

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO POR VIA ÚMIDA ATIVADA

TEXTILE EFFLUENT TREATMENT THROUGH OXIDATION VIA ACTIVATED HUMIDITY.

Maria Eliza Nagel Hassemer, M. T. S. Pessoa de Amorim e F. R. Lapolli

RESUMO

Diversos problemas envolvem as estações de tratamento de efluentes têxteis, principalmente o baixo nível de eficiência quanto a remoção da cor. Em função de normas mais rigorosas que estão sendo estabelecidas, as indústrias têxteis têm que encontrar métodos efetivos para a descoloração de seus efluentes. O presente trabalho investigou através de estudos em laboratório, a remoção de cor destes efluentes através da oxidação por via úmida ativada (Processo de Oxidação Avançada-AOP) utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio, ativado pela radiação ultravioleta. A fotodegradação foi realizada em batelada em um reator equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, de imersão. Três diferentes doses de peróxido de hidrogênio foram testadas (15, 30 e 45 mg/L) em amostras com diferentes pHs (3, 7 e 11). A degradação da cor mostrou seguir uma cinética de pseudo primeira ordem, sendo as condições mais adequadas para o pH alcalino, na presença de 45 mg/L de H₂O₂.

Palavras-Chave: efluente têxtil, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio, oxidação.

ABSTRACT

Several problems are found in the textile effluent treatment stations, mainly the low level of efficiency concerning color removal. As a result of more rigorous standards that have been established the textile industries are forced to find effective methods for discoloration of their effluents. This work concerns a laboratory investigation on the removal of color from these effluents through oxidation by activated wet process, (Advanced Oxidation Process-OAP), using hydrogen peroxide as an oxidizing agent, activated by ultraviolet radiation. Photo-degradation was carried out in a batch in a reactor equipped with an immersion mercury vapor lamp at medium pressure. Three different dosages of hydrogen peroxide were tested (15, 30 and 45 mg/L) using samples with different pHs (3, 7, 11). Color degradation proved to follow a kinetics of pseudo first order, being the most appropriate conditions for an alkaline pH, in the presence of 45 mg/L of H₂O₂.

Palavras-chave: textile effluent, ultraviolet radiation, hydrogen peroxide, oxidation.

1. INTRODUÇÃO

Como muitos outros efluentes industriais, o efluente têxtil varia significativamente em quantidade, mas principalmente na sua composição. O processamento têxtil é gerador de grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores. Numerosas operações são necessárias a fim de dar ao tecido o máximo de propriedades, gerando assim, em cada etapa, diferentes despejos.

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis são provenientes dos processos de lavagem e alvejamento das fibras, do tingimento, e do acabamento. Dado o grau de variedade de fibras, corantes, auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses processos geram efluentes de grande complexidade e diversidade química (VANDEVIVERE *et al.*, 1998). Dependendo da origem, os efluentes têxteis variam consideravelmente na cor, no conteúdo de sólidos suspensos e na concentração de DQO.

O efluente têxtil é fortemente colorido criando esteticamente um problema ambiental. O problema da cor está associado aos corantes, principalmente aos corantes solúveis em água. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível até a baixas concentrações (SARASA *et al.*, 1998). Como as regulamentações estão se tornando cada vez mais severas, há necessidade de tecnologias e meios de descoloração e mineralização cada vez mais eficientes e econômicos. As tecnologias físico-químicas como filtração por membranas ou adsorção por carvão ativado são caras e comercialmente não atrativas. Além disso, estes processos só transferem os poluentes de uma fase para outra em vez de eliminá-los do efluente. Assim, nos últimos anos, atenção tem sido focada em técnicas que levam a completa destruição das moléculas dos corantes (ALATON *et al.*, 2002).

As limitações químicas das técnicas de oxidação química convencional podem ser superadas pelo desenvolvimento dos AOPs que utilizam fortes agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2) na presença ou ausência de uma fonte de irradiação. Os AOPs envolvem principalmente a geração de um poderoso e não seletivo agente oxidante, o radical hidroxila ($^{\circ}OH$), para a destruição de poluentes refratários e perigosos encontrados em águas subterrâneas, superficiais e em efluentes industriais.

