

## **II-025 - UTILIZAÇÃO DE PEROXIMONOSSULFATO DE POTÁSSIO COM PARTÍCULAS DE FERRO ELEMENTAR NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REATIVO RED 243**

### **Felipe Sombra dos Santos<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela PUC-Rio. Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na área de Engenharia de Processos e Meio Ambiente pela PUC-Rio. Especialista em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Osvaldo Cruz (FIOCRUZ). Doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Bioquímica da Escola de Química da UFRJ

### **Lucas Alcides Moreira Santos<sup>(2)</sup>**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro

### **Eduardo Alcântara Soares Queiroz<sup>(2)</sup>**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro

### **Lidia Yokoyama<sup>(3)</sup>**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará, mestrado em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro e doutorado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Professora Titular do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Endereço<sup>(1)</sup>: Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala E-203, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 2191-909**

## **RESUMO**

A etapa de tingimento de tecidos na indústria têxtil gera soluções com diferentes intensidades colorimétricas que não podem ser descartadas no ambiente, e os sistemas convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na degradação desses poluentes. Desta maneira, uma possibilidade de tratamento de baixo custo relativo é o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POA), através da geração de radicais sulfato e hidroxila, ativados na presença de determinados íons metálicos. Este trabalho buscou estudar a degradação do corante RED 243 a partir da utilização de PMS com partículas de ferro elementar, sob diferentes condições experimentais. O desaparecimento da cor ocorre nos instantes iniciais do experimento não necessitando aguardar todo o tempo programado para verificar a remoção da cor. A melhor condição reacional ocorreu em pH original da amostra, que era próximo de 4,0, em temperatura ambiente, com uma concentração de PMS 25 mg·L<sup>-1</sup>, concentração de Fe<sup>0</sup> em escala micrométrica de 100 mg·L<sup>-1</sup>, obtendo uma eficiência de remoção de 83% da cor.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corante reativo, tratamento de efluentes, processos oxidativos avançados, PMS.

## **INTRODUÇÃO**

A revolução industrial modificou profundamente o modo e a escala de produção, moldando para sempre a relação entre produção e consumo (COLOMBO et al., 2008; STEARNS, 2006). Ao longo do século XX, o capitalismo acabou por moldar a própria sociedade de consumo (HIGGS, 2020), e o crescimento populacional, o aumento do poder de compra em países em desenvolvimento e a intensificação dos processos de industrialização vêm maximizando os padrões de consumo ao redor do mundo (SHARMA, et al., 2018). Assim, a busca por novos produtos e em maiores quantidades têm provocado um aumento no interesse das indústrias pelo desenvolvimento de novos processos, atrelada às maiores quantidades de substâncias químicas produzidas em larga escala.

Inserida neste cenário, a indústria têxtil é um setor que demanda atenção pela representatividade e impactos de sua cadeia produtiva. Nas últimas décadas, o volume de roupas compradas praticamente dobrou, e a preferência pelo consumo "*fast-fashion*" tem exercido forte pressão sobre o meio ambiente durante todo o ciclo de vida das roupas (SOHN et al., 2021). Dessa forma, é importante buscar alternativas que minimizem os

impactos negativos da indústria têxtil, como a poluição de corpos hídricos e a geração de resíduos, resultantes das diferentes etapas da cadeia produtiva (fiação, tecelagem, tingimento etc.) (LELIS et al., 2019).

Dentre as atividades amplamente difundidas nesse ramo da indústria, o tingimento de tecidos é uma das etapas que produz soluções com diferentes intensidades colorimétricas que não podem ser descartadas em corpos hídricos, conforme as legislações vigentes. Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes não são capazes de degradar de forma eficiente os poluentes recalcitrantes desse tipo de natureza (METCALF & EDDY, 2014), conforme previsto na Resolução CONAMA nº 430 de 2011.

Uma das possibilidades de tratamento é a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA), que podem ser viabilizados a partir da geração de radicais sulfato e hidroxila na presença de ferro. Essa abordagem é atraente devido ao estado físico dos reagentes, o baixo custo relativo, o alto potencial de redução do sistema ( $E = 2,5$  a  $3,1$  V), a ampla faixa de pH na qual o processo pode acontecer e a capacidade de mineralizar diferentes poluentes orgânicos (WANG e WANG, 2018; WU et al., 2020).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foi utilizado o peroximonossulfato de potássio (PMS) como precursor de radicais sulfato e hidroxila para degradar o corante reativo RED 243 em diversas condições experimentais. O PMS é um oxidante de baixo custo que não gera danos ambientais, sendo capaz de degradar uma gama de poluentes orgânicos. A ativação dos radicais sulfato e hidroxila é promovida por íons metálicos de  $Fe^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ , com ênfase na utilização do ferro por ter menor potencial tóxico no ambiente (DENG, 2018).

O peroximonossulfato de potássio (Oxone®) foi adquirido da Sigma Aldrich. O ferro elementar foi obtido da mkNANO com pureza acima de 95%, em escala nanométrica de 25 nm. Visando investigar o desempenho do ferro em granulometrias superiores, utilizou-se também o ferro em escala micrométrica, adquirido da Sigma Aldrich com pureza acima de 99%. O corante reativo vermelho Drimaren X-6BN 150 (C.I. Reactive Red 243), RED 243, foi fornecido pela Clariant.

