

II-417 – AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE FENTON UTILIZANDO ESFERAS QUITOSANA/FERRO

Layla F. A. Freire⁽¹⁾

Química (UFRJ). Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela UFRJ.

Laís P. Ponte

Graduando de Engenharia Ambiental (Escola Politécnica/UFRJ).

Lidia Yokoyama

Engenheira Química. Professora Adjunta do departamento de Processos Inorgânicos da UFRJ

Fabiana V. da Fonseca

Engenheira Química. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela UFRJ. Professora Adjunta do departamento de Processos Inorgânicos da UFRJ

Endereço⁽¹⁾: Av. Horácio Macedo, 2030, Centro de Tecnologia, Escola de Química, Bloco I, sala 124 – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - País - Tel: +55 (21) 2562-7346 - e-mail: layla_freire@yahoo.com.br.

RESUMO

Este estudo avaliou as características das esferas de quitosana contendo ferro reticuladas e não reticuladas e a aplicação das esferas de quitosana como suporte para íons de ferro na reação de Fenton visando a degradação do corante Azul Marinho Drimarem X-GN em solução aquosa, 50 mg.L⁻¹. Os resultados mostraram a influência da reticulação do material polimérico com Tripolifosfato de sódio (TPP), 1% a 4% na liberação de ferro, em diferentes valores de pH, na rigidez do material, na morfologia das esferas e a eficiência na degradação do corante. No processo Fenton, utilizando 1,0g esferas não reticuladas e secas e concentração de peróxido de hidrogênio igual a 233 mg.L⁻¹, foi obtido remoção de cor acima de 92%, em pH igual a 3,0.

Palavras-chave: quitosana, ferro, Processo Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Corante, quitosana, ferro

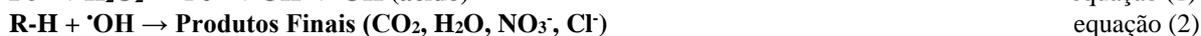
INTRODUÇÃO

A quitosana é um biopolímero natural encontrado em abundância na natureza, sua principal propriedade é de agir como quelante, ou seja, capacidade de se ligar a compostos específicos. Na área de tratamento de efluentes, especificamente na remoção de corantes em efluentes, existem inúmeras técnicas para a aplicação da quitosana. Estudos do uso da quitosana, na forma de pó ou de flocos, como adsorvente tem sido muito frequente. Entretanto, nestas formas físicas a quitosana possui algumas desvantagens como: solubilidade em meio ácido, baixa área superficial interna o que limita a adsorção dos grupos aminos não expostos, diminuindo a capacidade máxima e velocidade do processo de adsorção. Tais problemas podem ser minimizados através das modificações na forma física e química da quitosana.

Alguns autores têm investigado o uso da quitosana em formato esférico e microesférico como forma de transporte e remoção de substâncias no organismo e no tratamento de efluentes industriais.^{10*} Uma das técnicas para obter esferas de quitosana é o gotejamento de uma solução de quitosana em NaOH. Essas esferas não possuem uma resistência mecânica muito boa havendo a necessidade de realizar o processo de reticulação, que torna a esfera mais insolúvel em meio ácido e aumenta a resistência possibilitando a reutilização das mesmas em vários processos.

A utilização dos íons de ferro imobilizado na quitosana permite que a reação de Fenton ocorra em uma faixa mais ampla de pH; reduz a quantidade de lodo gerado ao final da reação e possibilita a reutilização do sistema imobilizado. Fatores estes de grande importância para o desenvolvimento de um sistema de tratamento em grande escala.

O ferro liberado das esferas de quitosana reage com peróxido de hidrogênio gerando o radical hidroxila altamente oxidante, configurando a reação de Fenton heterogêneo (equações 1 e 2).



A imobilização dos íons ferrosos em esferas de quitosana tem a finalidade de minimizar a geração de lodo proveniente da precipitação dos íons férricos ao final da reação de Fenton, as esferas produzidas não possuem resistência mecânica muito boa, sendo necessário a reticulação. O processo de reticulação torna as esferas mais resistentes mecanicamente e a torna insolúvel em meio ácido possibilitando a utilização em vários processos. Neste trabalho foi proposto a produção de esferas de quitosana contendo íons ferrosos e a aplicação na reação de Fenton das esferas úmidas e secas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As esferas de quitosana foram preparadas utilizando duas metodologias distintas. Foram utilizados 5g do polímero (GD = 87,4%; Polymar), dissolvidos em 100 mL de uma solução de ácido acético glacial P.A. (VETEC) 5% (v/v). Após 24 horas em repouso e a temperatura ambiente, 25 °C obteve-se uma solução viscosa. A esta solução viscosa foi adicionada massa de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ P.A.; VETEC) de forma a obter uma solução com 5% (m/m) de Fe. No primeiro método de preparo e após a adição do sulfato ferroso, a solução foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente gotejada em uma solução de NaOH, 2 mol.L⁻¹. As esferas obtidas foram lavadas abundantemente com água ultrapura, até que a água de lavagem atingisse pH 7,0. No segundo método de preparo após a adição do sulfato ferroso, a solução de quitosana foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente gotejada em uma solução de Tripolifosfato de sódio 85% (TPP 85%, Sigma Aldrich) com concentração variando de 1 a 4% (m/v).

