

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: PROPOSTA DE TECNOLOGIA LIMPA

Sandro Marmitt¹, Guilherme Freiburger² e Simone Stülp³

RESUMO: Neste artigo foram aplicados Processos Oxidativos Avançados na degradação/descoloração de corantes alimentícios, dentre eles, UV/peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso, UV/peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso, peróxido de hidrogênio/ferro metálico e UV/peróxido de hidrogênio/ferro metálico. Esses processos podem ser aplicados em sistemas que visam ao saneamento de processos industriais, já que apresentaram resultados satisfatórios em termos de degradação do corante vermelho bordeaux (amaranto e azul brilhante). O processo mais eficiente de descoloração estudado foi o tratamento utilizando peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso (Processo fenton), pois reduziu a coloração em 98,8% num período de 3,5 horas.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes azo. Degradação. Efluentes

1 INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia possui grande potencial poluidor, visto que suas cargas residuárias (efluentes) possuem alto índice de matéria orgânica e muitas vezes coloração intensa (SILVA et al., 2008). As elevadas colorações, geralmente provêm, da utilização de corantes que aparentemente não revelam toxicidade direta em relação aos organismos vivos. Porém, o descarte de efluentes contendo alto índice de coloração, diretamente em corpos hídricos, conduz a mudanças na qualidade de luz que penetra nas camadas mais profundas, alterando e influenciando nas condições da biota aquática (PERKOWSKI; KOS, 2003), diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005), principalmente nas imediações da descarga (STÜLP; MARMITT; SILVA, 2005).

A produção mundial de corantes e pigmentos é estimada em torno de 780.000 t/ano, sendo consumidas cerca de 30.000 t/ano consumidas no Brasil. Dessa quantidade, aproximadamente 12% dos corantes orgânicos são perdidos durante as etapas de produção e processamento. Essa perda é pequena, se comparada com outros poluentes, como pesticidas, solventes e detergentes; porém, é importante enfatizar que a aplicação desses materiais geralmente envolve diluição, gerando um grande volume de efluente líquido (MOTHEO; MALPASS; CATANHO, 2006).

Os corantes artificiais são aditivos alimentares e têm sido foco de muitas críticas, já que o emprego desses em alguns produtos se justifica apenas por questões de hábitos alimentares. Muitos alimentos industrializados não apresentam cor original e, em outros, a cor é alterada ou destruída durante o processamento e/ou estocagem. Com isso o uso de corantes para suplementar ou realçar a coloração perdida e, principalmente, para aumentar a aceitabilidade do produto frente ao consumidor é um recurso muito utilizado (GODOY; PRADO, 2004).

1 Químico Industrial – Univates

2 Químico Industrial – Especialista em Bases Ecológicas para a Gestão Ambiental – Univates

3 Química Industrial – Mestre e Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – UFRGS

Os corantes sintéticos artificiais foram, progressivamente, substituindo os corantes naturais, devido à sua maior estabilidade, poder de coloração, maior faixa de coloração e melhor condição em termos de preço, além da garantia de uniformidade dos alimentos produzidos em larga escala (GODOY; PRADO, 2004).

O maior problema ambiental envolvendo corantes é representado pela ampla utilização de corantes do tipo azo (N=N), como, por exemplo, os corantes tartrazina e amaranço, não sendo este último permitido em alguns países, como é o caso da Rússia (STÜLP et al., 2008). Essas espécies químicas têm reconhecido efeito mutagênico e carcinogênico, conforme estudos recentes realizados na Alemanha, demonstrando que no organismo humano existem enzimas (principalmente no fígado) e bactérias intestinais capazes de degradar facilmente essa classe de corantes e gerar compostos orgânicos aminados e benzidinas, comprovadamente carcinogênicos e mutagênicos (SOTTORIVA; TAUCHERT; PERALTA-ZAMORA, 2002). Além disso, esses corantes possuem uma baixa degradabilidade frente a outros métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de efluentes com alto índice de coloração. Corantes desse tipo têm sido amplamente utilizados na indústria alimentícia para intensificar a coloração dos seus produtos (SILVA et al., 2008). Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo. Novas tecnologias de tratamento se fazem necessárias (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Devido às crescentes problemáticas em torno do futuro ecológico do planeta, diversos metodologias e tecnologias foram desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou eliminar os desperdícios e resíduos gerados no dia-a-dia. Essas tecnologias são chamadas de tecnologias limpas, sendo uma das metodologias promissoras para tratamento de efluentes vem sendo os processos oxidativos avançados (POAs).

