



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO:

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA CL-3R
COMO UM EFLUENTE TÊXTIL POR ULTRASSOM
E OXIDAÇÃO AVANÇADA**

HABILA YUSUF THOMAS

NATAL/RN

2016

HABILA YUSUF THOMAS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA CL-3R
COMO EFLUENTE TÊXTIL POR ULTRASSOM E
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Trabalho de conclusão de curso no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a. Dr. Magna Angélica dos Santos Bezerra Sousa.

NATAL/RN

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela graça e força desde o início ao fim. Agradeço minha família pela paciência, amor e apoio que me mostraram ao longo dos 5 anos longe de casa.

Agradeço meus colegas do curso da engenharia química, turma de 2012.1 pela ajuda e paciência deles conseguiu no fim graças ao apoio e união de todos.

Agradeço meus amigos de coração por estarem sempre perto e mostrando apoio sempre que eu necessito.

Agradeço o NUPEG pela disponibilidade da espectrofotometria e especialmente, agradeço o professor Eduardo pela cooperação e apoio.

Agradeço o químico responsável pelo laboratório LEACQ Alex pelo suporte e ajuda sempre quando preciso.

Um agradecimento especial para minha orientadora Professora Doutora Magna Angélica dos Santos Bezerra Sousa, a realização deste trabalho foi possível graças ao sacrifício de tempo, energia e muitas horas suas, me orientando e direcionando a fazer este trabalho, que Deus lhe abençoe infinitamente, sou eternamente grato.

Agradeço o professor Doutor Eduardo Lins e Msc. Ênio Rafael de Medeiros por fazerem parte da banca examinadora.

DEDICATÓRIO

Dedico este trabalho a minha mãe, seus ensinamentos me levaram a onde estou agora. Você está sempre presente comigo mesmo estando no outro lado. Sorria, seu filho conseguiu.

RESUMO

A indústria têxtil produz quantidades grandes de efluentes que são geralmente encaminhados para corpos de água, estes efluentes devem ser submetidos a uma série de tratamentos, antes de serem dispostos, mas estes tratamentos na maioria das vezes são insuficientes para degradar ou eliminar os poluentes que causam cor nessas águas residuais. Estes poluentes são difíceis de tratar por processos biológicos e físicos. A degradação do corante laranja CL-3R reativo com ondas de ultrassom foi estudada como uma alternativa de tratamento de efluentes de indústrias de corantes têxteis. Uma solução com concentração de 8mg/l do corante como efluente têxtil foi utilizado ao longo do, em que as experimento, variáveis experimentais constantes foram temperatura de 50°C, um impulso de ultrassom de 9 ligado e um desligado, uma amplitude de 40% e uma potência que varia entre 150-200 watts. A primeira parte do procedimento experimental foi realizado para fazer uma curva de concentração usando diferentes concentrações do corante têxtil variando de 2 ppm, para 10 ppm. A equação da curva foi obtida a partir de absorção de luz da concentração variando de corante têxtil. A absorvência de luz de espectro foi obtida utilizando um espectrofotômetro a partir da qual as diferentes taxas de absorção, onde gravados e um gráfico de absorção com a concentração foi representada graficamente. A equação tinha um modelo linear e R^2 deu um valor de 0,9995 com uma equação linear de $y = 0,0506 + 33,502x$ a 489nm. Nesta etapa anterior, nenhum agente de oxidação foi utilizado na amostra de efluente corante têxtil. A maior eficiência foi encontrada com a concentração alta de 10mL/L de oxidante, enquanto foi possível obter degradação apenas pela aplicação de ultrassom de até 10% do corante em 30 minutos de pulso. Foi possível obter a quebra da conjugação no corante, a cor de um corante é visível devido à conjugação no anel do composto, uma vez que a conjugação for quebrada, o mesmo perde a cor. Na concentração máxima de oxidante utilizado no experimento, foi possível a degradação de 95% a 98% do corante, conseqüentemente, no final do processo, somente 2%-5% ou menos que não se degradou.

ABSTRACT

The textile industry produces a very large amount of waste effluents which are generally directed to water bodies such as rivers, these effluents usually undergo a series of treatments before being disposed but these treatments most of the times are insufficient to degrade or remove the biologically and chemically harmful pollutants present in the wastewater. The textile industry uses a very large amount of water and at the end of the dyeing processes, huge volumes of wastewater are being disposed untreated or without adequate treatment with high concentrations of pollutants which is very hard to be treated by natural processes, if the treatment occurs, it takes many years, consequently causing huge negative impacts on the environment. The rate of degradation of reactive dremaren claren Orange CL-3R with ultrasound waves is being studied as an alternative treatment of effluents of textile dye industries. A concentration of 8ppm was used throughout the experiment where the constant experimental variables were temperature of 50°C, an ultrasound pulse of 9 on and 1 off, amplitude of 40%, a constant volume of 200ml of the orange dye and a power which varies between 150-200 watts. The first part of the experimental procedure was carried out to create a concentration curve using different concentrations of the textile dye ranging from 2ppm to 10ppm. The curve equation was obtained from light absorbance of the varying concentration of the textile dye. The absorbance of light spectrum was obtained using a spectrophotometer from which the different rates of absorption where recorded and a graph of absorption with concentration was plotted. The equation had a linear model and the R^2 gave a value of 0,9995 with a linear equation of $y = 33,502x + 0,0506$. The highest efficiency yield was obtained with the concentration of 10ml/L of oxidizing agent, while it was possible to obtain degradation only by the application of ultrasound, up to 10% of the dye was degraded in 30 minutes pulse. It was possible to break the chemical conjugation of dye, the colour of the dye is visible due to the conjugation in the aromatic ring of the dye compound, since conjugation is broken, it loses colour. The maximum concentration of oxidant used in the experiment, it was possible degradation of 95% to 98% dye, therefore, the end of the process, only 2% -5% or less not deteriorated.

SIMBOLOGIA

Abs – absorvância

DQO – Demanda química de oxigênio

EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

K_a – Constante de acidez

ml – mililitro

N – Nitrogênio

NaOCl – Hipoclorito de Sódio

O₂ – oxigênio

O₃ – Ozônio

OD – Oxigênio Dissolvido

OH• - Radical Hidroxila

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppm – partes por milhão

ST- Sólidos totais

SST – Sólidos Suspensos Totais

STD – Sólidos dissolvidos totais

SDF – Sólidos dissolvidos fixos

TiO – Oxido de titânio

UV – Ultravioleta

US – Ultrassom

W – Watt

W.H.O – World health organisation (Organização Mundial de Saúde)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Materiais e etapas de processamento da indústria têxtil.....	pg.14
Figura 2- Principais operações que beneficiamento da indústria têxtil.....	pg.15
Figura 3- estruturas de alguns corantes azo que geram eco toxicidade e seus respectivos grupos funcionais tóxicos.....	pg.19
Figura 4- Processos da indústria têxtil e seus respectivos efluentes.....	pg.23
Figura 5- estrutura química do corante laranja CI-3R.....	pg.28
Figura 6- várias concentrações do corante para traçar curva de calibração.....	pg.28
Figura 7- curva de calibração.....	pg.29
Figura 8- fotos do aparelho de ultrassom.....	pg.30
Figura 9- Espectromotometro.....	pg.31
Figura 10.a- ilustração das etapas do experimento.....	pg.32
Figura 10– gráfico da percentagem de remoção de cor.....	pg.32
Figura 11.a-gráfico de concentração do efluente degradada sem oxidante com tempo.....	pg.34
Figura 11.b- gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor com ultrassom.....	pg.35
Figura 12.a- gráfico de concentração do efluente degradada com tempo com 0,5ml do oxidante.....	pg.36
Figura 12.b-Gráfico de percentagem da remoção de cor com 0,5ml do oxidante....	pg.36
Figura 13.a- gráfico de concentração do efluente degradada com tempo com 2ml do oxidante.....	pg.37
Figura 13.b-gráfico de percentagem da remoção de cor com 2ml do oxidante.....	pg.37
Figura 14.a- gráfico de concentração do efluente degradada com tempo com 5ml do oxidante.....	pg.38
Figura 14.b-gráfico de percentagem da remoção de cor com 5ml do oxidante.....	pg.38

Figura.15.a- gráfico de concentração do efluente degradada com tempo com 5ml do oxidante.....	pg.39
Figura 15.b-gráfico de percentagem da remoção de cor com 10ml do oxidante.....	pg.39
Figura 16.a-degradação em uma semana.....	pg.41
Figura 16-degradação de 1 a 7 dias.....	pg.41
Figura 17-efluente têxtil sintético degradado.....	pg,41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Classificação de corantes de acordo com a classe química e solubilidade...	pg.16
Tabela 2- Classificação de corantes de acordo com a matéria em que se aplica.....	pg.17
Tabela 3-corantes proibidos de serem usados.....	pg.20
Tabela 4a- efluente com suas expectativas característica.....	pg.24
Tabela 4b-efluente com suas expectativas característica.....	pg.25
Tabela 5- métodos de tratamento do efluente da indústria têxtil.....	pg.26
Tabela 6-número de experimentos realizados.....	pg.30

SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO	13
II.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	15
	II.1.1.OBJETIVO.....	15
	II.1.2.INDUSTRIA TEXTIL.....	15
	II.2.3. CLASSIFICAÇÃO DO CORANTES.....	18
	II.2.3.1. CLASSIFICAÇÃO PELA RAIZ DO COMPOSTO QUIMICO.....	18
	II.2.3.2. CORANTES NATURAIS.....	18
	II.2.3.3. CORANTES SINTÉTICOS.....	18
	II.3.CLASSIFICAÇÃO PELA COMPOSIÇÃO QUIMICA.....	20
	II.3.1 CORANTE DIRETOS.....	20
	II.3.2 CORANTE DISPERSOS.....	21
	II.3.3 CORANTE AO ENXOFRE.....	21
	II.3.4 CORANTE A CUBA.....	21
	II.3.5 CORANTE AZOICO.....	21
	II.4. CLASSIFICAÇÃO DE CORANTE DE ACORDO COM A SOLUBILIDADE E CLASSE QUIMICA.....	22
III.	MECANISMO DE DEGRADAÇÃO POR ULTRASSOM E OXIDAÇÃO AVANÇADA	26
	III.4.1. EFEITOS E FENOMENOS DE DEGRADAÇÃO POR ULTRASSOM..	27
	III.4.2. EFEITOS DE VIBRAÇÃO.....	27
	III.4.3. EFEITOS DE STREAMING ACÚSTICO.....	27
	III.4.4. EFEITO TÉRMICO.....	27
	III.4.5. EFEITO DE CAVITAÇÃO E CAVITAÇÃO INSTANTANEA.....	28
IV.	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDUSTRIA TEXTIL	29

IV.1. METODOS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE TEXTIL.....	32
IV.2. TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	33
V. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
V.1. SOLUÇÃO LARANJA CL-3R.....	34
V.2. SOLUÇÃO DE PEROXIDO DE HIDROGENIO.....	36
V.3. PARÁMETROS DO APARELHO DE ULTRASSOM.....	36
V.4. ESPECTROFOTOMETRIA.....	38
V.5. ETAPAS DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.....	40
VI. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
V.1. DEGRADAÇÃO SOMENTE COM O OXIDANTE PEROXIDO DE HIDROGENIO.....	41
V.2. DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TEXTIL SOMET COM ULTRASOM..	42
V.3. DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TEXTIL SINTÉTICO COM ULTRASSOM E OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	44
VII. CONCLUSÃO.....	52
VII. REFERENCIAS.....	53

I. INTRODUÇÃO

A água é essencial para a vida. A quantidade de água doce na terra é limitada, e sua qualidade está sob ameaça constante. Preservar a qualidade da água potável é importante para o abastecimento de água potável, produção de alimentos e de demais usos da água. A qualidade da água pode ser comprometida pela presença de agentes infecciosos, produtos químicos tóxicos, e os riscos radiológicos (WHO,2015)

A indústria têxtil tem elevado potencial poluidor porque é uma das indústrias que mais libera compostos químicos complexos e perigosos no meio ambiente (RITA KANT,2012).

Entre os problemas ou dificuldades das ETES das indústrias têxteis, a remoção da cor é das mais difíceis de solucionar, o problema enfrentado pelas estações de tratamento de efluente da indústria têxtil é a remoção da cor destes compostos, principalmente porque os corantes e pigmentos foram concebidos para resistir a biodegradação, de tal forma que eles permanecem no ambiente durante um longo período de tempo. Por exemplo, a meia - vida do corante hidrolisado Azul Reativo 19 é de cerca de 50 anos a pH 7 e 25 ° C (CHEQUER et al,2015)

Foi estimado que mais de 10 000 diferentes tipos de corantes são utilizados pela indústria têxtil no mundo inteiro e mais de 80 000 toneladas de corante é produzido anualmente e os maiores consumidores deste produto são as indústrias de têxtil (Y. ANJANEYULU et al,2005 apud RAJGOPALAN,1995).

Estudos realizados mostram que mesmo baixas concentrações de até 1 mg/L de corante no efluente têxtil pode gerar poluição perceptíveis e significativa nos corpos de água e afetar a qualidade estética e a transparência da água, levando a danos irreparáveis ao ambiente aquático. Os efluentes têxteis podem conter uma concentração de 5mg/L até 1500mg/L ou mais em casos onde nenhum tratamento é realizado (ANN GOTTLIEB,2001).

Estes efluentes são tóxicos e mutagênicos, e também diminuem a penetração da luz e atividade fotossintética, causando a deficiência de oxigênio e limitando usos benéficos de corpos de água receptores destes efluentes tais como rios e lagos, podendo tornar a até inútil para atividades de banho, irrigação e criação de animais (FORGACS E,2004, VAIDYA AA,1982 apud CHEQUER et al,2013). No que diz respeito ao número e

produção de volumes, corantes azo são o maior grupo de corantes, constituindo 60-70% de todos os pigmentos orgânicos produzidos no mundo (CARLIELL. CM et al,1998). Em função da grande problemática desses corantes, técnicas de tratamento eficiente devem ser estudadas e desenvolvidas. Devido eles serem recalcitrantes e nem sempre responderem bem a tratamentos biológicos, Processos Oxidativos Avançados tem sido pesquisados para degradação desses corantes.

Neste trabalho estudou-se a degradação de um corante têxtil por ultrassom e oxidação com peróxido de oxigênio. O corante utilizado foi o Dremaren claren laranja CL-3R que tem uma estrutura azo.

II. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

II.1.1 OBJETIVO GERAL

- ❖ Verificar a eficiência de degradação do corante laranja CL-3R reativo através da sonólise e oxidação com peróxido de hidrogênio.