As reações de Fenton foram realizadas em reator de vidro de 600 mL, sob agitação mecânica constante de 40 rpm. As esferas de quitosana/ferro foram adicionadas a 200 mL de solução de 50mg/L do corante reativo Azul Marinho Drimarene X-GN. Para a reação com as esferas úmidas foram adicionados 10g das esferas, enquanto que, para reação com as esferas secas, foram adicionados 1 g de esferas. Para início da reação de Fenton foi adicionado o peróxido de hidrogênio na concentração de 233,0 mg.L⁻¹. Ao final de 60 minutos de reação, filtrou-se a amostra e realizou-se a análise da absorção do corante em 608 nm e concentrações de ferro total e de peróxido de hidrogênio residual. As reações foram realizadas em pH 3,0, 5,0 e 7,0.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

A cada 5,0009±0,0007g de quitosana são produzidas 100 mL de solução (ácido acético 5% v/v), contendo 0,2503±0,0003g de Fe. Esta solução produz aproximadamente 81,3447±6,7012g de esferas úmidas, ou seja, esferas que possuem 89,16±1,27% de água em sua composição. A massa de esferas secas, a peso constante, obtida de 100 mL de solução foi de 8,8430±1,5344g. Portanto após ao processo de secagem ocorre retração do tamanho das esferas e diminuição de sua massa devido a eliminação de água de lavagem e da solução mãe.

Observou-se que as esferas úmidas possuem cor verde e após o período de secagem as esferas apresentavam cor marrom, devido a oxidação do íon metálico. A esfera obtida apresentou diâmetro médio de 3,656 mm para esferas úmidas e 1,603mm para esferas secas. A concentração de ferro na esfera foi de 20,59 mg/g de esfera.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para analisar a superfície das esferas obtidas, bem como, avaliar a morfologia e o aspecto interno, por meio de um corte realizado em sua seção transversal. A Figura 1 apresenta a esfera produzida somente em NaOH, ESF1. O material formado por quitosana e ferro, em todas as condições, apresentaram forma esférica quando seco. Ao realizar o corte na seção transversal foi observado que as esferas apresentavam em sua estrutura interna um aspecto maciço e sem porosidade.

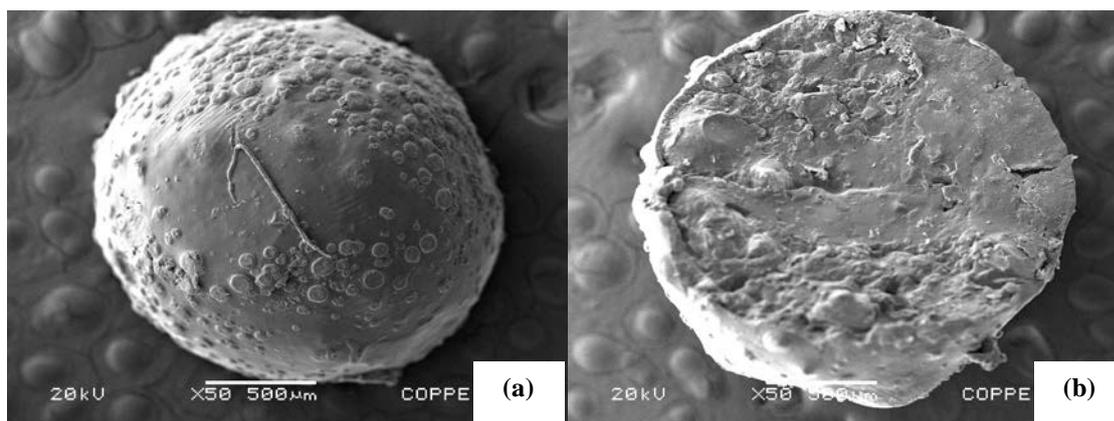


Figura 1: Micrografias das esferas quitosana/ferro.

