

II-037 - UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA PARA IMOBILIZAÇÃO DO FERRO NO PROCESSO FOTO FENTON PARA REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES TÊXTEIS

Beatriz Lima Santos Klienchén Dalari⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade do Estado de Santa Catarina. Mestranda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina.

Fabíola Tomassoni⁽²⁾

Maria Angeles Lobo Recio⁽³⁾

William Gerson Matias⁽⁴⁾

Maria Eliza Nagel Hassemer⁽⁵⁾

Endereço⁽¹⁾: Rua Lauro Linhares, 1288, 304. Trindade - Florianópolis-SC - CEP:88036-002 – Brasil - Tel: +55 (47) 98851488 e-mail: beatriz.lskd@hotmail.com

RESUMO

O setor industrial atua como fonte de contaminação ambiental devido à grande quantidade de efluentes gerados com elevada carga poluente. Neste cenário, destacam-se as indústrias têxteis, no qual o Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis (ABIT, 2013). No processo de tingimento, o efluente têxtil apresenta grandes volumes e forte coloração, devido à presença de corantes, compostos alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos que não são biodegradáveis. Os corantes são considerados poluentes e por apresentarem características de não biodegradabilidade, torna-se necessário a aplicação de tecnologias de tratamento que os degradem completamente. Nesse contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) os quais são aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes. O processo Fenton, tem sido considerado como um dos processos mais eficientes para a remoção de cor de águas residuais produzidas por tingimento, fabricação de têxteis e outros processos industriais (KARTHIKEYAN et al., 2012). O processo é caracterizado pela reação entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a geração da radical hidroxila ($\cdot OH$), altamente oxidante (NOGUEIRA et al., 2007), e tem sua eficiência significativamente melhorada se assistido por radiação ultravioleta ou visível, passando a ser denominado de sistema foto-Fenton (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012). Entretanto há condições que limitam esse processo, como a necessidade de se operar em condições ácidas, assim, alguns estudos relatam a utilização de materiais contendo grupos que permitam formas imobilizadas de íons férricos e /ou ferroso em matrizes orgânicas ou inorgânicas, para o uso em processos fotoquímicos (GONZÁLEZ-BAHAMÓNA et al., 2011; SOUZA, 2009; BOZZI, et al., 2004). Dentre esses materiais, destaca-se a quitosana, um polímero que apresenta baixa toxicidade, maior resistência à dissolução em meio ácido, menor hidrofília, potencial para sorção de íons metálicos e corantes. Com isso, o objetivo desse trabalho é avaliar a eficiência de remoção de cor de um efluente têxtil, aplicando o processo foto-Fenton heterogêneo, utilizando o a quitosana, na forma de esferas, como matriz para imobilização do ferro.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, Processos Oxidativos Avançados, Quitosana, Efluente Têxtil.

INTRODUÇÃO

A água representa, sobretudo, o principal constituinte dos seres vivos. No entanto, nas últimas décadas, a contaminação desse recurso devido à ação antrópica, resultou em um grande prejuízo ao meio ambiente. Dentre as diversas fontes de contaminação, os processos industriais contribuem significativamente, pois geram grandes volumes de efluentes com elevada carga poluente.

As indústrias têxteis ocupam um dos mais importantes setores industriais no Brasil, inclusive na região de Santa Catarina no Vale do Itajaí. É mundialmente conhecida como uma das maiores consumidoras de água em seus processos produtivos (80-100 m³/ton de tecido acabado) e, conseqüentemente, uma das maiores geradoras de efluentes industriais (SAVIN; BUTNARU, 2008).

O efluente liberado, em grandes volumes no processo de tingimento, é altamente colorido, e libera uma série de contaminantes devido à presença de corantes, incluindo ácidos, compostos alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos que não se fixam nas fibras do tecido durante o processo de tingimento.

No âmbito da produção mundial de corantes cerca de 10 a 15% são lançados no meio ambiente durante o processo de manufatura dos produtos por não aderir às fibras do tecido (MATTAR, 2012).

