



**RBMA&S**

Revista Brasileira de Meio Ambiente  
& Sustentabilidade



Artigos

## REMOÇÃO DA COR DE MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS COM TRATAMENTO FOTORREDUTIVO

Carlos Rafael Dufrayer<sup>1</sup>

Priscilla Martins de Andrade<sup>2</sup>

Wendly Cristiny da Silva Coelho<sup>3</sup>

Núbia Natália de Brito<sup>4</sup>

### RESUMO

Remediação da mistura de corantes têxteis (C.I. Disperse Red 60; C.I. Direct Yellow 162 e C.I. Direct Orange 39) por processo redutivo ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) sob radiação ultravioleta (254 nm) em um fotoreator em recirculação; foi investigada neste estudo. Os efeitos dos parâmetros operacionais tais como: concentração de sulfito, valores de pH e tempo de tratamento foram experimentados com o foco na remoção da coloração. As melhores condições encontradas neste estudo foram: Maior porcentagem de remoção da cor (absorvância 410 nm) na mistura de corantes têxteis de 30% e turbidez 90% utilizando  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de sulfito de sódio em pH 3,0 durante 120 minutos de tratamento.

**Palavras-chave:** Indústria têxtil. Degradação. Tratamento. Reator.

<sup>1</sup> Mestre em Química- Pesquisador Instituto de Química Universidade Federal de Goiás. E-mail: [carlosdufrayer@hotmail.com](mailto:carlosdufrayer@hotmail.com)

<sup>2</sup> Mestra em Química- Pesquisadora Instituto de Química Universidade Federal de Goiás. E-mail: [priscilla.m.a@gmail.com](mailto:priscilla.m.a@gmail.com)

<sup>3</sup> Aluna de Iniciação Científica do curso de Química- Instituto de Química Universidade Federal de Goiás. E-mail: [wendly.cristiny@gmail.com](mailto:wendly.cristiny@gmail.com)

<sup>4</sup> Professora Doutora do Instituto de Química Universidade Federal de Goiás. E-mail: [nubiabrito@ufg.br](mailto:nubiabrito@ufg.br)

## COLOR REMOVAL FROM TEXTILE DYES MIXING WITH PHOTOREDUCTIVE TREATMENT

## ABSTRACT

Remediation of the mixture of the textile dyes (C.I. Disperse Red 60; C.I. Direct Yellow 162 e C.I. Direct Orange 39) by reductive process ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) under ultraviolet radiation (254 nm) in a recirculating photoreactor; was investigated in this study. The effects of operational parameters, such as: sulfite concentration, pH values and treatment time were experienced with a focus on removing the color. The best conditions selected in this study were: Higher percentage of color removal (410 nm absorbance) in the mixture of textile dyes 30% and turbidity was 90% using  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  of sodium sulfite at pH 3.0 during 120 minutes of treatment.

**Keywords:** Textile industry. Degradation. Treatment. Reactor.

## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes têxteis representam uma preocupação não só por sua persistência, mas também por apresentarem atividade deletéria, tanto ao meio ambiente, animais, como também para a saúde humana por apresentarem potencial de desencadear efeitos tóxicos, mutagênicos e cancerígenos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR 2014).

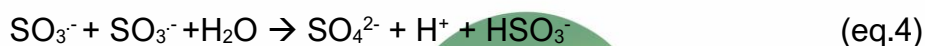
O desenvolvimento de tecnologias eficientes e com custos acessíveis para o tratamento de efluentes contendo corantes constitui uma necessidade, e consideráveis esforços estão sendo dedicados a esse campo de pesquisa, como por exemplo, o tratamento fotorredutivo.

A decomposição fotorredutiva pode ser realizada por elétrons hidratados que pode ser gerado por fotólise de sulfito via transferência de carga para o solvente, importante salientar que existe a possibilidade que durante a fotólise além de elétrons hidratados gerados é também formados radicais  $\text{SO}_3^-$  criando um ambiente redutivo e oxidante favorecendo o processo de degradação (TROJANOWICZ et al., 2018).

O alto potencial padrão redox (-2,9 volts) faz com que o elétron solvato, um poderoso redutor, ataquem ligações com espécies químicas altamente eletronegativas ao invés da ligação carbono-carbono (ROSS et al., 2018).