Com a finalidade de observar o comportamento do ferro contido nas esferas em meio aquoso foi efetuado o ensaio de liberação de ferro em diferentes valores de pH, sendo este fator importante para a realização da reação de Fenton. Foi avaliado o modo de reticulação das esferas e o uso de esferas úmidas e secas. A Tabela 1 mostra a liberação de ferro nos testes realizados com esferas gotejadas em NaOH (ESF 1).

Tabela 1. Avaliação da liberação de ferro em pH 3,0, 5,0 e 7,0 com as esferas ESF 1.

Condição	pH	Ferro total (mg.L ⁻¹)
Esferas Úmidas	3,0	14,30
	5,0	11,35
	7,0	5,15
Esferas Secas	3,0	2,34
	5,0	2,28
	7,0	0,64

A liberação de ferro diminui com o aumento do pH tanto nos testes aplicados as esferas úmidas quanto nos testes com as esferas secas. Os testes realizados com as esferas úmidas apresentaram concentração de ferro, aproximadamente, seis vezes maior do que os testes realizados com as esferas secas. Ao final dos ensaios com as esferas secas observou-se que as mesmas foram hidratadas. A Tabela 2 mostra a liberação de ferro nos testes realizados com esferas ESF 2 (gotejadas em NaOH e reticuladas com TPP 1%), ESF 3 (gotejadas em NaOH e reticuladas com TPP 2%), ESF 4 (gotejadas em NaOH e reticuladas com TPP %) e ESF 5 (gotejadas em NaOH e reticuladas com TPP 4%).

Tabela 2. Avaliação da liberação de ferro em pH 3,0, 5,0 e 7,0 com as esferas ESF 2, ESF 3, ESF 4 e ESF 5.

Condição	pH	ESF 2	ESF 3	ESF 4	ESF 5
Esferas Úmidas	3,0	0,96 mg.L ⁻¹	0,17 mg.L ⁻¹	0,37 mg.L ⁻¹	2,74 mg.L ⁻¹
	5,0	0,08 mg.L ⁻¹	0,07 mg.L ⁻¹	0,04 mg.L ⁻¹	0,07 mg.L ⁻¹
	7,0	0,14 mg.L ⁻¹	0,10 mg.L ⁻¹	0,11 mg.L ⁻¹	0,09 mg.L ⁻¹
Esferas Secas	3,0	0,06 mg.L ⁻¹	0,43 mg.L ⁻¹	1,78 mg.L ⁻¹	0,03 mg.L ⁻¹
	5,0	0,14 mg.L ⁻¹	0,72 mg.L ⁻¹	2,46 mg.L ⁻¹	0,69 mg.L ⁻¹
	7,0	0,33 mg.L ⁻¹	1,05 mg.L ⁻¹	3,06 mg.L ⁻¹	0,65 mg.L ⁻¹

A Tabela 2 mostra que em pH 3,0, nas esferas úmidas, o aumento da concentração do reticulante altera a liberação de ferro no meio, porém sem proporcionalidade. Em pH 5,0 as esferas de diferentes concentrações de reticulante liberam uma concentração menor que 0,1 mg/L⁻¹ de ferro. O mesmo ocorre em pH 7,0 onde as esferas liberam uma concentração de ferro baixa, entre 0,8 mg/L⁻¹ e 0,15 mg/L⁻¹. Com as esferas secas existe uma proporcionalidade para o pH 5,0 e 7,0. O aumento do reticulante até 3% permite maior liberação de ferro

no meio aquoso. Também foi observado que em uma mesma concentração de reticulante o aumento do pH aumenta a liberação de ferro (ESF 4 e ESF 5).

A Tabela 3 mostra a liberação de ferro nos testes realizados com esferas ESF 6 (gotejadas em TPP 2%), ESF 7 (gotejadas em TPP 3%) e ESF 8 (gotejadas em TPP 4%), produzidas com TPP.

Tabela 3. Avaliação da liberação de ferro em pH 3, 5 e 7 com as ESF 6, ESF 7 e ESF 8.

Condição	pH	ESF 6	ESF 7	ESF 8
Esferas Úmidas	3,0	1,98 mg.L ⁻¹	1,52 mg.L ⁻¹	2,50 mg.L ⁻¹
	5,0	5,88 mg.L ⁻¹	4,02 mg.L ⁻¹	4,82 mg.L ⁻¹
	7,0	9,15 mg.L ⁻¹	5,88 mg.L ⁻¹	6,36 mg.L ⁻¹
Esferas Secas	3,0	0,34 mg.L ⁻¹	0,60 mg.L ⁻¹	1,96 mg.L ⁻¹
	5,0	0,09 mg.L ⁻¹	1,94 mg.L ⁻¹	4,08 mg.L ⁻¹
	7,0	0,03 mg.L ⁻¹	1,92 mg.L ⁻¹	5,28 mg.L ⁻¹

