



Avaliação da Degradação Eletrolítica de um Efluente Têxtil Sintético

José Rubens Moraes Júnior¹, Éderio Dino Bidoia²

¹ Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de Rio Claro-SP

² Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de Rio Claro-SP

² (email: ederio@rc.unesp.br)

Resumo

Efluentes têxteis despejados sem nenhum tipo de tratamento em corpos d'água causam problemas não somente estéticos, mas também ambientais ao meio. Processos de tratamento de efluentes convencionais, em sua maioria, não removem de forma eficiente a cor além de gerar grande quantidade de resíduos. Este trabalho teve por finalidade a degradação da cor de um efluente têxtil sintético contendo o corante Acid Blue 40 através de tratamento eletrolítico. O efluente têxtil passou por um sistema fechado onde uma corrente elétrica de 5 ampères foi empregada através de anodo retangular de titânio recoberto por 70%TiO₂/30%RuO₂. Foram retiradas amostras nos tempos 0, 5 e 10 minutos de tratamento. Para acompanhamento da degradação da cor inicial foram realizadas análises de espectrofotometria no campo do visível de cada amostra e para verificação da degradação da molécula do corante, foram realizadas análises em espectrofotômetro de infravermelho. Também foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) para avaliação de remoção de DQO e se a degradabilidade biológica do efluente seria modificada. A análise espectrofotométrica indicou total remoção da cor inicial em 10 minutos de tratamento e a análise de infravermelho indicou alteração molecular do corante original. Foi verificado queda da DQO durante o tratamento e aumento da DBO indicando maior biodisponibilidade dos compostos gerados após o tratamento eletrolítico.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Efluentes Têxteis. Espectrometria de Infravermelho.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.



Electrolytic Degradation Evaluation of a Synthetic Textile Effluent

Abstract

Textile Effluents discharged in water bodies without any kind of treatment cause not only aesthetic, but also environmental impacts. Conventional effluent treatments, in general, do not remove color in an efficient manner and they can also generate large amounts of residue. This work aimed on the degradation of a synthetic textile effluent color containing Acid Blue 40 dye by an electrolytic treatment. The textile effluent passed through a closed system where an electric current of 5 amperes was implemented by using a titanium anode covered by 70%TiO₂/30%RuO₂. Samples were collected from the electrolytic reactor at 0, 5 and 10 minutes of treatment. To evaluate the degrading of the initial color, spectrophotometric analysis on the visible field was performed and infrared spectrophotometric analysis was performed to verify the degrading of the dye molecule. Analysis of Chemical Oxygen Demand (COD) and Biochemical Oxygen Demand (BOD) also were performed to evaluate the removal of COD and if the biodegradability was modified. The spectrophotometric analysis indicated total removal of the initial color at 10 minutes of treatment and the infrared indicated molecular alteration of the original dye. It was verified decrease in the COD and an increase in the BOD which indicated higher bioavailability of the compounds generated after the electrolytic process.

Key words: Advanced Oxidative Processes. Textile Effluents. Infrared Spectrometry.

Theme Area: Environmental Technologies



1 Introdução

A degradação dos recursos naturais está cobrando seu preço da humanidade. Escassez de água potável, poluição do ar e solo infértil ou impróprio para atividades humanas são apenas alguns dos problemas criados pelo desenvolvimento tecnológico sem planejamento.

Os corantes são utilizados em diversas atividades econômicas como a indústria alimentícia, cosmética e papel além da têxtil. Os corantes têxteis em especial são considerados altamente tóxicos e apresentam baixa taxa de degradação. O esgoto da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes. Em adição ao efeito visual e ao efeito adverso dos corantes em termos de impacto de Demanda Química de Oxigênio (DQO), muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Corantes em tecidos são projetados para serem resistentes, por exemplo, à luz ultravioleta, e por isso constituem um grupo desafiante de compostos químicos quando se trata de processos de degradação (PEIXOTO et al., 2013).

