

15º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2024

Degradação de Carotenoides de Efluente de Corante de Urucum por Ozonização Catalítica Utilizando Resíduo Galvanotécnico

João Vitor Pimentel Batista¹, André Luis de Castro Peixoto², Jose Ricardo Turqueti³

¹ Graduando em Tecnologia em Processos Químicos, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Capivari, pimentel.b@aluno.ifsp.edu.br

² Docente do IFSP Câmpus Capivari, alcpeixoto@ifsp.edu.br

³ Docente do IFSP Câmpus Capivari, jose.turqueti@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 3.06.01.00-2 Processos Industriais de Engenharia Química

RESUMO. A indústria de processamento das sementes de Urucum gera um efluente líquido de baixo pH e alto teor de matéria orgânica sendo os carotenóides, Bixina e Norbixina residuais em suspensão, os mais proeminentes. O presente trabalho visa o estudo do processo de ozonização para a degradação desses carotenoides em resíduo industrial real e, com o intuito de se investigar uma possível ação catalítica, uma solução obtida a partir de resíduo sólido galvanotécnico foi utilizada. Trata-se de um processo simples, de fácil controle operacional, reproduzível, com o aproveitamento de um resíduo de indústria de galvanoplastia para o preparo do catalisador. O objetivo do presente trabalho foi investigar a influência dos parâmetros: 1- pH e; 2- volume da solução de resíduo galvanotécnico, mantendo-se constantes a vazão de ozônio (18 mg min^{-1}) e a temperatura (30°C). Os experimentos foram realizados borbulhando-se O_3 nas amostras e, a cada intervalo de tempo foram realizadas coletas para a determinação da quantidade de carotenoides degradada. Os resultados mostraram que a solução do resíduo galvanotécnico não apresentou efeito catalítico para as condições estudadas e que após 60 minutos de reação a degradação percentual dos carotenoides foi de 95%.

PALAVRAS-CHAVE: *carotenoides; degradação; resíduo galvanotécnico; ozonização catalítica.*

Degradation of Carotenoids in Annatto Dye Effluent by Catalytic Ozonation Using Electroplating Waste.

ABSTRACT: The processing industry of Urucum seeds generates a liquid effluent with low pH and high organic matter content, with carotenoids, Bixin, and Norbixin being the most prominent residuals in suspension. The present study aims to investigate the ozonation process for the degradation of these carotenoids in real industrial waste, and to explore a possible catalytic action, a solution obtained from galvanotechnical solid waste was used. This is a simple process, easy to control operationally, reproducible, and utilizes a waste from the electroplating industry for the preparation of the catalyst. The objective of this work was to investigate the influence of the following parameters: 1) pH and 2) volume of the galvanotechnical waste solution, keeping the ozone flow rate (18 mg min^{-1}) and temperature (30°C) constant. The experiments were conducted by bubbling O_3 into the samples, and at each time interval, samples were collected to determine the amount of degraded carotenoids. The results showed that the galvanotechnical waste solution had no catalytic effect under the studied conditions, and after 60 minutes of reaction, the percentage degradation of carotenoids was 95%.

KEYWORDS Carotenoids; degradation; Galvanic waste; catalytic ozonation.

INTRODUÇÃO

Também conhecido como E160b, o corante urucum é um corante alimentar natural obtido das sementes da árvore urucum (*Bixa orellana*). O corante é derivado do revestimento externo laranja-avermelhado da semente e é comumente usado na indústria de alimentos para conferir uma cor amarela para laranja a vários produtos alimentícios e aplicações farmacológicas. A tintura de urucum é produzida principalmente em regiões tropicais, particularmente na América do Sul. As sementes da árvore urucum são colhidas, secas e processadas para extrair o corante. Os métodos de extração incluem macerar as sementes em água ou óleo, seguido de filtração para obter corante concentrado de urucum.

Em relação à sua composição, os principais componentes corantes encontrados no corante de urucum são a bixina, e norbixina, e os carotenoides menores e os ácidos graxos. A bixina é o principal pigmento presente no corante de urucum, respondendo por aproximadamente 70-80% do conteúdo de cor, um apocarotenoide pertencente à família dos carotenoides, e sua estrutura química a torna um lipossolúvel. A bixina é responsável pela intensa cor laranja avermelhada do corante urucum. A norbixina é uma forma parcialmente degradada da bixina e é responsável pelos 20-30% restantes do conteúdo de cor do corante de urucum (CARVALHO, 2020). A norbixina tem baixa solubilidade em água sob condições ácidas e se degrada facilmente devido às suas numerosas ligações duplas conjugadas e dentre uma ampla gama de possíveis mecanismos de redução de teor do corante na forma de norbixina (adsorção, troca iônica, osmose reversa, etc.) optou-se por então utilizar o ozônio.

