



## Estudo do custo da eliminação de corantes Reativos e Dispersos por ozonização

Igor dos Santos Oliveira <sup>1</sup>; Renato Falcão Dantas <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Estudante do Curso de Engenharia Ambiental - FT - Unicamp. E-mail: i198974@dac.unicamp.br,

<sup>2</sup> Docente - FT - Unicamp. E-mail: renatofalcaod@ft.unicamp.br.

### RESUMO

No presente trabalho, estudou-se o custo para descoloração de soluções contendo corantes Reativos e Dispersos pelo processo de ozonização. O tempo de experimento foi de 5 minutos, dose de  $8 \text{ mg min}^{-1}$  de ozônio e cada amostra foi analisada em espectrofotômetro para determinação da concentração da solução. O espectrofotômetro usou radiação dentro da região visível. A partir dos resultados obtidos, observou-se que para um tratamento de ozonização de 5 minutos os corantes dispersos não apresentaram degradação, o que aumenta os custos de descoloração, utilizando apenas ozônio. Já para os corantes Reativos observou-se que o ozônio foi mais eficiente para descolorir a cor Laranja. Avaliando a concentração de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , observa-se que custo de descoloração (para uma concentração de 50% da concentração inicial) do Amarelo Tiafix ME4GL foi 50% maior, quando comparado com o Laranja Tiafix ME2RL e Laranja Tiafix AFSC, sendo respectivamente  $0,0063 \text{ R\$ dm}^{-3}$ ,  $0,0039 \text{ R\$ dm}^{-3}$  e  $0,0043 \text{ R\$ dm}^{-3}$ .

**Palavras-chaves:** Ozônio, Corante, Custo de degradação.

### ABSTRACT

In this work, the costing for discoloration of Reactive and Disperse dyes solutions by the ozonation process was studied. The experiment time had 5 minutes duration,  $8 \text{ mg min}^{-1}$  of ozone dose and each sample was analyzed by a spectrophotometer to determine the solution concentration. The spectrophotometer used radiation within the visible region. From the obtained results, it is possible to observe that, for a 5 minutes ozonation treatment, the Disperse dyes did not degrade, which makes the degradation costs higher using only ozone. For Reactive dyes, it was observed that ozone was more efficient to discolor orange color. Evaluating the concentration of  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , it was observed that the discoloration cost (for a concentration of 50% of the initial concentration) of the Yellow Tiafix ME4GL was 50% higher, when compared with the Orange Tiafix ME2RL and Orange Tiafix AFSC, being respectively  $0.0063 \text{ R\$ dm}^{-3}$ ,  $0.0039 \text{ R\$ dm}^{-3}$  and  $0.0043 \text{ R\$ dm}^{-3}$ .

**Keywords:** Ozone, Dye, Degradation cost

## INTRODUÇÃO

Com o aumento no número de corantes crescendo e sendo aplicado em diversas áreas como a têxtil e alimentícia foi necessário entender o que são corantes. Atualmente, a Associação Ecológica e Toxicológica de Corantes e Fabricantes de Pigmentos Orgânicos (ETAD), traz em sua definição de corantes, “substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz. São solúveis e / ou passam por um processo de aplicação que, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica, ou por ligações químicas iônicas ou covalentes” (Color Index, 2018).

A Color Index adota como sistema para classificar os corantes o método de fixação à fibra, alguns dos nomes adotados nessa classificação são Corantes Reativos, Dispersos, Ácidos, Diretos (Color Index, 2018). Destes se destacam os corantes reativos - descrito como composto colorido com grupo funcional capaz ligações covalentes com diferentes fibras - e dispersos - composto colorido com grupo funcional capaz ligações covalentes com apenas um único tipo fibra -, vale ressaltar que esses dois grupos representam quase 40% dos corantes produzidos (Zollinger, 2003).