As indústrias têxteis geram grande quantidade de resíduos com baixos níveis de degradação, incluindo os corantes utilizados no processo e há dificuldade de tratamento e disposição final desses resíduos. Cerca de 15% dos corantes utilizados no processo de tingimento são perdidos no efluente. A degradação por microrganismos tem tido sucesso em alguns casos, porém, a baixa degradabilidade desses compostos tem resultado em níveis de degradação não satisfatórios, inclusive em sistemas de lodo ativado. Nesses sistemas, grande quantidade de resíduo sólido é formada, contendo ainda grande parte dos corantes adsorvidos que são descartados em aterros industriais, sendo este outro problema ambiental (MONTEIRO & DELLAMATRICE, 2006).

Os processos físico-químicos convencionais de tratamento de água e esgoto não conseguem retirar por completo os resíduos mais persistentes, apesar de retirar uma grande quantidade da carga poluente de corpos d'água. Tais processos apenas separam os poluentes da água a ser tratado e desta forma gera resíduos que precisam de uma própria destinação. Os processos oxidativos avançados são estudados para serem utilizados visando a degradação dos compostos orgânicos via reações oxidativas (ZOULIAS et. al, 2004).

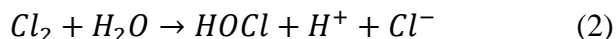
O processo eletrolítico vem sendo apresentado como uma alternativa eficiente no tratamento de efluentes industriais já a algum tempo (TOLENTINO e BIDOIA, 2000). O processo eletrolítico pode ser empregado como bactericida (OTENIO et al., 2008) em pré-tratamentos de água ou como processo de degradação de efluentes (SOUSA & BIDOIA, 2014) para disposição em corpos d'água ou para em seguida serem processados em tratamentos biológicos.

Os eletrodos utilizados nos processos eletrolíticos e eletroquímicos são classificados geralmente como eletrodos sacrificiais e eletrodos dimensionalmente estáveis (DSA – Dimensionally Stable Anode). Os eletrodos sacrificiais são mais baratos e de fácil acesso, mas com o tempo de uso acabam sendo consumidos produzindo lodo que deve ser tratado posteriormente. Estes eletrodos em sua maioria são compostos de alumínio ou aço inoxidável. Os DSA são constituídos em sua maioria de titânio revestido de óxido de rutênio (RuO_2), óxido de irídio (IrO_2), dióxido de estanho (SnO_2) ou óxido de chumbo. Eles possuem alta resistência, não geram poluentes e favorecem a geração de Cl^- e óxi-cloro (OCl), ambos agentes oxidativos que podem degradar poluentes tanto no anodo quanto em outros pontos do efluente a ser tratado (GOYAL et al., 2017).

No processo anódico oxidativo direto, os poluentes são primeiramente adsorvidos à superfície do anodo e em seguida destruídos pela reação anódica de transferência de elétrons. No processo oxidativo indireto, oxidantes fortes como hipoclorito de sódio/íon cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio são eletroquimicamente gerados. Os poluentes são destruídos na solução pela reação de oxidação do oxidante gerado. Todos os oxidantes são gerados in situ e



são utilizados imediatamente. As equações de 1 a 3 expressam a oxidação hipoclorito/cloro livre em uma solução contendo íons cloreto (RAJKUMAR & PALANIVELU, 2004).