O ozônio é um poderoso agente oxidante, com meia-vida curta, na transição para um meio neutro e fracamente ácido, a diminuição na decomposição do ozônio ocorre, tanto pela redução na concentração de íons hidroxila quanto pela protonação de íons radicais altamente reativos e sua conversão em radicais menos ativos pela reação (Egorova *et al.* 2015). Em meio aquoso degrada-se em aproximadamente 20 minutos. A reação com o poluente (carotenoides) pode ocorrer de duas formas:

- (1) pela ozonização direta, havendo a quebra do poluente orgânico em moléculas menores; estas reações se dão, basicamente, pelo mecanismo de Criegee, podendo degradar parcialmente a CO₂ e H₂O;
- (2) pela ozonização indireta com a geração de radicais hidroxila (\bullet OH) fornecidos pela decomposição do ozônio em meio aquoso em meio básico.

Dessa forma, optou-se por realizar experimentos de degradação por ozonização direta e somente com o oxigênio, visando potencializar a degradação do poluente com a adição do resíduo da indústria de galvanoplastia e comparar a diferença entre eles com oxigênio (O₂) e ozônio (O₃).

O resíduo sólido proveniente de indústria galvanotécnica de folheação a ouro apresenta, normalmente, concentrações elevadas de cátions Cu (II) pela importância deste metal na preparação industrial da superfície de anéis, brincos, pulseiras para receberem uma camada de ouro para finalização da peça. As águas de lavagem das peças são ricas em Cu(II) e, antes de serem descartadas, são tratadas quimicamente para a precipitação desses metais na forma de seus hidróxidos que são, então, separados gerando o resíduo sólido que é normalmente armazenado em tambores de aproximadamente 200L até descarte em aterro apropriado (ARAÚJO, 2023).

Há que se considerar, também, que cátions de metais pesados em solução ou mesmo na forma de seus óxidos metálicos no estado sólido apresentam atividade catalítica em estudos de degradação. Esses íons metálicos podem ser posteriormente suportados em uma fase sólida para ozonização catalítica heterogênea para evitar poluição secundária, minimizar o custo do processo e promover a fácil separação do catalisador (Nieto-Sandoval *et al.*, 2024) e, neste sentido, o resíduo de indústria galvanotécnica, além de seu interessante potencial do ponto de vista científico tanto para estudo de ação catalítica em meio homogêneo (resíduo sólido solubilizado em ácido) ou mesmo no estado sólido em estudo de catálise heterogênea, pode apresentar uma futura aplicação de interesse do ponto de vista tecnológico.

Considerando o exposto anteriormente, o presente trabalho objetivou investigar o emprego de resíduo galvanotécnico (rico em Cu(II) e Cr(III) especificamente) como catalisador homogêneo do processo de ozonização de carotenoides em efluente da indústria de corante de urucum.

MATERIAL E MÉTODOS

As análises químicas e os processos de oxidação fizeram uso de água purificada (tipo I e tipo II) no sistema Milli-Q Direct 8. Este sistema foi alimentado com água pré-purificada em duas etapas com filtros de polipropileno e de carvão ativado. O laboratório possui, ainda, sistema de ar-condicionado e climatização (20°C). Desta forma, foi possível obter um ambiente com temperatura controlada evitando

se, ainda, o excesso de umidade do ar. Foi utilizado em todos os experimentos solução de hidróxido de potássio (KOH 85% de pureza, Ecibra Reagentes Analíticos) para o ajuste em pH 2,00 e análise de carotenoides, e ácido sulfúrico (H₂SO₄) para ajuste do pH menor do que 2,00 nos experimentos.

Processo de Tratamento

Para todos os experimentos foram utilizados 50 mL de efluente bruto. 50 mL de efluente foram colocados dentro de um béquer encamisado com capacidade de 100 mL. Os experimentos para a degradação da norbixina foram alimentados continuamente com bolhas de ozônio por 60 minutos. Para a injeção de ozônio foi utilizado um difusor de vidro sinterizado (placa porosa). O pH e a temperatura foram monitoradas com equipamento Tecnal, modelo R-TEC-7/2-MP. O controle de temperatura foi feito com um banho termostático Solab, modelo SL-152/18. O ozônio (O₃) foi gerado *ex-situ* pelo efeito corona em um equipamento Ozone & Life, modelo O&L 3.0 RM. O gerador de ozônio foi alimentado com oxigênio com pureza >99% (White Martins).