Os corantes são amplamente utilizados pela indústria, no entanto cerca de 1 a 2% dos corantes são perdidos durante a síntese, 20 a 50% são perdidos pela má fixação na fibra – na indústria têxtil –, e 70% são descartados na lavagem de cabelo. Por conseguinte, uma grande quantidade de efluentes contendo materiais orgânicos, inorgânicos e altamente coloridos são gerados, principalmente pela indústria têxtil (VENKATESH, PANDEY, QUOFF, 2014). E esses efluentes acarretam diversos problemas ambientais quando o tratamento não consegue promover a remoção do corante, ou seja, a remoção da cor, ou quando a degradação gera subprodutos tóxicos (ORGS et al., 2016; Royer, 2008). Logo, é necessário, em conjunto, avaliar quais grupos de corantes ou cores são degradados ou não, e quais apresentam ou não subprodutos tóxicos.

Tendo isso em vista, os métodos tradicionais de tratamento de água são uma das alternativas para o tratamento de soluções contendo corantes e incluem combinações de processos biológicos e físico-químicos, um exemplo disso é a utilização de carvão ativado para remover cor, mas esse processo apenas transfere o poluente da matriz líquida para a sólida (Sudararaman, Ramamurthi e Partha, 2009).

No entanto, novos métodos, que são baseados em processos avançados de oxidação, mostram-se promissores para eliminar corantes e outros compostos orgânicos (Somensi, Simionatto, Bertoli, Wisniewski e Radetski, 2010). Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos que conseguem gerar radicais hidroxilas – com um grande potencial oxidativo – capazes de oxidar moléculas complexas como compostos orgânicos, por conseguinte são uma alternativa com potencial para degradar os corantes (DANTAS, 2005; TORO, 2016).

Um dos processos bastante utilizado é a ozonização, que utiliza o gás ozônio, que é um gás instável e altamente reativo, para degradar matéria orgânica, podendo reagir diretamente – potencial de oxidação de 2.08 V – ou indiretamente na forma de hidroxila – potencial de oxidação de 2.8 V - (Sperling et al., 2003; ORGS et al., 2016).

A utilização do ozônio para degradar os corantes, se deve principalmente pelo fato dele atacar a maioria das duplas ligações, como  $C = C$ ,  $C = N$  e  $N = N$ . Por conseguinte, durante a ozonização, os corantes são desdobrados em moléculas orgânicas menores e que não conferem cor, sendo estas, principalmente anéis benzênicos e naftalênicos (Qing Zheng, Yong Dai, Xiangyun Han, 2016; Alessandra Cristina Silva, 2006).

Diante desse cenário, entender quais tipos de corantes são degradados com maior facilidade, assim como quais grupos funcionais eles pertencem é de suma importância, pois possibilita na avaliação do custo envolvido no processo de tratamento ou até a substituição dos corantes e/ou grupos de corantes presentes nos efluentes, para assim facilitar e diminuir o custo do tratamento.

Deste modo, este trabalho busca investigar o custo para degradar soluções de água destilada com corantes dispersos e reativos, tendo como objetivo saber qual corante é mais difícil e mais fácil de degradar por ozonização, a partir de dados da literatura e de experimentos em laboratório.

## METODOLOGIA APLICADA

### Corantes

Em parceria com a empresa Aupicor Química, localizada em Pomerode/SC, foram selecionados 3 corantes reativos: Amarelo Tiafix ME4GL (Reactive Yellow 186,  $\lambda_{\text{máx}}$  426 nm), Laranja TIAFIX ME2RL (Reactive Orange 122,  $\lambda_{\text{máx}}$  488 nm) e Laranja Tiafix AFSC ( $\lambda_{\text{máx}}$  426 nm). e 3 corantes dispersos: Amarelo Tiacet PGGL ( $\lambda_{\text{máx}}$  452 nm), Amarelo Tiacet PTS ( $\lambda_{\text{máx}}$  457 nm) e o Laranja Tiacet P2L 150% ( $\lambda_{\text{máx}}$  467 nm).

### Ozonização

Para o experimento, de ozonização, foi utilizado um reator cilíndrico de vidro, de 2 L, que conta com um fornecimento contínuo de  $O_3$ , gerado pelo Ozonizador da OzonAr que utiliza o oxigênio do ar como gás de alimentação e resfriamento a água, mantendo a temperatura entre 23°C e 26 °C e sem ajuste do pH. O reator fica dentro da capela, logo o ozônio que não reage com a amostra é exaurido pela capela. Os experimentos tiveram duração de 5 minutos e foram retiradas 4 amostras durante esse período para serem analisadas posteriormente.

