

EFEITO DO OZÔNIO EM CORANTES

H. C. Carvalho, L. P. Alves, A. B. Fernandes, C. J. Lima, M. S. Melo, R. A. Zângaro

* Instituto de Engenharia Biomédica, Universidade Camilo Castelo Branco – UNICASTELO, Parque Tecnológico de São José dos Campos, Estrada Doutor Altino Bondesan, 500, Eugênio de Melo, CEP 12247-016, São José dos Campos, SP, Brasil

email: hccarvalho.engbio@gmail.com

Abstract: Ozone (O_3) can be used for the decolorization of dyeing wastewater disinfection and thus due to its high oxidative power, that agent immediately attacks the conjugated double bonds in the dyes associated with the color. In this work we propose the ozonation of dyes of interest in the health field, to evaluate the effect of ozone in discoloration due time. Ozonation of the dyes was performed in a fixed concentration of 11 mg / l of ozone for 12 min. For every minute was extracted at a rate of 2 ml and placed in a quartz cuvette and immediate reading of the transmittance spectrum. For each spectrum was extracted from the value for the minimum transmittance correlated and they change with time. For the studied concentration, all colorants have reached the maximum transmittance at 12 min of ozonation. Differences were found with respect to the minimum time to check the increase in transmittance and the reaction rate. Three dyes of interest in health were assessed for interaction with ozone gas and thus it is concluded that: although the discoloration occurs in the three dyes, the response time to treatment is related to molecular structure.

Keywords: ozone, methylene blue, toluidine blue, evans blue, dyes.

Introdução

Corantes são utilizados para coloração em vários processos na área da saúde, na indústria têxtil e em diversos outros setores. Efluentes contendo esses compostos geram um grande risco ao meio ambiente e a saúde pública, exigindo ações de controle no tratamento dos resíduos gerados.

Neste sentido diversos tipos de tratamento de origem biológica e ou físico-químico, há muito vem sendo empregados no processamento destes efluentes, focando principalmente na descoloração desses compostos [1, 2]. Um dos tratamentos que vem apresentando destaque envolvem processos oxidativos avançados, em especial através da ozonização [3-6].

O ozônio (O_3) pode ser utilizado para a descoloração de corantes e desinfecção de efluentes, pois, devido ao seu alto poder oxidativo, esse agente ataca imediatamente as ligações duplas conjugadas nos corantes, associadas à coloração. O ozônio também apresenta a vantagem de não produzir sedimentos e a sua decomposição gerar oxigênio molecular no meio, favorecendo o descarte e reutilização do efluente [3-5].

Neste trabalho é proposto a ozonização de corantes de interesse da área da saúde, visando avaliar o efeito do ozônio na sua descoloração em função do tempo.

Materiais e métodos

Foram escolhidos os corantes Azul de Metileno (Cinética), Azul de Toluidina (Nuclear) e Azul de Evans (Merck) para preparar soluções diluídas em água ultrapura.

A concentração final para cada solução foi de 0,088 mg/ml, resultado da diluição de 4,4 mg em 50 ml de água ultrapura (Milli-Q).

Para se obter homogeneidade, cada uma das soluções preparadas foi misturada utilizando um agitador magnético (Marconi, MA 085) durante 5 minutos.

Imediatamente após a homogeneização foi extraído 2 ml da solução, com auxílio de uma pipeta Pasteur, e inserido em uma cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico. Para obtenção do sinal de referência ($t=0$) a cubeta foi preenchida com a solução e inserida no receptáculo de amostras do espectrômetro (Ocean Optics, USB4000). A coleta do sinal de transmitância foi obtida utilizando uma lâmpada de xenônio (Ocean Optics, PX-2), operando em taxa contínua com frequência de 10 Hz, acoplada em uma fibra óptica com 50 μ m de diâmetro de núcleo.

A ozonização foi realizada utilizando 250 ml do volume residual da mesma solução, a qual foi inserida em uma proveta. Para a difusão do gás na solução foi também inserido no interior da proveta um dispositivo difusor de cerâmica acoplado a uma mangueira de silicone com diâmetro interno de 4,5 mm. Esta mangueira por sua vez, foi conectada à saída de um gerador de ozônio (OzonLife, Medical Systems) ajustado para gerar uma concentração de 11 mg/l de ozônio mediante fluxo de oxigênio com $\frac{1}{4}$ l/min. O processo de ozonização durou 12 minutos, sendo que para cada minuto fora extraído uma alíquota de 2 ml, com auxílio de uma pipeta Pasteur, e inserido na cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico. Para cada alíquota foram realizadas 3 aquisições de transmitância e o espectro final foi resultado da média destas aquisições.