Determinação de carotenoides

As análises de carotenoides (expressos como sais de norbixina) foram realizadas usando um espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe da Thermo Scientific, modelo Genesys 10S. As amostras foram diluídas com uma solução de KOH 0,5% m/v e a absorbância foi lida a 453 nm. Foram utilizadas cubetas de vidro com caminho óptico de 1 cm. Uma absorvidade molar de 2850 foi utilizada, conforme metodologia proposta por REITH e GIELEN (1971)

Resíduo da indústria de galvanoplastia

Foi recebido um lote de resíduo sólido da indústria galvanotécnica da cidade de Limeira, interior de São Paulo. Este resíduo contém diversos hidróxidos de metais pesados utilizados em processos de tratamento de superfícies de peças metálicas para a fabricação de joias folheadas. Os cátions metálicos majoritários na solução deste resíduo são Cu (II) e Cr(III) com concentrações 7,50 e 1,70 g L⁻¹ respectivamente. O terceiro componente em maior teor neste resíduo é o Fe (III), com concentração de 0,03 g L⁻¹ (ARAÚJO, 2023).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os resultados de degradação de carotenoides (%) juntamente dos fatores e Sua constante cinética de pseudo-primeira ordem (k, min⁻¹).

Tabela 1: Resultados experimentais da constante cinética de degradação (k, min⁻¹) juntamente com a degradação de carotenoides (%). Apresentam-se as variáveis independentes pH, dose de O₃ e temperatura (°C) com o resíduo galvânico.

Exp #	Temperatura (°C)	pH	O ₃ (mg min ⁻¹)	resíduo galvânico (mL)	Degradação de norbixina (%)	k (min ⁻¹)
1	30	1	18	1	99,75	0,1045
2	30	1	Somente gás oxigênio	1	65,48	0,0164
3	30	1	18	0	99,29	0,0846
4	30	1	Somente gás oxigênio	0	56,51	0,018
5	30	2	18	1	97,24	0,0644
6	30	2	Somente gás oxigênio	1	56,46	0,0124
7	30	2	18	0	97,54	0,0615
8	30	2	Somente gás oxigênio	0	55,57	0,0126
9	30	0,0	18	1	99,55	0,0955
10	30	0,0	Somente gás oxigênio	1	60,94	0,0156
11	30	0,0	18	0	99,63	0,0978
12	30	0,0	Somente gás oxigênio	0	56,94	0,0146

Baseado nos resultados apresentados pela Tabela 1, conduziu-se uma análise gráfica pelo software OriginLab, para comparar a degradação dos carotenoides com o resíduo galvânico (Figura 1a) e sem o resíduo galvânico (Figura 1b) utilizando Ozônio em ambas condições, e variando seus pH entre 2,00, 1,00 e 0,00.

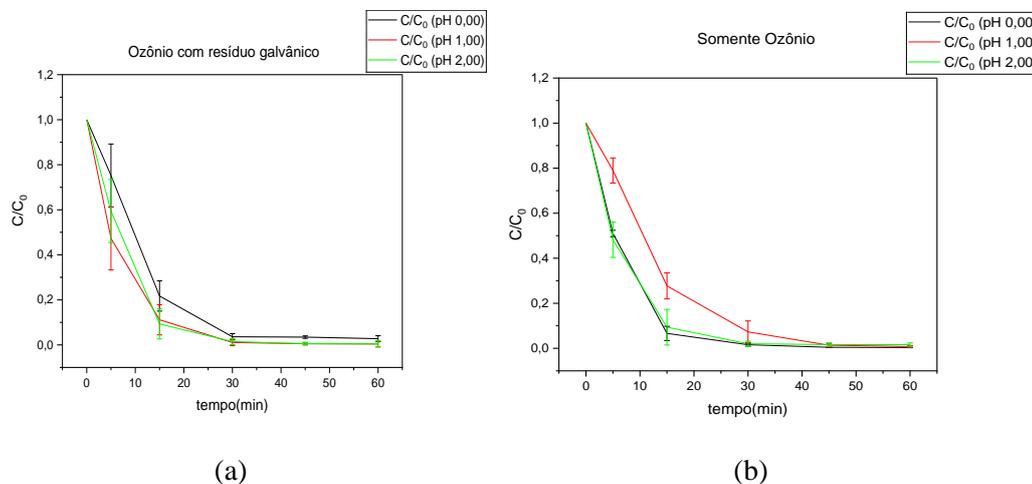


Figura 1: Concentração normalizada de carotenoides (C/C_0) em função do tempo (min) com resíduo galvânico (a) e sem resíduo galvânico (b).