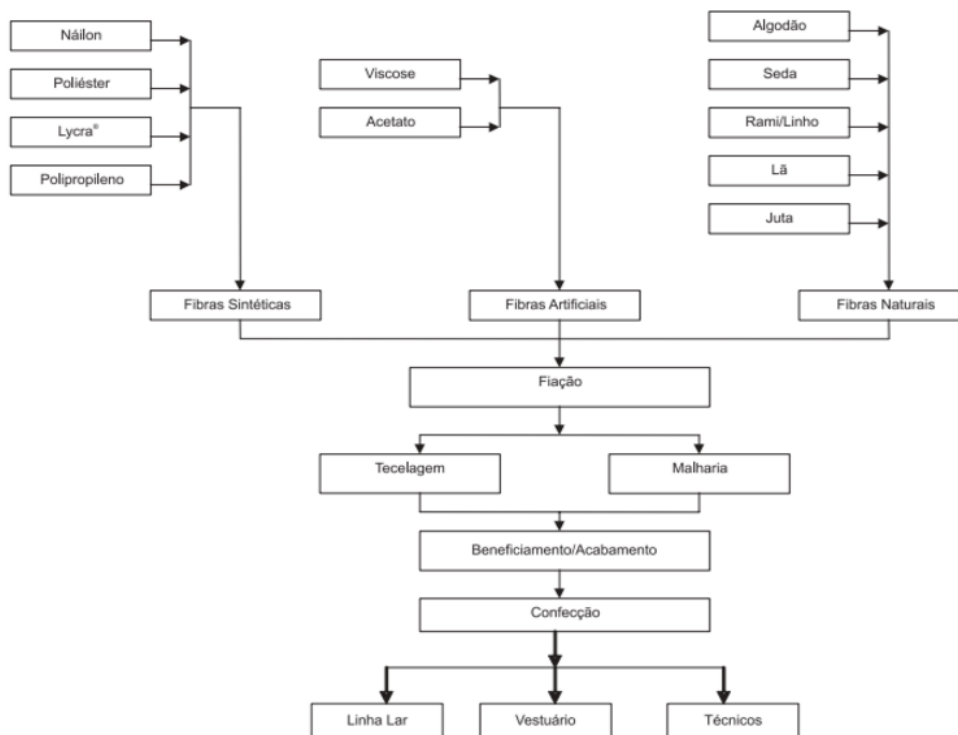
OBJETIVO ESPECÍFICO

- ❖ Verificar a influência da concentração do oxidante em três níveis
- ❖ Verificar a eficiência de degradação usando pulsos de sonólise
- ❖ Determinar a eficiência de remoção da combinação sonólise/oxidante
- ❖ Determinar a melhor condição de tratamento

II.1.1. ASPECTOS TEÓRICOS

II.1.2. A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil transforma fibras em fios e fios em tecido e ainda produz roupas a partir desses tecidos. Nesse processo de transformação consome recursos naturais, material sintético, corantes e gera resíduos de seu processo produtivo que necessitam de tratamento antes de serem descartados. O processo produtivo da indústria têxtil se inicia com a matéria-prima (fibras têxteis), que é transformada em fios nas fábricas de fiação, de onde seguem para a tecelagem (que fabrica os tecidos planos) ou então para a malharia (tecidos de malha). Posteriormente, passam pelo acabamento para que atinjam a confecção. Ver na Figura 1, um fluxograma simplificado do processo produtivo de uma indústria têxtil. O produto acabado final de cada uma dessas fases é a matéria-prima para fase seguinte. Na etapa final de processamento na cadeia produtiva têxtil, os produtos podem chegar ao consumidor em forma de vestuário ou de artigos para o lar (cama, mesa, banho, decoração e limpeza). Além desses usos tradicionais, os tecidos também podem ser destinados ao uso industrial (filtros de algodão, componentes para o interior de automóveis, embalagens, entre outros). Há ainda a interface com a indústria química, dada a necessidade de insumos químicos para diversos tipos de tratamento desde as fibras até os bens acabados.



Fonte: *Elaboração do BNDES.*

FIGURA.1-Materiais e etapas de processamento da indústria têxtil. Fonte: (BNDS,2014)

Dentre os materiais usados por essa indústria, um dos que oferecem grande possibilidade de produzir passivo ambiental estão os corantes. Os Corantes são substâncias que quando aplicados a um substrato, alteram a cor da matéria. Corantes possuem estrutura complexa e apresenta na sua fórmula de estrutura grupos portadores, produtores, reforçadores, intensificadores e enfraquecedores da cor colorida temporariamente ou permanentemente. Esses corantes usados nos processos de tingimento dos tecidos e outras matérias coloridas são de grande variedade e podem aderir às superfícies compatíveis em solução, por formação de ligação covalente ou complexa com os sais de metais, pelo processo de adsorção física ou por retenção mecânica. Eles são classificados de acordo com a sua aplicação e estrutura química, e são compostas de um grupo de átomos conhecido como cromóforos, responsáveis pela cor da tintura. Estes cromóforos são compostos por diversos grupos funcionais, tais como azo, antraquinona, nitro, aril-metano, carbonila e outros. O problema com corantes é que a maioria deles é obtida a partir de processos sintéticos, estes corantes quando lançados nos corpos de água acabam prejudicando e ameaçando a vida aquática e terrestre (CHEQUE et al,2013). Um corante é composto por duas partes, o grupo

funcional que liga o mesmo com a fibra, e o cromóforo que dar a cor. A tabela.2 mostra os vários tipos de materiais processados na indústria têxtil e os vários níveis de processamento envolvidos para obter o produto final. A grande descoberta feita pelo cientista Perkins no ano 1856 mudou totalmente a forma no processamento da indústria têxtil. Antes da descoberta, apenas corantes naturais eram utilizados nos processos de tingimento pela indústria, mas depois da descoberta do Mauvine, o corante sintético por Perkins, até então, a indústria têxtil optou em usar corante sintético que além de ser barato e fácil de produzir, poderia obter várias cores a partir de compostos químicos facilmente disponíveis(NEHAKUMAR,2014).

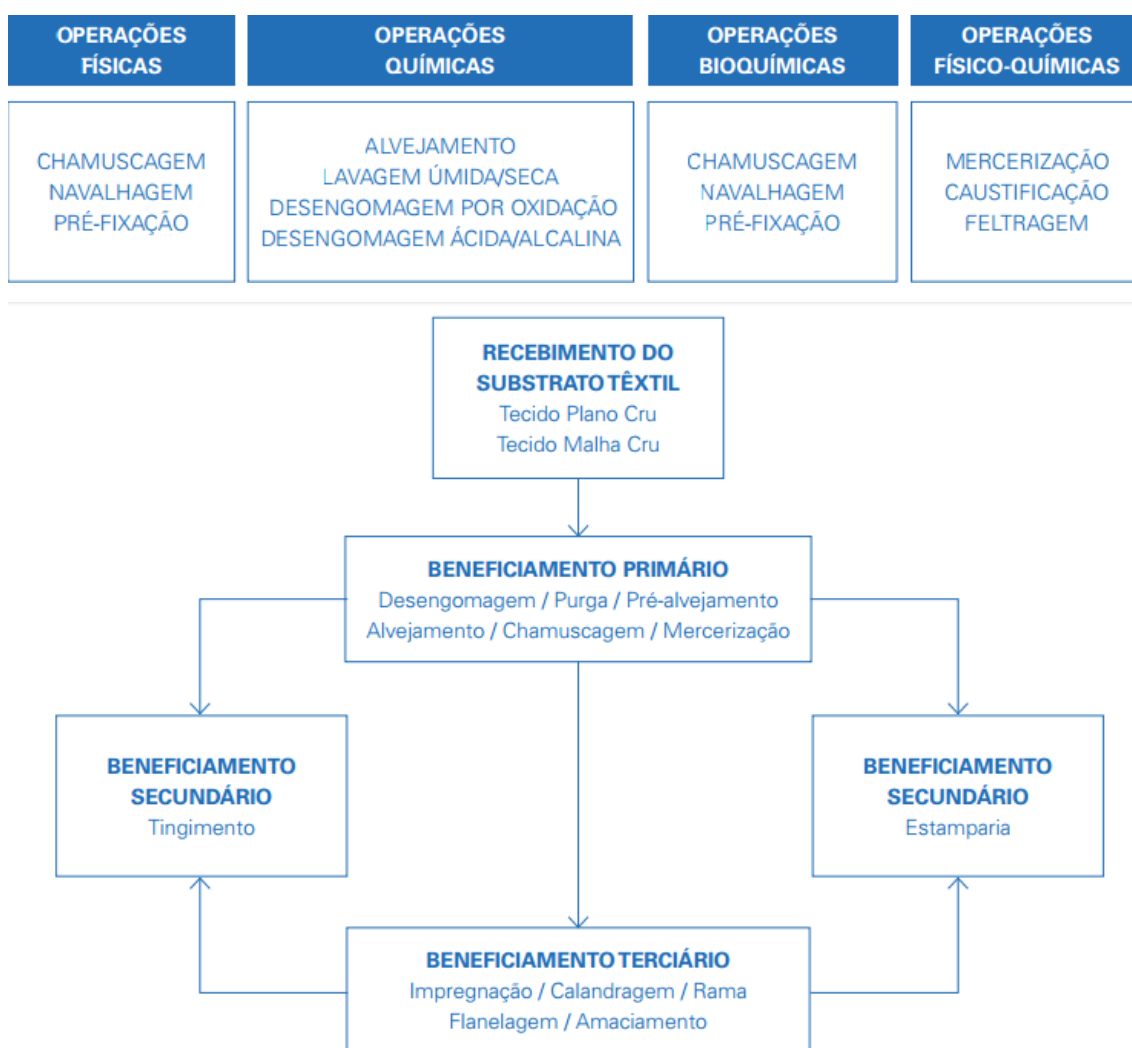


FIGURA.2 – Principais operações que beneficiamento da indústria têxtil. Fonte: (Marcos Sousa et al, 2014)

A indústria têxtil tem gerado grandes problemas de poluição no mundo e está apenas atrás da indústria agrícola na poluição de corpos de água no mundo, e é a primeira na

lista de indústrias que mais polui água potável (W.H.O, 2014). Grandes volumes de água são utilizados pela indústria têxtil, os gastos especificam de água varia entre 30 a 50 litros de água por um quilograma de tecido, e o gasto global é de consumo de água por para tingimento é cerca de 60 litros por um quilograma de fio (RITA KANT,2012).

II.2.3. CLASIFICAÇÃO DE CORANTES

Existe várias maneiras de classificar corantes, que pode ser de acordo com a fonte composto químico (natural ou sintético) e classificação de acordo com a classe química e também de acordo com a matéria em que se aplica.

Em classificação de acordo com a fonte do composto químico, existem dois tipos de corantes;

II.2.3.1. CLASSIFICAÇÃO PELA RAIZ DO COMPOSTO QUIMICO

II.2.3.2. CORANTE NATURAL

Estes são corantes produzidos a partir de produto e processos naturais que pode ser obtido a partir de plantas, animais ou até rochas. Estes corantes são nomeados apenas de acordo com a cor do corante e a fonte, não diz nada sobre a estrutura química ou o processo químico que acontece no processo de tingimento, exemplo é o saffron (amarelo natural 6), obtido a partir açafraão.

II.2.3.3. CORANTE SINTÉTICO

Corantes obtidos a partir de fontes sintéticas tais como produtos de petróleo e rochas minerais. Quase todas as matérias hoje em dia são coloridas com corantes sintéticos e existe mais de 10 000 tipos. O primeiro corante sintético é a mauveína produzido por engano num experimento de síntese de quinina pelo cientista William Henry Parkins, 1856 (HUNGER K et al,2013).

II.4. CLASIFICAÇÃO DE CORANTES DE ACORDO COM SOLUBILIDADE E CLASSE QUIMICA

Na tabela 1 abaixo, mostra se a classificação de corantes de acordo com a classe química e solubilidade de cada um;

Classe	Classificação
Acridina	Básicos e corantes e pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina e mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes a Tina, dispersos, azoicos, básicos, reativos e orgânicos
Ao Enxofre	Enxofre a cuba
Azina	Ácidos, básicos e corantes e pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, básicos, diretos, mordentes, reativos
Azoicos	Básicos e Naftois
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pepe, pelegos e cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes.
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina e polimetina	Básicos e dispersos
Nitro	Ácidos, básicos e dispersos
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos e corantes orgânicos
Quinolina	Ácidos e básicos
Tiazina	Básicos e mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos e diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos e mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordente, branqueadores ópticos e solventes

FONTE: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011

TABELA.1- Classificação de corantes de acordo com a classe química e solubilidade

A tabela.2 em seguida mostra o outro tipo de classificação de corantes de acordo com a matéria em que se aplica;

	Classe	Classificação por aplicação
	À cuba sulfurados	Fibras naturais e artificiais
	À Tina	Fibras naturais
	Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais e sintéticas, lã e papel
	Ao Enxofre	Fibras Naturais
	Azoicos	Fibras naturais e sintéticas
	Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel
	Dispersos	Fibras Artificiais e sintéticos
	Diretos	Couro, fibras naturais e artificiais, papel
	Mordentes	Alumino anodizado, lã, fibras naturais e artificiais
	Reativos	Couro, fibras naturais e artificiais e papel

FONTE: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011

TABELA.2- Classificação de corantes de acordo com a matéria em que se aplica.

II.3. CLASSIFICAÇÃO PELA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

II.3.1. CORANTES DIRETOS

Estes são corantes que apresentam índice de solubilidade em água muito alta e geralmente são aplicados em algodão e fibras de celulose. A ligação deste corante com a fibra é possível devido as ligações de Vander Waals e são aplicados na presença de um eletrólito de sal de cloreto de sódio ou sulfato de sódio que serve como um meio que facilita a aproximação do corante até a fibra além de aumentar a força de ligação dos íons no meio.

II.3.2. CORANTES DISPERSOS

Estes tipos de corantes são insolúveis em água, são geralmente utilizados em fibras hidrofóbicas e principalmente no tingimento de poliéster. São utilizadas pressões altas e temperaturas altas para tingir poliésteres devido ao fraco inchamento deste material.

II.3.3. CORANTES AO ENXOFRE

Estes corantes são insolúveis em água e são geralmente aplicados após a redução do mesmo com hidrossulfito de sódio. A maior aplicação é em obter tonalidades escuras tais como azul, castanho e preto, é barato mas é menos eficiente que os corantes à cuba.

II.3.4. CORANTES A CUBA

Insolúveis em água também, e necessitam de redução por hidrossulfito de sódio para serem efetivos em meio alcalino, conseqüentemente transformando os em substâncias solúveis que tem afinidade com fibra celulósica. Este corante tem a capacidade de se regenerar ao sofrer oxidação por um oxidante, viram insolúveis depois de sofrer oxidação e ficam retidos no interior da fibra. Estes corantes são os mais ativos e apresentam o maior índice de solidez, por tanto mais eficientes do que corantes ao enxofre.