O presente trabalho tem como objetivo, o estudo de uma alternativa de tratamento para efluentes têxteis através da oxidação por via úmida ativada (AOP), utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante e a radiação ultravioleta como agente ativador. Comprimentos de onda na região do UV, 200-280 nm, levam à dissociação do H_2O_2 , sendo as lâmpadas de mercúrio emitindo radiação a 254 nm, as mais utilizadas. Os sistemas UV/ H_2O_2 produzem os radicais hidroxilas ($^{\circ}OH$) que oxidam os compostos orgânicos (RH), paralelamente são produzidos radicais orgânicos ($^{\circ}R$), que são altamente reativos e podem ser depois oxidados. Vários corantes utilizados pelas indústrias têxteis (incluindo os reativos azo) têm sido degradados por esta técnica (GEORGIU *et al.*, 2002). O processo UV/ H_2O_2 é capaz de destruir totalmente a estrutura cromófora dos

corantes azoe a extensão da degradação depende da estrutura básica da molécula e da natureza dos grupos auxiliares ligados ao núcleo aromático dos corantes (ALEBOYEH *et al.*, 2003).

Através da oxidação por via úmida ativada, as possibilidades de aplicação dos processos químicos por oxidação no tratamento de efluentes são ampliados consideravelmente em relação aos procedimentos clássicos. Os processos de oxidação por via úmida ativada podem transformar muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis ou, pelo menos, em substâncias que possam ser facilmente eliminadas por processos convencionais de tratamento tal como o biológico por lodos ativados, ou os físico-químicos (FIGAWA, 1997).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento descrito neste trabalho foi realizado no Laboratório de Investigação de Química e Ambiente do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. O efluente utilizado nos ensaios, cujas características são apresentadas na Tabela 1, era um efluente sintético simulando as etapas de pré-tratamento e tingimento, com uma tricromia de corantes reativos, na concentração total de 0,166 g/L, hidrolisados. Os corantes utilizados na preparação do efluente sintético foram os reativos comerciais da DyStar: Remazol Black 5B, Levafix Golden Yellow E-G e o Levafix Brilliant Red E4BA. A Figura 1 mostra a estrutura química do corante reativo Remazol Black 5B, corante tipo diazo, contendo dois grupos reativos vinil sulfonato. Para os ensaios foi utilizado o efluente diluído na proporção 1:10, cujas características se aproximaram de um efluente industrial.

Tabela 1: Características médias do efluente têxtil sintético, diluição 1:10

Parâmetros		Valores
pH		11,5
Alcalinidade (g/L CaCO ₃)		0,200
Condutividade (mS/cm)		9,93
DBO ₅ (mg/L O ₂)		25
DQO _{total} (mg/L O ₂)		510
Cor (densidade ótica, cm ⁻¹)	λ=3 92n m	0,157
	λ=4 36n m	
		0,133

$\lambda=5$ 25n m	0,191
$\lambda=5$ 96n m	0,239
$\lambda=6$ 20n m	0,245

As análises de pH e alcalinidade foram realizadas em um Titulador Automático CRISON-S; a condutividade foi medida em um Condutivímetro CRISON-525; a DQO_{total} e DBO₅ foram realizadas utilizando-se os métodos descritos no Standard Methods (APHA, 1998). A cor foi medida por meio da leitura da densidade ótica em espectrofotômetro modelo UNICAN UV/VIS SPECTROMETER UVZ.

Os ensaios foram realizados em diferentes pHs (11, 7 e 3), e utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (15, 30 e 45 mg/L), 1,13 kg/L, 35%, extra puro, da MERCK. O tempo de irradiação UV nos ensaios foi de 60 minutos, durante o qual amostras eram retiradas para serem analisadas. As amostras a serem irradiadas foram preparadas imediatamente antes dos testes.

