

USO DE OZÔNIO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM CORANTES

Jordana Alves da Cunha Silva¹

Lídia Garcia Rosa¹

Ludimila Thaís Alves¹

Almir Silva Neto²

Andrei Ramos Oliveira³

Jorge David Alguiar Bellido⁴

Marcelo da Silva Batista⁴

RESUMO

O ozônio é um forte agente oxidante que pode ser utilizado no tratamento de efluentes com corantes das indústrias têxteis. Nesse trabalho foram avaliados os percentuais de descoloração e degradação de soluções contendo 10 mg/L de alaranjado de metila, 10 mg/L de azul de metileno e 10 mg/L de verde malaquita, utilizando borbulhamento de ozônio. Para isso, foi construído um sistema de ozonização de ar com potência de 30 W, baseado no efeito corona. Os resultados mostraram que o sistema de ozonização foi bastante eficiente na descoloração (>96%) de soluções contendo alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita. O efeito da variação da vazão de ar (2,5-7,5 mL/min) na entrada do ozonizador mostrou que no início da reação, a descoloração aumentou com o aumento da vazão. No entanto, após uma hora não se observou diferença significativa na remoção de cor. Os resultados de DQO mostraram degradação de 99% do azul de metileno e 40% do alaranjado de metila.

Palavras-Chave: Corantes; Ozônio; POA; Tratamento de Efluente.

ABSTRACT

Use of ozone for contaminated water treatment with dyes. Ozone is a powerful oxidizing agent which can be used for the treatment of effluents with dyes from the textile industry. This study was evaluated the percentage of decolorization and degradation of solutions containing 10 mg/L methyl orange, 10 mg/L methylene blue, and 10 mg/L malachite green using bubbling ozone. For this, it was built an air ozonation system with a power of 30 W based on the corona effect. The results showed that the ozonation system was very efficient for decolorization (> 96%) of solutions of methyl orange, methylene blue, and malachite green. The effect of the airflow variation (2.5-7.5 mL/min) at the inlet of the ozonator showed that the discoloration increased with increasing flow. However, after one hour no significant difference in color removal was observed. The COD results showed degradation of 99% of methylene blue and 40% of methyl orange.

Keywords: Dyes; Ozone; AOP; Effluent Treatment.

¹ Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ, São João del-Rei, MG, Brasil.

² Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Campus Timóteo, MG, Brasil.

³ Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ, São João del-Rei, MG, Brasil.

⁴ Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ, São João del-Rei, MG, Brasil. E-mail para correspondência: marcelobatista@ufsj.edu.br

INTRODUÇÃO

O grande parque industrial instalado do setor têxtil tem gerado grandes volumes de efluentes que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Estima-se que mais de 50% da produção mundial de corantes orgânicos é utilizado na coloração de tecidos e, que na indústria têxtil, aproximadamente 20% dos corantes é perdida para o meio ambiente (Katheresan et al., 2018). Essa indústria tem empregado tratamentos de efluentes baseados em processos físicos e biológicos que apresentam eficiência limitada na remediação de efluentes e possuem várias restrições. Os processos físicos (filtração, decantação, adsorção, etc.) praticamente promovem a transferência de fase do contaminante, não sendo, portanto, um método sustentável a médio/longo prazo. Além disso, os adsorventes usados para remediação de águas são relativamente caros na prática e difíceis de reciclar por separação (Tang et al., 2018). Os processos biológicos são limitados pela estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, concentração de nutrientes, tempo de residência, etc), nas quais os microorganismos são capazes de utilizarem os poluentes como fonte de matéria-orgânica (Capodaglio et al., 2016). Dentre várias outras restrições, destaca-se a inabilidade dos processos biológicos para metabolizarem compostos recalcitrantes, muitos dos quais desenvolvidos para controle de microorganismos (fungicidas, bactericidas, etc.) ou altamente tóxicos para uma ampla gama de organismos (Ganzenko et al., 2014). Os compostos recalcitrantes são resistentes aos processos de atenuação natural e aos métodos convencionais de tratamento químico/biológico (Zhang et al., 2021). Como alternativa, os processos químicos que utilizam ozônio apresentam-se como os mais promissores para a degradação de poluentes químicos em solução aquosa. O ozônio é conhecido como o segundo mais forte agente oxidante que pode ser utilizado em escala industrial e, vem sendo adotado para aplicações em tratamentos de águas por diversos países. As principais motivações para o uso de ozônio no tratamento de efluentes consistem no fato dele ser um forte agente oxidante ($E^0 \cong 2,1 \text{ V}$) e não ser uma fonte intrínseca de poluição (Rodriguez et al., 2013).