II.3.5. CORANTES AZOICOS

Corantes "azo" são o mais importante classe química de tintas e corantes na indústria têxtil, estes corantes representam 70% dos corantes orgânicos no mercado. São usados para colorir fibras naturais e sintéticas, alimentos, doces, cosméticos e bebidas. A

fabricação de corantes "azo" é o processo de diazotação em que uma amina aromática (também chamada de componente diazo) é transformada em um componente de diazônio, que por sua vez, reage com um componente de acoplamento, que pode ser de fenol ou naftol uma amina para formar o corante.

Corantes que apresentam em sua estrutura um anel naftaleno ligado a um segundo anel de benzeno por uma ligação azo (N=N). Os corantes sintéticos mais utilizados pertencem a essa classe e merecem maior destaque, pois, podem ser precursores de intermediários com alto potencial carcinogênico e mutagênico durante a sua metabolização (MENDONÇA, 2011). Corantes pertencentes a essa classe são subdivididos em monoazo, diazo, b-naftol, naftolAS, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina. Na figura 3 embaixo, são apresentados as estruturas de alguns corantes azo que geram eco toxicidade e seus respectivos grupos funcionais tóxicos.

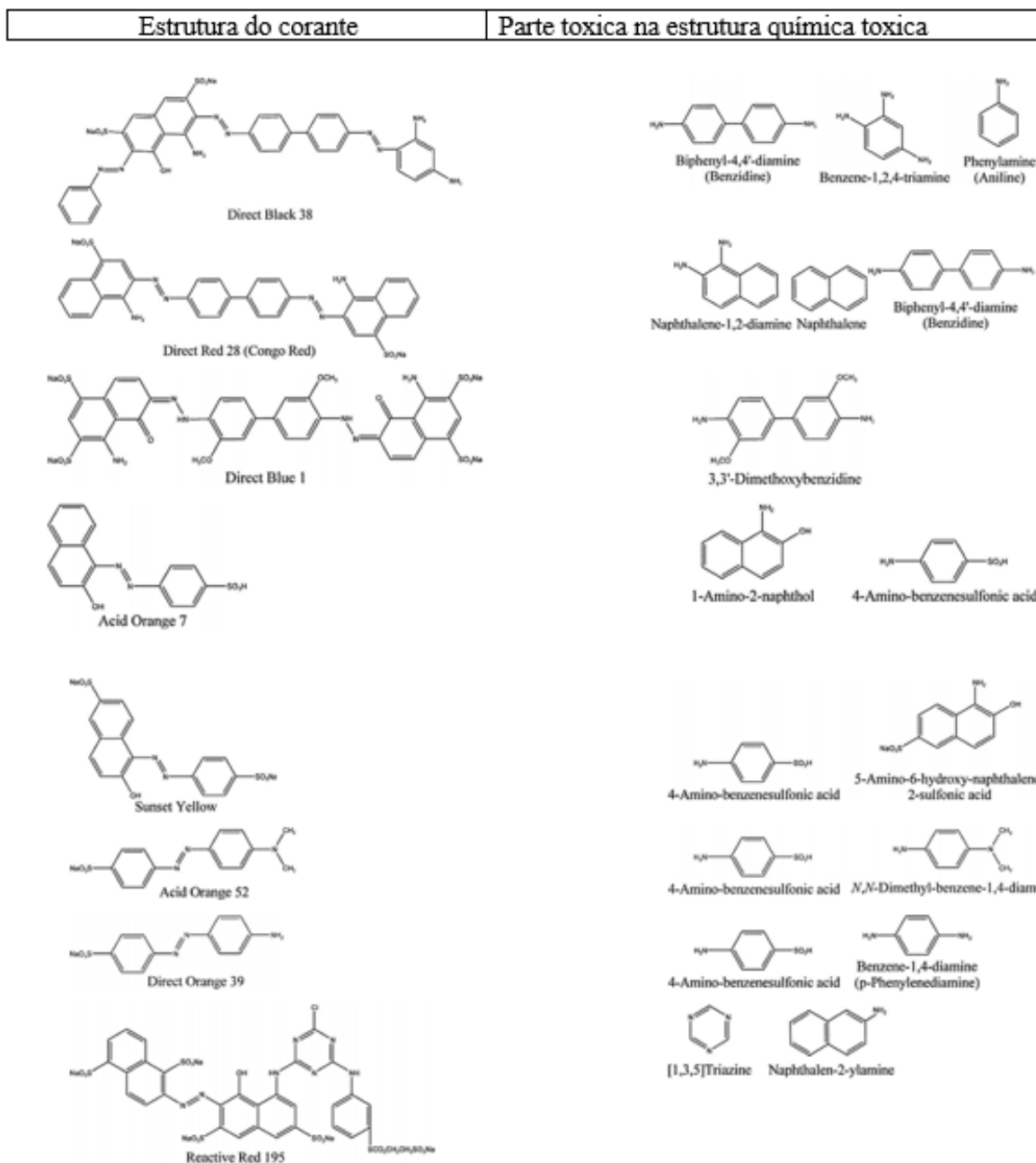


FIGURA.3- estruturas de alguns corantes azo que geram eco toxicidade e seus respectivos grupos funcionais tóxicos. Fonte: remediações dos impactos ambientais (Luciana Pereira e Madalena Alves,2012)

Os fatores extrínsecos e intrínsecos determinam a toxicidade do corante azo. Fatores intrínsecos tais como a interação do corante com micróbios no meio ambiente, e o efeito do corante azo nas características do micróbios tais como oxidativa, redutora e enzimática ou não enzimática. Fatores intrínsecos tais como a disponibilidade de oxigênio, levando a degradação aeróbica ou anaeróbica, umidade, e a presença de

portadores inorgânicos de elétrons. Estes fatores determinam a toxicidade do corante azo no meio ambiente.

A eco toxicidade de um determinado tipo de corante azo é uma função das suas propriedades químicas e fatores ambientais interagindo em condições naturais (D.RAWAT et al,2016).

Corantes azoicos são classificados tóxicos ou não tóxicos de acordo com a característica mutagênica e carcinogênica que induzem em organismos vivos. Os corantes tóxicos causam alterações nos organismos vivos mesmo sem precisar de serem reduzidos nas ligações azoicas para liberar produtos mais tóxicos (ENOCH E CRONIN,2010).

A toxicidade é uma função que depende diretamente da lipofilicidade do grupo funcional do composto químico do corante que possui baixo peso molecular que permite a difusão do corante através da membrana celular. A ativação metabólica é responsável pela toxicidade de alguns corantes azoicos, isso ocorre quando o corante contendo amina livres e grupos N-acetilados são ativados, conseqüentemente causando genotoxicidade pela formação de íons nitrônio através de um processo de ativação em dois passos (OLGAART et al,1998).

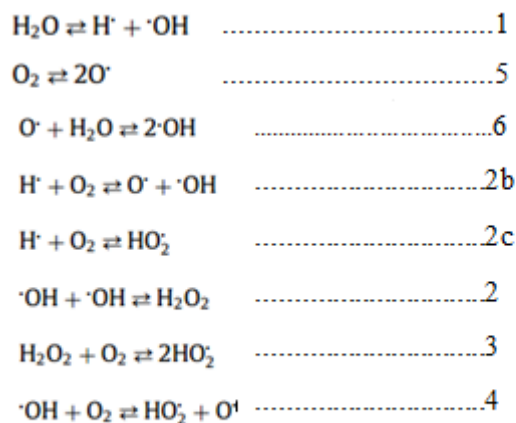
A adição de grupos funcionais tais como alquila, arila, carboxílico e sulfônicos reduzem a toxicidade dos corantes significativamente. Os grupos carboxílicos e sulfônicos introduzem hidrofílicidade na estrutura do corante conseqüentemente reduzindo a difusão do corante e reduzindo a toxicidade do corante. Na legislação das nações unidas, são listadas os corantes azo que não são permitidos. A tabela 4 em seguida contém estes corantes.

No	NOME DO COMPOSTO	NUMERO DE IDENTIFICAÇÃO
1	4-aminodifenila	92-67-1
2	Benzidina	92-87-5
3	4-cloro-o-toluidina	95-69-2
4	2-naftilamina	91-59-8
5	4-amino-2,3-dimetilazobenzeno	97-56-3
6	2-amino-4-nitrotolueno	99-55-8
7	4-cloroanalina	106-47-8
8	2,4-diaminoanisolina	615-05-4
9	4,4-diaminodifenilmetano	101-77-9
10	3,3-diclorobenzidina	91-94-1
11	3,3-dimetoxibenzidina	119-90-4
12	3,3-dimetilbenzidina	119-93-7
13	3,3-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano	838-88-0
14	4-cresidina	120-71-8
15	4,4'-metil-4,4'-diaminodifenilmetano	101-14-4
16	2,4-diaminotolueno	101-80-4
17	4,4'-tiodianilina	139-65-1
18	2-aminotolueno	95-53-4
19	2,3-diaminotolueno	95-80-7
20	2,4,5-trimetilanilina	137-17-7
21	2-metoxianilina	90-04-0
22	4-aminoazobenzeno	60-09-3

TABELA. 3-corantes proibidos de serem usados. Fonte: (EU, 2010)

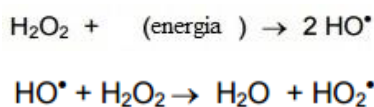
III. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO POR ULTRASSOM E OXIDAÇÃO AVANÇADA

Durante a expansão da bolha de cavitação no meio ciclo de rarefacção do ultra-som, uma quantidade significativa de vapor do solvente se evapora á interface da bolha e difunde-se para o centro da bolha. Para assegurar a conclusão do ciclo de compressão, este vapor difunde-se de volta para o interface de bolha e sofre o processo de condensação. No entanto, no momentos finais do colapso da bolha, a velocidade na parede da bolha torna-se muito elevada (igual a ou mesmo superior à velocidade do som), e não todo o vapor que entrou na bolha pode escapar de volta para o líquido. Nesta fase, a escala de tempo das dinâmicas da bolha torna-se menor do que escalas de tempo de difusão de vapor, bem como condensação. Durante este colapso transiente, o vapor do solvente aprisionado sofre um aumento grande de temperatura e pressão, este causa a dissociação da molecula de água na equação;



Equação da dissociação da molecula de água.

A adição do peroxido de hidrogénio aumenta a taxa da degradação efetivamente, o peroxido de hidrogenio é eficiente apenas quando ativado. A energia solta no processo de cavitação e ruptura das microbolhas geradas pelo efeito do ultrassom resultam na ativação do oxidante, a equação em seguida;



O radical livre formado é um agente oxidante muito forte, estes radicais livres são formados em grandes quantidades e atacam a estrutura quimica do corante, degradando

o. (PATRICIA BASTOS KAMMRADT,2004). Além da degradação da estrutura do corante textil, o sistema fisico quimico de tratamento de efluente pela combinação de degradação ultrassonica e oxidação avançada alem de remoção do composto toxico, tambem matam micorganismos patogenicos presentes nos efluentes efetivamente, esta conclusão foi dito por De et al,1999.

III.4.1. EFEITOS E FENOMENOS DE DEGRADAÇÃO POR ULTRASSOM

O fenômeno de degradação por ultrassom acontece devido aos efeitos agindo sobre o corante gerando a ação de degradação do corante ao longo do processo. Estes efeitos incluem;

III.4.2. EFEITOS DE VIBRAÇÃO

A vibração gerada por ultrassom de alta frequência induz a agitação efetiva do meio aquoso e subsequentemente aumenta a diluição, difusão e a transferência de massa do substrato. A camada limite da estagnação do fluido adjacente a uma superfície sólida cria uma resistência ao transporte de pequenas moléculas para a superfície. A vibração de alta frequência reduz a espessura desta camada limite, aumentando assim a convecção de transporte.

III.4.3. EFEITO DE STREAMING ACÚSTICO

Quando o ultrassom se propaga em meio liquido, uma pressão de radiação não direcional e constante é criada, assim aumentando a intensidade do ultrassom, este efeito é chamado streaming acústico. Efeitos de vibração e efeitos acústicos são classificados como efeitos mecânicos de ultrassom, estes dois efeitos podem aumentar a transferência de massa e a mistura do fluido por transporte por convecção.

III.4.4. EFEITO TÉRMICO

Calor é gerado quando a energia gerada pela alta intensidade do ultrassom é convertida em energia térmica. Em tratamentos de efluente por meios biológicos, este efeito de aumento de temperatura será um problema, visto que os microrganismos podem morrer ou diminuir as suas atividades devido a temperatura fora do limite operacional. Em tratamento mecânico, que inclui o sistema de tratamento usado neste trabalho, o aumento de temperatura é um efeito vantajoso, a quebra da molécula da água em

hidroxila é facilitada e conseqüentemente o rompimento das ligações da estrutura do corante é realizado mais rápido.

III.4.5. EFEITO DE CAVITAÇÃO E CAVITAÇÃO INSTANTANEA

Os ciclos de baixa e alta pressão acústica faz com que as bolhas de gás expandem e encolhem que por sua vez cria fluxo de cisalhamento em torno das bolhas oscilantes. O processo de expansão, contração e colapso de bolhas de gás induzidos por ultrassons é chamado de cavitação ultrassônica. Isso normalmente ocorre quando a intensidade ultrassônica é maior que 10 W / cm^2 . Isto é produzido quando o raio da bolha é reduzido instantaneamente para perto de zero e gera colapso durante o ciclo de contração. Colapso repentino produz calor elevado (Cerca de 5000 K) e alta pressão (cerca de 5×10^7 Pascal), que formaria muitos radicais livres e gerar ondas balísticos fortes no fluido, de modo que todos estes efeitos podem desativar muitas enzimas e destruir a estrutura celular. No entanto, a cavitação instantânea pode decompor compostos tóxicos e difíceis de degradar, reduzindo assim a toxicidade das águas residuais nas células (KUMAR et al,2015). O fenômeno de cavitação nas bombas hidráulicas que causa o rompimento de tubulações e desgaste das partes mecânicas de uma bomba é o mesmo princípio de cavitação que acontece na degradação com ultrassom, sendo que neste caso, este efeito é vantajoso já que a queda de pressão promove rompimento ou quebra dos microbolhas geradas e também na agitação mecânica do efluente a sendo degradado, o aumento de temperatura e vaporização também promove a degradação.

IV. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL

fluxograma dos processos envolvidos em uma indústria têxtil de processamento de algodão é ilustrado, e os diversos tipos de efluentes e suas características na figura 4.