2.1 Reator

Os ensaios para a degradação fotoquímica foram realizados em batelada, em um reator UV com circulação contínua, que no seu interior continha um tubo de quartzo no qual era inserida uma lâmpada de vapor de mercúrio (150 W) de média pressão, que emitia radiação de 200-600 nm (fotorreator de imersão, modelo HERAEUS NOBLELIGHT SYSTEM 2). O volume de efluente a ser tratado no reator era de 0,85 L que ficava recirculando através de uma bomba (modelo ProMinent-CFG) com uma vazão de recirculação de 0,059 L/min. A intervalos de tempo regulares, amostras eram coletadas e analisadas no espectrofotômetro a comprimentos de onda previamente fixados, para determinar a taxa de descoloração. No reator a amostra a ser irradiada era mantida em constante agitação através de um agitador magnético. O reator foi mantido no escuro durante os ensaios. O esquema do piloto utilizado é mostrado na Figura 2.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

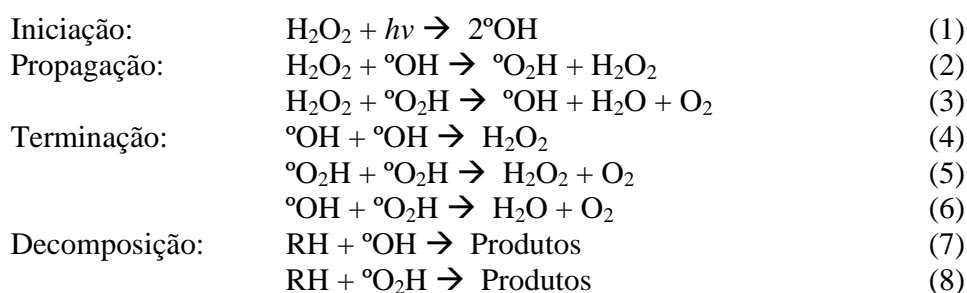
Para cada dosagem de peróxido de hidrogênio testada, as amostras coletadas nos ensaios foram analisadas espectrofotometricamente para avaliar o comportamento da absorvância, nos dando idéia da degradação da cor. Na Figura 3 é mostrado o espectro de absorção do efluente sintético diluído 1:10 para as amostras coletadas até 60 minutos de irradiação. Na amostra inicial observa-se o máximo de absorção na zona do visível a 596 nm, o que corresponde ao máximo de absorção do corante Remazol Black 5.

A concentração de peróxido de hidrogênio é um parâmetro importante para ajustar e controlar, a descoloração dos efluentes têxteis no tratamento UV/H₂O₂. Como pode ser observado nas Figuras 4, 5 e 6, para as condições de pH estudadas, o decaimento da absorvância, medida pela densidade ótica, foi maior nos ensaios realizados utilizando-se 45 mg/L de H₂O₂, nos comprimentos de onda entre 596 a 620 nm, região de máxima absorvância do efluente, para todos os pHs.

Uma remoção da cor superior a 90%, a 596 nm, foi alcançada depois de 10 min de oxidação, para todas as concentrações de H₂O₂ testadas nos pH 11 e 3, como mostra a Figura 7. Observa-se uma remoção completa depois de 1 hora de tratamento para todos os pHs estudados.

3.1 Degradação da cor

A degradação da cor é devida à ação da radiação UV e do radical hidroxila gerado na fotólise do peróxido de hidrogênio; vários estudos no passado mostraram diferentes mecanismos de reação para esta fotólise. É aceito que a principal interação entre o H₂O₂ com a radiação UV e os radicais livres são bem representadas pelas equações:



O radical hidroxila, poderoso oxidante, reage com as moléculas de corantes, resultando na destruição da cor (ALEBOYEH *et al.*, 2003).