A partir de uma solução estoque de corante com concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , conduziram-se ensaios variando parâmetros como concentração de corante ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), concentração de PMS ( $25$  a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) com ferro elementar em escala micro e nanométricas ( $50$  a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ), pH, temperatura, além de ensaios sem a utilização de ferro em solução. A degradação do grupo cromóforo do corante foi avaliada a cada 10 minutos através de análise espectrofotométrica, no comprimento de onda de 517 nm.

A concentração de PMS residual em solução foi avaliada pelo método colorimétrico com emprego de ABTS, conforme descrito por Wang et al. (2014). Uma alíquota de 5,0 mL da amostra é coletada e filtrada com um filtro seringa de membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ . Em seguida, adiciona-se imediatamente na amostra 5,0 mL de água desmineralizada, 0,4 mL de ABTS (10 mM) e 0,2 mL de uma solução de  $Co^{2+}$  (10 mM). Logo após, deve-se aguardar 10 minutos para a formação do cátion  $ABTS^+$ , e a solução resultante deve ser analisada por espectrofotometria UV/Visível no comprimento de onda de 735 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

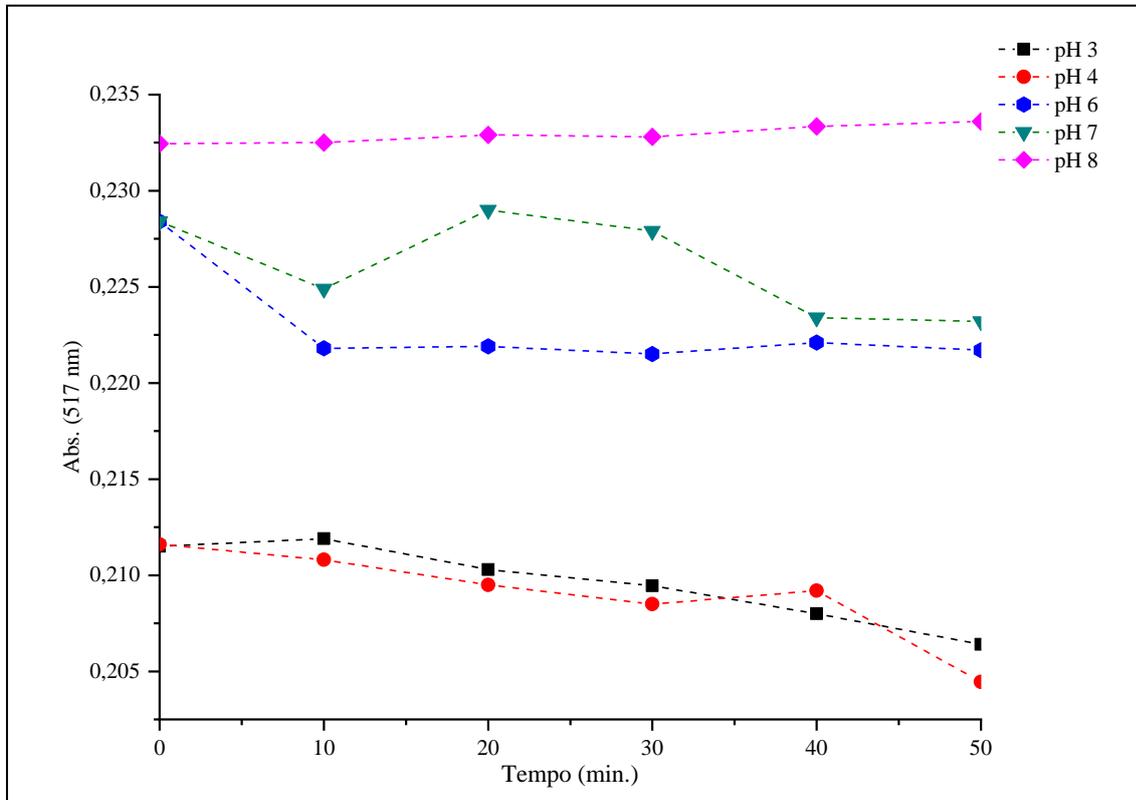
O primeiro passo para a investigação da degradação da coloração da solução de corante foi verificar em qual comprimento de onda no qual ocorria o maior pico de absorção, que foi em 517 nm.

Em seguida, foi investigada se a degradação da cor ocorreria somente em ensaios contendo PMS, sem a adição de ferro elementar no sistema. A temperatura ambiente foi utilizada em todos os ensaios, a concentração de PMS empregada foi de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , e os valores de pH foram 3,0; 4,0; 6,0; 7,0 e 8,0. Os ajustes iniciais de pH foram realizados com uma solução de concentração igual a 1,0 molar de HCl, e uma solução de 0,1 molar de NaOH.