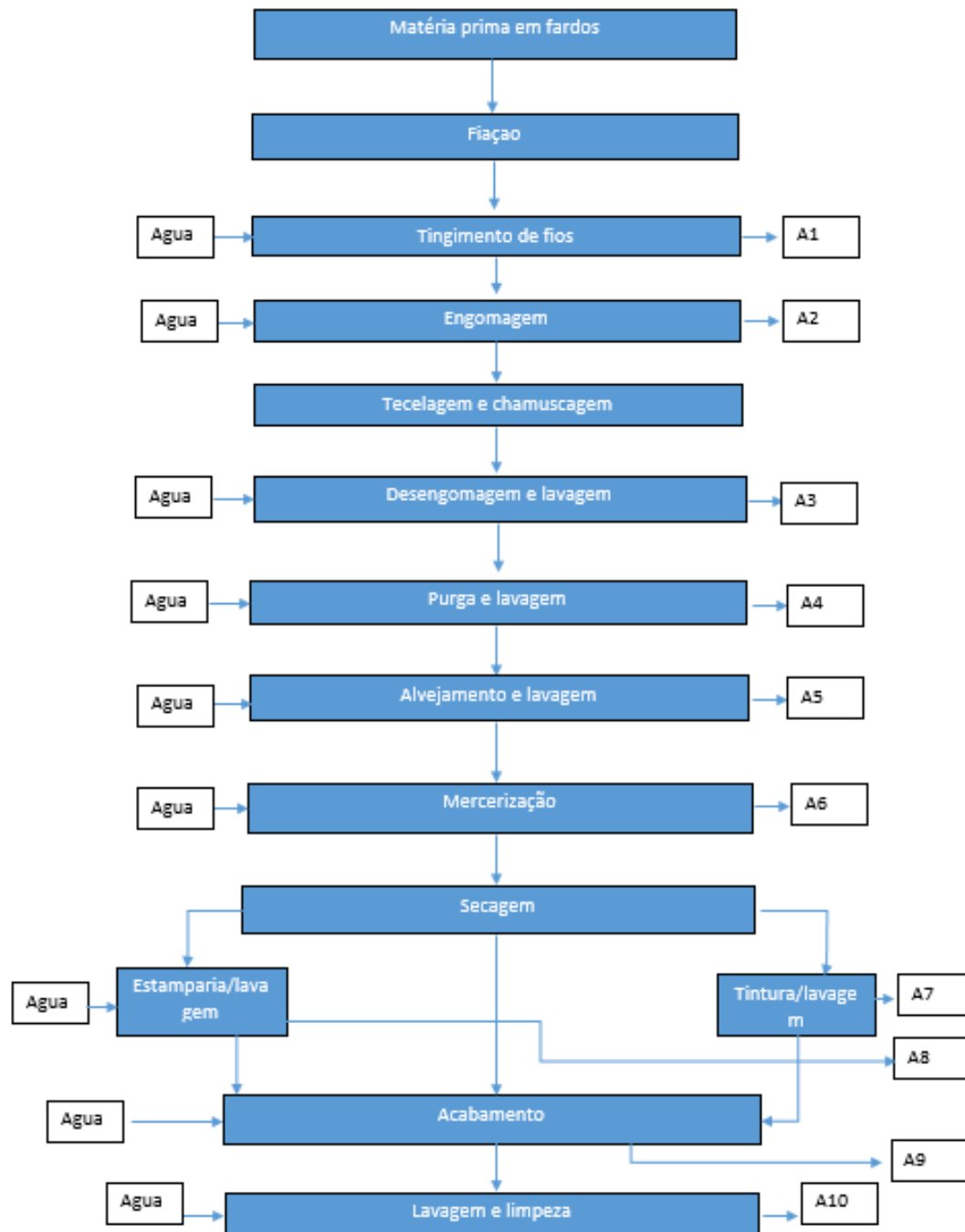


FIGURA. 4- Processos da indústria têxtil e seus respectivos efluentes. Fonte: Braile e Cavalcante, 1993.

Os efluentes da indústria têxtil são gerados por diversos processos na indústria têxtil. Desde a etapa de fiação, tecelagem e acabamento, a água é amplamente utilizada em

volumes grandes e com alto nível de pureza. Os processos que mais utilizam a água e geram efluentes são; tingimento, engomagem, desengomagem, purga, alveijamento, mercerização, estamparia, tinturaria e acabamento final do tecido.

De acordo com a figura, pode se notar que a geração do efluente começa desde os primeiros processos de tingimento dos fios até a última etapa de lavagem dos tecidos acabados ou produtos finais.

A1 a A10 são as características dos efluentes que significam o seguinte;

A1, A2 – Alto nível de sólidos, pH neutro a alcalino e DBO alta

A3 – alto nível do teor de sólidos totais dissolvidos, temperatura alta e pH neutro

A4 – alta temperatura, teor de sólidos dissolvidos elevado, meio alcalino, DBO alta

A5 – BDO muito alta, nível de sólidos alto, e meio alcalino

A6 – BDO baixa, nível de sólidos baixo, e meio altamente alcalino

A7 – DBO alta, pH entre neutro e alcalino, teor de sólidos alto

A8, A9 – DBO alta, elevada alcalinidade

A10 – DBO elevada e alcalinidade elevada.

Uma caracterização completa da carga do efluente de uma indústria têxtil que especializa em tratamento de algodão é feito por Braile e Cavalcanti,1993. Na tabela 5 abaixo, segue o efluente com suas expectativas características;

Processo e fonte do efluente	pH	Alcalinidade mg/L			DBO mg/L	ST mg/L	
		Total	CO	HCO ₃ ⁻			OH ⁻
Engomadeira							
Forte	9,2	1 040	248	800	0	37 700	76 976
Diretamente da	8,9	660	0	660	0	36 000	77 247
Fraco	7,2	34	0	34	0	1 800	4 078
Desengomagem							
Goma de amido	7,2	202	0	202	0	5 130	23 000
Purga							
Tanque sob pressão	13,1	20	1 860	0	18 480	1 840	26 740
Tanque aberto:							
Primeira fervura	10,0	10 000	7 800	2 200	0	3 750	19 642
Segunda fervura	9,8	7 400	5 800	1 600	0	2 280	16 064
Refervedor contínuo	13,1	20	6 600	0	13 800	5 800	39 605
Lavagem a quente	11,8	265	90	175	0	63	366
Alveijamento							
Cloro	9,5	290	90	200	0	119	2 310
Peróxido	9,6	1 265	560	705	0	1 200	9 040
Direto	12,1	9 282	275	0	9 007	15	10 398

TABELA.4.a - efluente com suas expectativas característica. Fonte: RAILE e CAVALCANTI, 1993.

Processo e fonte do efluente	pH	Alcalinidade mg/L				DBO mg/l	ST mg/L
		Total	CO ₃	HCO ₃ -	OH-		
Lavagem	9,6	125	110	0	15	52	541
Tingimento							
Anilina preta		38	0	38	0	40	831
Básico	6,3	65	0	65	0	167	628
Desenvolvimento	6,9					200	8 140
Direto	7,5	81	0	81	0	337	9 400
Índigo – lavagem alcalina	11,9	2 700	1 910	790	0	2 080	5 834
Lavagem índigo	11,25	2 200	1 400	800	0	928	1 132
Naftol	9,5	1 310	1 084	0	226	108	8 475
Banho contendo enxofre	10,5	4 200	3 600	600	0	3 000	36 980
À cuba	9,6	714	660	0	54	129	1 770
Lavagem sala de corantes	9	193	0	193	0	133	2 880
Acabamento							
Forte (da máquina)	8,8	490	65	425	0	13 600	41 646
Fraco (lavagem)	7,1	37	0	37	0	680	2 050

TABELA. 4b-efluente com suas expectativas característica. Fonte: BRAILE e CAVALCANTI, 1993.

V. 1. MÉTODOS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL

Existem três métodos de tratamento do efluente da indústria têxtil. O tratamento físico, tratamento químico e tratamento biológico. O tratamento do efluente pode ser obtido com uma eficiência consideravelmente apropriada com a combinação de dois métodos ou os três métodos para a obtenção do melhor tratamento do efluente para obter água de qualidade alta que pode ser considerada potável.

Os métodos físico químicos incluem adsorção com carvão ativado, bagaço, turfa e com lascas de madeira, irradiação e troca iônica. Os métodos químicos são oxidação por reagente de fenton, com ozônio, com hipoclorito de sódio e oxidação eletroquímica, coagulação e precipitação. Os métodos biológicos incluem tratamento aeróbico, tratamento anaeróbico e tratamento por célula única. A tabela.5c contém estes métodos, suas vantagens e desvantagem.

Método Físico / químico	Vantagem	Desvantagem
Reagente de Fentons	Descoloração eficaz de Corantes tanto solúvel como insolúvel	Geração de lamas
Ozonização Aplicada em estado gasoso	Não Altera de volume do efluente	Meia vida curta de 20 minutos
Fotoquímica	Sem formação de lodo	Formação de subprodutos
NaOCl	Inicia e acera a clivagem de ligação azo	Libertação de amina aromática
Cucurbiturila	Boa capacidade de sorção para vários corantes	Alto custo
Eletroquímica	Subprodutos não tóxicos	Alto custo de eletricidade para volumes grandes
Carvão ativado	Boa remoção de variedade de corantes	Alto custo
Turfa	Bom adsorvente devido a estrutura celular	Superfícies específicas para adsorção são inferiores
Lascas de madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Requer muito tempo de retenção
Gel de sílica	Eficaz para remoção de corante básico	Reações laterais impedem aplicação comercial
Filtração com membrana	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodos concentrados

Troca iônica	Não há perda de adsorvente	Não é eficaz para todos os corantes
Irradiação	Eficaz no laboratório de pequena escala	Inviável para grande escala, Requer um monte de O ₂ dissolvido.

TABELA.5 – Métodos de tratamento do efluente da indústria têxtil. Fonte: Degradação de corantes tóxicos. (C.Lavanya et al,2014)

IV.2. TRATAMENTO DE EFLUENTE POR OXIDAÇÃO AVANÇADA

O método de tratamento de efluentes por oxidação é um dos métodos mais comuns e utilizados no tratamento de dejetos de várias indústrias. Os tratamentos por métodos biológicos convencionais na maioria das vezes não são eficientes para retirar completamente a cor e degradar a composição química de um corante. Oxidação avançada é necessária para degradar completamente a estrutura química dos corantes e gerar produtos menos tóxicos. Agentes oxidantes tais como o peróxido de hidrogênio, reagente de fenton, ozônio, cloro, UV/peróxido, UV/ozônio e outras combinações têm sido empregados. O cloro principalmente é usado mundialmente nas estações de tratamento de água e efluentes tanto como um oxidante quanto como um desinfetante. O problema com cloro é a geração de compostos ou produtos mais tóxicos do que o corante em se. Quando o cloro entra em contato com compostos que contem nitrogênio, outros compostos mais tóxicos aos organismos vivos e ao meio ambiente são gerados no processo (APRI,1996). O peróxido de hidrogênio é outro oxidante utilizado com muita frequência para tratar efluentes de várias indústrias, a ativação deste composto por luz ultravioleta, ou no caso deste trabalho, com ultrassom é necessário para que o peróxido de hidrogênio seja efetivo (SLOKAR et al,1997).

VI. MATERIAL E METODOS

Os vários processos e métodos empregados neste trabalho estão bem elaborados nos próximos tópicos. Uma descrição de cada equipamento utilizado neste experimento também está explicada. De acordo com o processo empregado, as materiais utilizadas estão citadas com suas respectivas papeis no experimento cada experimento foi realizado com 8ppm ou 8mg/l do corante e para cada experimento, foram repetidas pelo menos 4 vezes para obter maior precisão. Na primeira fase do experimento, as amostras foram degradadas apenas sob o efeito de ultrassom. Na segunda fase do experimento, as amostras foram degradadas com ultrassom e oxidante em 4 concentrações diferentes de 0,5ml/l, 2ml/l, 5ml/l e 10ml/l do peróxido de hidrogênio em um litro água destilada, a terceira fase do experimento foi realizado apenas com degradação ultrassônica sem adição de oxidante.

V.1. SOLUÇÃO LARANJA CL-3R

Para realização desse trabalho se preparou um efluente sintético a partir do corante Cl-3R para realização dos experimentos de degradação. Esse corante foi escolhido porque pertence à classe de corantes mais utilizados pela indústria têxtil. Os corantes azoicos são bastante utilizados pelas suas resistências às radiações solares e condições extremas de lavagem. Além disso, a degradação inadequada deste grupo de corantes pode resultar num subproduto mais tóxica do que o próprio corante em se. O tratamento de rejeitos da indústria têxtil com qualquer substância química contendo cloro pode resultar num subproduto carcinogênico. O método de tratamento deste corante por degradação ultrassônica não apresenta riscos de produção de composto mais tóxico, pelo contrário, a degradação por ultrassom facilita a degradação biológica do corante.

A solução utilizado foi obtido a partir da diluição de 8 gramas do corante laranja Cl-3R em um litro de água destilada resultando numa solução de 8mg/l ou 8ppm. Laranja Cl-3R faz parte dos corantes azoicos que é uma das famílias mais comuns utilizados na indústria têxtil por sua resistência à luz ultravioleta e alta durabilidade em tecidos. Na estrutura do corante, existe a ligação N-N que caracteriza este corante no grupo azo único.

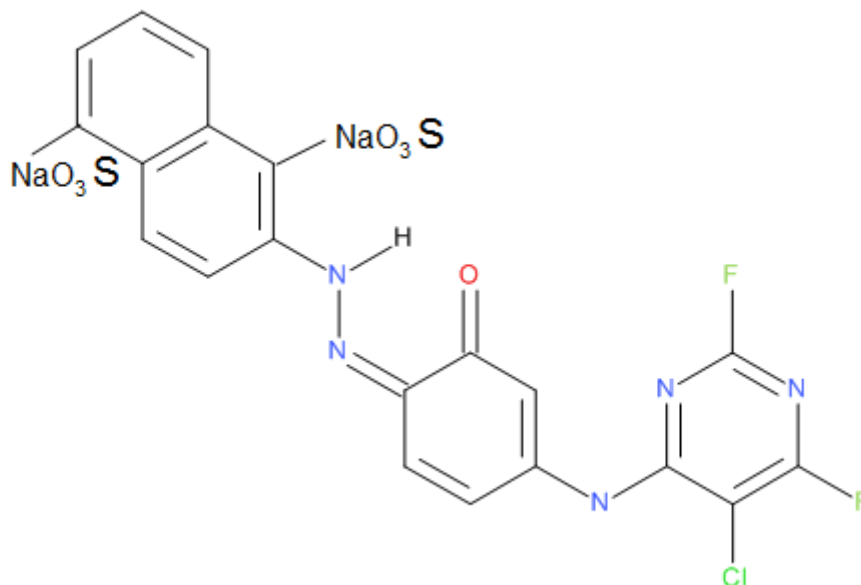


FIGURA.5 – estrutura química do corante laranja Cl-3R.Fonte: CLASSIC DYESTUFF INC.2016

Inicialmente, uma curva de calibração foi plotado a partir da adsorção do corante laranja Cl-3R, em concentrações variando de 0 até 10mg/L, Foram preparados soluções de 2mg/L, 4mg/L, 6mg/L, 8mg/l e 10 mg/L. o gráfico foi obtido a partir da relação. A figura mostra as soluções a partir de 2mg/L até 10 mg/L respectivamente. A água destilada que é supostamente a solução de 0mg/l(branco), ou seja, sem corante não foi incluída nesta imagem.