Paralelamente podem dar-se a absorção da radiação pelas moléculas dos corantes:



A cinética de degradação da cor notadamente depende da estrutura básica molecular do corante. A cor de um corante azo é o resultado da interação entre uma função azo (-N=N-) e duas espécies aromáticas (GALINDO e KALT, 1999). A Figura 8 mostra as curvas de degradação da cor em função do tempo de irradiação UV, no comprimento de onda de 596 nm, para os primeiros 15 minutos de irradiação, indicando uma típica degradação de primeira ordem. Para cada pH, nas diferentes concentrações de H₂O₂, a curva de degradação foi calculada usando uma regressão linear. Os valores de K (taxa de descoloração), E (erro padrão) e R² (coeficiente de correlação) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes cinéticas da degradação da cor, a 596 nm

		K (min ⁻¹)	E	R ²
0 mg/L H ₂ O ₂	pH 11	-0,2093	0,1687	0,9417
	pH 7	-0,0460	0,0338	0,9698
	pH 3	-0,2667	0,3113	0,8823
15 mg/L H ₂ O ₂	pH 11	-0,2342	0,1745	0,9329
	pH 7	-0,1085	0,0454	0,9934
	pH 3	-0,2760	0,3925	0,7070
30 mg/L H ₂ O ₂	pH 11	-0,3774	0,3401	0,4423
	pH 7	-0,1195	0,0975	0,9820
	pH 3	-0,2605	0,5436	0,8026
45 mg/L H ₂ O ₂	pH 11	-0,7719	0,3149	0,8811
	pH 7	-0,1787	0,1241	0,9857
	pH 3	-0,2899	0,5176	0,6532

Certos corantes podem ser foto-descoloridos diretamente na presença da irradiação UV. CHU e MA (1998), citados por ALATON *et al.* (2002), observaram que a fotólise direta de vários corantes, como os azo e antraquinona, seguiram um decaimento de primeira ordem. O mesmo foi observado no presente estudo, e com a adição do peróxido de hidrogênio, houve um aumento na eficiência de remoção da cor, principalmente nos pHs 11 e 3, para todas as dosagens de H₂O₂ estudadas. Em relação a DQO, a redução máxima obtida, nas condições dos ensaios experimentais realizados neste estudo, foi de 50%.

4. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser tiradas dos resultados obtidos neste trabalho:

- O processo UV/H₂O₂ se mostra uma técnica promissora para a redução da cor dos efluentes têxteis;
- Devido as suas inerentes vantagens, o sistema UV/H₂O₂ é o mais aplicado para o tratamento de poluentes perigosos/refratários encontrados nos efluentes têxteis;
- A taxa de descoloração aumenta com o aumento da dose de peróxido de hidrogênio;
- A degradação da cor seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem;
- Assim como a dose de H₂O₂, também o pH aplicado influencia significativamente na taxa de oxidação no sistema UV/H₂O₂, na presença de 45 mg/L de H₂O₂ e a pH 11 foi atingida a velocidade máxima de descoloração.

5. FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do corante reativo Remazol Black 5B

Figura 2: Esquema do reator fotoquímico utilizado no experimento

Figura 3: Evolução espectral na fotoirradiação do efluente sintético diluído 1:10, para diferentes tempos de irradiação UV

Figura 4: Evolução da densidade ótica em função do tempo de irradiação UV, a pH 11

Figura 5: Evolução da densidade ótica em função do tempo de irradiação UV, a pH 7

Figura 6: Evolução da densidade ótica em função do tempo de irradiação UV, a pH 3

Figura 7: Remoção da cor em função do tempo de irradiação UV, a 596 nm

Figura 8: Cinética de primeira ordem da degradação da cor em função do tempo de irradiação, a 596 nm