Os dados da curva de transmitância de cada corante em função do tempo foram obtidos na região de vale, caracterizada pela mínima região de transmissão, que

está sujeita a máxima variação de intensidade na medida em que o corante sofra alterações na sua estrutura. A aquisição de dados foi realizada via software Spectra Suite (Ocean Optics), sendo posteriormente processados e apresentados via software Origin (OriginLab).

Resultados

Os resultados para as medidas de transmitância, em função do comprimento de onda e tempo de ozonização, para o corante azul de metileno, estão apresentados na Figura 1.

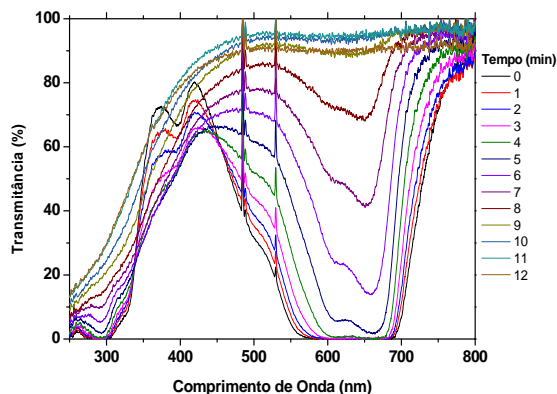


Figura 1: Espectro de Transmissão do corante azul de metileno submetido ao ozônio.

Após a obtenção das curvas de transmitância para os três corantes estudados, definiu-se o comprimento de onda referente a região de vale para cada corante.

A Figura 2 apresenta a evolução temporal do espectro de transmissão dos três corantes submetidos à ozonização. A evolução medida foi mensurada no comprimento de onda equivalente ao mínimo de transmitância, sendo: 660 nm para o azul de metileno, 630 nm para o azul de toluidina e 540 nm para azul de Evans.

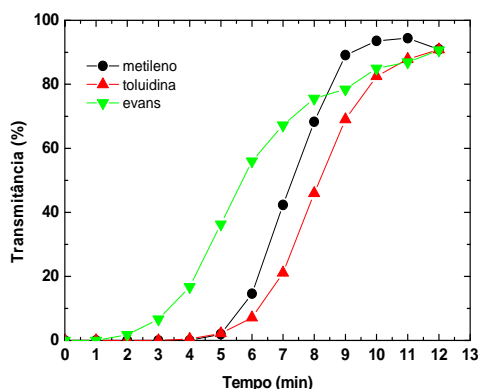


Figura 2: Espectro de Transmissão dos corantes azul de metileno, azul de toluidina e azul de Evans submetidos ao ozônio.

Discussão

Os corantes na concentração de 0,088 mg/ml, ozonizados com 11 mg/ml, apresentam aumento de transmitância ao longo do tempo atingindo seu ápice nos três casos no período de 12 minutos. Este fenômeno indica um aumento gradativo da ação do ozônio na estrutura molecular dos corantes, atuando na descoloração das amostras. Os resultados encontrados são consistentes com a teoria de transferência de massa do ozônio em corantes [7], de maneira que com a difusão das bolhas e a concentração utilizada de 11mg/l de ozônio foi possível uma adequada transferência de massa do gás para a solução de corante, aumentando a taxa de oxidação e descoloração.

Na fase inicial do processo, a descoloração do azul de metileno e azul de toluidina apresentam menor taxa de descoloração quando comparado ao azul de Evans. Enquanto o azul de Evans inicia seu processo de degradação aos 3 minutos, os outros dois corantes apresentam esse mesmo comportamento somente aos 6 minutos. O azul de Evans por apresentar cadeia molecular muito mais longa que os dois outros, está sujeito a uma mais intensa interação com o ozônio e seus subprodutos, fazendo com que a sua resposta ao ataque do ozônio seja muito mais rápida.