Desde 1970, tem sido feitos tentativas e melhoramentos nos POAs, tornando-os mais rápidos, eficientes e mais seguros para o ambiente natural, evitando-se assim uma poluição secundária (PERKOWSKI; LEDAKOWICZ, 2002).

Nos últimos anos os POAs têm aparecido como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente em razão da elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes (TIBURTIUS et al., 2005), permitindo a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Esse processo, muitas vezes, permite a completa mineralização desses compostos.

A eficiência desses processos é comprovada em diversos países que utilizam os POAs para tratamento de água potável. No caso de indústrias produtoras de águas residuais, plantas piloto desses sistemas estão operando em diversos países. Na Alemanha, Estados Unidos, França, Canadá, Espanha, Estônia e África do Sul, as plantas piloto são usadas na indústria de papel, curtimento, têxtil, química, petróleo e combustíveis sintéticos (PERKOWSKI; LEDAKOWICZ, 2002).

Esses POAs são caracterizados pela geração de espécies altamente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), capazes de promover de forma rápida a degradação de vários compostos poluentes. Geralmente nesses processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma seqüência de reações em cadeia (muitas das quais envolvem radicais livres) iniciadas (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Dentre esses processos podem-se citar muitas metodologias a serem aplicadas, como é o caso de reações em fase homogênea, citando-se o processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) (NOGUEIRA et al., 2007), o O_3 (ozônio) e/ou radiação UV (ultra-violeta) sozinha ou combinada ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; UV/O_3); os que empregam reações em fase heterogênea usando semicondutores como fotocatalisadores, com ou sem radiação, como é o caso do UV/TiO_2 (FREIBERGER, 2007); e radiólise usando radiação de alta energia, como os raios gama, sonólise, usando-se ultrassom, desalogenação química (ARRUDA,

2005), e fotólise a vácuo com luz UV, tratamento eletroquímico e oxidação com umidade do ar (CHIRON et al., 2000).

Pode-se observar uma série de diferentes tipos de POAs, mas são aqui destacados os processos envolvendo radiação UV, peroxidação, fenton e ferro metálico, sejam eles individuais ou em operação conjunta, por terem caráter experimental efetivo, facilitado e por possuir baixo custo em se comparando com outras tecnologias de tratamento de efluentes. Por meio desse tipo de tecnologia limpa, foi possível degradar o corante Vermelho *Bordeaux*, composto pelo corante amaranço (95%) e pelo corante azul brilhante (5%), visualizados nas FIGURAS 1 e 2. Os tratamentos realizados foram os acima citados, objetivando-se a degradação desse tipo de corante, muito comum no efluente de indústrias alimentícias.