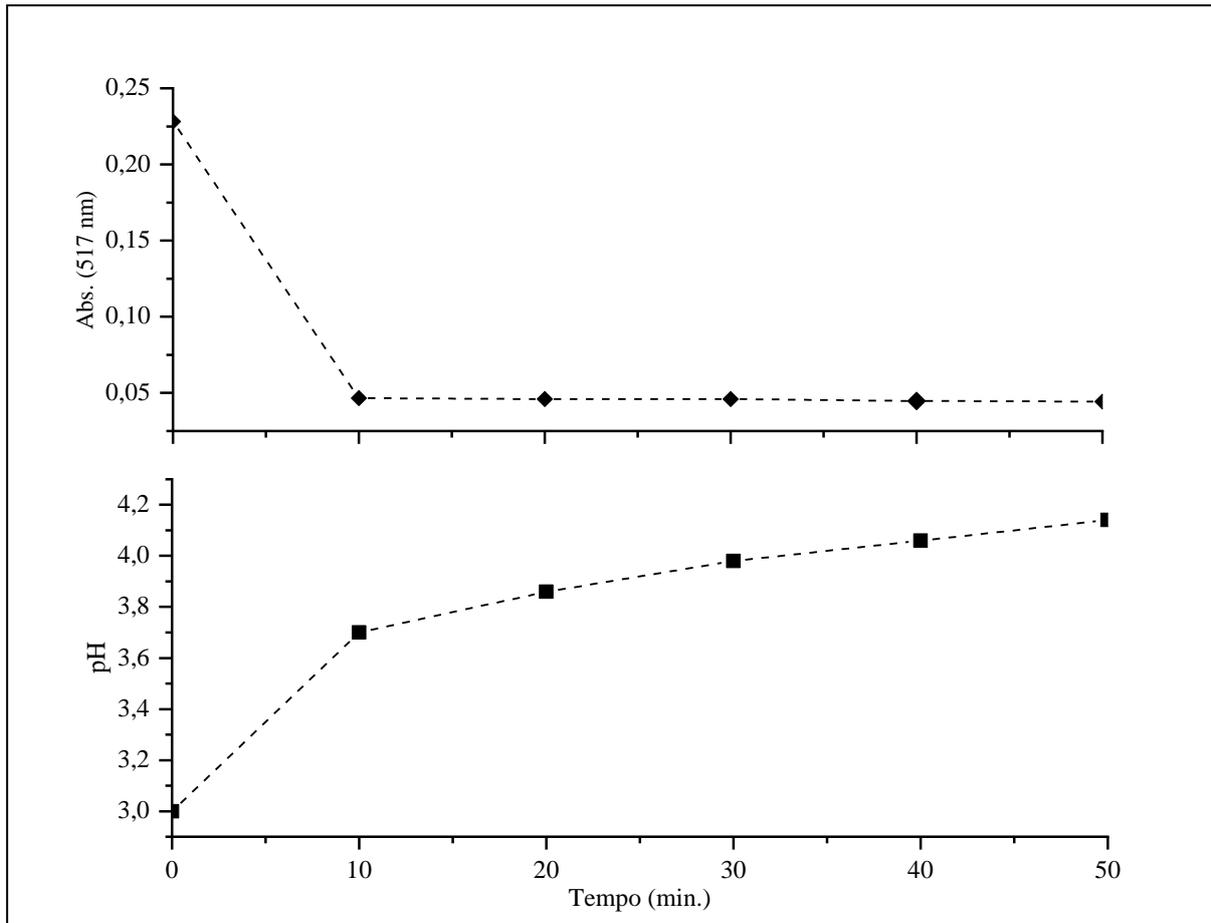
Como não foi constatada a degradação significativa da cor, foi, então, realizado o ensaio com o dobro da concentração da solução de PMS ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tendo também não observada a degradação da cor em nenhum dos casos. As degradações do corante para diferentes valores de pH experimentados, sem a presença de ferro, estão apresentadas na Figura 1, no qual foi observado que a degradação máxima foi de 3,34%, sendo

praticamente irrisória, contribuindo para uma não variação do pH durante a reação. Foi observado que o pH praticamente não variou ao longo do tempo.

Figura 1: Degradação da cor sem adição de  $Fe^0$ .