Segundo SUN e colaboradores (2017), o efeito eletrofílico de grupos nitrosos tornam estruturas químicas susceptíveis à redução por elétrons hidratados, além disso, estruturas de ressonância polares com carga positiva tornam se também mais reativas.

A decomposição redutiva utilizando iodeto ou sulfito e radiação ultravioleta (UV) tendem a apresentar uma taxa de decomposição maior que a redução catalisada por metal, isso se deve ao potencial redox muito mais negativo (-2,9 V) do que o metal  $Fe^0$  (-0,440V) (SUN et al., 2017). As principais reações com  $SO_3^{2-}$  sob radiação UV podem ser observadas nas equações 1-5 (SU et al., 2018):



Em função desta premissa, torna-se relevante a pesquisa da utilização de processos redutivos para tratamento de matrizes simuladas de efluentes têxteis contendo mais de um corante. Para atender a finalidade, experimentação realizada em escala reduzida em um reator em recirculação viabiliza o levantamento de resultados compatíveis com a complexidade do problema.

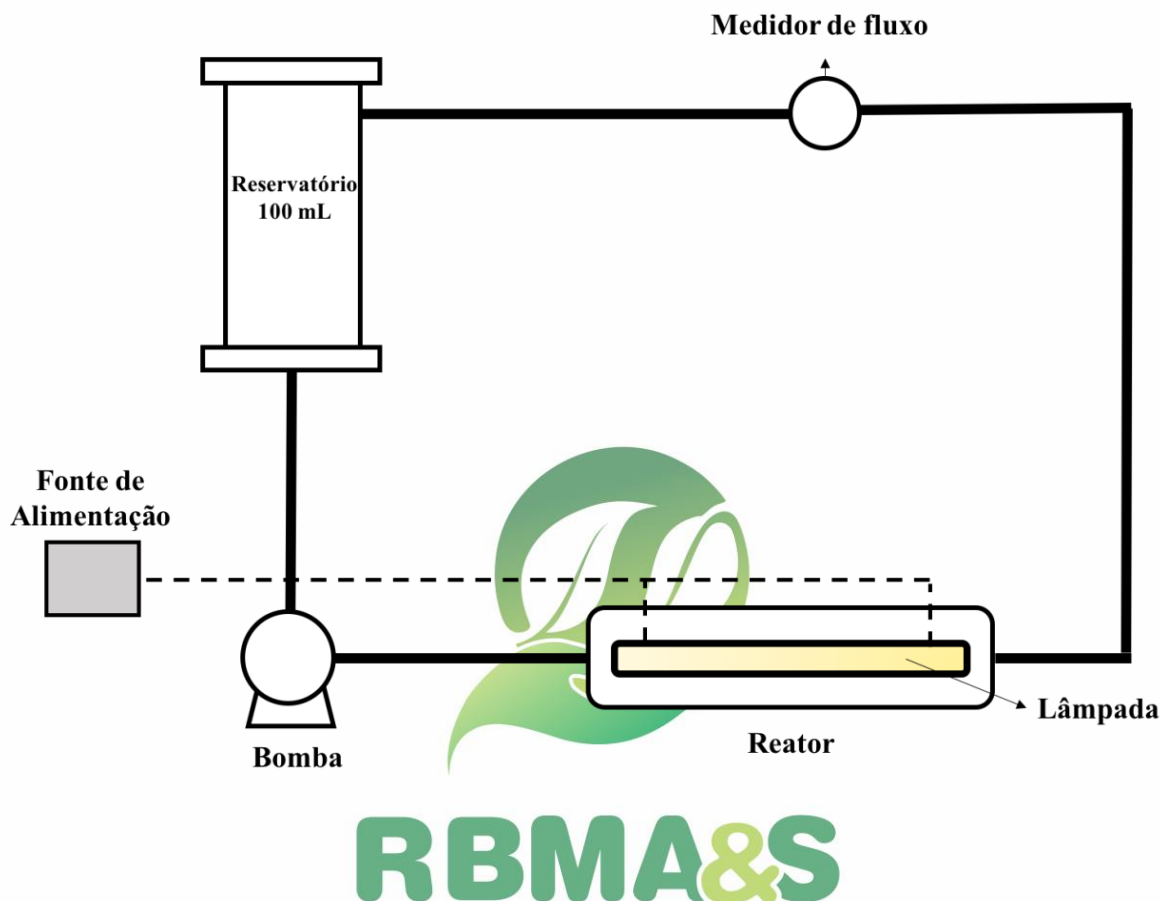
## 2 METODOLOGIA

### 2.1 TRATAMENTO FOTORREDUTIVO

Tratamento fotorredutivo com sulfito de sódio como mediador de elétrons hidratados foi utilizado na redução nas moléculas de três corantes têxteis (C.I. Disperse Red 60; C.I. Direct Yellow 162 e C.I. Direct Orange 39), sob condições aeróbias para isso foi utilizado um reator fotoquímico composto por reservatório com capacidade de 100 mL, uma lâmpada germicida de 16 W (254 nm). Todos os invólucros dos reatores foram feitos em policloreto de vinila (PVC), com um volume aproximado de 30 mL, com adaptadores de entrada e saída de ¼ de polegada. O fluxo de vazão adotado

durante os experimentos foi de  $0,10 \text{ L min}^{-1}$ . Um esquema do reator pode ser visualizado na Figura 1:

Figura 1- Esquema do fotorreator em recirculação para remoção de cor na mistura de corantes têxteis.



Variou-se a concentração  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0,25; 0,50; 1,00; 2,00  $\text{mmol L}^{-1}$ ). Valores de pH variaram em 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 durante 120 minutos de tratamento em temperatura ambiente. Em intervalos de tempo de 30 em 30 minutos alíquotas foram coletadas para análises de cor (absorvância e turbidez). Importante salientar que para testar o sistema de tratamento ensaios com Líquido Gerador de Espuma (LGE) e corante azul de metileno também foram testados.

## 2.2 ANÁLISES

Para acompanhar o monitoramento da eficiência da remoção de cor análise de absorvância- no máximo comprimento de onda de absorção-Varredura do comprimento de onda e turbidez foram realizadas. Todos os procedimentos serão