Os corantes são considerados demasiadamente poluentes e podem causar alterações no ecossistema aquático como a diminuição da transparência da água e da penetração da radiação solar e, conseqüentemente, da atividade fotossintética e da solubilidade dos gases, e, como agravante, apresenta alta toxicidade e possível acumulação no meio ambiente (VASQUES et al., 2011).

A remoção de corantes têxteis de efluentes industriais é um dos principais problemas em tecnologia de tratamento de águas (BALCI et al., 2011). Dessa forma, os processos mais utilizados para tratar esses poluentes são os processos biológicos e físico-químicos, contudo estes são ineficientes na degradação efetiva desses poluentes. Com isso, novos métodos de tratamento estão sendo estudados com o objetivo de degradar totalmente esses contaminantes, sendo que dentre esses destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais são aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes reativos (GUIMARÃES et al., 2012; AMORIM et al., 2013). Estes processos são baseados na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante não seletivo que pode reagir com vários tipos de compostos orgânicos, inclusive recalcitrantes (AMORIM et al., 2013).

O processo Fenton, o mais popular dos POA, tem sido considerado um dos processos mais eficientes para a remoção de cor e Demanda Química de Oxigênio (DQO) de águas residuais geradas do processamento têxtil e de outros processos industriais (KARTHIKEYAN et al., 2012). O processo é caracterizado pela reação entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidante (NOGUEIRA et al., 2007).

O processo Fenton promove a degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, porém a eficiência na degradação pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por radiação ultravioleta, passando a ser denominado sistema foto-Fenton (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012). Entretanto há condições operacionais deste processo que limitam sua aplicabilidade, como a necessidade de se operar em condições ácidas ($\text{pH} < 3$) para evitar a precipitação de hidróxidos de Fe^{3+} e a redução da sua capacidade catalítica. Assim, existem alguns materiais que possuem grupos que permitam formas imobilizadas de ferro em matrizes orgânicas ou inorgânicas, para o uso em processos fotoquímicos. A utilização de formas imobilizadas permite uma importante ampliação da faixa operacional de pH, a inexistência de geração de lodo ao final do tratamento e a possibilidade de reutilização do sistema imobilizado. Tais fatores representam grande importância no desenvolvimento de um sistema de tratamento em escala industrial.

Diante disso, esse trabalho propõe avaliar a eficiência de remoção de cor em efluentes têxteis, pelo processo foto-Fenton heterogêneo, utilizando esferas de quitosana como matriz de imobilização do ferro.

METODOLOGIA

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A pesquisa consistiu na avaliação da eficiência da utilização de esferas de quitosana como matriz de imobilização de íons ferrosos para posterior utilização no Processo Oxidativo Avançado foto-Fenton aplicado a um efluente têxtil, com enfoque na remoção de cor. As amostras de efluente têxtil industrial foram coletadas na estação de tratamento de efluentes de uma empresa de tinturaria localizada em Brusque/SC.

Preparação das esferas de Quitosana

Para a preparação das esferas de quitosana foram utilizadas 5g do polímero, dissolvidos em 100 mL de solução de ácido acético 5% (m/v), formando uma solução viscosa. A mesma foi deixada em repouso por 24 horas, a

temperatura ambiente, buscando total solubilização. Posteriormente a solução foi gotejada, com auxílio de uma seringa, em uma solução de NaOH 2 mol.L⁻¹ sob agitação. As mesmas foram deixadas por 24 horas na solução para melhorar a estrutura esférica do material. Em seguida, foram lavadas com água destilada até a neutralidade da água de lavagem. A próxima etapa consistiu na reticulação das esferas, para tal, colocou-se 20 g de esferas em um béquer com 500 mL de uma solução aquosa de glutaraldeído 0,1% (v/v), deixando-as sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. As mesmas foram lavadas a fim de retirar o excesso do reticulante e guardadas em meio aquoso sob refrigeração.