Além da comparação utilizando o resíduo galvânico junto do ozônio, também foi feita uma comparação utilizando somente o resíduo galvânico com oxigênio (Figura 2a) e somente oxigênio (Figura 2b) variando novamente seus pH para julgar se existe diferença entre eles com a presença do resíduo galvânico.

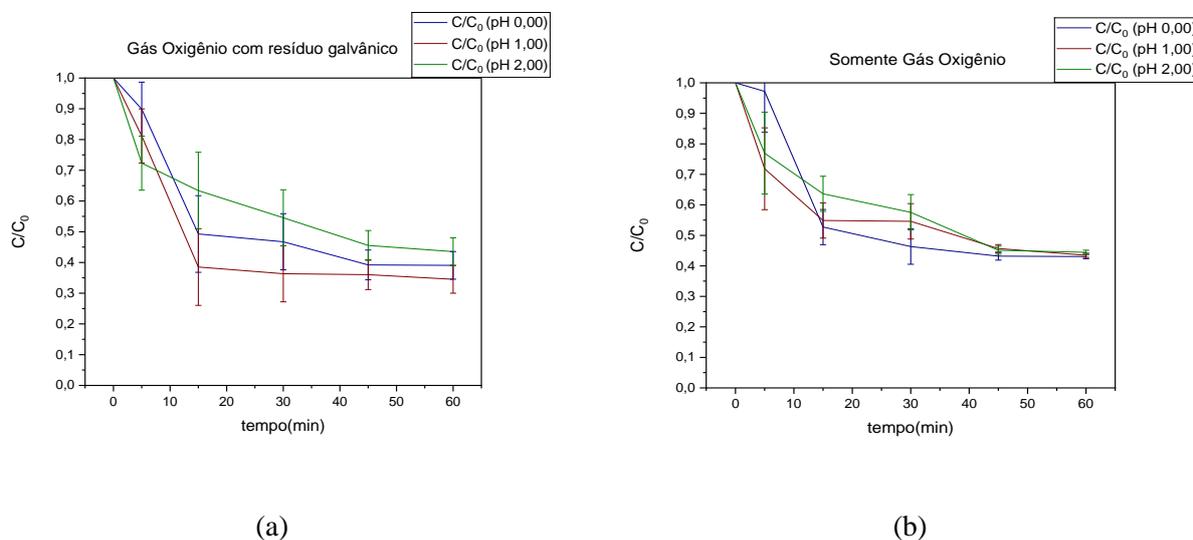


Figura 2: Concentração normalizada de carotenoides (C/C_0) em função do tempo (min) com resíduo galvânico e oxigênio(a) e sem resíduo galvânico (b)

carotenoides são substâncias químicas de fácil degradação (são lábeis), a cadeia poliênica conjugada que é característica dos carotenoides também torna esses compostos suscetíveis à degradação por vários agentes. Dependendo do carotenoide, os grupos terminais também podem sofrer degradação em certos ambientes (Boon *et al* 2010), onde até mesmo o oxigênio contribuiu com a sua degradação, temos com a ação do oxigênio em 30°C uma degradação acima de 50% e sua constante cinética (k) sendo maior do que $0,015 \text{ min}^{-1}$. Já com a presença do ozônio esse processo de degradação dos

carotenoides atua com uma velocidade e eficácia ainda maior, onde foi possível com o ozônio a 18 mg min^{-1} em temperatura de 30°C , obter degradação acima de 95% e uma velocidade de reação (k) sendo maior que $0,0846 \text{ min}^{-1}$ com a utilização do resíduo galvânico e ozônio (Tabela 1), obtendo resultados melhores que estudos preliminares em meio alcalino onde neles sua degradação foi acima de 90% e sua cinética (k) maior que $0,06 \text{ min}^{-1}$ (Batista e Peixoto. 2023) para condições de dose de ozônio e temperatura iguais apenas variando seu pH entre 8,00 e 11,00, e também possuindo uma eficiência de remoção um superior para estudos de RB5 de 100% que obteve uma eficiência de remoção de DQO de 88% que foram alcançadas em condições otimizadas de uma dosagem de catalisador Ag–Ce–O de 0,7 g/L, um valor de pH de 10 e uma vazão de ozônio de 60 L/h (Nikita P. C. et al 2024). A Tabela 1 demonstra que tanto com ozônio ou oxigênio a velocidade de reação e degradação tende a ser maior em pH próximos a 1,00, em temperatura de 30°C possuindo uma velocidade de reação alta para essas condições experimentais.