R. bras. meio. amb. sustentab., Florianópolis, v. 1, n. 2, p. 299-311, abril. 2021.

realizados conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Edition, (APHA, 2012).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para os ensaios preliminares utilizou-se solução de 5% de Líquido Gerador de Espuma (LGE), composto de tensoativos fluorados, hidrocarbonetos e solventes desenvolvidos para prevenir e extinguir incêndios principalmente de derivados de petróleo o valor para DQO foi de 4352 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e nos ensaios utilizando apenas radiação UV (fotólise) em valores de pH 3,0; 5,0; e 7,0 não houve alteração da concentração de LGE.

Fato esse importante porque esses produtos são utilizados no combate a incêndios principalmente em rodovias. Pelos resultados observados com a aplicação da radiação UV fica claro que quando esses produtos são aplicados no ambiente eles não são degradados facilmente por intemperismos, como por exemplo, radiação solar.

Verificou-se então a degradação do corante azul de metileno conforme estudos realizados por CHIAO et al., (2011), na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> do corante, volume 100 mL, pH 11,30, oxidante 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e fluxo de vazão do reator 0,10 L min<sup>-1</sup>. Neste estudo avaliou se apenas a fotólise, o tratamento químico com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o tratamento fotoquímico com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV; foi possível alcançar uma remoção de cor (absorbância λ 660 nm) na ordem 20; 30 e 80 %, respectivamente durante 150 minutos.

A partir dos resultados preliminares foi possível observar que o sistema de tratamento funcionou de maneira satisfatória iniciando os estudos da degradação fotorredutiva com sulfito de sódio para o tratamento da mistura de corantes têxteis (300 mg L<sup>-1</sup>), com máxima absorbância em 410 nm na ordem de 1,0 (diluído duas vezes) e turbidez em média de 81,25 UNT. Importante ressaltar que apenas a fotólise não apresentou resultados satisfatórios na remoção de cor.

Estudos realizados por SUN e colaboradores (2017), com UV/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na fotorredução de compostos perfluorados (PFCs) em estação de tratamento de água deixaram claro que os fatores: concentração inicial de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, valor de pH e a

concentração do poluente alvo são fundamentais para o sucesso do processo de tratamento.