O ozônio pode ser produzido por três diferentes processos: exposição do O_2 à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. O processo de produção de ozônio que utiliza descarga elétrica (conhecido como efeito corona) é o mais utilizado na maioria dos ozonizadores comerciais, devido à maior conversão de oxigênio em ozônio (Pekárek et al., 2020). O ozônio se decompõe rapidamente em água e leva à formação de radicais hidroxilas, cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E^0 = 3,06\text{V}$) e, conseqüentemente, mais efetivo no tratamento de efluentes com corantes (Zhang et al., 2009).

Os processos que utilizam ozônio têm mostrado excelentes resultados de descoloração e degradação de AR18 (Parsa et al., 2014), AB92 (Parsa e Negahdar, 2012), Acid Blue 45 (Cheng et al., 2013), RR 135 (Sharma et al., 2013). Sharma et al. (2013) observaram 99,9% de descoloração e cerca de 60% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) do RR 135, quando utilizaram ozônio. Turhan et al. (2012) utilizaram ozônio, e também observaram descoloração do azul de metileno e 65% de remoção de DQO em solução aquosa. Em corantes, os grupos cromóforos com duplas ligações conjugadas são responsáveis pela cor e podem ser dividido pelo ozônio, quer direta ou indiretamente, formando moléculas menores e reduzindo a cor dos efluentes.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a descoloração e degradação dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita, cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 1,

utilizando um sistema de ozonização do ar baseado no efeito corona. Esses corantes foram escolhidos devido à elevada aplicabilidade em laboratórios químicos e na indústria têxtil.

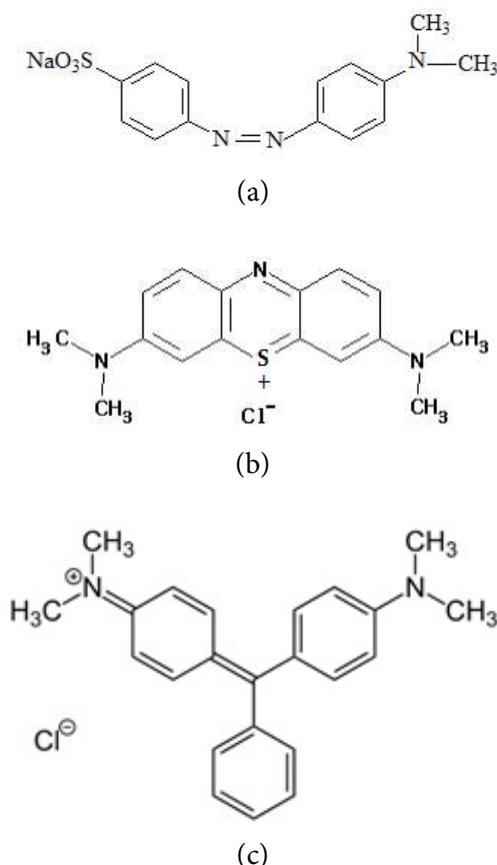


Figura 1. Estrutura química dos corantes: (a) alaranjado de metila, (b) azul de metileno e (c) verde malaquita (Fonte: Rao e Venkatarangaiah, 2014).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de ozônio foi utilizado um ozonizador baseado no efeito corona com potência de 30 W. O ozonizador foi alimentado com vazão de 2,5, 5,0 e 7,5 L/min de ar atmosférico, produzindo excesso de ozônio em relação à degradação completa de corante. Foi usado um reator batelada preenchido com 2,5 L de solução com corante. No reator, a entrada de ar ozonizado foi realizada através de um difusor ascendente de bolhas. A linha de teste catalítico utilizada para ozonização é representada na Figura 2.