FIGURA. 6 – Concentrações do corante para traçar curva de calibração. Fonte: autor.

A equação obtida a partir dessa tabela relaciona a absorvância da solução do corante laranja Cl-3R a partir da concentração de 0 até 10mg/l. Esta curva serve para obter as concentrações depois da degradação ultrassônica e oxidação avançada. Para cada degradação feita, a absorvância lida no espectrofotômetro corresponde a uma concentração que só é possível obter a partir da equação da curva gerada na figura.

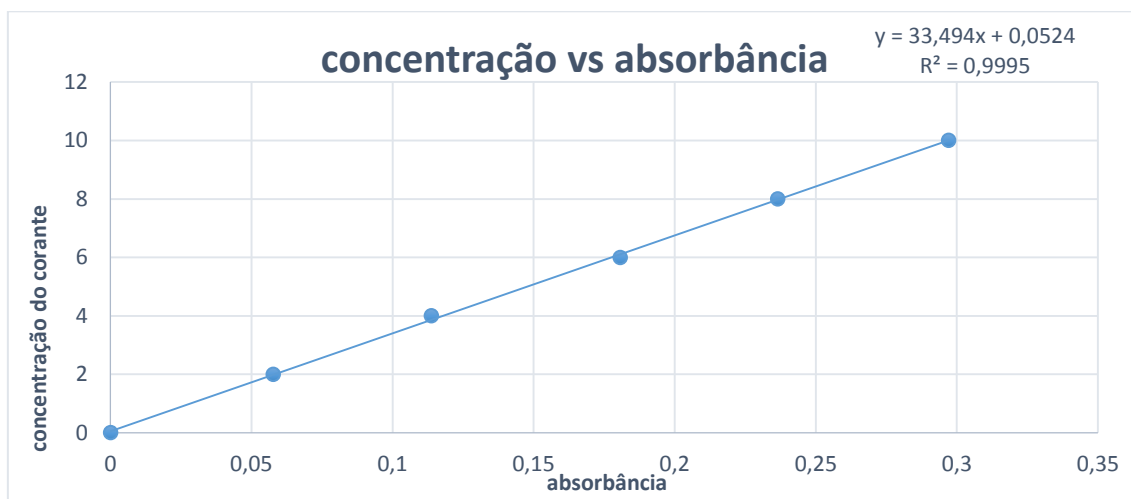


FIGURA. 7 – curva de calibração. Fonte: autor,2016

V.2. SOLUÇÃO DE PEROXIDO DE HIDROGENIO

A solução padrão do peróxido de hidrogênio com teor de 29% foi utilizado para a preparação das amostras utilizadas. O composto é incolor e apresenta alta solubilidade em água. O peróxido de hidrogênio é um oxidante muito forte e medidas de segurança foram empregadas na hora da utilização deste composto. Luvas e máscara de segurança foram usadas.

V.3. OPERAÇÃO DO APARELHO DE ULTRASSOM E OS PARÂMETROS DO APARELHO DE ULTRASSOM

Ultrassom é definido como a energia acústica ou energia de som com frequência acima de 20KHz. Os efeitos gerados por ultrassom de alta intensidade incluem efeitos de cavitação, efeitos de vibração, efeitos de streaming acústico e efeitos térmicos.

Para obter a degradação, foi programado um tempo de 30 minutos de pulsos efetivos para cada amostra no pulsante ultrassônico. Cada amostra demora cerca de 2 horas e 15

minutos para chegar aos 30 minutos de pulso contínuo. O pulso on é de 9 segundos e o pulso off de 1 segundo, este processo de ligar e desligar o pulso faz com que o aumento de temperatura seja controlado a uma taxa constante. A temperatura foi mantida a 50°C para evitar a evaporação do líquido. Embora que a temperatura aumenta a taxa de degradação teoricamente, este efeito fará com que parte da amostra evapore e em seguida, geraria erro no cálculo da concentração final da solução, por isso a manutenção da temperatura a 50°C. O pulso on (pulso ligado) foi programado 9 segundos e pulso off (pulso desligado) é de 1 segundo para otimizar a degradação. A frequência é controlada indiretamente pela programação da potência a 40%, assim a intensidade da frequência varia entre 170KHz a 200KHz. A caixa a prova de som minimiza a poluição sonora, prevenindo a passagem do som de alta frequência à vizinhança causando poluição sonora de acordo com a figura. 8.



FIGURA.8 – fotos do aparelho de ultrassom. Fonte: autor,2016

A concentração do efluente sintético utilizado no experimento foi mantida em 8mg/l. Esta concentração foi mantida ao longo do experimento e a concentração do oxidante peróxido de hidrogênio foi sendo alterado ao longo do experimento.

Foram realizados 16 experimentos sem adição de oxidante químico, 16 somente com ultrassom, 16 somente com oxidante e 16 experimentos com adição do peróxido de acordo com a tabela 6.

	EXPERIMENTO	NUMERO DE VEZES REPETIDAS
I	EM BRANCO	16
II	COM OXIDANTE	16
III	SEM OXIDANTE	16
IV	ULTRASSOM E OXIDANTE	16

TABELA.6 – Experimentos realizados. Fonte: autor,2016

A degradação foi feita em 4 amostras de 200mL da solução do corante drimarem laranja Cl-3R em um becker de 250ml. Depois disso, 4 amostras do corante a 8mg/L foram sujeitos a degradação ultrasonica e oxidação avançada na presença de 0,5mL de peróxido de hidrogenio, 2mL, 5mL e 10mL/L respectivamente. A solução padrão de 8mg/L foi preparado utilizando um balão volumetrico de 2000L. 16,2 gramas do corante foi desolvido em 2000L de água destilada resultando numa solução de 8,1mg/L. Na figura 8 ,a primeira imagem é uma amostra de azul de mileno utilizado para teste, neste experimento a temperatura não foi regulada afim de observar a perda da parte da solução por evaporação. Observou-se perda de aproximadamente 30 ml da solução original, representando em torno de 15 % de perda, de modo que foi necessário controlar a temperatura pois com de 30 minutos de pulsos ativos,a temperatura ultrapassou 100°C nos primeiros 15 minutos do experimento. O experimento poderia durar menos tempo e chegar os 30 minutos de pulso on com controle da temperatura por um banho maria. O tempo aproximado para a degradação de 30 minutos de pulso ativo foi 2 horas e 15 minutos aproximadamente para uma única amostra de 200mL da solução do corante laranja Cl-3R.

V.4. ESPECTROFOTOMETRIA

Este é o método de análise óptica utilizada para investigações fisico-químicos de uma dada amostra. O espectrofotómetro é o instrumento utilizado para este análise. A solução do corante laranja Cl-3R é colocada numa cubeta de vidro ou plastico para a espectrometria. No caso deste experimento,uma cubeta de quartz foi utilizada porque é ideal para espectrometria de luz ultravioleta.



FIGURA.9.a – Espectromotometro. Fonte: autor,2016

Para determinação do pico de absorção foi realizada uma varredura com leituras de absorvância no comprimento de 200 a 800nm, compreendendo as regiões do UV e do visível. observado a melhor absorvância do corante Cl-3R na faixa de 489nm. Para valiação da degradação do corante as amostras eram medidas antes do processo de oxidação (ultrassom e ultrassom mais peróxido), representando a amostra bruta ou não tratada e nos tempos de 24 e 48 h após o processo oxidativo. A mesma é medida 24 horas depois e 48 horas depois respectivamente para obter a taxa de degradação por dia. A medição da absorvancia imediatamente depois da aplicação de pulsos de ultrassom não é aconselhavel, visto que a amostra sai depois do ultrassom com temperatura de 50°C. O ideal é esperar 1 a 2 horas depois da degradação para fazer a medição da absorvância assim, obtendo dados com maior precisão e exatidão. Concentrações de até 5ml da solução do oxidante peroxido de hidrogenio não tem efeitos visiveis na solução antes da degradação, mas a concentração de 10mL do oxidante na solução do corante tem mostrado um efeito muito visivel e não negligivel na amostra. A absorvância da solução cai proporcionalmente com tempo mesmo sem passar por degradação ultrassonica. Este efeito foi observado depois da medição da absorvância da solução do corante contendo 10ml do oxidante peroxido de hidrogenio com teor de 29% fabricado pela industria LABSYNTH.

V.5. ETAPAS DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

Os procedimentos da realização deste experimento tanto para a degradação somente com ultrassom sem oxidante e a degradação sonólise/oxidante apresentam etapas de execução similares. O fluxograma na figura ilustra as varias etapas de realização do experimento.

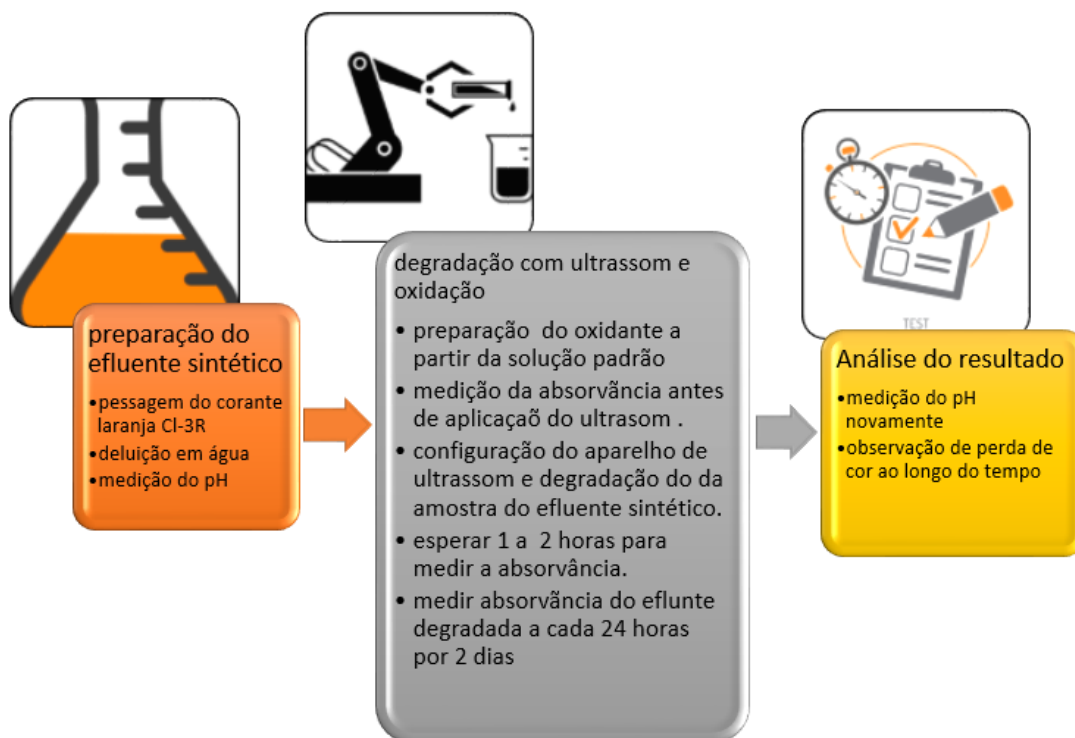


FIGURA.9.b– ilustração das etapas do experimento. Fonte: autor,2016

VII. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado no capítulo anterior, a degradação do corante laranja CI-3R foi realizada por três formas: ultrassom, ultrassom e oxidação avançada com peróxido de hidrogênio e degradação somente com peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados neste capítulo. As figuras 10 a e b, 11a, 12a, 13a, 14a e 15a apresentam a variação da absorvância das amostras em função da concentração enquanto as figuras, 11b, 12b, 13b, 14b e 15b apresentam a variação da percentagem de degradação com tempo.

V.1. DEGRADAÇÃO SOMENTE COM O OXIDANTE PEROXIDO DE HIDROGENIO

A degradação somente com o oxidante peróxido de hidrogênio foi realizada parcialmente neste experimento porque o peróxido de hidrogênio necessita ativação pela luz ultravioleta ou pulsos do ultrassom. No experimento, foi observado que o corante mesmo sem ter passado pelo aparelho do ultrassom começou a degradar quando o oxidante é adicionado. A degradação pelo oxidante foi observada por espectrofotometria usando a absorvância da amostra. Em comparação com a amostra pura sem oxidante, foi observado que o oxidante iniciou o processo da degradação do corante somente nas amostras com concentrações de 5 mL e 10 mL do oxidante por litro do corante.

