

Remoção de corante azo utilizado em curtumes por meio de eletrooxidação

Removal of azo dye used in curtains through electrooxidation

Mariana Lupo Falchi (orientado)*, Fábio Orssatto (orientador)†, Flavia Manente Da Silva (orientado)‡

RESUMO

As indústrias de curtume têm um grande potencial poluidor, e o uso excessivo de corantes não biodegradáveis no efluente podem causar muitos impactos negativos. O presente estudo tem por objetivo analisar a degradação do corante Azo no efluente de curtume por meio da eletrooxidação. Para isso, os testes foram realizados utilizando eletrodo de grafite (50cm²), com espaço de 6 cm entre eles, conectados a uma fonte contínua e imersos em 0,75 L de efluente sintético com concentração de 0,015g L⁻¹ e 2,5g L⁻¹ de NaCl estando sob constante agitação. Foram realizados 4 tratamentos (A, B,C e D), com diferentes densidades de correntes (4,12, 20 e 30 mA.cm⁻²) com 4 repetições em cada uma, e duração de 10 minutos. A degradação do corante foi analisada pela espectroscopia UV-visível nos comprimentos de onda de 458 e 609. Houve uma redução significativa nos tratamentos B,C e D. O tratamento D obteve as maiores remoções com 86% e 94%, o C com 80% e 80%, o B obteve 70% e 84% e o tratamento A obteve a média mais baixa de remoção de 24% e 29%.

Palavras-chave: eletrooxidação, degradação, curtume.

ABSTRACT

The tanneries have a great polluting potential, and the excessive use of non-biodegradable dyes can cause many negative impacts. This study aims to analyze the degradation of Azo dye in tannery effluent through electrooxidation. For this, the tests were performed using a graphite electrode (50cm²), with a space of 6 cm between them, connected to a continuous source and immersed in 0.75 L of synthetic effluent with a concentration of 0.015g L⁻¹ and 2.5g L⁻¹ of NaCl under constant agitation. Four treatments were performed (A, B, C and D), with different current densities (4,12, 20 and 30 mA.cm⁻²) with 4 repetitions in each one, and duration of 10 minutes. Dye degradation was analyzed by UV-visible spectroscopy at wavelengths 458 and 609. There was a significant reduction in treatments B, C and D. Treatment D had the highest removals with 86% and 94% and treatment A had the lowest removal average.

Keywords: electrooxidation, degradation, tanning.

* Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; lupo.mariana@hotmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira; orssatto@utfpr.edu.br

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil; flaviamnt@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Os corantes azo constituem a maior classe entre os corantes sintéticos (ZOLLINGER, 1991). A preocupação com os impactos ambientais de águas residuárias contaminadas com corantes sintéticos decorrentes de indústrias, tais como têxtil, couro, papel, plásticos, farmacêutica e alimentar é crescente (WU et al., 2012).

A descarga de efluentes com residual de corante, além de um problema estético, também pode limitar a fotossíntese em plantas aquáticas, alterando a autodepuração dos corpos d'água devido à estabilidade química e fotolítica do corante azo, o que os tornam altamente recalcitrantes em ambientes naturais (CERVANTES; DOS SANTOS, 2011).

A eletrooxidação tem sido proposta como alternativa para a degradação de corantes diversos (Al-degs et al., 1999; Daneshvar et al., 2004; Fan et al., 2006; Hongzu et al., 2007; Kariyajjanavar et al., 2011). Esta tecnologia apresenta um conjunto de vantagens quando empregada no tratamento de efluentes, tais como: a não utilização de reagentes tóxicos, a produção in loco do reagente oxidante, a ausência de restrições quanto a turbidez ou cor dos efluentes, elevadas taxas de remoção de cor. Porém, existem algumas limitações que precisam ser superadas antes que a tecnologia de eletrooxidação de efluentes seja amplamente utilizada na indústria, como por exemplo: os baixos rendimentos reacionais, a possibilidade de formação de intermediários de reação mais tóxicos que o próprio corante e a passivação dos eletrodos por formação de compostos poliméricos em sua superfície (KARIYAJJANAVAR et al., 2011).