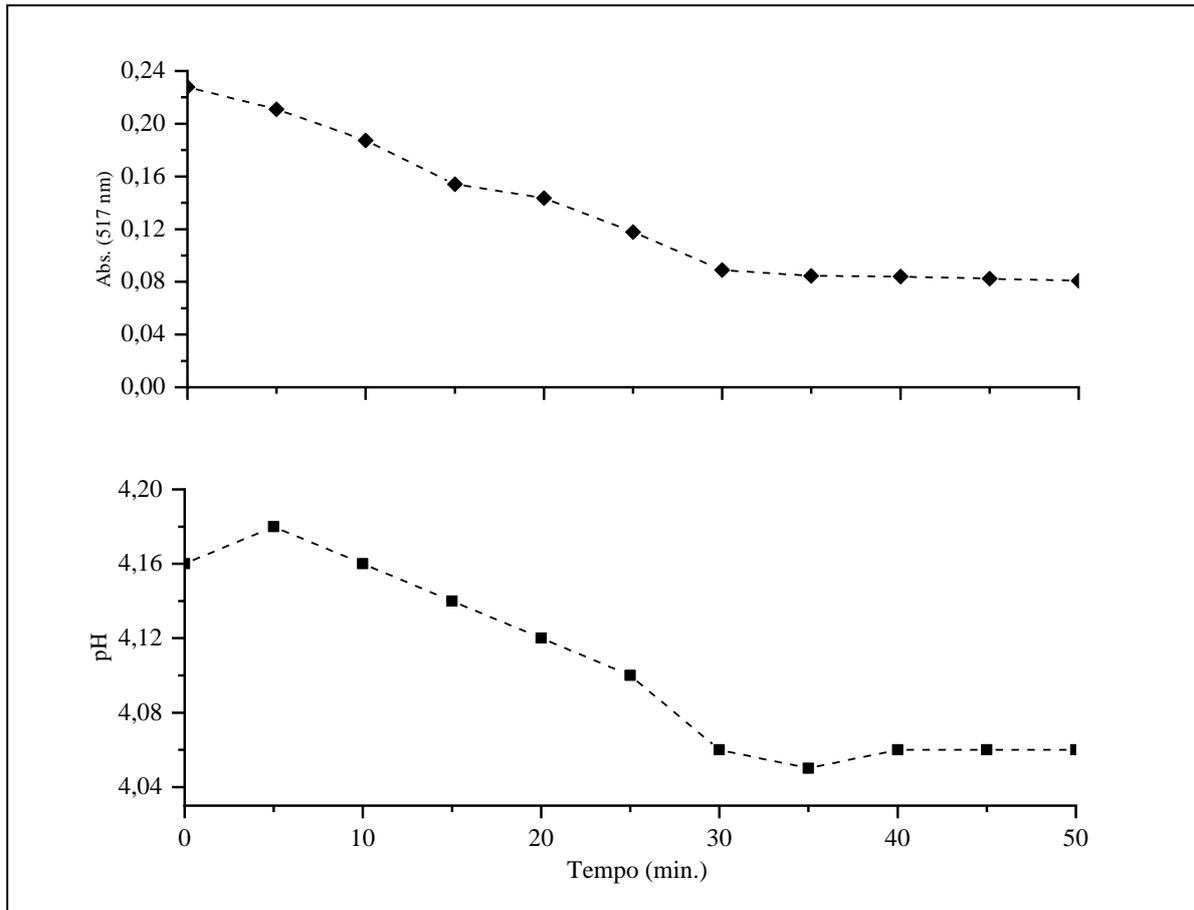
Os ensaios com uso de ferro elementar ocorreram em uma concentração de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ferro, com uma solução de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de PMS e  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  da solução do corante, em temperatura ambiente, tendo o valor de pH ajustado em 3,0. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.



**Figura 2: Degradação da RED 243 com solução de corante de 10 mg·L<sup>-1</sup>; 50 mg·L<sup>-1</sup> de PMS; 200 mg·L<sup>-1</sup> Fe<sup>0</sup> e pH igual a 3,0.**

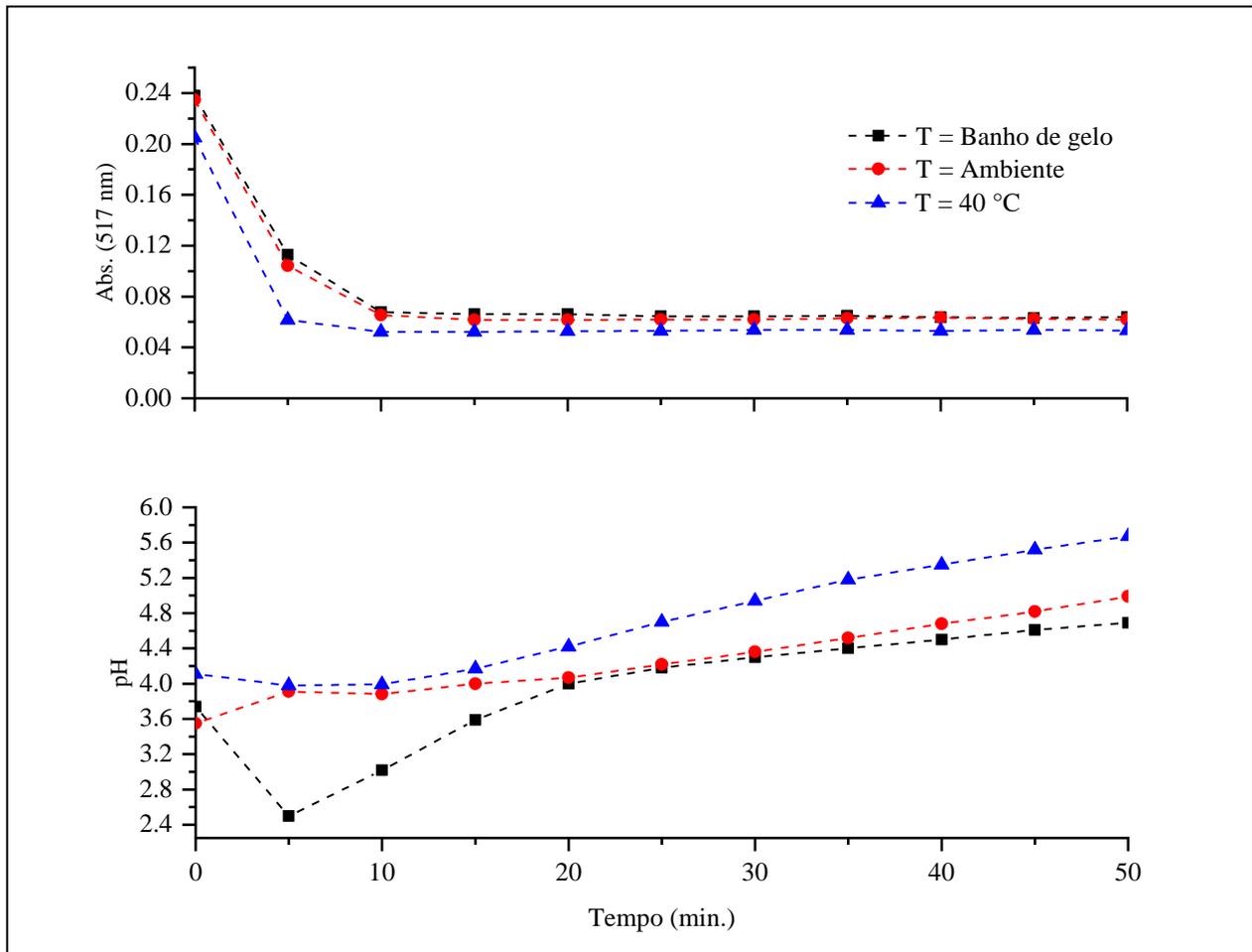
Após o tempo estabelecido de ensaio de 50 minutos foi observado um decaimento dos valores de absorbância de, aproximadamente, 83%. Também se constatou uma variação no pH de, aproximadamente, uma unidade, atingindo um valor ao final de 4,14.