Foram preparadas soluções aquosas contendo 10 mg/L de alaranjado de metila, 10 mg/L de azul de metileno e 10 mg/L de verde malaquita. Alíquotas dessas soluções foram coletadas para análise, em intervalos de 5 min durante 90 min. As medidas de absorvância foram realizadas em duplicata, em um espectrofotômetro (BEL SP 2000 UV) na região do visível, utilizando cubetas de 1 cm. O comprimento de onda para as medidas de absorvância foram de 470 nm, 664 nm e 618 nm, para o alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita, respectivamente. A curva de calibração apresentou um coeficiente de correção da reta de 0,998. O percentual de descoloração da solução foi calculado através da Equação (1), usando os valores de absorvância antes (Abs_0) e após a reação (Abs_t) (Ribeiro et al., 2013).

$$\% \text{ Descoloração} = \left(1 - \frac{Abs_t}{Abs_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Para a avaliação de degradação dos corantes foi realizada a oxidação da matéria orgânica pela técnica de demanda química de oxigênio (DQO). Na DQO foi utilizado um oxidante forte (dicromato de potássio) em meio ácido, em temperatura elevada, na presença de um catalisador (sulfato de prata) e inibidor de cloretos (sulfato de mercúrio). Em cada ensaio, 2 mL de amostra (solução corante) foram transferidos para tubos de vidro (16 x 100 mm), aos quais foram adicionados 0,04 g de sulfato de mercúrio, 0,5 mL de dicromato de potássio (0,02 M), 2,5 mL de sulfato ácido de prata (0,67 g/L de $AgSO_4$ e H_2SO_4 concentrado) e 0,3 mL de água destilada. Posteriormente a digestão, as amostras foram resfriadas e as DQOs foram avaliadas no espectrofotômetro (BEL SP 2000 UV) na região do visível, utilizando-se cubetas (1 cm) e comprimento de onda descritos anteriormente. Para cada solução, duas amostras, em dois tempos (t) de reação foram analisadas: Abs_t = absorbância da solução no tempo de 90 min e Abs_0 = absorbância da solução no tempo zero. As análises foram realizadas em duplicata e a DQO calculada conforme a Equação 2.

$$DQO (mg \text{ O}_2 / L) = \left(1 - \frac{Abs_t}{Abs_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

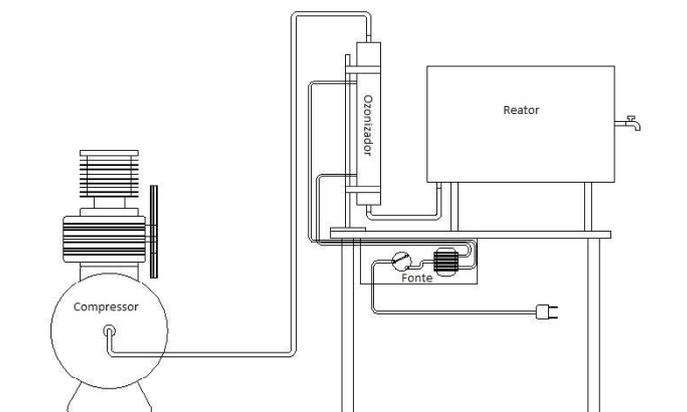


Figura 2. Representação do sistema de ozonização da solução com corante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência do processo de ozonização foi medida através do percentual de descoloração das soluções dos corantes alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita. As medidas do percentual de descoloração apresentaram desvio padrão de 1,4%. Inicialmente, foi realizado um teste com uma solução de azul de metileno, injetando apenas ar no reator e se constatou que, praticamente, não ocorria descoloração na ausência de ozônio (Figura 3). A Figura 3 apresenta os resultados de descoloração das soluções corantes de alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita pelo processo de ozonização baseado no efeito corona em função do tempo, para uma vazão de 5 L/min. Pela figura observa-se uma rápida descoloração da solução nos primeiros 30 min de reação. Nota-se que o azul de metileno e o verde malaquita apresentam perfis similares de descoloração atribuídos à similaridade dos grupos funcionais presentes na estrutura química (Poggere et al., 2011). Por outro lado, como o alaranjado de metila é um

