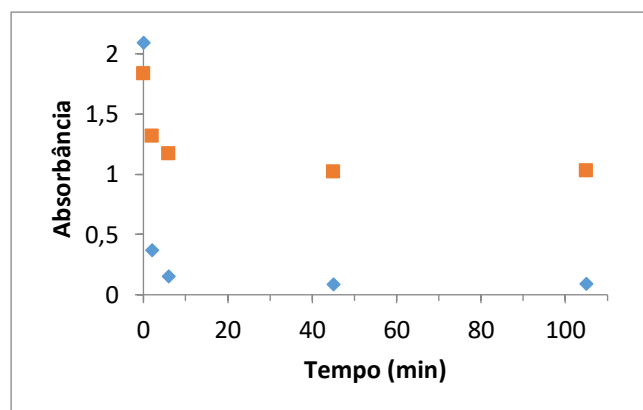
Figura 5: Espectro de absorção molecular da solução de corante em função do tempo de reação.



Fonte: Autoria Própria, 2020.

A Figura 6 representa a curva cinética dos comprimentos de onda de 590 nm e 302 nm.

Figura 6: Curva cinética dos comprimentos de onda de 590 nm e 302 nm.



Fonte: Autoria Própria, 2020.

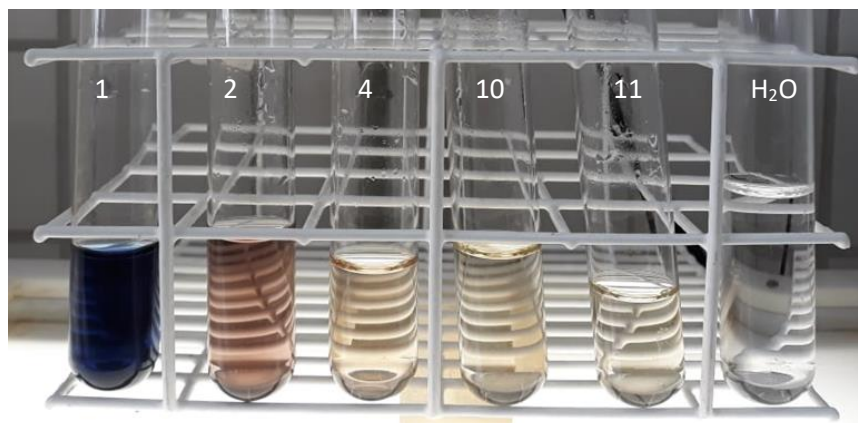
Pode-se observar que o primeiro ataque dos radicais OH^* tem ação nos grupos azo (595 nm) que abrem rapidamente as ligações $\text{N}=\text{N}$, destruindo os longos sistemas π (π) conjugados e, conseqüentemente, causando rápida descoloração. O segundo ataque ocorre de forma mais lenta às estruturas aromáticas (310 nm). Devido ao fato de serem estruturas mais complexas, a decomposição não se torna completa no processo de oxidação.

Após 1 hora e 45 minutos de reação, as remoções da coloração e das estruturas aromáticas foram de 97% e 72 %, respectivamente.

Os aspectos visuais das soluções de corante nos ensaios de remoção do corante RB5 utilizando H_2O_2 (Figura 9). Pode-se observar a mudança na cor da

solução já nos primeiros minutos de reação, sendo quase comparável à água destilada após 1 hora e 45 minutos.

Figura 9: Aspectos visuais das amostras de decoloração do corante RB5 com H_2O_2 em função do tempo de agitação.



Fonte: Autoria Própria, 2020.

CONCLUSÃO

Nos estudos da oxidação do corante têxtil com o processo Fenton homogêneo, ficou evidenciado uma eficácia na decomposição dos grupos funcionais azo responsáveis pela cor. A oxidação dos anéis aromáticos da estrutura do corante apresenta-se um pouco mais difícil, não sendo possível a total remoção dessas estruturas da solução.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pelo financiamento da bolsa.

REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - Confederação Nacional da Indústria. O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade / Confederação Nacional da Indústria: CNI, 2017. 102 p. 1. Sustentabilidade 2. Indústria Têxtil e de Confecção. I. Título CDU: 502.14 (063).

ADÁRIO, M. L. Utilização do processo fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira. 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitarista). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

BALACHANDRAN, M. Studies on magnetic iron oxide loaded Activated carbon. 2004. Tese (Doutorado em filosofia em estudos ambientais) - Cochin University of Science and Technology, Cochin, 2004. Disponível em: <https://dyuthi.cusat.ac.in/xmlui/handle/purl/971>

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v.28 (3), p. 433-437, 2005.

MARCO S. LUCAS, JOSÉ A. PERES. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation (2005). **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720805002378>.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, C. N.; YOSHIDA, M. I.; LAGO, R. M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. **Carbon**, v. 42 (11), p. 2279-2284, 2004.

PIZATO, E. **Avaliação da capacidade de remoção de corante têxtil pelo fungo *lasiodiplodia theobromae mmpi* em efluente sintético e industrial**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - UTFPR, Pato Branco, 2013.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illinois: Chicago, 2004.

ROY, G. M., **Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industrial**, Tecnomics Publishing Company, Inc.Lancastel, USA, 193 págs. (1995).

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984

SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination** 269, p. 1–16 13. 2011.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v.28 (2), p. 226-228, 2005.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A.; trad. CARACELLI, I. et al. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

TARR, M. A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants.Environmental and Industrial Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.