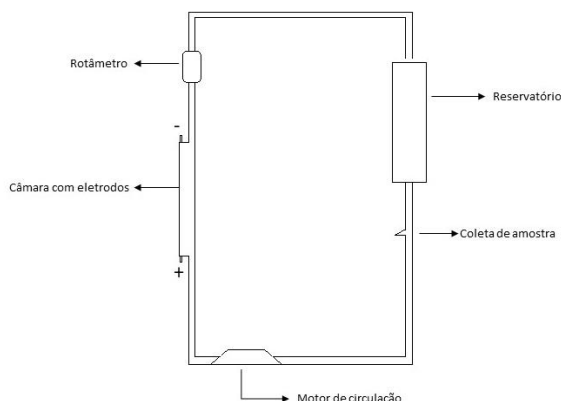
O processo eletrolítico já vem a algum tempo sendo pesquisado para usos em diversos setores voltado para a remediação e minimização de impactos ambientais. Durante o tratamento, as reações eletroquímicas podem transformar quimicamente substâncias recalcitrantes que compõem os poluentes, permitindo desta forma, uma redução na concentração iônica, ocasionar a morte de microrganismos e produzir substâncias desinfetantes como, por exemplo, o gás cloro. Também foi observado a inviabilização de micro-organismos devido ao efeito sobre a coenzima A que está presente nas células das bactérias. Nas reações que ocorrem com a passagem da corrente elétrica nos eletrodos são gerados vários componentes tóxicos à viabilidade celular (OTENIO et al., 2008).

2 Metodologia

O efluente sintético foi preparado utilizando o corante Acid Blue 40 da marca Sigma Aldrich® na concentração de 0,1 g/L. Para simulação efetiva de um efluente têxtil onde sais são usados como agentes fixadores (HESSEL et al., 2007) também foram adicionados cloreto de sódio e carbonato de sódio nas concentrações de 2,0 g/L e 0,32 g/L respectivamente. O pH foi ajustado para 4,0 (SAUER et al., 2002) utilizando solução de ácido sulfúrico 0,1 M.

O processo eletrolítico consistiu em passar o efluente por um sistema fechado onde 5 amperes de corrente a uma vazão de 600 L/h foram aplicados conforme esquema da Figura 1. Amostras foram coletadas no início (T0), aos 5 minutos (T5) e 10 minutos de tratamento (T10).

Figura 1 – Esquema do Processo Eletrolítico



As amostras foram então preparadas para leitura no espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimatsu® modelo UV-2401PC para verificação da degradação da cor. Uma curva foi preparada previamente no comprimento de onda de 615,8 nanômetros e a equação 4 foi utilizada para cálculo da concentração de corante:

$$\text{concentração de corante (g/L)} = \frac{\text{absorbância} - 0,0582}{15,234} \quad (4)$$



Para análise de espectro de infravermelho, as amostras foram previamente secas em estufa por 24 horas a 105 °C e a parte sólida foi macerada e misturada a brometo de potássio (KBr) também seco em estufa nas mesmas condições. Foram feitas pastilhas de KBr com as amostras e estas foram levadas ao espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimatsu® modelo FTIR 8300.

O procedimento para análise de Demanda Química da Oxigênio (DQO) foi o de refluxo fechado de acordo com APHA (2005) e a análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) seguiu procedimento clássico de acordo com NBR 12614 (ABNT, 1992).

3 Resultados

A análise espectrofotométrica indicou queda na concentração inicial do corante nas amostras após 5 minutos de tratamento e foi observado total remoção da cor inicial ao se atingir 10 minutos de tratamento (Tabela 1). Também houve queda nos valores de DQO indicando que o processo conseguiu remover 55,48% do valor inicial e houve aumento da DBO (Tabela 1). Tais valores de DBO indicam que o efluente sintético após tratamento ficou menos tóxico podendo assim ser mais degradado.

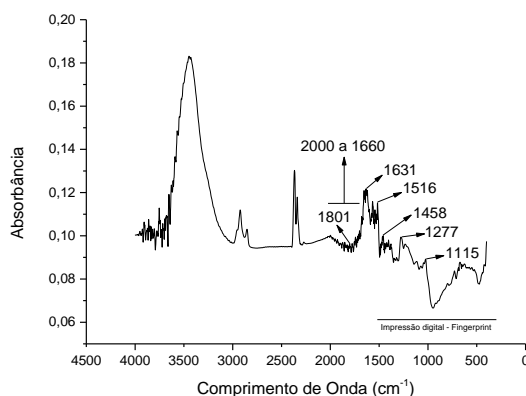
Tabela 1 – Análises Físico-químicas do Processo Eletrolítico

Amostra	Concentração de Corante (g/L)	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)
T0	0,10	34,39	1,68
T5	0,02	25,46	3,00
T10	0,00	19,08	4,96

Fonte: O autor.