azocorante e sua ligação azo ($N=N$) é mais difícil de ser quebrada, apresenta menor taxa de descoloração (Shu e Huang, 1995). O processo de ozonização conferiu mais de 90% de descoloração das soluções dos corantes azul de metileno e verde malaquita em 25 min de reação, enquanto que para o alaranjado de metila esse percentual foi atingido em 40 min de reação.

A figura 3 mostra, também, que após 50 min de reação os percentuais de descoloração de todos os corantes são muito próximos e, praticamente, não se observa modificação na coloração. Nas condições utilizadas, estima-se que são produzidos 1.304 g/h de ozônio, sendo necessários 258 g e 775 g de ozônio para completa degradação do alaranjado de metila e do azul de metileno, respectivamente. Para ambos os corantes, a quantidade de ozônio produzida em uma hora foi superior à quantidade estequiométrica calculada para a degradação total.

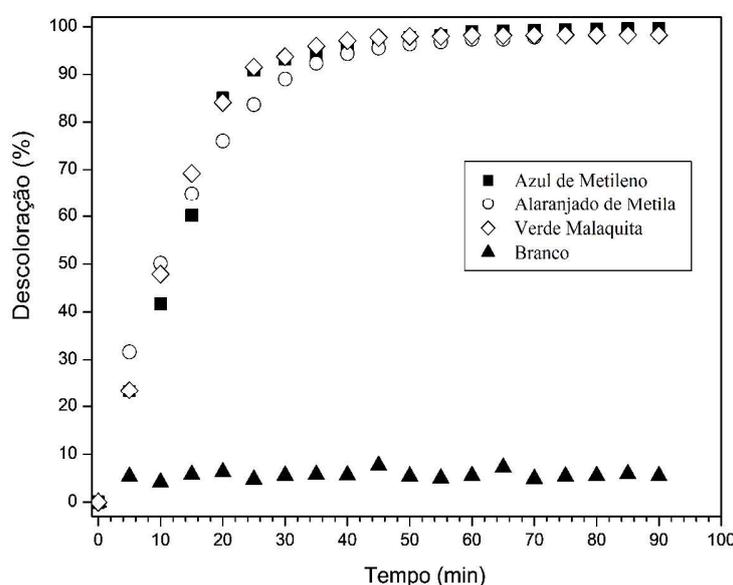


Figura 3. Relação do percentual de descoloração das soluções corantes em função do tempo sem ozonização (branco) e com ozonização.

A Figura 4 mostra a descoloração do azul de metileno nas vazões de 2,5, 5,0 e 7,5 L/min de ar ozonizado. Essa figura mostra que nos primeiros 20 min de reação a descoloração depende da vazão de ar ozonizado, ou seja, quanto maior a vazão de ar ozonizado maior o percentual de descoloração do azul de metileno. Após 20 min de reação, os percentuais de descoloração nas vazões de 5,0 e 7,5 L/min são próximos e, em 40 min ultrapassa os 90% de descoloração. Nas duas condições de vazões analisadas, observa-se um crescimento exponencial do percentual de descoloração e, após 60 min a sua estabilização. Na literatura esse comportamento é justificado pela cinética de descoloração ser dividida em estágios (Guo et al., 2015). Primeiramente, o processo de descoloração é conduzido pela reação química entre o ozônio e/ou $OH\cdot$ e as moléculas de corante, caracterizando o comportamento exponencial. Posteriormente, ocorre uma competição entre o ozônio e os subprodutos gerados na oxidação da molécula do corante, além do ozônio que fica dissolvido no meio líquido e não reage com os compostos presentes. Após 80 min de reação, todas as vazões apresentam descoloração de azul de metileno superior a 97%.