Outro passo importante foi a verificação da ocorrência do descolorimento, sem que fosse necessário o ajuste de pH da solução. O ensaio foi realizado no pH original da amostra, entre 4,0 e 4,5. Ao final do ensaio, houve uma eficiência de remoção da cor em aproximadamente, 70%, conforme o gráfico da Figura 3.



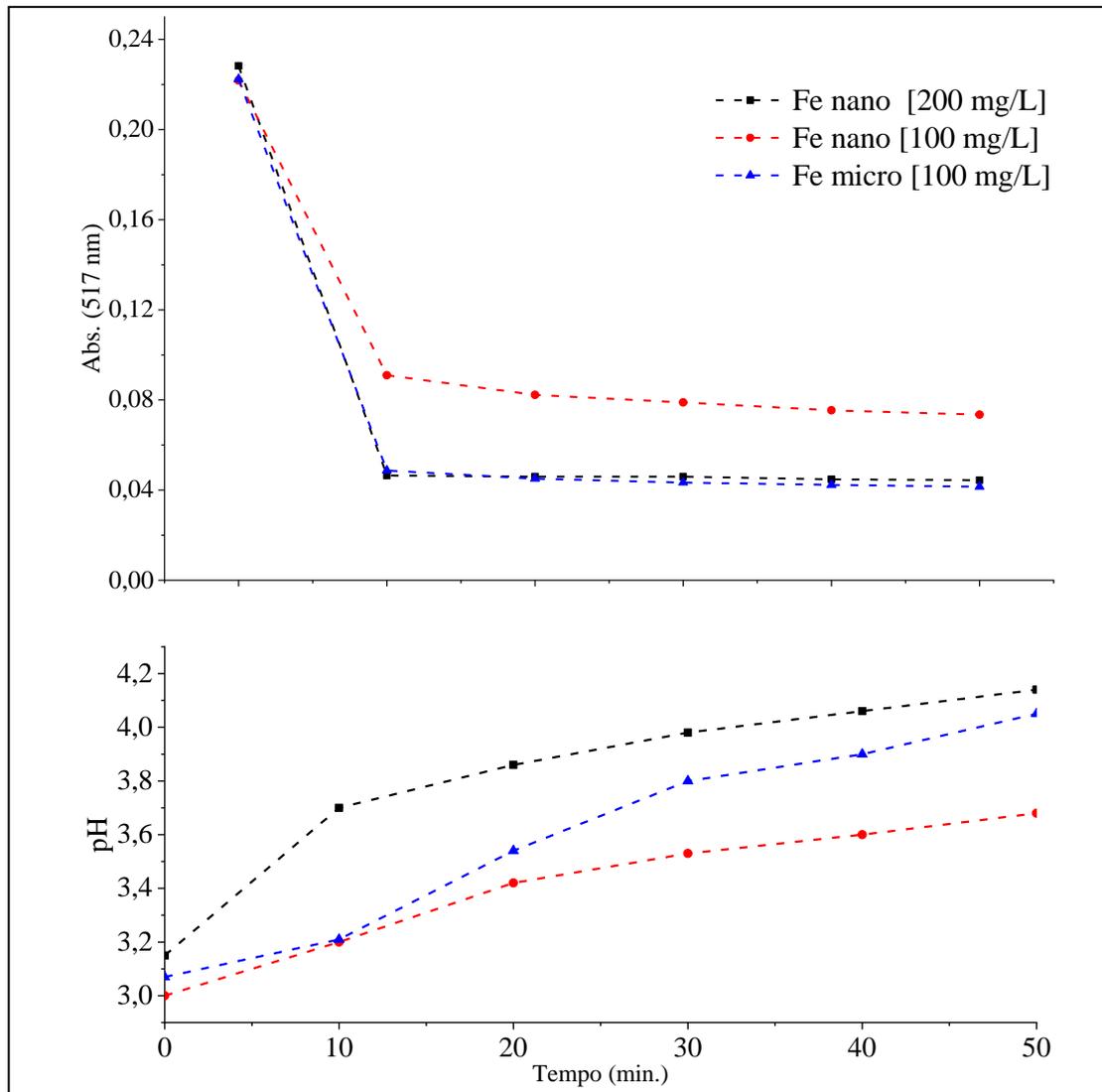
**Figura 3: Degradação da RED 243 com solução de corante de 10 mg·L<sup>-1</sup>; 25 mg·L<sup>-1</sup> de PMS; 100 mg·L<sup>-1</sup> Fe<sup>0</sup>; sem ajuste de pH.**