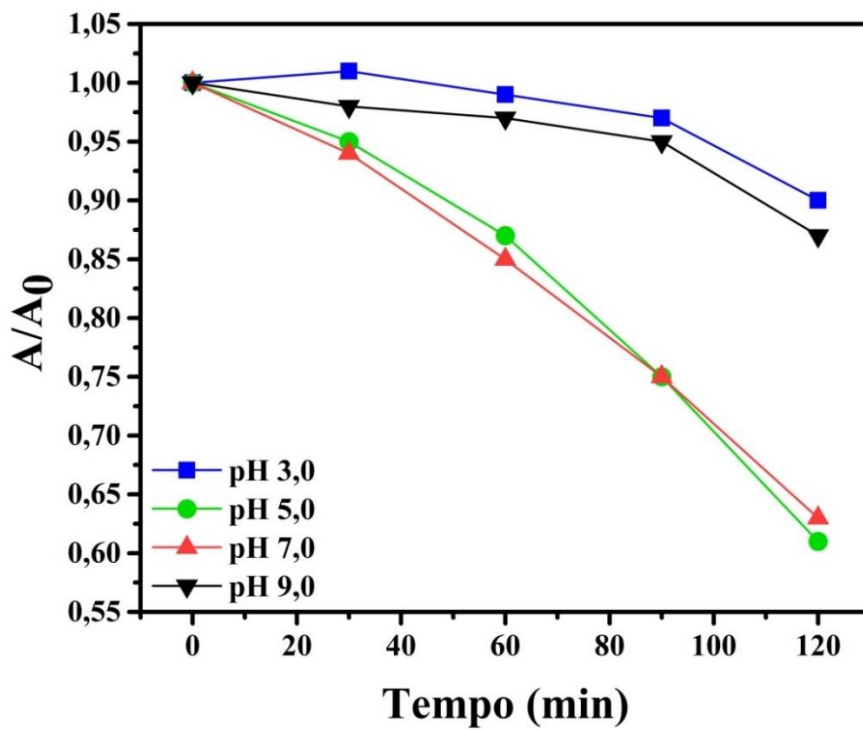
Sendo assim nesse estudo concentrações de sulfito de sódios e valores de pH foram experimentados; conforme pode ser visualizado na Figura 2 as maiores remoções da absorvância (40%) aconteceram quando utilizando 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em pH 5,0 e 7,0 isso deve se ao fato de que a geração de elétrons hidratados é favorecida pelo aumento da concentração de sulfito e dos valores de pH (TROJANOWICZ et al., 2018).

Importante ressaltar que o aumento da concentração de sulfito de sódio até determinado valor é benéfica ao sistema, no entanto, posteriormente reações paralelas de espécies geradas podem consumir o elétron hidratado importante no processo de redução das moléculas poluentes (QU et al., 2010). A irradiação de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> produz S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> e H<sup>+</sup> concentração desses íons aumentam com o aumento da concentração de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e isto pode competir com as moléculas dos corantes têxteis pelo elétron hidratado, conforme equações 2-4, diminuindo a taxa de fotorredução no sistema (SUN et al., 2018a).

Quanto aos valores de pH durante a dissociação do Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na presença de prótons pode diminuir a concentração de íons sulfito importantes na precursão de elétrons hidratados, sendo assim o pH básico seria mais interessante para o processo.