FIGURA 1 – Estrutura do corante Amaranço

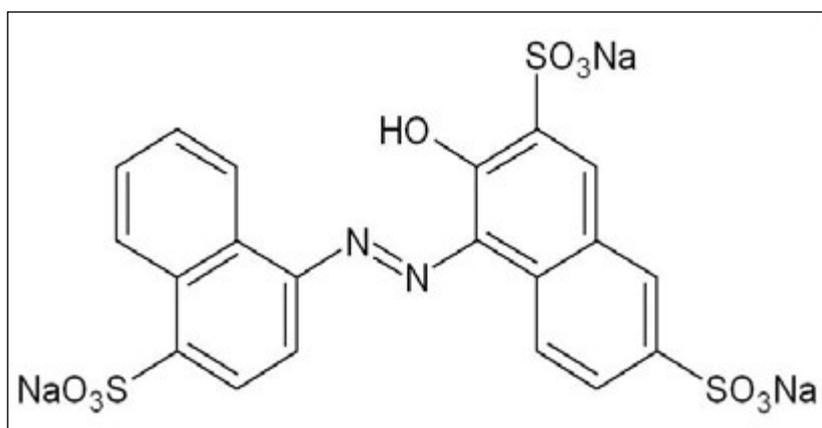
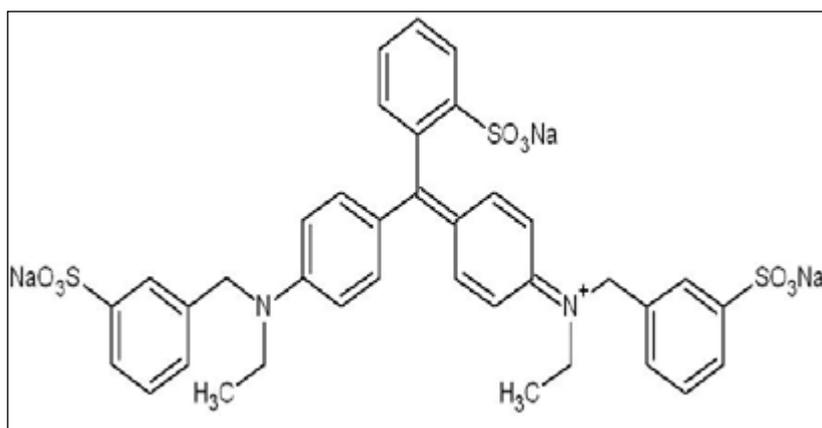


FIGURA 2 – Estrutura do corante azul brilhante



Neste trabalho tem-se por objetivo avaliar a degradação de corantes alimentícios, amaranço e azul brilhante, por meio da aplicação de Processos Oxidativos Avançados, dentre eles, UV/peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso, UV/peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso, peróxido de hidrogênio/ferro metálico e UV/peróxido de hidrogênio/ferro metálico.

2 METODOLOGIA

Nos ensaios de fotodegradação foi utilizado o corante alimentício comercial (indústria Duas Rodas – Santa Catarina – Brasil) vermelho *bordeaux* (bordeaux S ou Amarantho - Colour Index 16185 e Azul Brillante (FCF) - Colour Index 42090), sem purificação prévia. As soluções aquosas do corante, em concentração de 100 mg.L^{-1} , foram preparadas utilizando-se água deionizada. Também foi utilizado Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) 10 Volumes, da marca Rioquímica, Sulfato Ferroso Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) P. A., da marca Synth, e lâ de aço comercial, da marca Bombril. Todos os materiais acima citados foram cedidos pelos Laboratórios de Ensino da UNIVATES.

O reator usado na degradação fotoquímica (FIGURA 3) foi construído pela equipe do Núcleo de Eletrofotocquímica e Materiais Poliméricos/UNIVATES – NEMP (STÜLP et al., 2008). É formado por uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio, com dimensões de $200 \times 500 \times 400 \text{ mm}$ (AxLxC), com tampa superior móvel, fonte de energia (Intral), filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W (Osram HQL), cuja cobertura original foi previamente removida. Os experimentos foram realizados em célula estática de quartzo (STÜLP et al., 2005) de capacidade de 100 mL (FIGURA 3 e FIGURA 4).