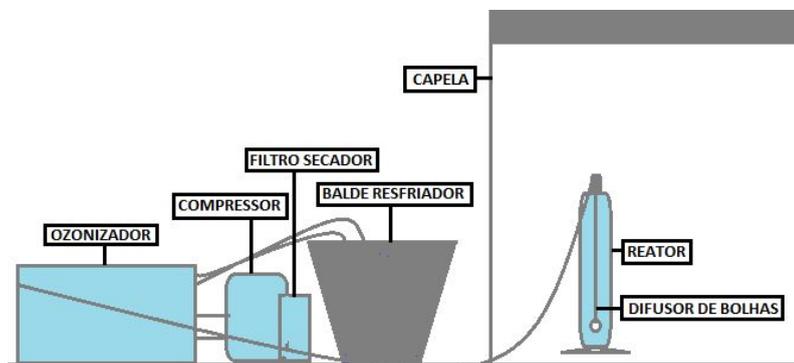


Imagem 1: Esquema de Ozonização

As análises da concentração do corante, para cada amostra retirada, foram feitas utilizando o espectrofotômetro Cintra 6 da GBC, que já estava previamente calibrado, para medir a absorbância no comprimento de onda onde há o pico de leitura, para cada corante. O processo de ozonização foi feito em duplicata para cada concentração de cada corante.

### Quantificação e custo para produção de ozônio

Para o cálculo de ozônio produzido, de acordo com o tempo, utilizou-se o método de iodometria modificado pelo Prof. Dr. Enelton Fagnani, na Faculdade de Tecnologia. E o cálculo da massa de ozônio segue a seguinte equação

$$mO_3 = \text{Normalidade}_{\text{tiosulfato}} * \text{Volume}_{\text{tiosulfato}} * \text{MassaMolar}_{\text{ozonio}} * 1/2$$

Após obter-se a massa de ozônio utilizou-se a demanda de energia para produção de ozônio, disponível no livro: Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos -5 edição. Em conjunto com o cálculo da energia utilizada, calculou-se a quantidade de ozônio necessária para degradar 50% de cada corante, para cada concentração, utilizando a equação da curva dos corantes (Concentração X massa de ozônio).

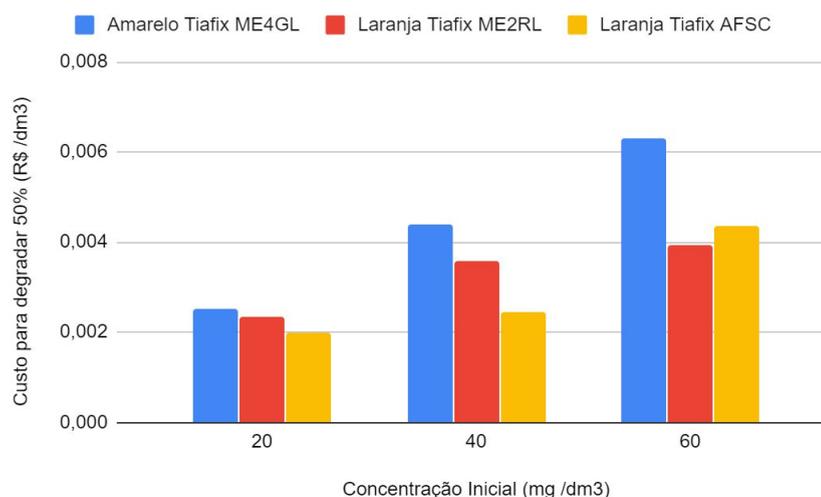
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Corantes Reativos

A partir da iodometria obteve-se que a dose de ozônio produzida foi de 8 mg min<sup>-1</sup>. E para os corantes reativos, notou-se que para todas as concentrações houve alterações nas moléculas dos corantes indicado pela diminuição da absorvância dos compostos e consequentemente sua concentração, à medida que a concentração de ozônio é aumentada, além disso o maior desvio padrão obtido foi de 0,773.