Reator fotoquímico

Foi utilizado um reator fotoquímico para ensaio em escala de bancada. Esse consiste em um frasco de dupla parede de vidro Pyrex de 500 mL de capacidade, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e um sistema de agitação magnética (Figura 1). A lâmpada utilizada é de média pressão policromática que emite radiação na faixa UV de 290 a 390 nm com emissão média de 60 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Essa é envolta por um tubo de quartzo para evitar o contato com a solução e também permitir a passagem de radiação UV. A parede dupla do frasco tem objetivo de circular água de refrigeração, mantendo assim, condições isotérmicas nas reações. O frasco será revestido de papel alumínio para proteger os olhos da radiação UV emitida pela lâmpada. Foi realizado um planejamento fatorial para determinar as quantidades ótimas de peróxido de hidrogênio, a massa das esferas de quitosana e o pH.



Figura 1- Reator fotoquímico com a lâmpada ao lado.

Sorção de ferro nas matrizes

Em um béquer foram colocadas as esferas de quitosana em 300 mL de solução aquosa de FeSO₄.7H₂O 0,1 mol.L⁻¹, e mantidas em solução durante 4 dias, sob refrigeração e o pH na solução deve ser ajustado para 3.

Estudo da estabilidade e da lixiviação do ferro das matrizes frente à variação de pH

Utilizou-se aproximadamente 1g da matriz, as quais serão deixadas em contato sob agitação magnética com soluções de pH que variaram de 1 a 14. Foram realizadas observações visuais durante o processo para acompanhar a estrutura das esferas. Posteriormente foram coletadas amostras para a quantificação de ferro, de acordo com metodologia descrita posteriormente no controle analítico.

Estudo da estabilidade e da lixiviação do ferro das matrizes frente à variação de temperatura

Foi avaliada a estabilidade das matrizes frente à variação de temperatura de 20 a 100 °C. Foram realizadas observações visuais durante o processo para acompanhar a estrutura das matrizes e a lixiviação do ferro. Foi utilizado 1g de da matriz em béqueres com água destilada, os quais foram levados ao aquecimento. A temperatura foi monitorada utilizando um termômetro.

Caraterização do Efluente

A caracterização do efluente pós-tratado biologicamente (lodos ativados), bem como a avaliação do desempenho do processo, foi realizada através da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela1- Parâmetros analisados e metodologia

Parâmetros	Metodologia
Cor e Compostos aromáticos	Colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000. A leitura da cor foi realizada no comprimento de onda de maior absorção do efluente na faixa do Visível. Compostos aromáticos leitura em espectrofotômetro na faixa 280nm
Peróxido Residual	Método colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000.
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro Thermo Scientific Orion em laboratório e pHmetro portátil Qualxtron QX110
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100N.
Ferro Total	Método colorimétrico, utilizando Kit Hach FerroVer faixa 0,02-3,00 mg.L ⁻¹ e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2010.
Ferro (II)	Método colorimétrico, utilizando Kit Hach Ferrous Iron faixa 0,02-3,00 mg.L ⁻¹ e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2010.

RESULTADOS INICIAIS

As esferas foram submetidas a uma reação de reticulação com glutaraldeído, com o objetivo de modificar propriedades como: estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade e resistência à degradação química e biológica. Segundo Favare (1994), essas modificações ocorrem quando a quitosana é submetida a um reagente que possui dois ou mais grupos funcionais reativos carbonílicos (grupos aldeído) e pode formar ligações entre os grupos amino do polímero e aldeído do reagente, formando o polímero reticulado de estrutura tridimensional. A Figura 2 mostra as esferas já reticuladas.



Figura 2- Esferas reticuladas com glutaraldeído.

Os ensaios tiveram duração de 45 minutos, sendo que alíquotas foram retiradas em tempos estabelecidos (3, 9, 15, 30 e 45 min), para análise dos parâmetros cor, compostos aromáticos, pH e turbidez.

A Figura 3 apresenta a redução de cor ao longo dos 45 minutos de ensaio, demonstrando o declínio de 969 PtCo para 18 PtCo, resultando então em uma eficiência de remoção de 98,14%.