FIGURA 3 - Célula utilizada nos experimentos de Fotodegradação, capacidade 100 mL, composta por: tampa com a parte inferior revestida com papel alumínio (1); caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio (2); copo de béquer de 100 mL (3); fonte de energia (4); filamento de lâmpada de mercúrio (5)

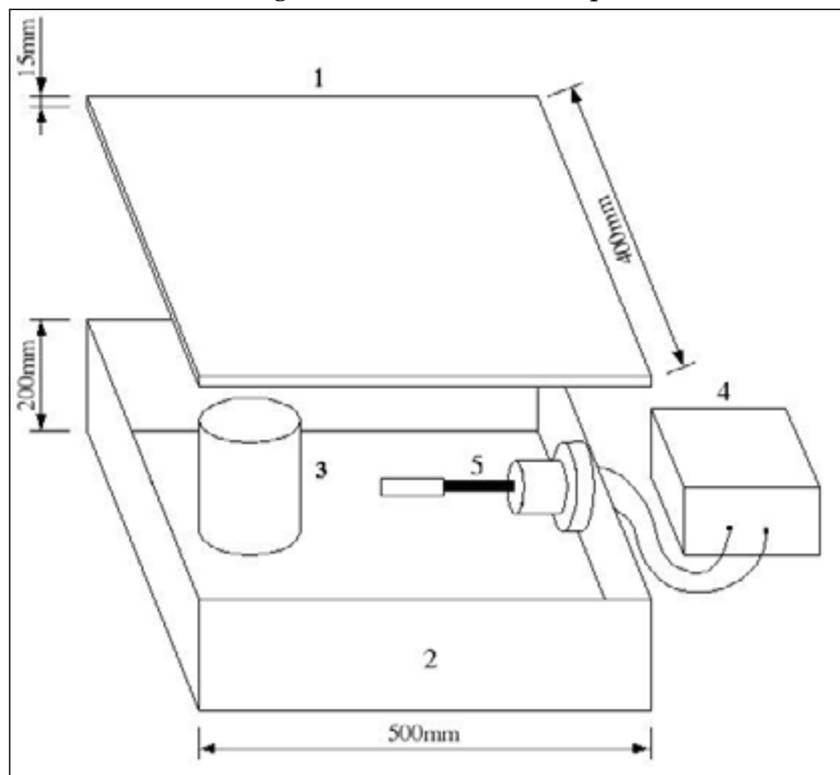
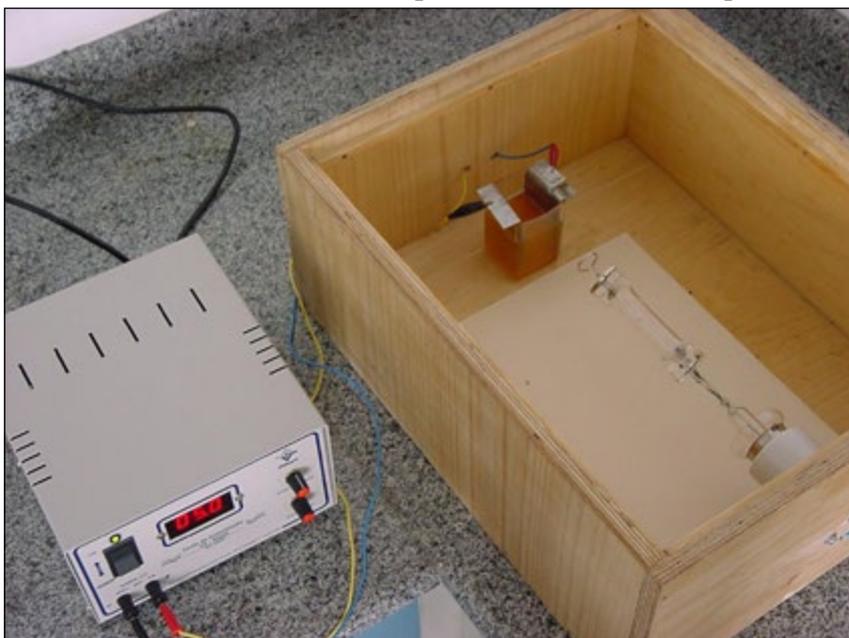


FIGURA 4 - Foto da célula fotoquímica utilizada nos experimentos



Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análise Instrumental III da UNIVATES. Foram conduzidos ensaios utilizando-se soluções do corante vermelho *bordeaux* a 100 mg.L^{-1} , tendo como tratamento radiação UV com H_2O_2 92 mg.L^{-1} , radiação UV com H_2O_2 46 mg.L^{-1} e FeSO_4 100 mg.L^{-1} e radiação UV com H_2O_2 46 mg.L^{-1} e lâ de aço comercial $0,7 \text{ g}$. Da mesma forma foram realizados os mesmos ensaios, porém sem incidência de radiação UV e sob agitação de um agitador magnético, para fins de comparação de resultados.