Na presente condição todos os corantes atingem o máximo de descoloração aos 12 minutos, quando atingem da ordem de 90% de transmitância. A saturação da transmitância na região de 90% provavelmente se dê devido aos subprodutos da decomposição do ozônio que continuam presentes na solução. Outra explicação para esse fenômeno pode ser dada pelo fato que grandes concentrações de ozônio na solução, saturando a mesma, implicam em um valor relativamente baixo de potencial oxidativo e redox [4-6], reduzindo assim a efetividade do processo.

A descoloração de corantes pelo ozônio é uma reação de primeira ordem, e com uma grande cadeia metabólica de reações e geração de espécies reativas de oxigênio durante a decomposição [5-8]. O ozônio gera principalmente alguns subprodutos que se baseiam em radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) em fase aquosa, que são altamente reativos e oxidam facilmente diversos compostos, esses radicais são os supostos responsáveis pela degradação dos corantes no processo de ozonização [5, 9-11].

Evidências apontam que as reações de substituição eletrofilica são características quando o ozônio ataca regiões com forte densidade eletrônica, em particular substituindo compostos aromáticos com grupos doadores de elétrons, que são altamente reativos como é o caso do ozônio nos carbonos localizados nas posições orto e para. Esses carbonos de alta densidade eletrônica, são substituídos por grupos sequestradores de elétrons ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$), grupos esses fortemente reativos com o ozônio [5, 8-10]. Esses grupos possuem azocompostos e são encontrados também nos corantes fenotiazínicos utilizados neste estudo.

Trabalhos futuros serão implementados utilizando

outros processos oxidativos avançados no tratamento de corantes. Nestes casos pode-se aliar a ozonização tradicional, como a fotólise (O_3/UV), peroxônio (O_3/H_2O_2), Fento (O_3/Fe^{3+}) e a ozonização catalítica.

Conclusão

Três corantes de interesse para a área da saúde foram avaliados quanto a interação com o gás ozônio, evidenciando que a descoloração ocorre nos três corantes, porém, o tempo de resposta ao tratamento está relacionado à estrutura molecular de cada um deles.

Agradecimentos

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro a H. C. Carvalho.

Referências

- [1] Forgacs E, Cserháti T, Oros G. Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: a Review. *Environmental International*. 2004; 30(7): 953-71.
- [2] Zhang J, Lee K, Cui L, Jeong T. Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution by Ozone-based Processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009; 15: 185–89.
- [3] Turhan K, Durukan I, Ozturkcan SA, Turgut Z. Decolorization of Textile Basic Dye in Aqueous Solution by Ozone. *Dyes and Pigments*. 2012; 92: 897-01.
- [4] Tosik R. Dyes Color Removal by Ozone and Hydrogen Peroxide Some Aspects and Problems. *Ozone Science & Engineering*. 2005; 27: 265-71.
- [5] Turhan K, Ozturkcan SA. Decolorization and Degradation of Reactive Dye in Aqueous Solution by Ozonation in a Semi-batch Bubble Column Reactor. *Water Air Soil Pollut*. 2013; 224: 1353.
- [6] Langlais B, Reckhow DA, Brink DR. Ozone in water treatment: Application and engineering. In: Boca Raton: Lewis Publishers; 1991. p. 31–54.
- [7] Chen TY, Kao CM, Hong A, Lin CE, Liang SH. Application of Ozone on the Decolorization of Reactive Dyes — Orange-13 and Blue-19. *Desalination*. 2009; 249: 1238-42.
- [8] Srinivasan SV, Rema T, Chitra K, Balakameswari SK, Suthanthararajan R, Maheswari UB., et al. Decolourisation of Leather Dye by Ozonation. *Desalination*, 2009; 235: 88–92.
- [9] Hoigné J, Bader H. Rate Constants of reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I: Non-dissociating organic compounds. *Water Research*, 1983; 17(2): 173–83.
- [10] Hafez AI, Hawash SI, El-Diwani G, Abd HE. Reaction Study of M-Toluidine Azodye Ozonation. *Waste Management*. 1989; 9: 41-44.
- [11] Rodriguez-Lopez AD, Garcia-Garrido J, Perez-Ramiro C, Garcia-Castello EM. Discoloration of Methylene Blue Solutions by Direct and Catalytic

Ozonation. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2013; 1: 33-38.