Foi realizado um ensaio com concentração de PMS de 25 mg·L<sup>-1</sup>, partícula de ferro elementar micrométrica em 100 mg·L<sup>-1</sup> e pH original, em diferentes temperaturas: banho de gelo (onde a temperatura variou entre 15 e 3°C), à quente (40°C) e temperatura ambiente, como pode ser visto na Figura 4. Foi obtido um resultado similar em todas as condições estudadas, mantendo-se os valores absorvância na faixa de 73 a 76% nos ensaios realizados.



**Figura 4: Degradação da RED 243 com solução de corante de 10 mg·L<sup>-1</sup>; 25 mg·L<sup>-1</sup> de PMS; 100 mg·L<sup>-1</sup> Fe<sup>0</sup> em pH original, em diferentes temperaturas.**

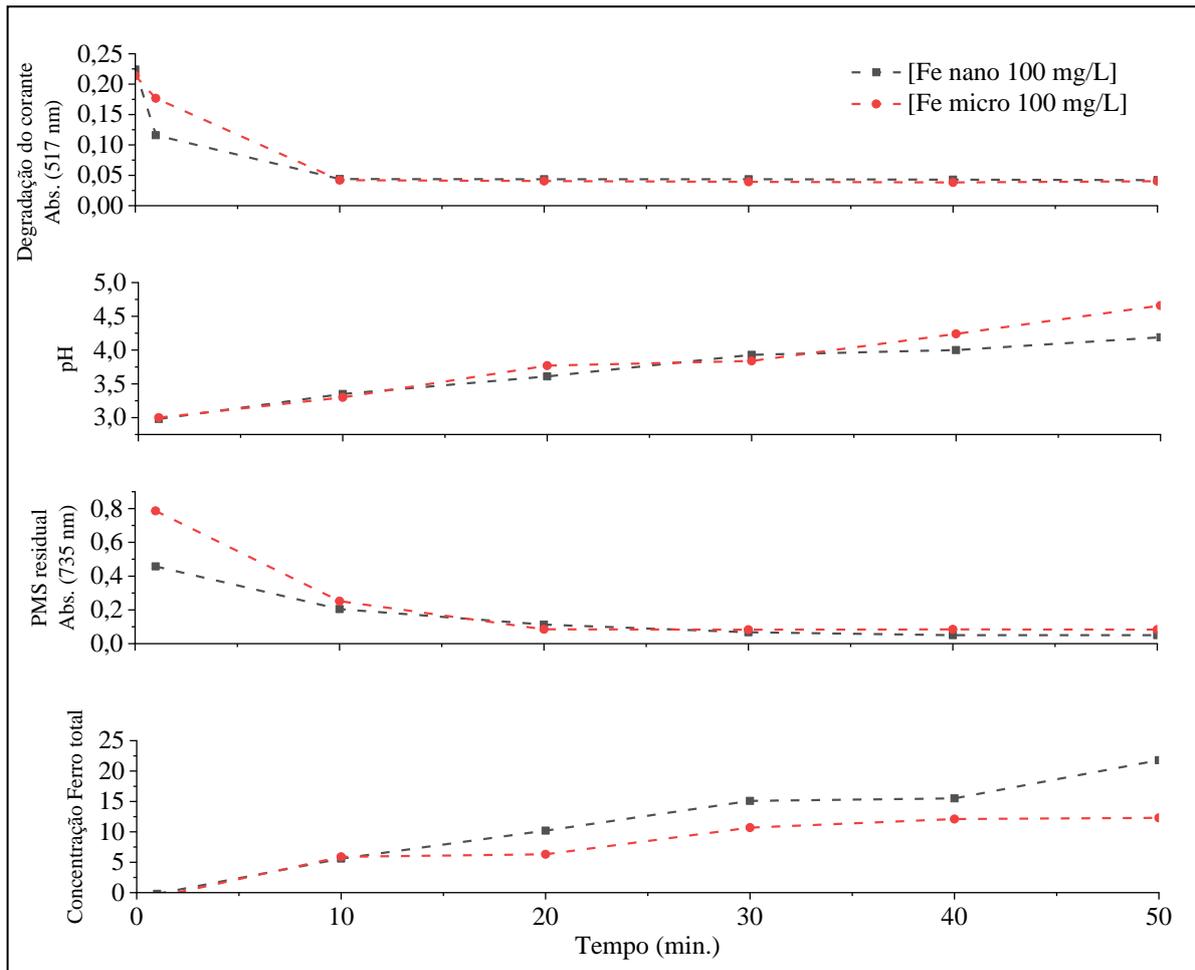
Foi verificada também a atuação das partículas de ferro em valor de pH igual a 3,0, em comparação com outros cenários para comparar as degradações (Figura 5). E a partir disso, se constatou que o decaimento mais eficiente ocorreu com o uso de partículas de ferro elementar, em escala micrométrica para uma concentração de 100 mg·L<sup>-1</sup> empregando uma concentração de PMS igual a 50 mg·L<sup>-1</sup>, no qual a descoloração observada (remoção de 83%) ocorreu nos instantes iniciais da reação.