Além disso, o corante Amarelo Tiafix ME4GL apresentou uma menor degradação, dentre os três corantes (para o tempo de experimento), enquanto o Laranja Tiafix AFSC apresentou uma degradação muito similar ao Laranja Tiafix ME2RL para a concentração de 60 mg L<sup>-1</sup> no gráfico 3, mas para as outras concentrações apresentou a maior degradação.

Segundo a ENEL no ano de 2019 o valor do kWh para redes de baixa tensão, em São Paulo, para a classe B3 foi de 0,53419 R\$ (kWh)<sup>-1</sup>. Além disso, o volume de solução utilizado no experimento foi de 250 mL ou 0,00025 dm<sup>3</sup>, dessa forma, o valor em R\$ por dm<sup>3</sup>, em 2019, para os corantes está indicado no gráfico 5. Indicando que o custo por dm<sup>3</sup> para degradar a solução de Amarelo Tiafix ME4GL é em torno de 50% maior que as duas soluções laranjas, para concentração de 60 mg dm<sup>-3</sup>, e quase o dobro quando comparado com o Laranja Tiafix AFSC, para concentração de 40 mg dm<sup>-3</sup>.

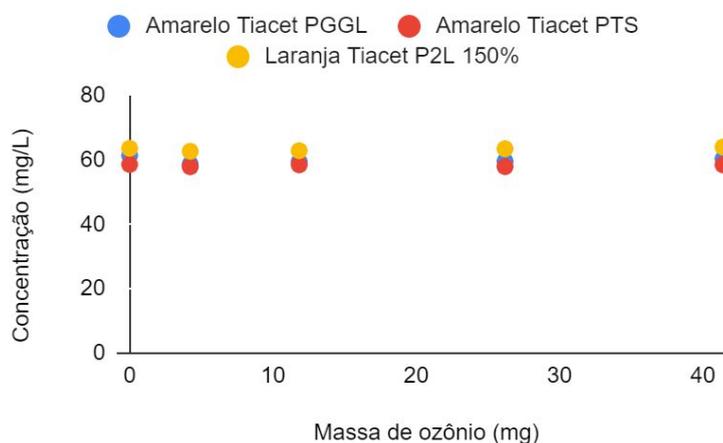


**Gráfico 1: Preço, em reais, para degradar 50% da solução em 1 dm<sup>3</sup>**

### Corantes dispersos

Já para os corantes dispersos os testes seguiram o mesmo procedimento de ozonização, no entanto nenhum dos corantes testados apresentaram sinais de degradação, para o tempo de experimento que foram submetidos, indicando que o ozônio - quando aplicado de maneira direta - apresenta um baixo ou nulo poder de ataque as moléculas que conferem a cor para

esse grupo de corantes. O gráfico abaixo indica a descoloração ao longo do tempo para a concentração de 60 mg mL<sup>-1</sup>.



**Gráfico 2: Degradação das soluções de 60 mg L<sup>-1</sup> por ozonização**

No entanto, no artigo “Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes” foram utilizados 3 processos para degradação do corante disperso azul de metileno (ozônio/TiO<sub>2</sub>/carvão ativado; ozônio/carvão ativado; ozônio). E observou-se que os radicais hidroxilas foram o principal responsável pela descoloração, por conseguinte, após 40 minutos de experimento o ozônio/TiO<sub>2</sub>/carvão ativado conseguiu degradar completamente, além do pico de absorbância, em 665 nm, ter diminuído rapidamente. Já o ozônio/carvão após o fim do experimento apresentou um residual de 4,6% na solução, enquanto apenas o ozônio apresentou um residual de 11,8% (Zhang, 2009).

Portanto, observa-se que os radicais hidroxilas são de extrema importância para a descoloração de soluções, compostos com esse grupo de corantes, logo a que ozonização catalítica apresenta ser uma alternativa para tratamento desse grupo de corante, além do controle do pH e da temperatura, já que o ozônio ataca diretamente as ligações das moléculas em meio ácido, enquanto os radicais hidroxilas em meio básico.