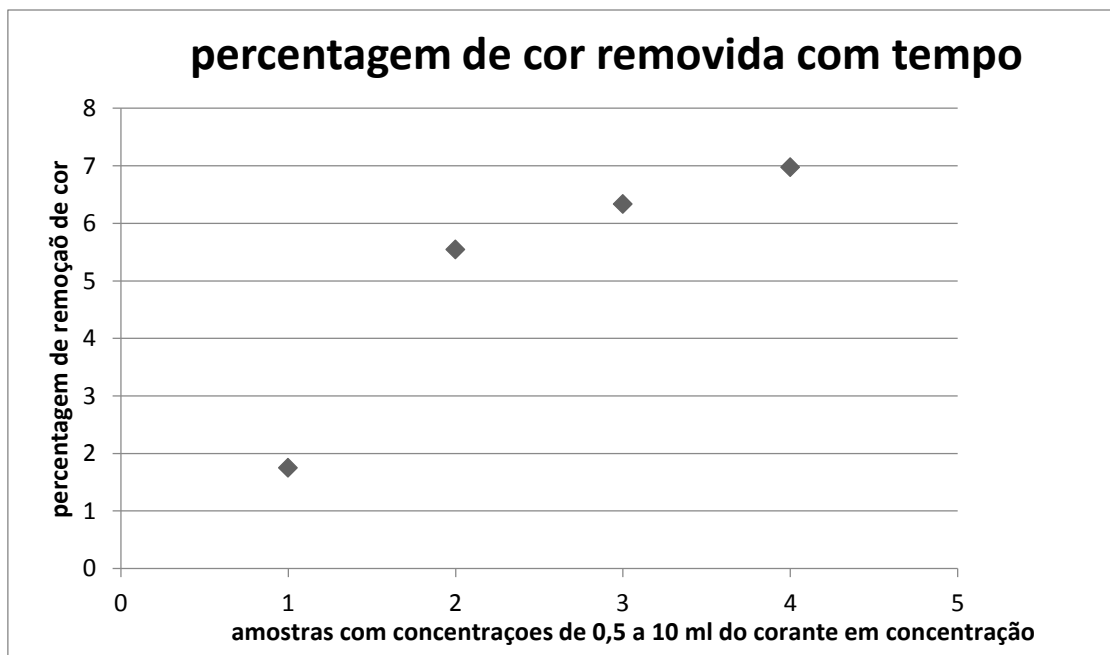


FIGURA. 10.a– Gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor. Fonte: autor, 2016

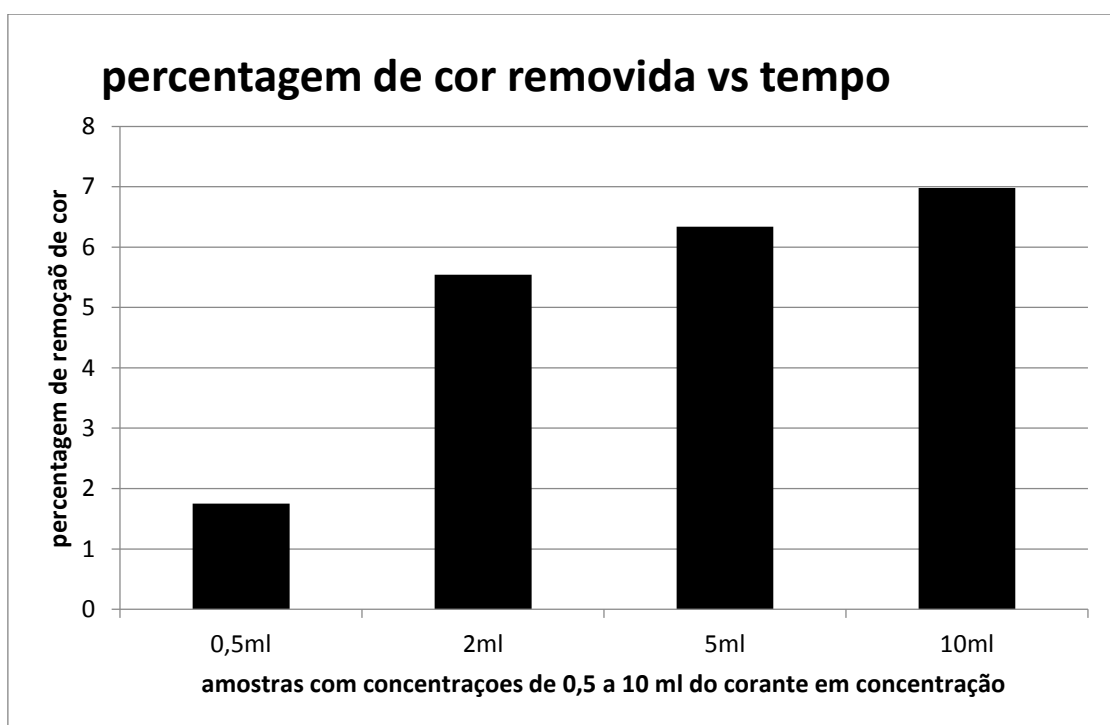


FIGURA. 10b - Gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor. Fonte: autor, 2016

A presença de oxidante no corante não mostrou efeitos perceptíveis nas amostras com concentração de 0 até 5mL do oxidante, já na amostra com 10mL do oxidante, houve uma diferença significativa na diminuição da absorvência das amostras depois de 4 dias, esse fenômeno aconteceu provavelmente devido a ativação do oxidante pela luz UV no

ambiente do experimento. Uma conclusão semelhante foi obtida pelo experimento realizado por Ma Radi, onde afirmou que o oxidante não degrada o corante, a não ser que sofre uma ativação pela ação do ultrassom ou luz UV (MA RADI et al,2015).

A segunda fase do experimento constituído pela degradação ultrassónica sem oxidação. As figuras e gráficos em seguida mostra a percentagem de degradação obtida nos experimentos realizados com a combinação de ultrassom e oxidação.

VI.2. DEGRADAÇÃO SOMENTE COM ULTRASSOM SEM OXIDANTE

A degradação do efluente sintético foi realizado apenas com ultrassom, a concentração do corante diminuiu gradualmente com tempo. A figura.11.a mostra o gráfico da degradação ultrassónica de 4 amostras do efluente sintético.

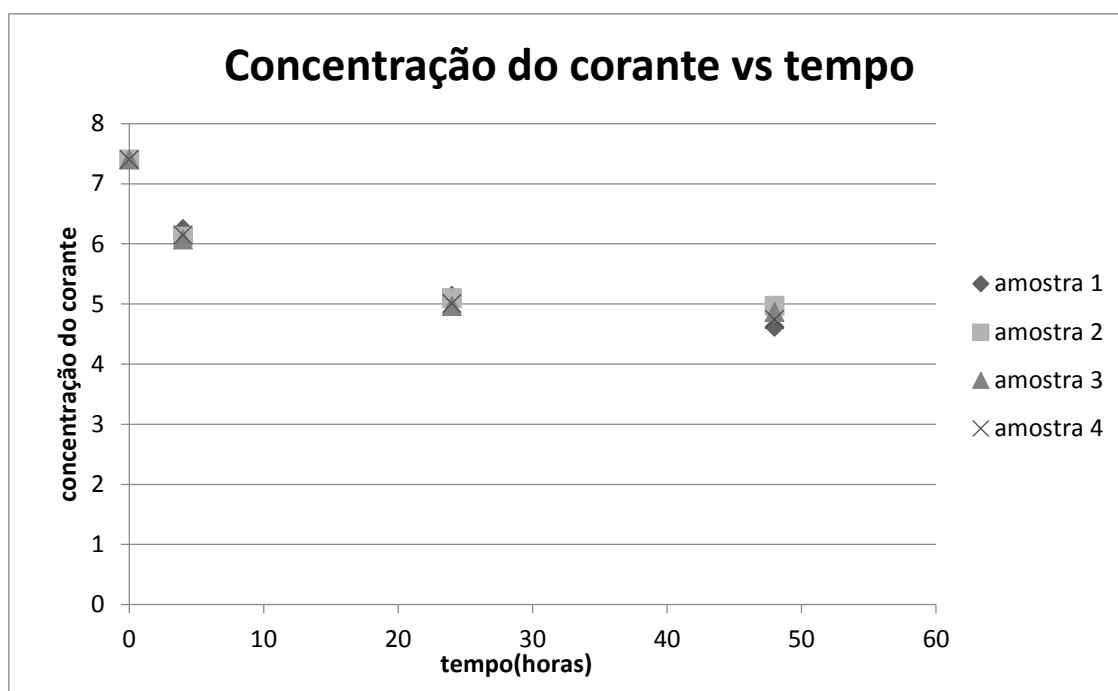


FIGURA. 11.a Gráfico da concentração do corante versus tempo somente com ultrassom. Fonte: autor, 2016

A figura. 11.b em seguida mostra percentagem de cor removida com tempo. A degradação somente com ultrassom mostrou ser mais eficiente do que a degradação obtida somente com o oxidante. A percentagem média de remoção de cor foi 35,7 depois de 48 horas.

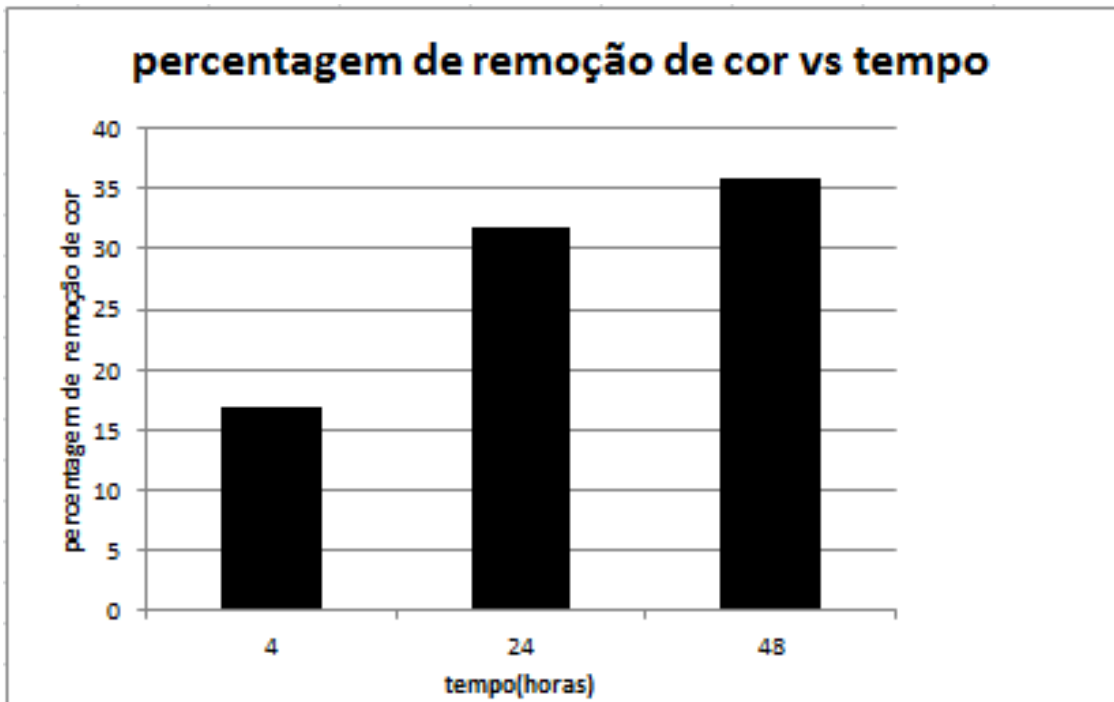


FIGURA. 11b- Gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor somente com ultrassom. Fonte: autor, 2016

VI.3. DEGRADAÇÃO COM ULTRASSOM E OXIDAÇÃO AVANÇADA

A degradação obtida a partir da combinação de sonolise/oxidação avançada foi executada em 4 etapas, a primeira com 0,5ml do oxidante em 1 litro do efluente sintético de laranja Cl-3R, a segunda etapa com 2ml do oxidante, a terceira com 5ml do oxidante e a quarta etapa com 10ml do oxidante.

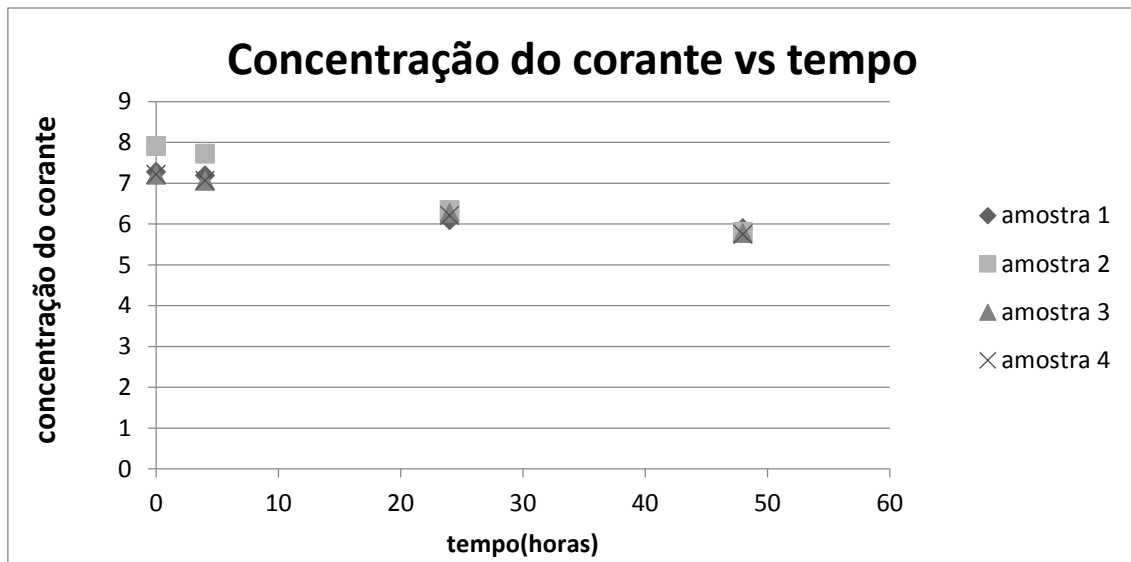


FIGURA.12.a-Gráfico de concentração do corante versus tempo com 0,5mL do oxidante.
Fonte: autor, 2016.