Atualmente a eletrooxidação vem sendo estudada como uma alternativa para a degradação de corantes, sem a formação de lodo. Será que é viável a aplicação desse método para a degradação do corante Azo?

Com isso, o presente estudo tem a finalidade de analisar a degradação do corante Azo com a utilização da técnica de eletrooxidação no efluente de curtume.

2 MÉTODO

Conforme os pré testes, optou-se pela mudança dos eletrodos e da técnica de eletrocoagulação para eletrooxidação.

Para a preparação do efluente sintético foram utilizados 16 litros de água ultrapura e 0,24g do corante Acid Black com concentração final de 0,015g L⁻¹ e 2,5g.L de NaCl. Após o preparo, foi montado um reator de bancada de sistema de batelada, adicionando 0,75L de solução que foi mantida em constante agitação com a ajuda de um agitador magnético. Foram utilizados 2 eletrodos de 50 cm² com 6 cm de distância entre eles, presos a um suporte de plástico e imersos completamente no efluente, conectados a uma fonte de corrente contínua.

Os testes foram realizados conforme o DIC, delineamento inteiramente casualizado com variação da densidade de corrente aplicada. Foram estabelecidas 4 tratamentos com as seguintes densidades de correntes, A: 4 mA/ cm², B: 12 mA/ cm², C: 20 mA/ cm², D:30 mA/ cm² com duração de 10 minutos cada teste. Foi utilizado o Duncan como teste de comparação de média com significância de 5%.

Logo após a eletrooxidação foram feitas as leituras de cloro, utilizando um fotômetro de bolso HI701 da linha Checker® HC da Hanna Instruments, a cubeta foi preenchida com 10 ml de amostra, feito a leitura do branco e em seguida adicionado o reagente HI 93701-0 na cubeta que foi agitado suavemente por 20 segundos e logo após feito a leitura no equipamento.

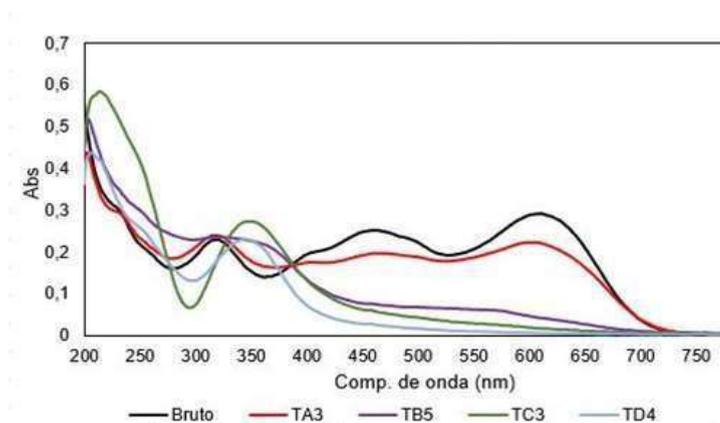
A análise de remoção do corante foi feita pelo espectrofotômetro UV-Vis da PerkinElmer Lambda XLS, o equipamento foi zerado com água e NaCl e as amostras foram analisadas em 2 comprimentos de ondas diferentes 458nm e 609nm, com base no espectro original do corante.

A aferição dos valor de pH foi feita utilizando um phmetro de bancada seguindo o método APHA 4500-H⁺ B.

3 RESULTADOS

No gráfico 1 pode-se observar o espectro do corante antes do tratamento e após os tratamentos aplicados.

Gráfico 1- Espectro do Corante Azo



Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando o gráfico observa-se que o efluente bruto possui dois picos na região do visível, em 458 nm e 609 nm, com isso adotaram-se esses picos como referência para avaliar a degradação do corante. Nos tratamentos B,C e D nota-se a redução dos picos, e com isso verifica-se que ocorreu a degradação dessa substância.