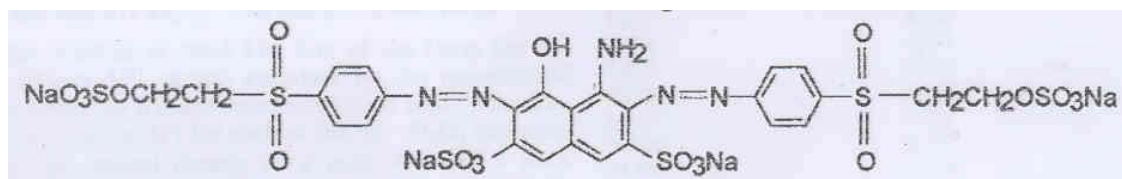


Figura 1: Estrutura química do corante reativo Remazol Black 5B

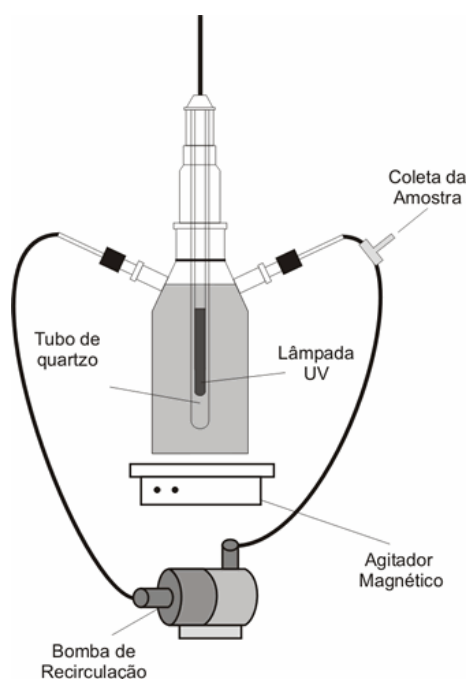


Figura 2: Esquema do reator fotoquímico utilizado nos experimentos

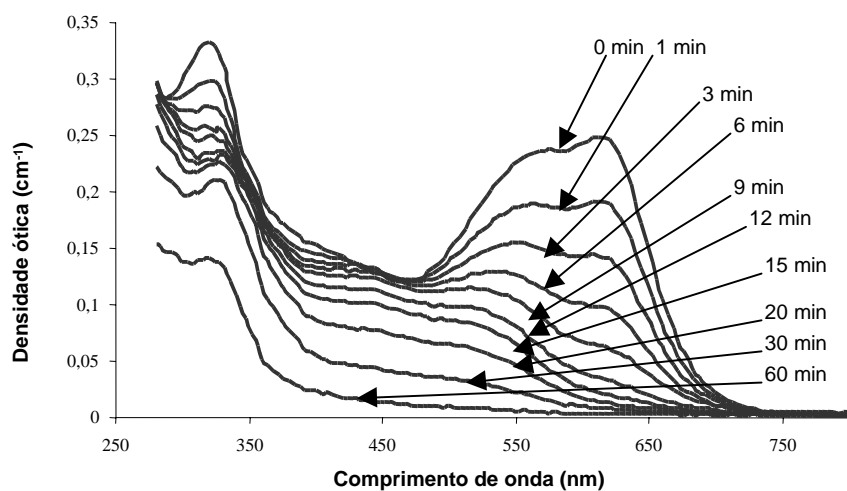


Figura 3: Evolução espectral na fotoirradiação do efluente sintético diluído 1:10, para diferentes tempos de irradiação UV