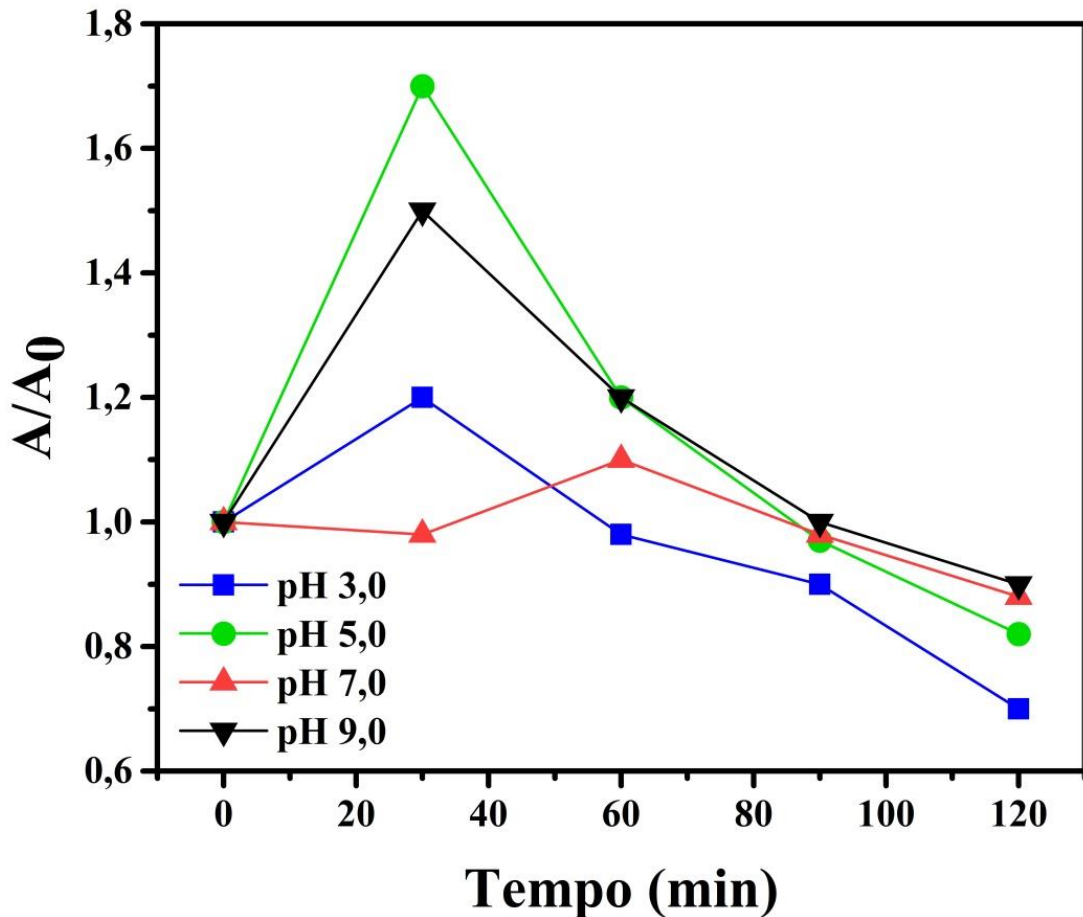
The logo for RBMA&S features a stylized green leaf or plant icon above the text 'RBMA&S' in a bold, green, sans-serif font.

Figura 2- Fotorredução da mistura dos corantes têxteis na concentração de 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de sulfito de sódio, com variação dos valores de pH 3,0; 5,0; 7,0; 9,0. Tempo total de tratamento 120 minutos.



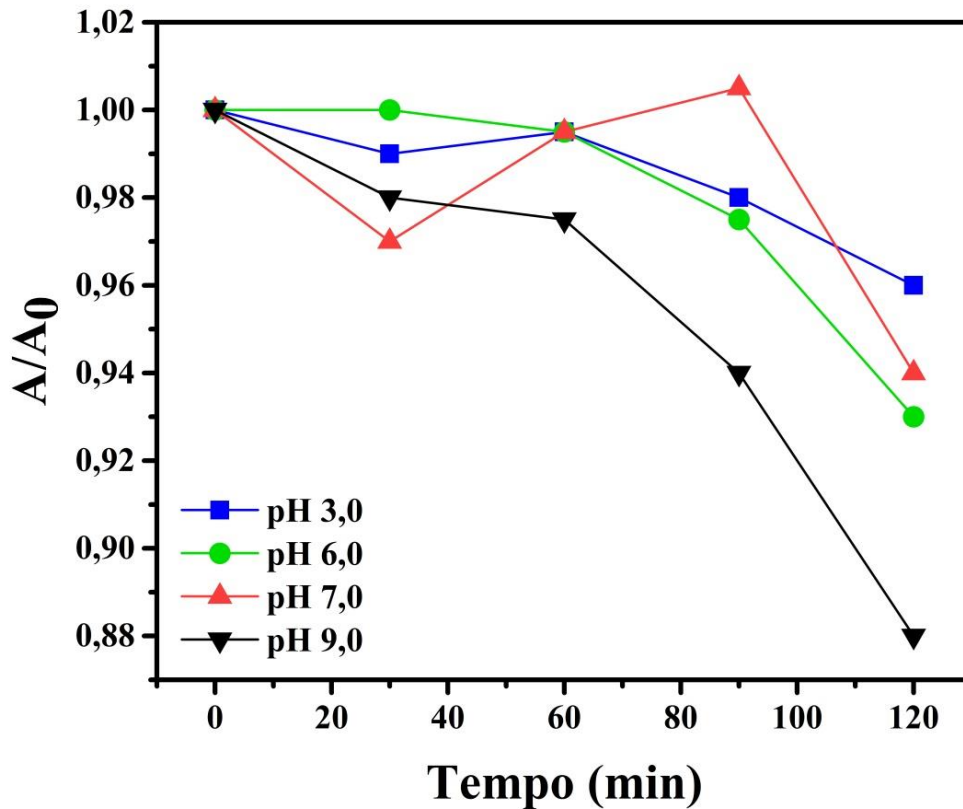
No entanto, foi possível observar também que na concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> a maior remoção da absorvância, 30%, foi em pH 3,0 (Figura 3). YEO e colaboradores (2012) conseguiram eficiente fotorredução de Cr VI para Cr III na presença de KI, radiação UV (254 nm) sendo pouco afetado pela presença de O<sub>2</sub>. O Cr VI (200 μmol L<sup>-1</sup>) foi removido em 1 hora de tratamento utilizando 1 mmol L<sup>-1</sup> de KI em pH 3,0, o valor de pH ácido também foi observado nessa pesquisa e conclui-se que para algumas espécies químicas dependendo da concentração a fotorredução é favorecida em meio ácido.