Na tabela 1 pod e e-se observar as remoções médias do corante nos respectivos comprimentos de onda, 458 e 609.

Tabela 1- Degradação média do corante para os comprimentos de onda de 458 e 609 nm

TRATAMENTO	% Rem média em 458 nm	% Rem média em 609 nm
A	27,83	23,56
B	70,69	83,62
C	79,28	91,90
D	84,48	94,98

Fonte: Autoria própria (2021)

Na tabela 1 percebe-se que o tratamento D obteve uma melhor porcentagem de remoção e o tratamento A teve a menor remoção.

Särkkä e Sillanpää (2020) utilizaram dois eletrodos diferentes, diamante dopado com boro e titânio, para analisar a degradação do corante laranja de metila, onde foi observado que o eletrodo de diamante dopado com

boro obteve uma degradação mais efetiva. Foi adotado uma densidade de corrente de 50 mA/cm², e a cor foi quase completamente removida com 90 minutos de tratamento.

Zelal Isik (2020) utilizou eletrodo de tecido de carvão em águas residuais de banho de tinta têxtil. Adotando uma densidade de 100 A /m² em 90 minutos, obteve eficiência de remoção de cor.

Observa-se que a degradação do corante Azo utilizando eletrodo de grafite, com uma densidade de corrente muito menor, e um tempo 9 vezes menor.

Aplicando a análise de variância, ANOVA, realizada para os percentuais de remoção obtidos nos comprimentos de onda de 458 e 609 nm, nota-se que houve uma diferença entre os tratamentos em um intervalo de confiança de 95%, já que o $F_{calculado}$ é muito maior ao $F_{tabelado}$, como pode ser visualizado nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2- ANOVA para a análise da remoção de cor no comprimento de onda de 458 nm

	SQ	GL	QM	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Tratamento	8299	3	2766,4	30,93	3,490	0,00000627
Resíduos	1073	12	89,4			
Total	9372	15				

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 3- ANOVA para a análise da remoção de cor no comprimento de onda de 609 nm

	SQ	GL	QM	Fcalculado	Ftabelado	p-valor
Tratamento	13583	3	4528	153,4	3,490	7,82E-10
Resíduos	354	12	30			
Total	13937	15				

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme observa-se na ANOVA, os tratamentos são diferentes entre si, aplicando o teste de comparação de médias de Duncan nos dois comprimentos de ondas analisados pois as letras minúsculas na coluna indicam que quando as letras são iguais significam igualdades estatística com 5% de confiança. Nota-se na tabela 4 que o tratamento D e C não apresentam diferença estatística em um intervalo de 95%, assim como o C e B, mas o D e o B são estatisticamente diferentes, concluindo assim que o modelo D apresentou maior percentual de remoção em ambos os comprimentos de onda.

Tabela 4- Teste de comparação de médias de Duncan para os comprimentos de onda de 458 e 609 nm

Tratamento	Remoção 458 nm (%)	Remoção 609 nm (%)
D	86,48 ^a	94,98 ^a
C	79,28 ^{ab}	91,90 ^{ab}
B	70,69 ^b	83,62 ^b
A	27,83 ^c	23,56 ^c

Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados médios para a concentração de cloro livre e para o pH podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5- Cloro livre x pH

TRATAMENTO	Cloro Livre ppm	pH
A	0,5725	4,85
B	1,1875	5,12
C	5,025	5,33
D	7,325	5,37

Fonte: Autoria própria (2021)

Na tabela 5, observa-se que os valores de pH são ácidos. Segundo Advanced Water Treatment Electrochemical Methods (2020), quando os valores de pH são ácidos (abaixo de 7), o cloro é apresentado em forma de ácido hipocloroso possuindo um maior potencial de oxidação.