Os resultados experimentais foram analisados em espectrofotômetro de feixe simples da marca FEMTO® modelo 700 plus, tendo como parâmetro comparativo a coloração da amostra, medida por meio da absorbância (em $525 \text{ nm} - \lambda$), antes, durante e ao final do tratamento. Os resultados foram tabelados e os dados foram transformados em gráficos, para uma melhor visualização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos ensaios de degradação e fotodegradação do corante alimentício vermelho *bordeaux*, pôde-se observar a tendência de a amostra degradar-se quando tratada com diferentes tipos de reagentes com potencial oxidativo, como é o caso do peróxido de hidrogênio, sulfato ferroso e ferro metálico, com e sem incidência de radiação ultravioleta (UV).

Nas FIGURAS 5, 6 e 7 é possível observar a diminuição da absorbância das amostras e a conseqüente diminuição da coloração dessas, que pode ser observada na FIGURA 8. Para os tratamentos sem a incidência de luz UV, na amostra em que se utilizou apenas o peróxido de hidrogênio sob agitação, houve apenas leve diminuição de cor de $3,92\%$, em relação à amostra original, no tempo de 2 horas e 10 minutos. Tal fato se deve, provavelmente, pela ausência de um sistema combinado a este que permita que a degradação ocorra. Isso se comprova pelo fato de as amostras tratadas com UV, peróxido de hidrogênio e compostos ferrosos terem obtido melhores resultados. No tratamento com peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso (método Fenton) sob agitação, houve descoloração na faixa de $98,8\%$ em 3,5 horas, em comparação a seu estado inicial. Em estudos anteriores, avaliando-se a descoloração de corantes têxteis, chegou-se a 98% de redução de

cor em aproximadamente duas horas de tratamento (NOGUEIRA et al., 2007), o que é corroborado pelos resultados aqui apresentados. Também foram obtidos resultados satisfatórios no tratamento com peróxido de hidrogênio e ferro metálico (lã de aço comercial), também sob agitação, no qual houve diminuição quase total da cor, pois chegou-se à descoloração na faixa de 99,2 % em 5 horas e 20 minutos.

Os mesmos experimentos foram realizados sob irradiação UV, porém sem agitação, de forma estática, obtendo-se assim também resultados satisfatórios. Comprovou-se que, no sistema UV/peróxido de hidrogênio, ao contrário do sistema com somente peróxido, foi possível chegar à descoloração do corante a um nível de 99,2%, porém com um tempo de reação de oito horas. Já no sistema UV/peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso obteve-se diminuição de cor na faixa de 87,4% da amostra em um período de 3,5 horas. E o sistema UV/peróxido de hidrogênio/ferro metálico apresentou níveis descolorantes de 76,1% no tempo de 5 horas e 40 minutos.

FIGURA 5 - Gráfico representando os resultados obtidos utilizando-se soluções com agitação e não irradiadas com UV