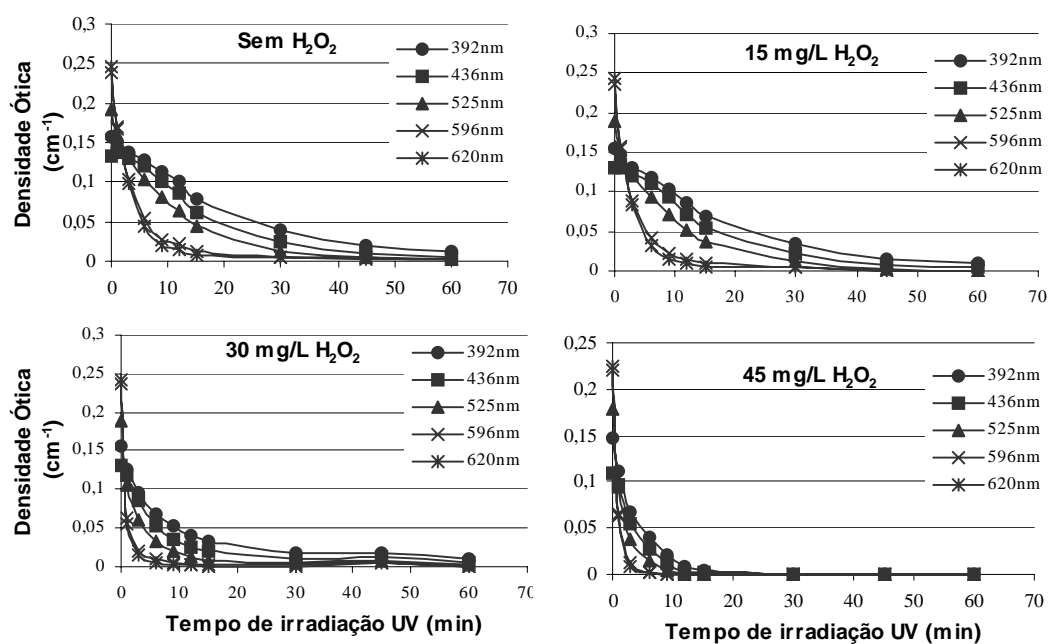


Figura 4: Evolução da densidade óptica em função do tempo de irradiação UV, a pH 11

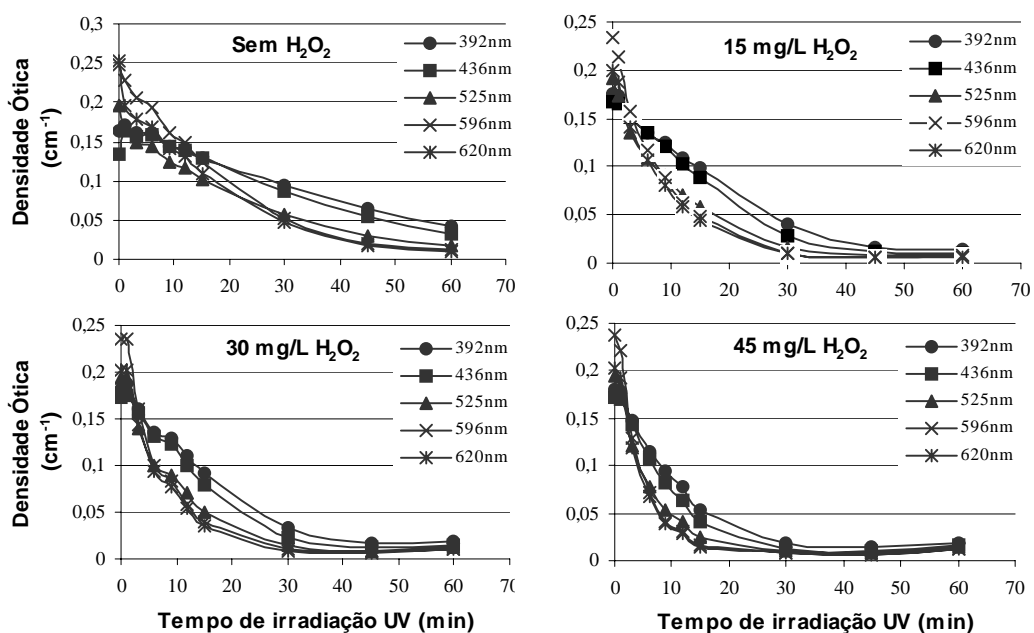


Figura 5: Evolução da densidade óptica em função do tempo de irradiação UV, a pH 7