Figura 3- Fotorredução da mistura dos corantes têxteis na concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de sulfito de sódio, com variação dos valores de pH 3,0; 5,0; 7,0; 9,0. Tempo total de tratamento 120 minutos.



Na concentração de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> (em outros momentos do estudo também) houve aumento da absorvância entre 60 e 90 minutos de tratamento quando o pH utilizado foi no valor de 7,0 fato esse que demonstra que a absorção da radiação pode ter conduzida a excitação do sulfito resultando em alguma mudança na molécula de corante têxtil (Figura 5). A maior porcentagem de remoção de cor foi em torno 15% quando pH = 9,0 (120 minutos de tratamento) o mesmo comportamento aconteceu na concentração de 0,25 mmol L<sup>-1</sup> demonstrando que à medida que a concentração diminui de sulfito de sódio a remoção da cor também diminui e o que contribui para remoção de cor (15%) é o valor de pH básico em concentrações menores de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Figuras 4 e 5).

Figura 4- Fotorredução da mistura dos corantes têxteis na concentração de 0,50 mmol L<sup>-1</sup> de sulfito de sódio, com variação dos valores de pH 3,0; 5,0; 7,0; 9,0. Tempo total de tratamento 120 minutos.



# RBMA&S

O pH básico proporciona melhores resultados isso pode acontecer porque sob condições ácidas os prótons H<sup>+</sup> reagem com elétrons hidratados a uma constante de taxa de reação de 2,3 x 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup> (eq. 6) (SUN et al., 2017)