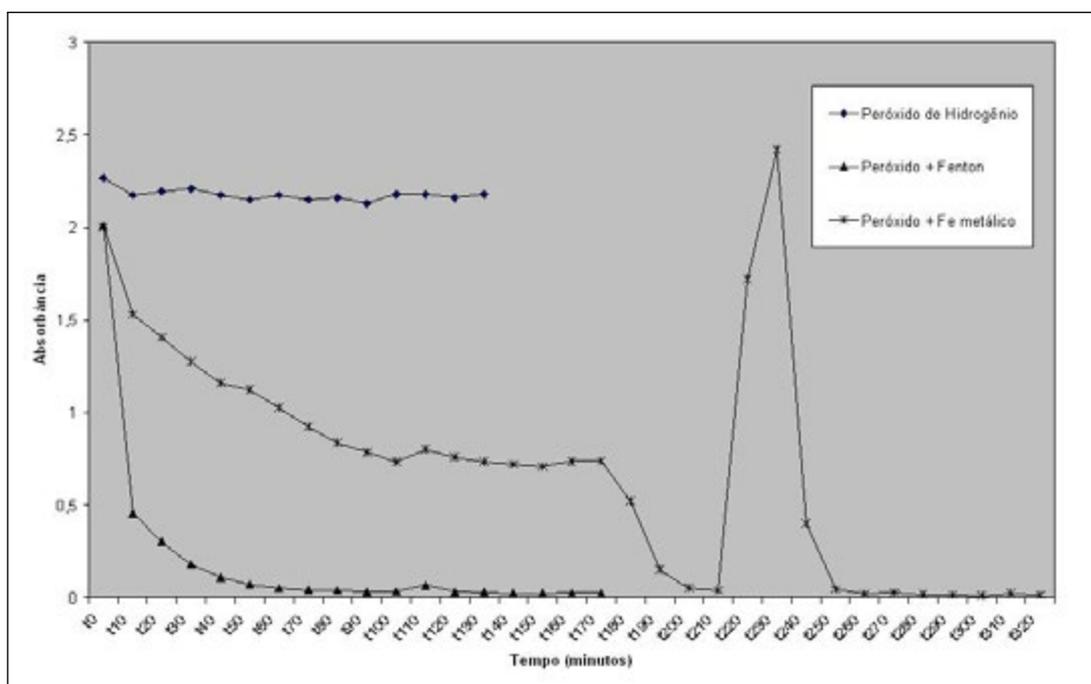


FIGURA 6 - Gráfico representando os resultados obtidos utilizando-se reator estático com irradiação UV