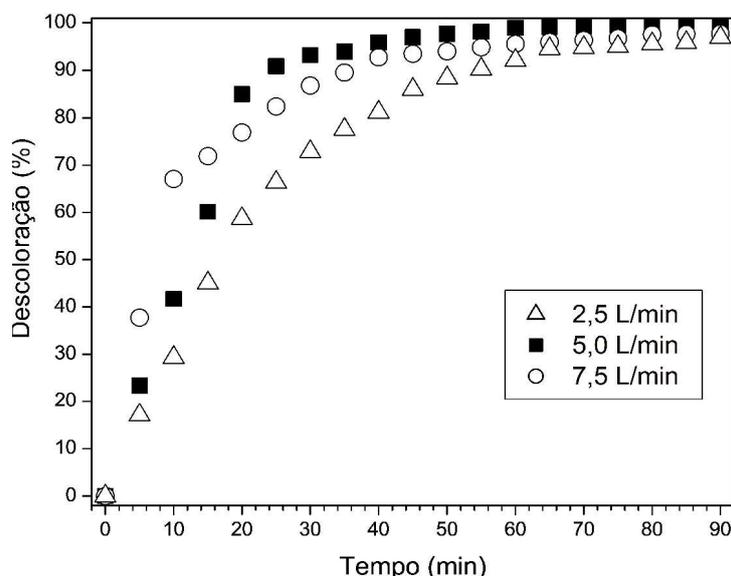


Figura 4. Relação do percentual de descoloração da solução corante de azul de metileno em função do tempo de ozonização para diferentes vazões de ozonização.

Na Figura 5 são apresentados os resultados de DQO das soluções de azul de metileno e alaranjado de metila, antes e após o processo de ozonização. Os resultados mostram que para a solução do azul de metileno, na vazão de 5 L/min de ar, houve redução de aproximadamente 99% no valor da DQO, enquanto que, na vazão de 7,5 L/min a redução foi de 85%. Essa diferença pode ser atribuída ao menor tempo de contato do ozônio com a solução, na maior vazão, levando a redução na degradação. Em fase aquosa, o ozônio gera radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) que são altamente reativos e oxidam facilmente diversos compostos, esses radicais são supostos responsáveis pela degradação dos corantes no processo ozonização (Rodriguez et al., 2013; Turhan, 2013).

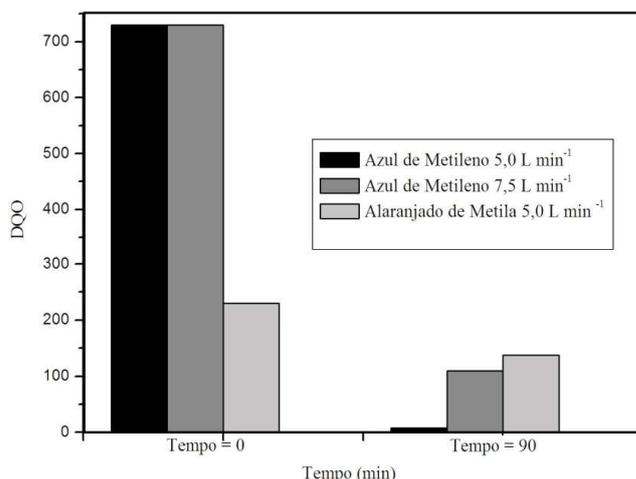


Figura 5. Demanda química de oxigênio antes e após o processo de ozonização.