**Figura 5: Degradação da RED 243 com solução de corante de 10 mg·L<sup>-1</sup>; 25 mg·L<sup>-1</sup> de PMS; 100 mg·L<sup>-1</sup> de Fe<sup>0</sup> micrométrico e nanométrico ajustados em pH igual a 3,0; e 50 mg·L<sup>-1</sup> de PMS; 200 mg·L<sup>-1</sup> de Fe<sup>0</sup> nanométrico em pH igual a 3,0.**

Para este ensaio, foram consideradas as condições padrões adotadas de concentração de corante 10 mg·L<sup>-1</sup>, 25 mg·L<sup>-1</sup> de PMS e 100 mg·L<sup>-1</sup> de ferro elementar. Após a adição das soluções de ABTS (10 mM) e de sulfato de cobalto (10 mM) Co<sup>2+</sup>, foi observado que, dentro de poucos segundos, a solução passou a assumir uma coloração verde-escura. Com o decorrer da degradação, a cada nova alíquota retirada, a coloração verde-escura diminuía gradativamente, se tornando cada vez mais translúcida. Os dados do ensaio com ferro micro e nano estão apresentados na Figura 6.

Acredita-se que a degradação da cor sem que houvesse a adição de ferro não tenha ocorrido porque a geração de radicais sulfato e hidroxila não ocorreu de forma significativa, por não haver disponibilidade no meio reacional de um agente oxidante que dissocie o PMS. Ao adicionar as partículas de ferro elementar, ocorre a geração dos radicais mencionados, que realizam a degradação do grupo cromóforo do corante.



**Figura 6: Degradação da RED 243 com solução de corante de 10 mgL<sup>-1</sup>; 25 mgL<sup>-1</sup> de PMS; 100 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>0</sup> micrométrico e nanométrico em pH 3,0; e 50 mgL<sup>-1</sup> de PMS; 200 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>0</sup> nanométrico em pH 3,0.**

Ao realizar o ensaio sem ajuste de pH, notou-se que a degradação da solução continuava ocorrendo de maneira eficiente, ocorrendo a descoloração total da solução em poucos minutos. Desta maneira, é possível inferir que é possível realizar a degradação grupo cromóforo do corante de maneira efetiva sem que haja a necessidade de controle de tal parâmetro, reduzindo também a quantidade de reagentes empregados.

Os resultados obtidos indicaram maior eficiência na degradação ao utilizar-se o ferro elementar em escala micrométrica, o que não era esperado. Devido ao menor tamanho da partícula do ferro na granulometria nanométrica, resultando em uma maior área de contato reacional, esperava-se que o emprego do reagente em tal escala obtivesse um resultado superior frente a utilização de ferro em escala micrométrica, o que não ocorreu. Tal acontecimento pode ser explicado pela diferença de pureza entre os reagentes, visto que o micrométrico possui pureza acima de 99%, enquanto o ferro nanométrico apresenta valores na faixa de 95%. Foi observado que os ensaios nos quais foram empregados ajuste de temperatura indicaram que tal parâmetro não é uma variável determinante do processo, sendo os percentuais de degradação muito similares, na faixa de 73 a 76%. Na indústria têxtil, é comum a utilização do corante à quente, pois favorece a impregnação da cor no tecido; não raro, cargas residuais de corante apresentam temperaturas superiores aos 40 °C (MANDAL, 2013). Desta maneira, é viável também o emprego do processo estudado em tais efluentes sem que haja perda na eficiência da degradação.

Analisando os ensaios de avaliação do PMS residual, conclui-se que o decaimento da absorbância do PMS de cerca de 90% deve-se à dissociação deste, promovida pela oxidação do ferro, que ocasiona a geração dos radicais hidroxila e sulfato. Desta maneira, conforme o ferro oxida, o PMS se torna cada vez mais escasso, justificando os valores de absorbância obtidos ao final do ensaio.

Considerando o descarte posterior à degradação, os valores finais de absorvância de PMS indicaram a possibilidade de uso de soluções mais diluídas de PMS, visando obter-se menores teores de resíduo de sulfato em solução ao término do processo.