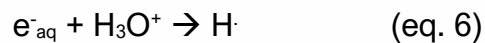
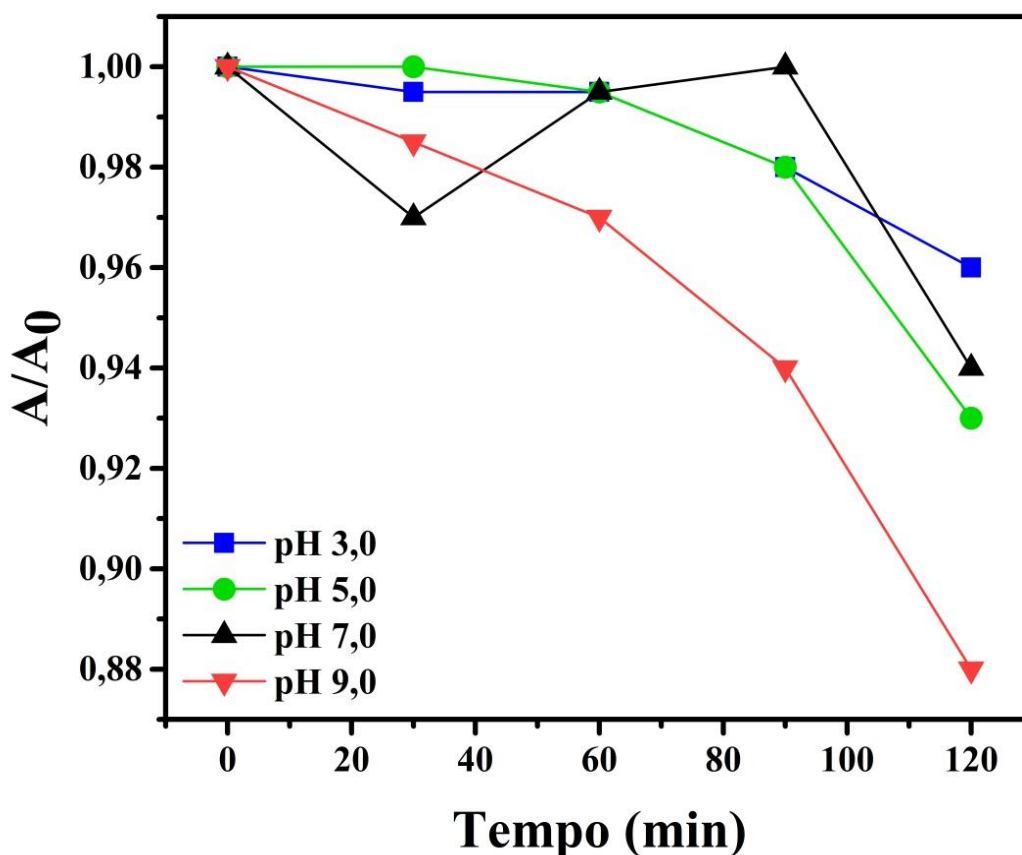


Figura 5- Fotorredução da mistura dos corantes têxteis na concentração de 0,25 mmol L<sup>-1</sup> de sulfito de sódio, com variação dos valores de pH 3,0; 5,0; 7,0; 9,0. Tempo total de tratamento 120 minutos.



Segundo QU e colaboradores (2010), após 14 h de tratamento de ácido perfluorooctanóico PFOA em valor de pH 9 na presença de N<sub>2</sub> conseguiram 98% de eficiência na clivagem de C-F. Na ausência de UV nenhuma decomposição de PFOA foi observada mesmo na presença de KI, deixando claro que a fotólise de KI por UVC leva ao rendimento de elétrons hidratados provocando a desfluoretação.

Os mesmos autores concluíram que sob condições aeróbia com O<sub>2</sub> a decomposição de PFOA foi muito menor do que quando usado N<sub>2</sub> saturado; deixando claro que os elétrons hidratados podem reagir rapidamente com oxigênio para formar radical superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> a uma taxa de reação na ordem de 1.9 × 10<sup>10</sup>M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, (QU et al., 2010)

A maior porcentagem de remoção da absorvância na mistura de corantes têxteis foi de 30% e turbidez 90% utilizando 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de sulfito de sódio em pH 3,0

durante 120 minutos de tratamento. Embora quando utilizado pH 5,0 e 7,0 na concentração de 2,0 mmol L<sup>-1</sup> (120 minutos de tratamento), a remoção de cor foi de 40% e para a turbidez houve pouca alteração.

Dois fenômenos podem ser observados em valor de pH 3,0 a remoção da turbidez foi maior 90% o que sugere que a fotólise ou até mesmo o processo oxidativo avançado, concomitante ao sistema, para remoção/sedimentação de sólidos suspensos pode ser mais interessante, enquanto em valor de pH 9,0 a remoção da cor foi maior 40% o que vem sugerir que a remoção dos cromóforos é mais efetiva quando o sistema é conduzido ao processo redutivo.

Importante observar que as remoções de cor mais altas provavelmente não foram obtidas porque segundo ROSS e colaboradores (2018), elétrons solvatados não são seletivos são poderosos redutores e tipicamente gerados na presença de radiação UV, mas são facilmente eliminados por oxigênio dissolvido e nitrato, fato este possível de se apresentar dentro do reator, diminuindo a eficiência de tratamento.