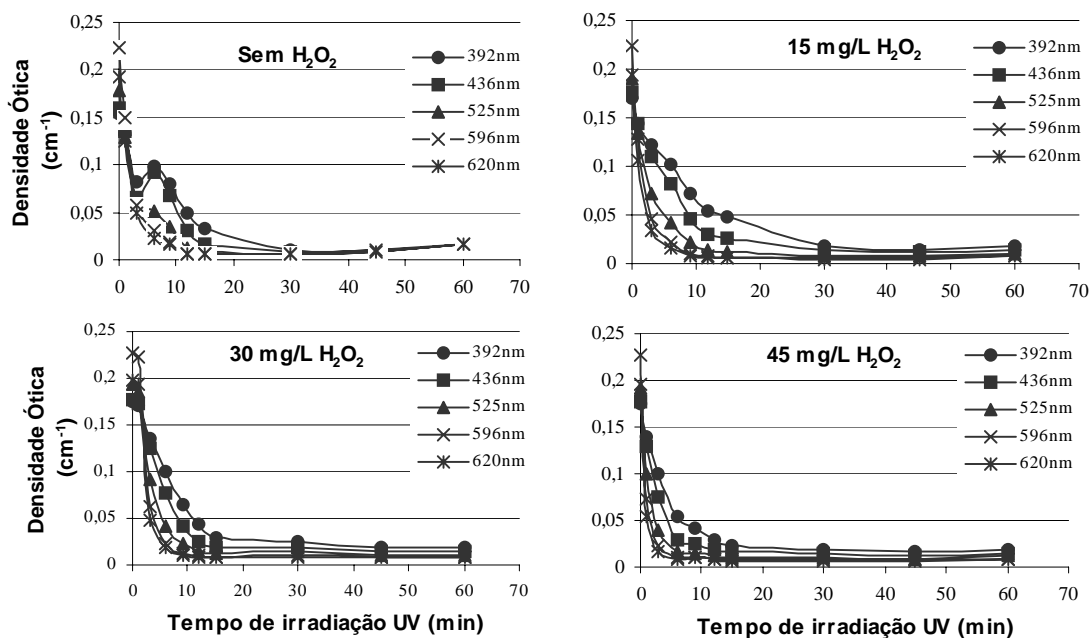


Figura 6: Evolução da densidade óptica em função do tempo de irradiação UV, a pH 3