O espectro de infravermelho foi eficaz em verificar várias moléculas orgânicas presentes no corante Acid Blue 40 conforme verificado pela Figura 1. De acordo com Atuart (2004) os picos apresentados na análise da Transformada de Fourier ou FTIR (*Fourier Transform Infrared*) representam grupos funcionais e a impressão digital (*fingerprinting*) é compreendida entre os comprimentos de onda de 1500 e 500 cm^{-1} .

Figura 1: Espectro de Infravermelho do Efluente Sintético (Acid Blue 40)



O Quadro 1 apresenta quais grupos funcionais foram verificados ao relacionar os picos e seus respectivos comprimentos de onda.



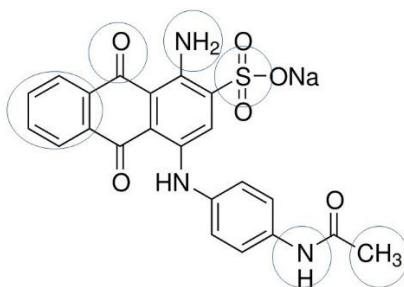
Quadro 1 – Análise de Infravermelho para o efluente sintético contendo o corante Acid Blue 40

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração Molecular	Grupo Funcional
1115 (1)	Estiramento	SO ₃ ⁻
1277 (2)	Estiramento	C-N
1458 (3)	Deformação Angular	-CH ₃
1516 (4)	Estiramento	Anel Aromático
1631 (5)	Deformação Angular	Amina Primária
1801 (6)	Estiramento	-C=O – Carbonato de Arila
1660 a 2000 (7)	-	Banda de Combinação Aromática

Fonte: Coats (2000)

Os grupos funcionais obtidos anteriormente pela análise de infravermelho foram relacionados a estrutura molecular do corante Acid Blue 40 (Figura 2). As possíveis posições dos grupos funcionais foram marcadas na figura.

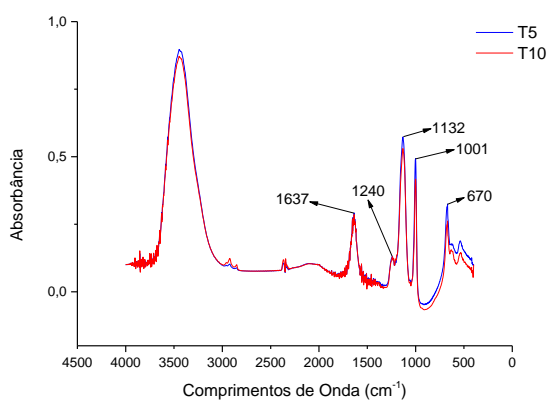
Figura 2 – Estrutura Molecular do Corante Acid Blue 40



Fonte: Pramodi et al. (2013)

Os espectros de infravermelho das amostras coletados durante o tratamento eletrolítico apresentaram variação na impressão digital (entre 1500 e 500 cm⁻¹) conforme apresentado na Figura 3. Esta variação indica alteração molecular da molécula de corante e pode-se afirmar que houve degradação do grupo cromóforo do corante Acid Blue 40.

Figura 3 – Espectro de Infravermelho do Tratamento Eletrolítico

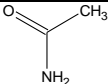
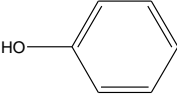
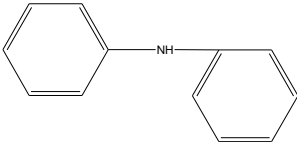


Os picos observados na Figura 3 foram relacionados a grupos funcionais de acordo com o Quadro 2. Os grupos funcionais representados são diferentes dos grupos obtidos da amostra sem tratamento. Desta forma, foi verificado que o tratamento eletrolítico não apenas



degradou a cor inicial do corante presente no efluente sintético como produziu moléculas diferentes das iniciais. Futuros trabalhos utilizando espectrofotometria de massa (MS) estão sendo planejados para confirmar com maior exatidão as moléculas que estão sendo formadas.