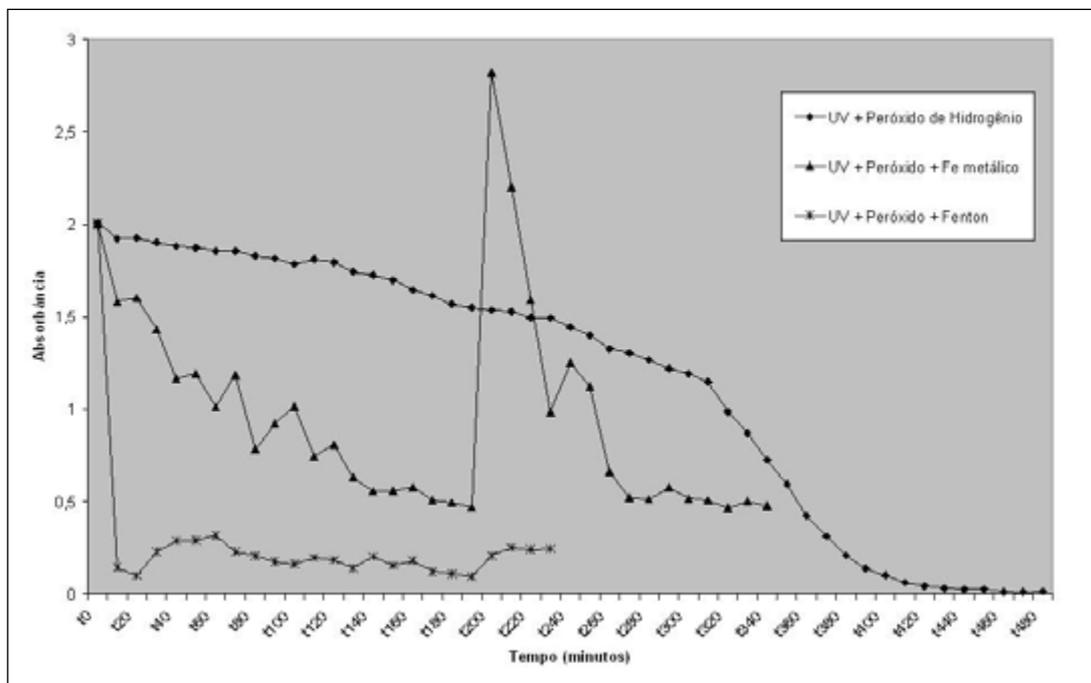
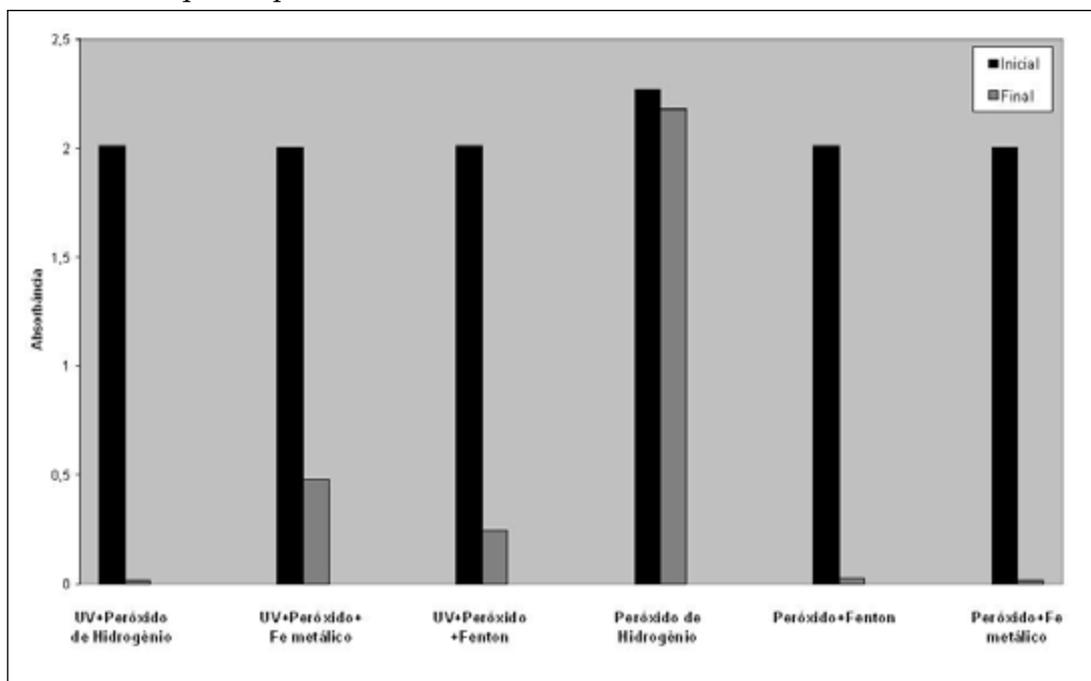


FIGURA 7 - Gráfico demonstrando os resultados obtidos dos diferentes tipos de tratamento, no qual se pode observar a absorvância inicial e a final das amostras



Observou-se que, com exceção do sistema em que reage somente o peróxido diretamente com o corante, no qual não se obtiveram resultados satisfatórios, os demais sistemas apresentados

demonstram resultado promissor em se tratando de descoloração do corante em estudo. A eficiência dos sistemas UV/peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso e UV/peróxido de hidrogênio/ferro metálico apresentaram resultados inferiores ao sistema em que não houve irradiação, mas apenas agitação. Isso se explica pelo fato de os sistemas irradiados não possuírem agitação. Certamente se esses dois sistemas atuassem sob agitação, a homogeneização da amostra seria maior, podendo haver maior descoloração da amostra e, provavelmente, resultados satisfatórios em um período menor de tempo. Os resultados visuais das soluções já tratadas, em comparação à não tratada, podem ser vistos na FIGURA 8.