Quanto a análise do ferro residual, foi observado que a concentração de ferro em solução aumenta com o decorrer do ensaio, em função da lixiviação do metal para a espécie mais oxidada. Desta maneira, constatou-se também que as concentrações residuais obtidas ao empregar-se o ferro em escala nanométrica, frente ao emprego de ferro em escala micrométrica, são mais elevadas devido à tendência do ferro de menor granulometria apresentar uma maior área de contato, tendo sua cinética de oxidação favorecida.

## CONCLUSÕES

Foi possível concluir que o emprego do método de oxidação avançada a partir da geração de radicais sulfato e hidroxila, utilizando ferro elementar, é eficiente na degradação da cor do corante, realizando a degradação total da cor, não havendo qualquer resquício da coloração característica após intervalos de tempo que podem variar de poucos segundos a alguns minutos, de acordo com as condições reacionais.

Constatou-se que, conforme a solução do PMS se dissocia (verificado pelo ensaio de PMS residual pela metodologia ABTS), gerando radicais com poder oxidante, viabilizados a partir dos elétrons gerados a partir da oxidação do  $\text{Fe}^0$  (verificado conforme aumento de ferro em solução pela método FerroVer), ocorre a degradação da coloração característica do corante; sendo a degradação proporcional a quantidade de radicais gerados, portanto, da quantidade e da natureza dos reagentes e das condições experimentais.

Segundo o que foi estudado, foi verificado que concentrações superiores de ferro elementar e PMS implicam em uma degradação mais rápida e mais eficiente do corante. Todavia, acarretam em condições de reação mais severas. Outros fatores, tais quais, pH, granulometria do ferro, dentre outros, também são variáveis que podem influenciar o desempenho do processo oxidativo.

O melhor resultado de degradação obtido foi realizado em temperatura ambiente, em concentração de ferro elementar de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de granulometria micrométrica, e concentração de PMS de  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , sem ajuste de pH. Essas condições promoveram uma degradação de, aproximadamente, 83%. Convém resaltar, porém, que o método empregado foi eficiente em uma ampla faixa de temperatura ( $40^\circ\text{C}$  até  $7^\circ\text{C}$ ).

Ao que se refere às características da solução gerada após o ensaio, em temperatura ambiente e sem ajuste de pH, têm-se uma solução sem coloração, translúcida na maioria dos casos, de pH em cerca de 5, com volumes residuais de ferro em solução de na faixa de  $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (ferro micro) e de  $22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (ferro nano), estando o limite de ferro conforme previsto na normativa Conama 430 ( $\leq 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), no caso do ferro micrométrico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COLOMBO, L. O. R.; FAVOTO, T. B.; CARMO, S. N. A evolução da sociedade de consumo. Akrópolis, Umarama, v. 16, n. 3, p. 143-149, jul./set. 2008.
2. CONAMA 357 de 17 de março de 2005, com os padrões de lançamento complementados e alterados pela Resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011.
3. HIGGS, K. A Brief History of Consumer Culture. The MIT PRESS, 2020. Disponível em: <<https://thereader.mitpress.mit.edu/a-brief-history-of-consumer-culture/>>. Acesso em: 05/10/2021.
4. KARIM, W. et al. Size-dependent redox behavior of iron observed by *in-situ* single nanoparticle spectroscopy on well-defined model systems. Nature, Scientific Reports, 2016.
5. LELIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. Sociedade Brasileira de Biotecnologia (SBBiotec), Biotechnology Research and Innovation, 2019.
6. MANDAL, S. Colorant Database for Cationized Cotton. Raleigh, North Carolina, 2013.
7. METCALF & EDDY, Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 5ª ed., ed. Mc Graw Hill, 2014.
8. SANTOS, F. S., LAGO, F. R., YOKOYAMA, L., FONSECA, F. V. Synthesis and Characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on SBA-15. J. Mater. Res. Technol., v. 6, n. 2., p. 178-183, 2017.
9. SANTOS, F. S., YOKOYAMA, L., FONSECA, F. V. Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243. Revista Teccen. v. 9, n. 2, p. 03-12, 2016.

10. SHARMA, R.; NGUYEN T. T.; GROTE U. Changing Consumption Patterns—Drivers and the Environmental Impact. Institute for Environmental Economics and World Trade, MDPI – Sustainability, 2018.
11. STEARNS, P. N. Consumerism in World History. The global transformation of desire, Routledge – Taylor & Francis Group, second edition, 2006.
12. SOHN, J. et al. The environmental impacts of clothing: Evidence from United States and three European countries. Sustainable Production and Consumption, v. 27, 2021.
13. WANG, J., WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. Chem. Eng. J. vol. 334, p. 1502-1517, 2018.
14. WANG, Y., Le ROUX, J., ZHANG, T., CROUÉ, J. Formation of brominated disinfection byproducts from natural organic matter isolates and model compounds in a sulfate radical-based oxidation process. Environ. Sci. Technol. Vol. 48, n. 24, p. 14534-14542, 2014.
15. WANG, Z.; YUAN, R.; GUO, Y.; XU, L; LIU, J. Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by  $\text{Co}^{2+}$ /oxone reagent: kinetic analysis. Journal Of Hazardous Materials, Vol. 190, n. 1-3, p. 1083-1087, jun. 2011.