JIANG et al (2014), pesquisaram o tratamento de éteres difenílicos polibromados, uma classe de poluentes orgânicos persistentes (POPs) a remediação estudada foi redutiva com piruvato, sob radiação maior que 360 nm o principal resultado obtido foi o desaparecimento de 60% do poluente após 1 hora de tratamento na ausência de oxigênio.

SUN e colaboradores (2018b) estudaram a fotorredução do perfluorooctanosulfonato (PFOS), um tóxico químico, antropogênico, bioacumulativo e altamente persistente para isso propuseram uma nova estratégia que utiliza ácido nitrilotriacético (NTA) como um fotossensibilizador para induzir a fotodissociação e a fotoionização da água e subsequentemente como eliminador de radicais hidroxila (OH·) a fim de minimizar a recombinação com elétrons hidratados. Com isso alcançaram 46,8% de desfluoretação em 10 h de tratamento na ausência de oxigênio e em pH 10.

Sendo assim a remediação redutiva tem potencial para minimização de impactos ambientais, tendo em vista que processos oxidativos avançados comuns podem falhar na remoção de poluentes; dado o caráter eletronegativo de algumas estruturas que podem envolver o esqueleto do carbono para proteger do ataque oxidativo, no entanto algumas estruturas são propensas a ataque redutivo (ROSS et

al., 2018). De modo que a integração de tratamentos redutivos e oxidativos podem aumentar a eficiência em sistemas de matrizes poluentes altamente recalcitrantes aos mecanismos biológicos convencionais.

#### 4 CONCLUSÃO

Elétrons hidratados podem ser gerados pela fotólise de sulfito através de uma série de reações. A taxa do pico da reação foi observada no sistema quando o sulfito de sódio atingiu uma concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Um aumento adicional de sulfito de sódio causou declínio da taxa de reação para remoção de turbidez, provavelmente pelo consumo de elétrons por intermediários de reação. Importante ressaltar que na ausência de oxigênio a eficiência pode aumentar.

No entanto ainda são necessárias mais pesquisa na concepção de reatores e otimizar o processo para verificar a aplicabilidade e o custo –benefício e ampliar os estudos tendo em vista, preocupações com efeitos ambientais quando usado sulfito de sódio em tratamento de água, por exemplo.



#### REFERÊNCIAS

Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. A Review On Fenton And Improvements To The Fenton Process For Wastewater **Treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering**, v 2, n. 1, p 557-572, 2014.

Jiang, Z.; Linghu, W.; Li, Y.; Sun, C. Photoreductive debromination of decabromodiphenyl ether by pyruvate. **Catalysis Today**, v.224, p.89-93, 2014.

Qu, Y.; Zhang, C.; Chen, F.L.J.; Zhou, Q. Photo- reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. **Water Research**, v.44, p.2939-2947, 2010.

R. bras. meio. amb. sustentab., Florianópolis, v. 1, n. 2, p. 299-311, abril. 2021.

Ross, I.; McDonough, J.; Miles, J.; Storch, P.; Kochunarayanan, P.T.; Kalve, E.; Hurst, J.; Dasgupta, S.; Burdick, J. A review of emerging Technologies for remediation of PFASs. **Remediation**, v.28, n.101-126, 2018.

Sun, Z.; Zhang, C.; Zhao, X.; Chen, J.; Zhou, Q. Efficient photoreductive decomposition of N-nitrosodimethylamine by UV/iodide process. **Journal Materials Hazardous**, v. 329, n.185-192, 2017.

Sun, Z.; Zhang, C.; Xing, L.; Zhou, Q.; Dong, W.; Hoffmann, M. UV/nitrilotriacetic acid process as a novel strategy for eficiente photoreductive degradation of perfluorooctanesulfonate. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 2953-2962, 2018a.

Sun, M.; Zhou, H.; Xu, B.; Bao, J. Distribution of perfluorinated compounds in drinking water treatment plant and reductive degradation by UV/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p.7443-7453, 2018b.

Trojanowicz, M.; Bojanowska-Czajka, A.; Bartosiewicz, I.; Kulisa, K. Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p.170-199, 2018.

Yeo, J.; Kim, D.; Bokare, A.; Choi, W. Photochemical removal of hexavalent chromium through iodide oxidation under 254 nm irradiation. **Separation and purification technology**, v 91, p. 18-22, 2012.