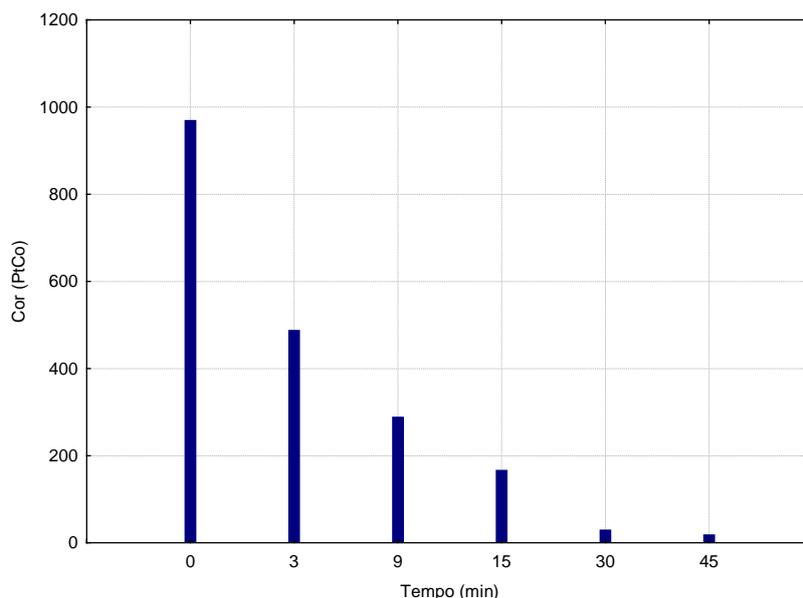


Figura 3- Remoção de cor durante o ensaio de 45 minutos.

O processo se demonstrou eficiente na remoção desse parâmetro, pois atendeu a legislação ambiental brasileira por meio da Resolução CONAMA nº 357/2005 complementada pela 430/2011, que dispõe do valor máximo de cor verdadeira de até 75 mg Pt.L^{-1} para lançamento de efluentes em corpos hídricos classificados como águas doces classe II e III.

De acordo com Wang et al., 2016, a aplicação do processo foto-Fenton na degradação de poluentes orgânicos é mais efetiva em pH ácido a fim de evitar a precipitação do íon férrico na forma de hidróxidos. Entretanto nesse estudo, possibilitou-se uma faixa operacional mais ampla do pH (de 6,70 a 8,25), mantendo-se alcalino durante o processo (Figura 4), devido a utilização do ferro imobilizado na matriz de quitosana.

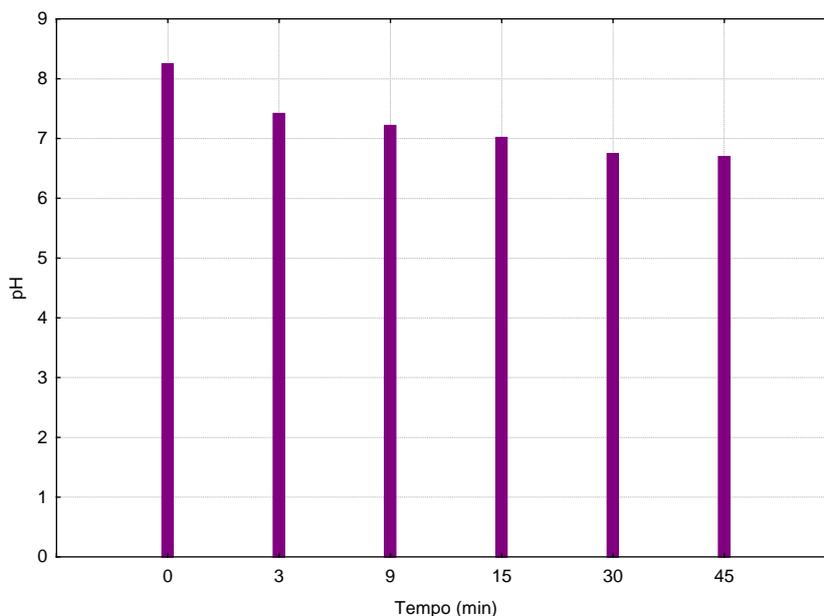


Figura 4- Faixa operacional do pH durante 45 minutos de ensaio.

Na Figura 5 é possível observar que o efluente apresentou um valor de absorvância alto, na região UV de 280nm, mesmo após passar por um tratamento biológico. A aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo intensificou a remoção dos compostos aromáticos presentes no efluente. Aos 45 minutos de tratamento foram alcançados

índices de remoção de até 92%. Estes resultados indicam que o processo modificou a estrutura destes compostos, transformando-os em compostos mais simples.