No sistema peróxido de hidrogênio/ferro metálico observou-se que, no instante de tempo de 220 e 230 minutos, houve um aumento brusco da absorbância, assim como no sistema UV/peróxido de hidrogênio/ferro metálico no instante 200 minutos. Esse fato deu-se devido ao fato de tentar-se homogeneizar o sistema, tocando-se na lã de aço com um bastão de vidro. Isso fez com que as moléculas do corante agregadas ao ferro metálico tornassem-se novamente dispersas no meio, aumentando assim a coloração do sistema, bem como a absorbância. Importante salientar que, conforme observado no relato recém citado, quando se atuar em um sistema que utiliza ferro metálico na forma de lã de aço, deve-se tomar o cuidado de não tocar na lã de aço, para que não se diminua a eficiência do processo, pois essa lã retém as moléculas que imprimem cor ao sistema.

FIGURA 8 - Aspecto visual das amostras antes e após o tratamento. Da esquerda para a direita: amostra não tratada, amostra tratada com peróxido de hidrogênio, amostra tratada com UV/peróxido de hidrogênio, amostra tratada com peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso, amostra tratada com UV/peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso, amostra tratada com peróxido de hidrogênio/ferro metálico e amostra tratada com UV/peróxido de hidrogênio/ferro metálico.



4 CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados, pode-se verificar a possibilidade de aplicação de Processos Oxidativos Avançados na degradação e tratamento de efluentes de indústria alimentícia que contenham corantes azo em sua constituição, podendo ser uma proposta de tecnologia limpa a ser aplicada em ambientes industriais. Cabe destacar que o processo mais eficiente de descoloração dos corantes foi o tratamento utilizando peróxido de hidrogênio/sulfato ferroso (processo fenton), pois reduziu a coloração em 98,8% num período de 3,5 horas.

REFERÊNCIAS

- ARRUDA, T. L. **Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados**. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Wat. Res**, v. 34, p. 366-377, 2000.
- FREIBERGER, G. **Degradação de pesticidas utilizados no sistema float de plantio de mudas de fumo**. 2007, 63 f. (Graduação) - Relatório de Conclusão do Curso de Química Industrial, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2007.
- GODOY, H.T.; PRADO, M.A. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química Nova**, v. 27, p. 22-26, 2004.
- MOTHEO, A. de J.; MALPASS, G. R. P.; CATANHO, M. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, p. 983-989, 2006.
- NOGUEIRA, R.F.P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton, **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.
- PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, p. 130-136, 2005.
- PERKOWSKI, J.; KOS, L. Decolouration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 11, p. 67-71, 2003.
- PERKOWSKI, J.; LEDAKOWICZ, L. Decomposition of anthraquinone dye in the aqueous solution during advanced oxidation processes. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 10, p. 68-72, 2002.
- SILVA, C. P.; HAETINGER, C. ; MARMITT, S. ; STÜLP, S. Avaliação da Degradação do Corante Vermelho Bordeaux através de Processo Fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 73-77, 2008.
- SOTTORIVA, P. R. S.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Estudo comparativo de processos fenton e foto-fenton utilizando luz visível e ultravioleta próxima na degradação de corantes reativos. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6., 2002, Vitória. **Anais...** Vitória, 2002.
- SOUZA, C. R. L. de.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, p. 226-228, 2005.
- STÜLP, S. ; HAETINGER, C. ; MARMITT, S. ; SILVA, Cristiano Pochmann da. Amaranth food dye photochemical and photoelectrochemical degradation: experiments and mathematical modelling. **WSEAS Transactions on Systems**, v. 7, p. 793-803, 2008.
- STÜLP, S.; SILVA, C. P.; MARMITT, S. O uso de técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes de indústria alimentícia: uma ferramenta para a Gestão ambiental. **Estudo & Debate**, v. 12, p. 109 – 123, 2005.
- TIBURTIUS, E.R.L. et al. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, p. 61-64, 2005.