Quadro 2 – Análise de Infravermelho para Amostras do Tratamento Eletrolítico

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Representação do Grupo Funcional
1637 ¹ – Deslocamento Angular - Amida	
1240 ¹ - Estiramento – Arila-OH	
1132 ¹ - Estiramento – C-N de amina secundária; 670 ¹ - Estiramento – C-H de grupo aromático	

¹-Fonte: Coates (2000)

4 Conclusões

O tratamento eletrolítico com eletrodo dimensionalmente estável (DSA) foi eficiente em degradar por completo a cor inicial do corante presente no efluente sintético em 10 minutos de tratamento. O tratamento eletrolítico diminuiu a DQO do efluente inicial em 55,48% ao final do processo. Também foi verificado aumento na DBO indicando que o efluente após tratamento se torna mais disponível para degradação biológica podendo, desta forma, dar sequência a este tipo de tratamento se necessário. A análise de infravermelho indicou alterações estruturais na molécula inicial durante e ao fim do processo.

Agradecimento: Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Edition, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12614: Águas – Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – Método de Incubação (20 °C, cinco dias)**. Rio de Janeiro, p. 1-5. 1992.

ATUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 2004.

COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers, pp. 10815–10837. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.



- GOYAL, A.; SRIVASTAVA, V. C.; KUSHWAHA, J. P. **Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode.** Chemical Engineering Journal, v. 325, p. 289–299. 2017. doi: 10.1016/j.cej.2017.05.061
- HESSEL, C., ALLEGRE, M., MAISSEU, M., CHARBIT, F. e MOULIN, P. **Guideline and legislation for dye house effluents.** Journal of Environmental Management, n. 83, p. 171-180. 2007. doi: 10.1016/j.jenvman. 2006.02.012
- MONTEIRO, R. T. R. & DELLAMATRICE P. M. **Toxicidade de Resíduos Têxteis Tratados por Microrganismos.** Journal of Brazilian Society of Ecotoxicology, v. 1, n. 1, p. 63-66. 2006.
- OTENIO, M. H., PANCHONI, L. C., CRUZ, G. C. A., RAVANHANI, C.; BIDOIA, E. D. **Avaliação em escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico.** Quimica Nova, v. 31, n. 3, p. 508-513. 2008.
- PEIXOTO, F., MARINHO, G. & RODRIGUES, K. **Corantes Têxteis: Uma Revisão.** Holos, ano 29, v. 5, p. 98. 2013.
- PRAMODINI, S.; POORNESH, P.; NAGARAJA, K.K. **Thermally induced nonlinear optical response and optical power limiting of acid blue 40 dye.** Current Applied Physics. v. 13, n. 7, p. 1175-1182. 2013. doi:10.1016/j.cap.2013.03.002
- RAJKUMAR, D. & PALANIVELU, K. **Electrochemical treatment of industrial wastewater.** Journal of Hazardous Materials, B113, p. 123-129, 2004. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.039
- SAUER, T., CESCONE NETO, G., JOSÉ, H. J., & MOREIRA, R. F. P. M. **Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor.** Journal of Photochemical Photobiology A: Chemical. 2002. doi:10.1016/S1010-6030(02)00015-1
- SOUSA, M. L. & BIDOIA, E. D. **Electrolysis Applied for Simulated Textile Effluents Degradation Containing Acid Red 151 and Acid Blue 40.** Water, Air, and Soil Pollution. v. 225, n. 12, p. 225:2234, 2014. doi: 10.1007/s11270-014-2234-0
- TOLENTINO-BISNETO, R. & BIDOIA, E. D. **Water disinfections of suppling carried out with electrodes of carbono, steel, titanium and TiRuO₂.** Arquivos do Instituto Biológico, São Paulo, v. 67, p. 77, 2000.