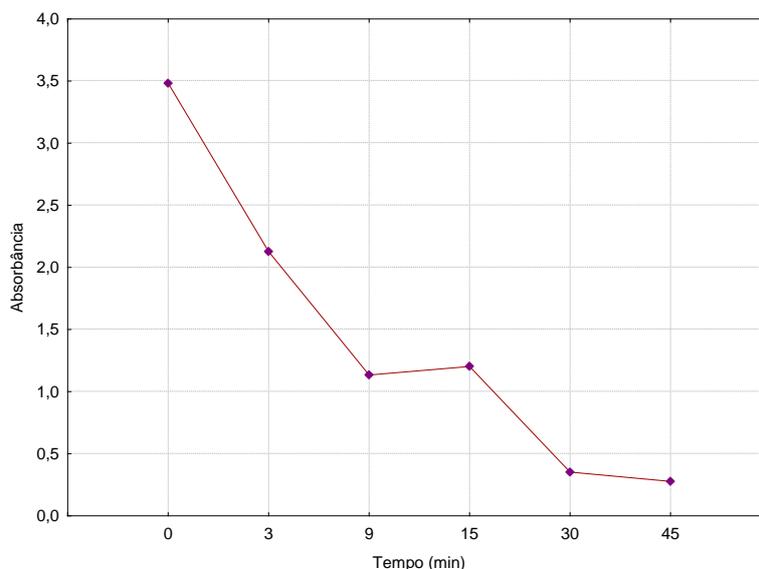


Figura 5- Redução dos compostos aromáticos na região UV de 280nm

Espera-se ainda como resultado dessa pesquisa quantificar a concentração de ferro adsorvida pelas esferas e se haverá residual de ferro no efluente ao final do tratamento.

CONCLUSÃO

- O processo foto-Fenton Heterogêneo se mostrou eficiente para o tratamento de efluente têxtil.
- O percentual de remoção da cor foi de 98,14% após 45 minutos de tratamento. Considerando os valores dispostos na legislação ambiental, o efluente tratado se encontra apto para o lançamento em corpos hídricos.
- Na remoção de compostos aromáticos, houve um percentual de remoção de até 92%.
- O processo permitiu ampliar a faixa operacional do pH, para pH alcalino, utilizando formas imobilizadas de ferro, fazendo com que o efluente após o tratamento não necessite de correção do pH para o seu lançamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. *Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes*. Chem. Eng. J., v. 224, p. 59–66, 2013
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). *Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira*. Brasília. ABIT, p.44, 2013.
3. BALCI, B.; KESKINKAN, O.; AVCI, M. *Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system*. Expert Syst Appl, v. 38, p. 949–956, 2011.
4. DURIGAN, M.A.B.; VAZ, S.R.; ZAMORA, P.P. *Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton*. Química Nova, São Paulo, v.35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.
5. Fávere, V. T. *Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas*. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 1994.
6. GONZÁLEZ-BAHAMÓNA, L. F.; MAZILLET, F.; BENÍTEZA, L. N.; PULGARÍN, C. *Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers*. Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry, n. 217, p.201–206, 2011.

7. GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N. *A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes*. J. of Environ. Manage. v. 110, p. 33-39, 2012.
8. KARTHIKEYAN, S. GUPTA, V.K. BOOPATHY, R. TITUS, A. SEKARAN, G. *A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation: kinetic and spectroscopic studies*. J Mol Liquids, n. 173 p. 153-163, 2011.
9. MATTAR, M.S.; COSTA, H.B.; BELISÁRIO, M. *Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis*. Revista Analytica, n. 60, p. 2-6. São Paulo, 2012.
10. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. *Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton*. Química Nova, v. 30, p. 400-408, 2007.
11. SAVIN, I.-I.; BUTNARU, R. *Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills*. Environmental Engineering Management Journal, v. 7, p. 859-864, 2008.
12. VASQUES, A.R.; SOUZA, S.M.A.G.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A.A.U.; VALLE, J.A.B. *Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil*. Eng. Sanit. Ambiental. v.16 n.3 Rio de Janeiro, 2011.
13. WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. *A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment*. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016.