Os resultados de degradação do alaranjado de metila mostram redução de aproximadamente 40 % na DQO (Figura 5). Nota-se que a degradação do alaranjado de metila foi muito menor que a do azul de metileno. A menor degradação do alaranjado de metila em relação ao azul de metileno está associada a sua estrutura química, segundo estudos realizados por Shu e Huang (1995), a presença de ligações azo na molécula diminui a sua cinética de degradação.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos e nas condições experimentais utilizadas é possível concluir que praticamente não há descoloração na ausência de ozônio e, que o sistema de ozonização montado se mostrou bastante eficiente na descoloração das soluções corantes de alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita. Os resultados mostraram percentuais de descoloração dos corantes maiores que 96%. Os testes realizados para a descoloração do azul de metileno em diferentes vazões mostraram que, no início da reação, a descoloração aumentou com o aumento da vazão, no entanto, após uma hora não se observou diferença significativa na remoção de cor. Os resultados de DQO mostraram que a degradação do azul de metileno foi muito maior que a do alaranjado de metila. O sistema de ozonização conseguiu mais de 96% de descoloração dos corantes: alaranjado de metila, azul de metileno e verde malaquita, e degradou 99% do azul de metileno e 40% do alaranjado de metila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo financiamento dos projetos APQ-01988-11 e APQ-03361-15.

REFERÊNCIAS

- CAPODAGLIO, A. G.; HLAVÍNEK, P.; RABONI, M. 2016. Advances in wastewater nitrogen removal by biological processes: state of the art review. **Revista Ambiente & Água**, **11**(2):250-267.
- CHENG, Z.; HUA, W. X.; PING, N. 2013. Continuous Acid Blue 45 decolorization by using a novel open fungal reactor system with ozone as the bactericide. **Biochemical Engineering Journal**, **79**:246-252.
- GANZENKO, O. et al. 2014. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. **Environmental Science and Pollution Research**, **21**(14):8493-8524.
- GUO, W. Q. et al. 2015. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: kinetics, mechanisms, and pathways. **Ultrasonics sonochemistry**, **22**:182-187.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. **Journal of environmental chemical engineering**, **6**(4):4676-4697.
- PARSA, J. B.; GOLMIRZAEI, M.; ABBASI, M. 2014. Degradation of azo dye C.I. Acid Red 18 in aqueous solution by ozone-electrolysis process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **20**:689-694.
- PARSA, J. B.; NEGAHDAR, S. H. 2012. Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods. **Separation and Purification Technology**, **98**:315-320.
- PEKÁREK, S. et al. 2020. Effect of a diamond layer on the active electrode on the ozone generation of the dielectric barrier discharge in air. **Journal of Physics D: Applied Physics**, **53**(27):275203.
- POGGERE, P. A. et al. 2011. Azul de metileno: propriedades e tratamentos. In: ANAIS DO III ENDICT - ENCONTRO DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 2011, Toledo, UTFPR.
- RAO, A. N.; VENKATARANGAIAH, V. T. 2014. The effect of cathode materials on indirect electrochemical oxidation of methyl orange, malachite green and methylene blue. **Portugaliae Electrochimica Acta**, **32**(3):213-231.
- RIBEIRO, F. P. et al. 2013. Eletrodegradação de ponceu 2R utilizando ânodos dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. **Química Nova**, **36**:85-90.

RODRIGUEZ, L. A. D. et al. 2013. Discoloration on methylene blue solutions by direct and catalytic ozonation. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, 1:33-38.

SHARMA, S. et al. 2013. Studies on degradation of reactive Red 135 dye in wastewater using ozone. **Procedia Engineering**, 51:451-455.

SHU, H. Y.; HUANG, C. R. 1995. Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. **Chemosphere**, 31:3813-3825.

TANG, L et al. 2018. Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, 336:160-169.

TURHAN, K. et al. 2012. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**, 92:897-901.

TURHAN, K.; OZTURKCAN, S. A. 2013. Decolorization and degradation of reactive dye in aqueous solution by ozonation in a semi-batch bubble column reactor. **Water Air and Soil Pollution**, 224:1353-1358.

ZHANG, C. et al. 2021. Simultaneous coupling of photocatalytic and biological processes: A promising synergistic alternative for enhancing decontamination of recalcitrant compounds in water. **Chemical Engineering Journal**, 403:126365-126378.

ZHANG, J. et al. 2009. Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone based processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 15:185-189.