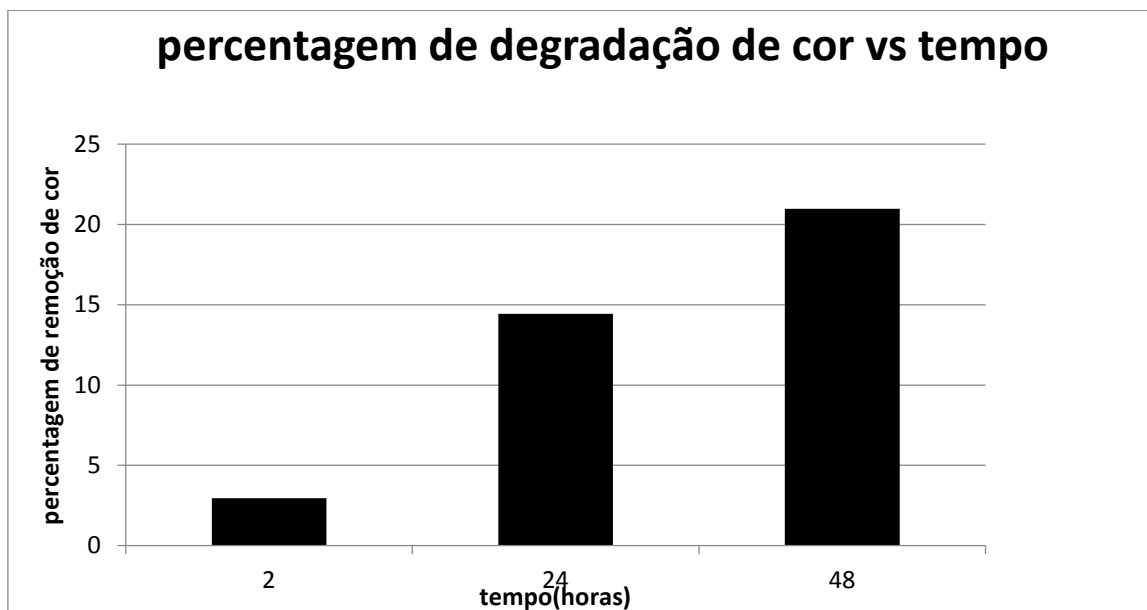


FIGURA. 12b- gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor com 0,5mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

Na figura. 12 a, o gráfico a diminuição da concentração do corante nas amostras com tempo de acordo com os dias começando com a concentração do efluente têxtil sintético antes da aplicação do ultrassom e depois da aplicação de 0,5ml do oxidante. Observa se um decaimento constante ao longo de tempo. Na figura 12b, o gráfico de barras representa a percentagem média de remoção de cor ao longo de tempo. A maior média é

de 21,28% com 48 horas depois da aplicação do ultrassom e com o oxidante no efluente têxtil sintético. Na segunda, os seguintes resultados foram obtidos;

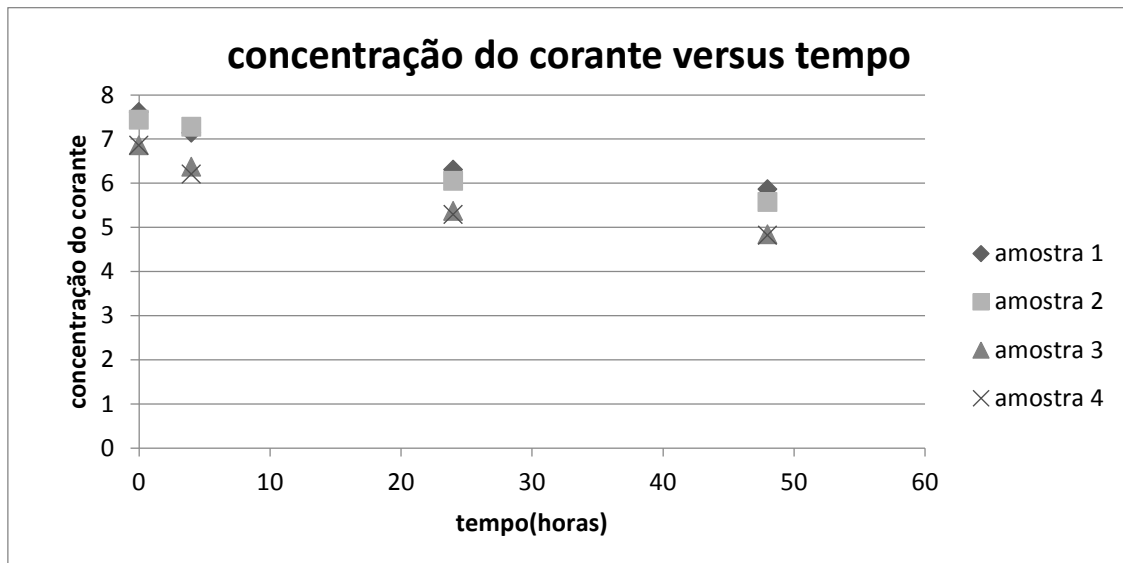


FIGURA. 13.a- Gráfico de concentração do corante versus tempo com 2mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

A figura 13.a ilustra a diminuição da concentração do corante com tempo depois da adição do 2mL do oxidante. Em seguida, a figura 13.b mostra a percentagem média de remoção de cor com tempo, a maior média é obtida de 48 horas depois da aplicação do ultrassom e oxidante, com 26,6% da cor removida.

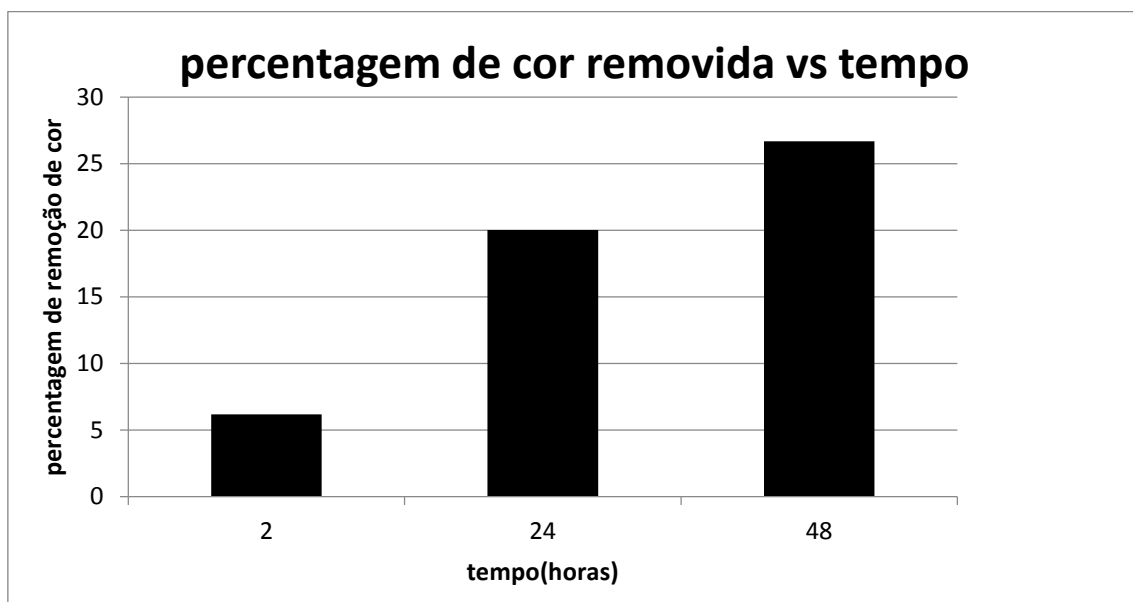


FIGURA. 13b- Gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor com 2mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

A degradação ultrassônica acompanhada com 5mL do peróxido de hidrogênio foi executada na maneira semelhante, e obteve um resultado menos esperado do que a degradação com 2mL do oxidante depois de 48 horas, mas com mais tempo, a amostra com maior concentração de oxidante perde mais cor. A figura. 14.a é o gráfico ilustrando a variação da absorbância com tempo depois da aplicação do 5mL do oxidante na amostra e o ultrassom.

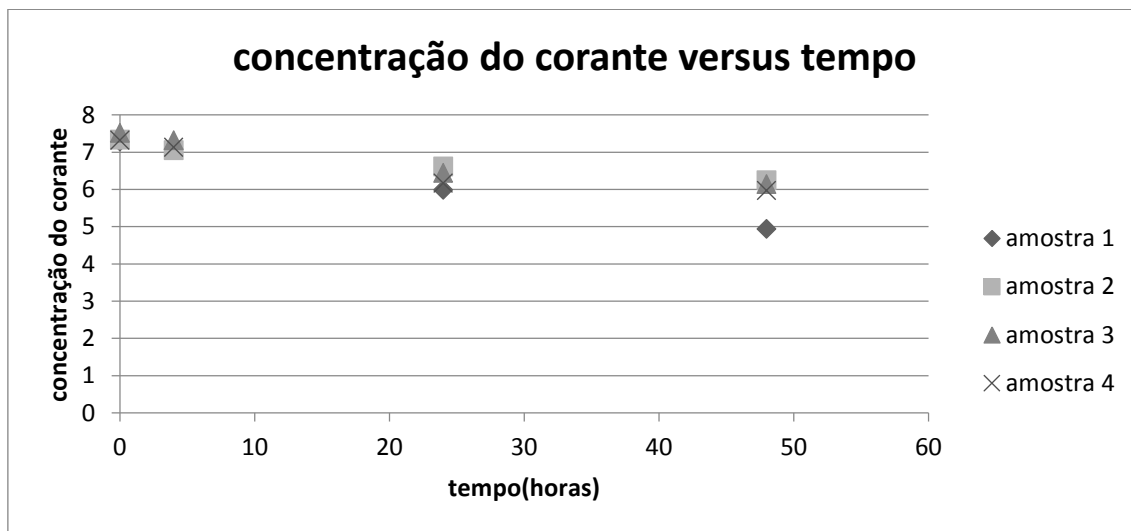


FIGURA. 14.a- Gráfico da concentração do corante versus tempo com 5mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

O efeito pode ser visto melhor no gráfico de barras ilustrando a percentagem média de cor degradada com o tempo na figura 14.b. A maior percentagem média é de 20,97%

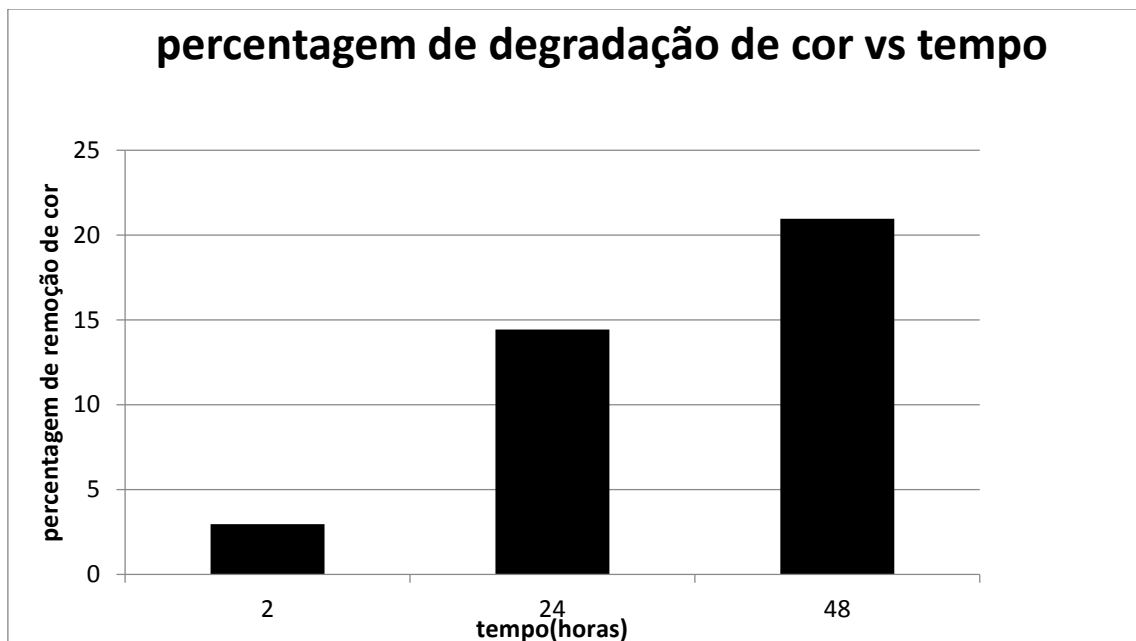


FIGURA. 14.b- Gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor com 5mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

Por fim, a maior contração do oxidante usada no experimento era de 10ml em 1 litro do efluente têxtil sintético. A degradação ultrassônica junto com a oxidação rendeu uma remoção eficaz 1 hora depois da aplicação do ultrassom, o efeito da remoção de cor é observado visivelmente. A figura 15.a mostra o gráfico da concentração versus tempo.

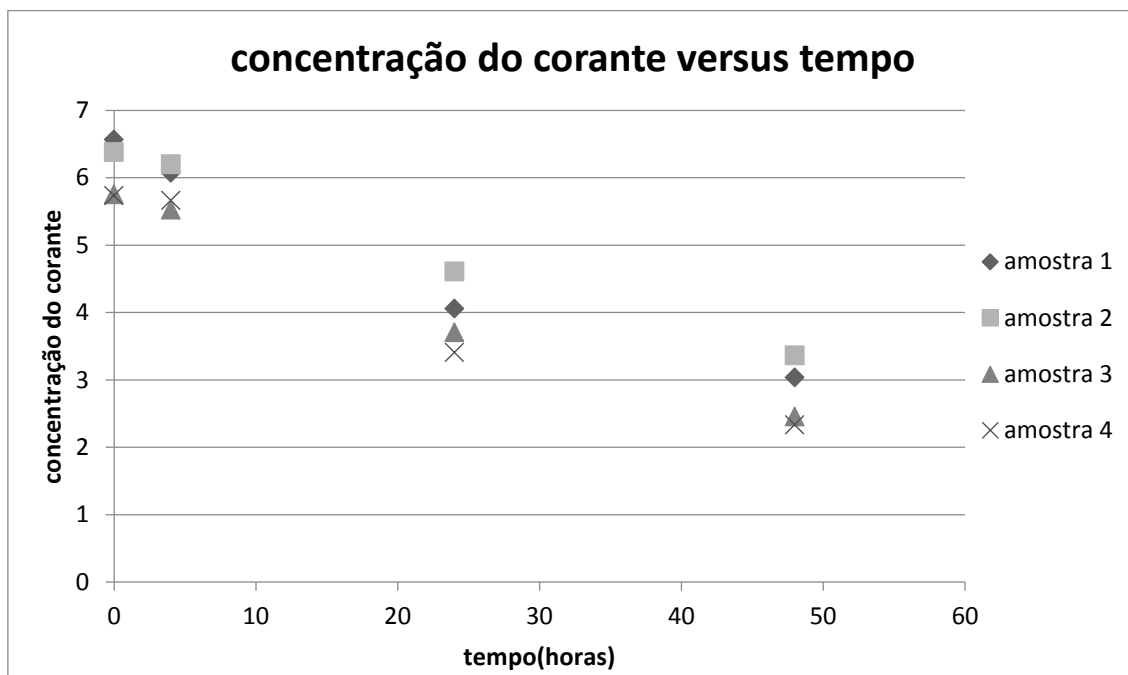


FIGURA. 15.a- Gráfico da concentração do corante versus o tempo com 10mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

A figura 15.b em seguida mostra a percentagem de cor removida com tempo. A maior remoção de cor e degradação foi obtida nesta concentração do oxidante. A maior percentagem média de remoção de cor foi de 54,4%.