A análise gráfica (Figuras 1 e 2) desses dados experimentais (Tabela 1), revelou que não existe uma diferença significativa, seja com o resíduo galvânico ou somente com o ozônio. Utilizando somente o ozônio obteve-se uma degradação acima de 95%. Injetando-se somente o gás oxigênio, a degradação obtida foi da ordem de 50%. De acordo com as Figuras 1a e 1b, aos 60 min, praticamente não houve diferença em sua velocidade de degradação, no entanto, deve-se optar por valores intermediários de pH para se privilegiar tanto a constante cinética (k) quanto o percentual de degradação de carotenoides.

CONCLUSÕES

Os efluentes industriais precisam de tratamento prévio antes de serem descartados no meio ambiente, pois podem causar sérios problemas ambientais. Portanto, é extremamente importante estudar sistemas limpos e tecnologias eficientes na degradação destes poluentes. Os corantes das indústrias têxtil e alimentícia têm uma alta quantidade de corantes e matéria orgânica. Sugere-se que o mecanismo Criegee foi um importante mecanismo de degradação do carotenoide presente no efluente bruto de urucum. Pôde-se concluir, também, que a presença de metais de transição do resíduo galvanotécnico não potencializou o processo de degradação de corantes. Assim, não houve ozonização catalítica, mas sim, tão somente, processo de ozonólise.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

J.V.P.B. contribuiu com a curadoria de dados, design e apresentação de dados, pesquisa e validação de dados e experimentos. A.L.C.P e J.R.T. procedeu com a conceitualização, metodologia, recebimento do financiamento, supervisão, redação - revisão e edição e administração do projeto. A.L.C.P, J.R.T e J.V.P.B. contribuíram para a análise de dados e desenvolvimento, implementação e teste de software. Todos os autores contribuíram com a revisão do trabalho e aprovaram a versão submetida.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Centro Multidisciplinar de Pesquisa e Inovação em Efluentes e Resíduos Sólidos (CEPIN) e ao Grupo de Química Tecnológica do Instituto Federal de São Paulo - Campus Capivari. Foram obtidos recursos financeiros pelo CEPIN e pelo Campus Capivari.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, P. R. N. **Urucum: A Seed with the History of Brazil**. 1st. ed. Campinas: Evidência.BR, 2020

REITH, J. F.; GIELEN, J. W. Properties of Bixin and Norbixin and the Composition of Annatto Extracts. **Journal of Food Science**, v. 36, n. 6, p. 861–864, set. 1971.

Egorova GV, Voblikova VA, Sabitova LV, Tkachenko IS, Tkachenko SN, Lunin VV: Ozone solubility in water. **Moscow Univ Chem Bull.** 2015, 70:207-210.

Boon, C. S., McClements, D. J., Weiss, J., & Decker, E. A. Factors influencing the chemical stability of carotenoids in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition.** 2010,50, 515–532.

Batista, J.V.P; Peixoto, A.L.C. Degradação de norbixina de efluente de corante de urucum por ozonização. 14^a. Ed. Conict, Capivari, SP, 2023.

ARAÚJO, Camila Lohana; TURQUETTI, José Ricardo; PEREIRA, Angelo Miguel Rodrigues. ESTUDO QUÍMICO DO RESÍDUO SÓLIDO PROVENIENTE DE INDÚSTRIA GALVANOTÉCNICA. In: ANAIS DO 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2023, Salvador. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2023. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/estudo-quimico-do-residuo-solido-proveniente-de-industria-galvanotecnica?lang=pt-br>>. Acesso em: 04 Set. 2024.

Nikita P. Chokshi, Abhi Chauhan, Rahul Chhayani, Sandip Sharma, Jayesh P. Ruparelia, Preparation and application of Ag–Ce–O composite metal oxide catalyst in catalytic ozonation for elimination of Reactive Black 5 dye from aqueous media. **Water Science and Engineering** Volume 17, Issue 3, September 2024, Pages 257-265

Nieto-Sandoval, R. Ammar, C. Sans. Enhancing nanoplastics removal by metal ion-catalyzed ozonation **Chemical Engineering Journal Advances**, 19 (2024)