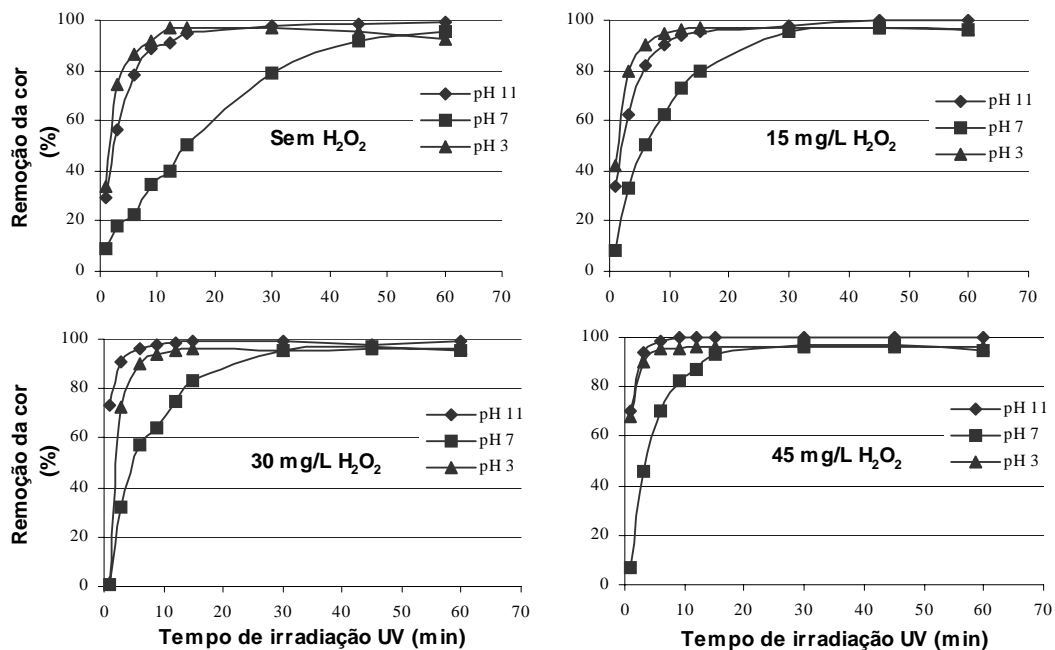


Figura 7: Remoção da cor em função do tempo de irradiação UV, a 596 nm

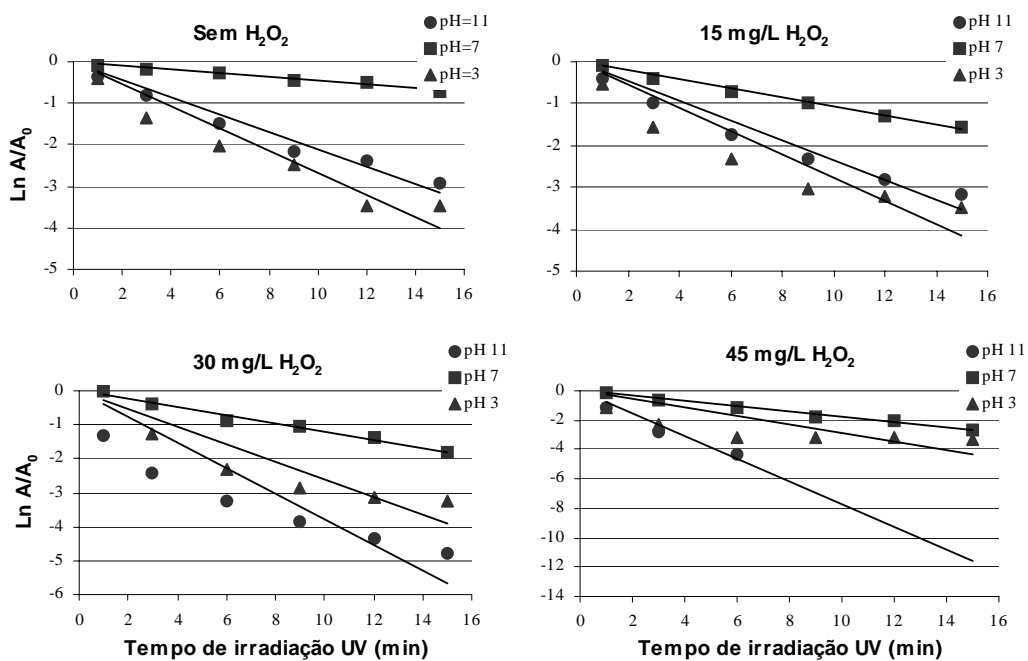


Figura 8: Cinética de primeira ordem da degradação da cor em função do tempo de irradiação, a 596 nm

6. AGRADECIMENTOS

- Laboratório de Investigação de Química e Ambiente do Departamento de Engenharia Têxtil – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- CAPES (Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) – Brasil, pela bolsa de estudo no exterior.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALATON, I. A., BALCIOGLU, I. A. e BAHNEMANN, D. W. “Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes”. **Water Research**. Nº36, p.1143-1154, 2002.
2. ALEBOYEH, A., ALEBOYEH, H. e MOUSSA, Y. ““Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange”. **Dyes and Pigments**. Nº57, p.67-75, 2003.
3. APHA, “**Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**”. 18 ed. American Public Health Association, Washington, D.C., 1998.
4. FIGAWA – “Comunicado Técnico Nº19”. **Grupo de Trabalho Oxidação por Via Úmida**, 1997.
5. GALINDO, C. e KALT, A. “UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure – degradability relationship”. **Dyes and Pigments**. Nº42, p.199-207, 1999.
6. GEORGIU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, K. e GIMOUHOPOULOS, K. “Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide”. **Dyes and Pigments**. Nº52, p.69-78, 2002.
7. SARASA, J., ROCHE, M. P., ORMAD, M. P., GIMENO, E., PUIG, A. e OVELLEIRO, J. L. “Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation”. **Water Research**. V.32, Nº9, p.2721-2727, 1998.
8. VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R. e VERSTRAETE, W. “Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies”. **J. Chem. Technol. Biotechnol**. Nº72, p.289-302, 1998.

ENDEREÇO / ADDRESS

Maria Eliza Nagel Hassemer
UFSC, Campus Universitário, Trindade – 88010-970,
Florianópolis, SC - Brasil. Tel: (048) 331-9597.
maiza@ens.ufsc.br e fri@ens.ufsc.br

Flávio Rubens Lapolli
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC,
Florianópolis, Brasil.
Campus Universitário, Trindade – 88010-970
Florianópolis, SC - Brasil. Tel: (048) 331-9597.
maiza@ens.ufsc.br e fri@ens.ufsc.br

Maria Eliza

Maria Teresa Sousa Pessoa de Amorim
Universidade do Minho. Departamento de Engenharia Têxtil
Campus de Azurém. 4800-058
Guimarães - Portugal. Tel: 351 253510286
mtamorim@det.uminho.pt