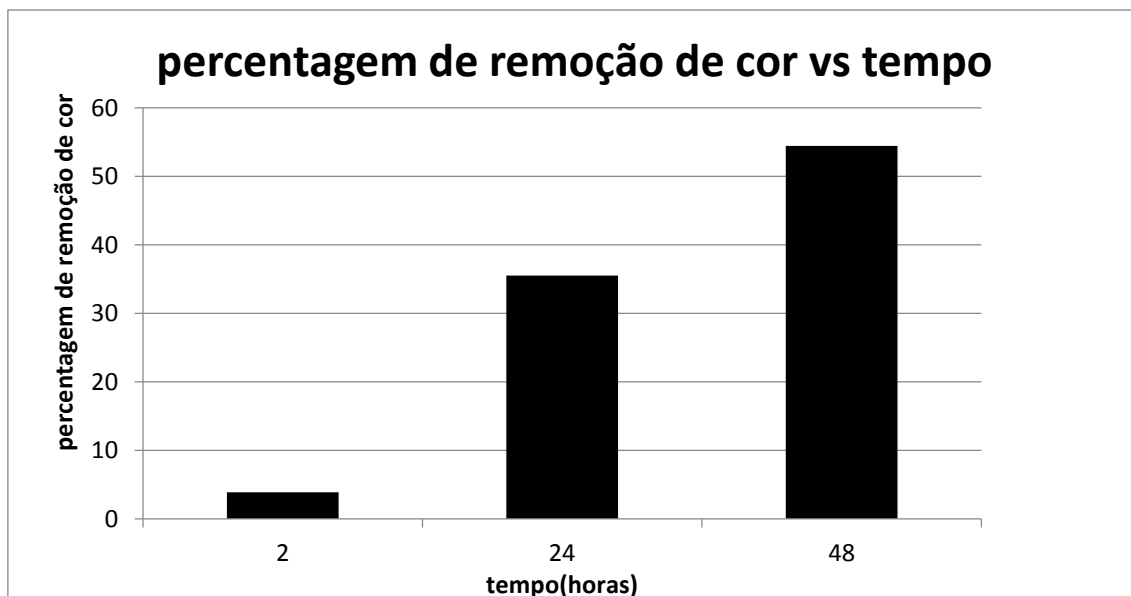


FIGURA. 15.b- Gráfico ilustrando percentagem de remoção de cor com 10mL do oxidante e ultrassom. Fonte: autor, 2016

Notou se também que com o passar do tempo, aumenta se a remoção da cor mesmo depois da aplicação do ultrassom, a reação continue até que o oxidante se esgota. Nas



FIGURA.16- Amostras com concentrações altas do oxidante, a remoção é visivelmente evidente e observável depois dos primeiros 3 horas da degradação.

A figura mostra a foto da amostra de 8mg/L do corante, começando da direita á esquerda, a primeira é uma amostra com 8ppm do corante e degrada com ultrassom depois de 24 horas, o segundo Becker acabou de passar por ultrassom, depois de 1 hora

e ainda estava quente, a terceira é o corante bruto, sem passar por ultrassom.

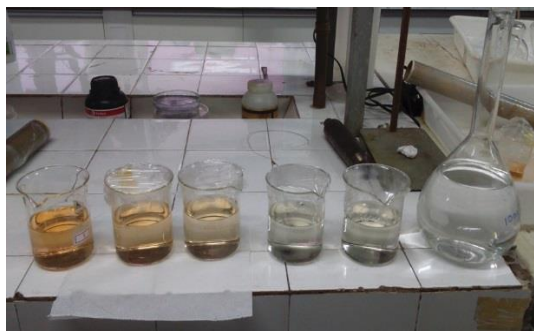


FIGURA. 16.a-Degradação em uma semana. FIGURA. 16b-degradação de 1 a 7 dias.

Nesta primeira figura.17.a, as amostras estão agrupados em pares, o primeiro par é o corante com 10ml do oxidante sem passar por ultrassom, o segundo par contém a mesma concentração do corante, mas passou por ultrassom, e a já passou 3 dias, e pode se ver que mais da metade da cor já foi removida, por fim, os dois últimos Becker contém as amostras já degradadas com 10ml do oxidante, estas já passaram 7 dias depois da degradação. Na segunda foto a figura 17.b, o balão contém apenas água destilada, olhando de direita para esquerda, observa se a uma diminuição na cor de cada Becker, nesta foto, cada amostra tem uma diferença de 1 dia antes do outro respectivamente, e com passar de tempo, a clareza da amostra se aumenta cada vez mais até finalmente fica incolor, na forma de água destilada qualquer.



FIGURA. 17-Efluente degradada depois de duas semanas. Fonte: autor, 2016

Essa última figura 18, mostra as amostras já degradadas depois de 7 dias, pode ver claramente que a cor foi praticamente removida, e a parte solida do que sobra do corante degradada encontra se precipitado no fundo.

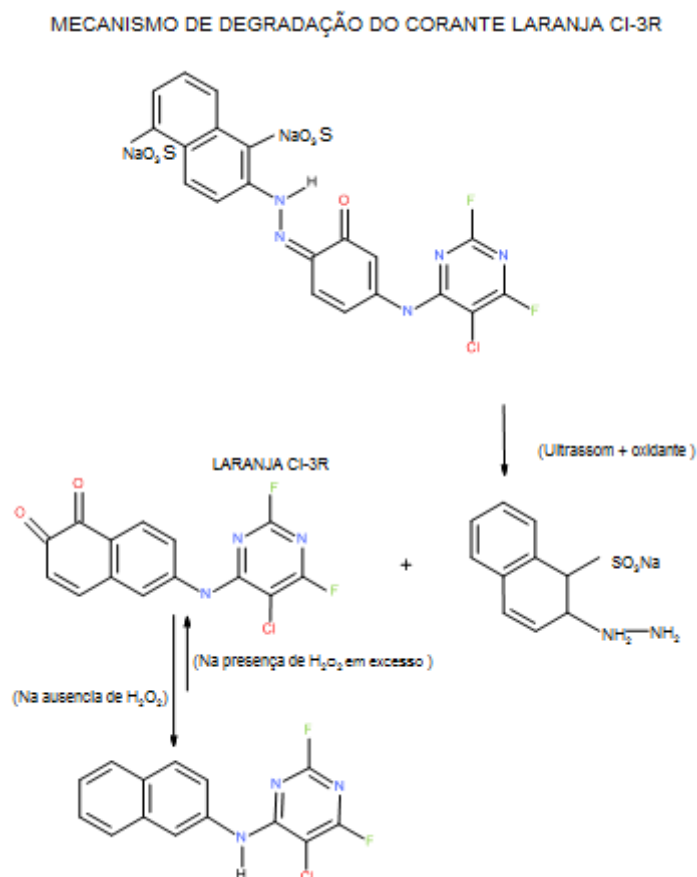


FIGURA.19. Sugestão do mecanismo da reação de degradação do corante por ultrassom e oxidação. Fonte: autor com BIOVIA DRAW 2016

De acordo com a fórmula química do corante laranja CI-3R, a quebra ou degradação do composto químico do corante acontece em duas etapas, a primeira etapa envolve o rompimento da ligação conjugada entre a ligação dupla de nitrogênio e a parte do aldeído. Essa parte do composto é o cromóforo, que dá a cor da substância pela coordenação de elétrons. Este rompimento acontece devido aos efeitos causados pela aplicação do ultrassom. A segunda etapa da degradação acontece devido ao efeito do peróxido de hidrogênio no efluente. Na primeira etapa, obtém-se a deposição de um sal, provavelmente de sódio presente no corante como a parte ligante que adere ao corante à matéria têxtil.

VIII. CONCLUSÃO

Degradação da efluente da indústria têxtil é possível com ultrassom, a presença do oxidante promoveu a remoção da cor e a degradação da estrutura química do corante. O precipitado obtido no final do experimento não foi caracterizado ainda e o estudo da toxicidade deste novo composto obtido não foi realizado ao longo deste experimento também, mas de acordo com a estrutura química do produto final obtido, não apareceu na estrutura do subproduto da degradação dos corantes azoicos tóxicos de acordo com a tabela dos compostos tóxicos. Pode se dizer que o método foi eficaz e com a remoção de 54,4% da cor obtida em apenas 48 horas, este processo pode ser simulado para tratamento do efluente da indústria têxtil real.

IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

Wasif, I.A. e Kone, C. D.industria Têxtil e consequências ambientais. Instituto de textil e Engenharia, 1-15(1996).

Vijaraghavan, N.S. (1999) Unidade Ambiental na indústria têxtil. Director BIS, Bhopal tecnologia ciência. Empreendedor,7, 3-9.

Substâncias Perigosas Research Centers / Sul e programa de extensão Southwest (2005)

Perigos ambientais da indústria têxtil. Atualização Ambiental nº 24, de negócios Semana.

Donnet, J. B. e Papirer, E. (1965) Efeito sobre a reactividade de superfície de carbono, por oxidação com ozono. Bulletin de la Société Chimique de France de 1912.

Bansal, M. (1997) Remoção de poluentes provenientes industrial águas residuais utilizando carvão activado. Ph.D. Tese, Panjab Universidade, Chandigarh, 2-3, 12-18.

Mahajan, S. P. controle (2004) Poluição nas indústrias de processo. Relatório de Verão, IIT, Bombaim, 5. avançadas tecnologias ambientais (2011) Água eficiência na indústria têxtil e de couro accepta-líder procurement echemical. Statham House, Old Trafford, Manchester. www.accepta.com

Nawar, S. S. & Doma, H. S., remoção de corantes de efluentes utilizando subprodutos agrícolas de baixo custo. Total Science Environ., 79 (1989) 271-9

Pooman Nigam et al, **Processo microbiano para a descoloração de Textile Efluentes, contendo Azo, Diazo e Corantes Reativos,** Biotechnology Research Group, School of Applied & Chemical Sciences, University of Ulster, Coleraine BT52 LSA, Irlanda do Norte, Reino Unido.(1995) **Substância perigosa** Research Centers / Sul e programa de extensão Southwest (2005)

Suffet, I. H .; McCarthy, Peds .; As substâncias húmicas Aquatic – Influência sobre o destino e Tratamento de Poluentes, American Chemical Society: Washington, 1989

Hoigné, J .; **química da zona aquosa e Transformação de poluentes por ozonização e de oxidação avançada do processo.** A Handbook of Química Ambiental Parte C, Springer: Berlin, (1998)

Deepak Lawat et al, **Desintoxicação de corantes azo, no contexto de processos ambientais**, Laboratório de Biorecursos e Biotecnologia Ambiental, Departamento de Estudos Ambientais, Universidade de Deli, Deli 110 007, Índia.

Zhang, W., Liu, W., Zhang, J., Zhao, H., Zhang, Y., Quan, X., Jin, Y., 2012. **Caracterização de toxicidade aguda, genotoxicidade e estresse oxidativo representada pelo efluente têxtil, peixe-zebra**. J. Environ. Sci. China 24, 2019e2027. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61030-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61030-9)

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. **Reparação de corantes em efluente têxtil: uma revisão crítica sobre as tecnologias atuais de tratamento com um proposta alternativa**. Bioresour. Technol. 77, 247e255. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)

Brown, M. A, Vito, S.C. De, 1993. **Prevendo azo toxicidade corante**. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 23, 249e324. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389309388453>.

Brown, M.A., Casida, J.E., 1988. **daminozida: Oxidação por oxigénio singuleto gerado fotoquimicamente a dimetilnitrosamina e anidrido succínico**. J. Agric. Chem alimentos. 36, 1064e1066. <http://dx.doi.org/10.1021/jf00083a038>.

C. O'Neill Æ A. Lopez Æ S. Esteves Æ F. R. Hawkes D. L. Hawkes Æ S. Wilcox, **degradação do azo-dye em um sistema de tratamento anaeróbio-aeróbio operando em efluente têxtil simulado** (1999). School of Applied Sciences, University of Glamorgan, Pontypridd CF37 1DL, UK.

Brown D, Hamburger B (1987) **degradação de corantes**. Chemosphere 16: 1539–1553

Razo-Flores E, Luijten M, Donlon BA, Lettinga G, Campo JÁ (1997) **biodegradação completa do corante azo azodisalicylate sob condições anaeróbias**. Environ Sci Technol 31: 2098-2103

Comissão Permanente de analistas (1983) **Métodos para avaliar a tratabilidade de produtos químicos e efluentes da industriais e sua toxicidade para nos processos de tratamento de esgoto**,(1982)

Priyadharshini Aravind et al(2016),**Uma abordagem integrada (electro e bio-oxidação) para a remediação de efluentes industriais contendo corantes azóicos: Entendendo o mecanismo de degradação e avaliação de toxicidade, orrosion and Materials Protection Division (CMPD), CSIR—Central electrochemical research institute (CECRI), Karaikudi 630 003, India**

P. Subbiah, S. Krishnamurthy, K. Asokan, K. Subramanian, V. Arumugam,.;**O processo aperfeiçoado para a preparação de óxido de metal não precioso insolúveis ânodo**

dopado com óxido de metal do grupo da platina para ser utilizado em processos electroquímicos. (1990) Patentes da Índia 178184

Y.C. Hsu, C. H. Yen, H. C. **Huang**, **o tratamento de vários estágios de corante elevada resistência águas residuais por coagulação e ozonização**, J. Chem. Technol. Biot. 71 (1998) 71-76.

E. Basturk, M. Karatas, **oxidação avançada solução reativa azul 181: a comparação entre Fenton e sono-Fenton processo, ultrasom.** Sonochem. 21 (2014) 1881-1885.

B. Elias, L. Guihard, S. Nicolas, F. Fourcade, A. Amrane, **Efeito da eletro-Fenton aplicação sobre a biodegradabilidade azo corantes**, Environ. Prog. Sustentar. 30 energia(2011) 160-167.

F. Fourcade, M. Delawarde, L. Guihard, S. Nicolas, A. Amrane, **Electrochemical redução prévia à electro-Fenton oxidação de corantes azo: impacto da pré-tratamento em matéria de biodegradabilidade**, Água Ar Solo Pollut. 224 (2013) 1-11.

D. R. Manenti, A. N. Módenes, P.A. Soares, F.R. Espinoza-Quinones, ~ R.A.

Boaventura, R. Bergamasco, V.J. Vilar, **Avaliação de um sistema de múltiplos estágios**

baseado em eletrocoagulação: energia solar foto-Fenton e oxidação biológica processos de tratamento de águas residuais reais têxtil, Chem. Eng. J. 252 (2014) 120-130.

D. H. Ahn, W.S. Chang, T. I. tratamento de águas residuais Yoon, Corante usando oxidação química, adsorção física e processo de biofilme de leito fixo, Processo Biochem. 34 (1999) 429-439.

C. S. Rodrigues, L. M. Madeira, R.A. Boaventura, **têxteis sintéticas,tinturaria e tratamento de águas residuais por integração de oxidação avançada e biológica análise de processos de desempenho com redução de custos**, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 1027-1039.

L. C , Elik, A. Öztürk, M.I. Abdullah, **Biodegradação de corante 195 azo reactivo vermelhopela bactéria Rhodopseudomonas palustris 51ATA**, Afr. J. Microbiol. Res. 6(2012) 120-126.

A. Telke, D. Kalyani, J. Jadhav, S. Govindwar, **Cinética e mecanismo de Reactive Red 141 degradação por um radiobacter Rhizobium isolado bacteriano MTCC 8161**, Acta Chim. Slov. 55 (2008) 320-329

Degradação de corantes tóxicos. (C.Lavanya et al,201) Instituto de Engenharia & Tecnologia, M.D.U, Rohtak (HRY) Índia, Departamento de ciência de meio ambiente, M.D.U, Rohtak (HRY) Índia