4 CONCLUSÃO

Por meio desse trabalho é possível concluir que o tratamento D com densidade da corrente de $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ obteve uma maior porcentagem de remoção nos dois comprimentos de onda 458 e 609 respectivamente. O tratamento A obteve a média mais baixa de remoção. Em ambos os comprimentos de onda a Anova mostra que há uma significativa diferença entre o tratamento pois o $F_{\text{calculado}}$ foi muito maior ao F_{tabelado} . Portanto o teste de Duncan foi utilizado para comparar as médias de remoção.

Analisando os resultados percebe-se que a técnica de eletrooxidação aplicada para a remoção do corante azo obtém eficiência satisfatória, uma vez que os percentuais de remoção encontrados foram elevados, possibilitando estudos futuros para descobrir se o tratamento não formou outros compostos mais tóxicos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, a Fundação Araucária, e ao meu excelentíssimo professor e orientador, Fábio Orsatto.

REFERÊNCIAS

CÂMARA, ARTHUR MEDEIROS. CORANTES AZO: CARACTERÍSTICAS GERAIS, APLICAÇÕES E TOXICIDADE. 2017. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em nutrição) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2017. Disponível em: https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/51117/1/Corantesazocaracter%c3%adsticas_2017_Trabalho%20de%20Conclus%c3%a3o%20de%20Curso. Acesso em: 5 jul. 2021.

COBEC, 2014, Florianópolis. Congresso Brasileiro de Engenharia Química [...]. [S. l.: s. n.], 2014. 7 p. Tema: ELETROOXIDAÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL BF-5G E VERMELHO BF-4B UTILIZANDO ELETRODOS DE TITÂNIO PLATINADO. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0178-26672-178250.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2021.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. ELETROOXIDAÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL BF-5G E VERMELHO BF-4B UTILIZANDO ELETRODOS DE TITÂNIO PLATINADO [...]. Congresso brasileiro de engenharia química: [s. n.], 2014. 7 p. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0178-26672-178250.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2021.

CONGRESSO NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE, 30., 2019, Santa catarina. 137 - APLICAÇÃO DO MÉTODO ESTATÍSTICO DCCR NA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO [...]. [S. l.: s. n.], 2019. 11 p. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2019/11/dccr-remocao-efluente-textil-eletrocoagulacao.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2021.

CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7., 2012, Palmas. ELETRO-OXIDAÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 66 USANDO ELETRODO DE Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ [...]. [S. l.: s. n.], 2012. 7 p. Tema: ELETRO-OXIDAÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 66 USANDO ELETRODO DE Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂. Disponível em: <https://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/4739/1371>. Acesso em: 5 jul. 2021.

ISIK, Zelal. Electrochemical Treatment of Textile Dye Bath Wastewater Using Activated Carbon Cloth Electrodes. *Environmental health engineering*, [S. l.], p. 1/144, 2020. Disponível em: <http://ajehe.umsha.ac.ir/Article/ajehe-4155>. Acesso em: 31 jul. 2021

ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BACTÉRIAS EFICIENTES NA BIODEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO SINTÉTICOS. Orientador: Profa. Dra. Camille Eichelberger Granada. 2018. 66 f. Mestrado em Biotecnologia (Bacharel em biotecnologia) - UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI - UNIVATES, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.univates.br/bdu/handle/10737/2163>. Acesso em: 5 jul. 2021.

SÄRKKÄ ; SILLANPÄÄ, Heikki , Mika Sil. Electrooxidation treatment of pulp and paper mill circulating waters and wastewaters. *In: ADVANCED Water Treatment Electrochemical Methods*. [S. l.]: Mika Sillanpää, 2020. cap. Chapter 5, p. 1/52. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128192276/advanced-water-treatment>. Acesso em: 31 jul. 2021

SILVA, RHAYSSA DE BRITO. COMPORTAMENTO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO E AMINAS AROMÁTICAS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES REDOX. Orientador: Prof.^a Dr.^a Sávía Gavazza dos Santos Pessôa. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/32129/1/DISSERTA%20c3%87%20c3%83O%20Rhayssa%20de%20Brito%20Silva.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2021