Os resultados da Tabela 3 mostram que as esferas úmidas liberaram maiores concentrações de ferro em todos os valores de pH testados. Além disso, concentração de ferro liberada pelas esferas aumentam com o aumento do pH. O aumento da concentração de ferro com o aumento do pH também foi observado utilizando as esferas secas nos ensaios com esferas reticuladas com TPP 3% e 4% (ESF 7 e ESF 8). Já com as esferas reticuladas com TPP 2% foi observado o contrário à medida que ocorre o aumento de pH ocorre a diminuição da concentração de ferro liberada (ESF 6).

A avaliação de degradação do corante Azul Marinho Drimarem X-GN empregando o processo Fenton foi realizada com as esferas que obtiveram maior e menor liberação de ferro em solução aquosa. As Figura 3 e 4 mostram as condições dos ensaios da reação Fenton assim como o percentual de remoção de cor do corante quando aplicado na reação, esferas que liberaram menores e maiores concentração de ferro. Em paralelo a reação de Fenton, efetuou-se o ensaio para remoção de corante na ausência de peróxido de hidrogênio para avaliar a adsorção de corante nas esferas de quitosana.

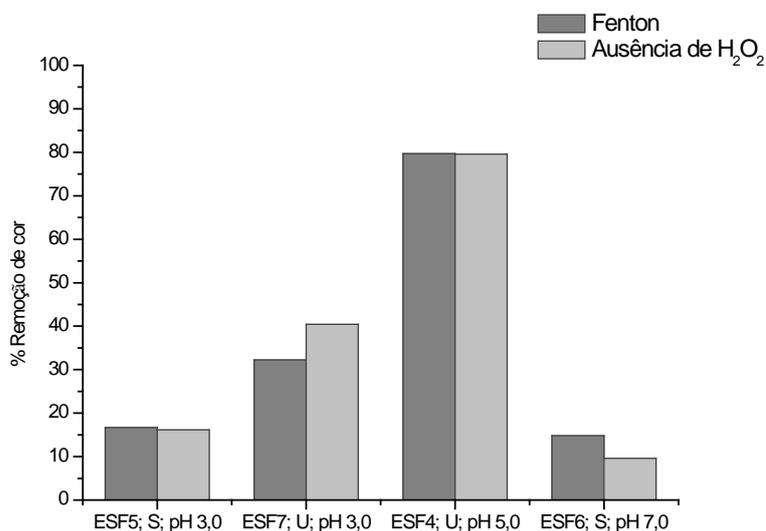


Figura 3. Degradação do corante Azul Marinho Drimarem X-GN (50 mg.L⁻¹) pelo processo Fenton com esferas secas e úmidas e reação na ausência de peróxido de hidrogênio na condição de menor liberação de ferro em meio aquoso (ensaio com esferas úmidas, U, e com esferas secas, S).

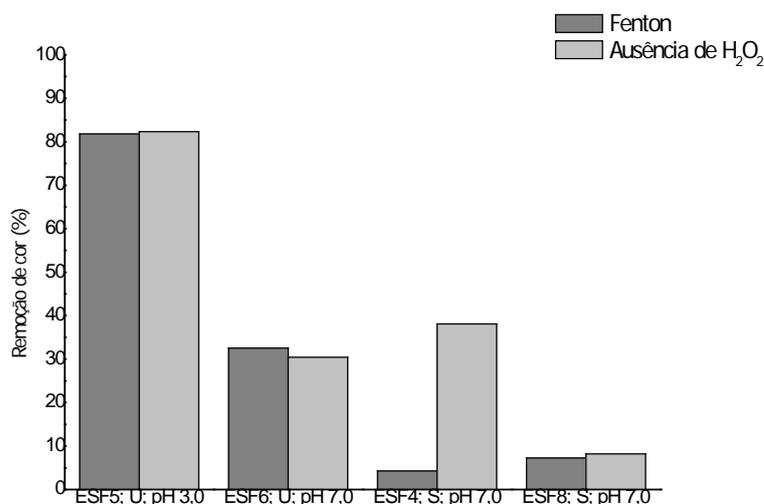


Figura 4. Degradação do corante Azul Marinho Drimarem X-GN (50 mg.L⁻¹) pelo processo Fenton e reação na ausência de peróxido de hidrogênio na condição de maior liberação de ferro em meio aquoso(ensaio com esferas úmidas, U, e com esferas secas, S).

Foi observado que tanto nas condições de menores e maiores liberação de ferro em meio aquoso, as esferas úmidas apresentaram maiores eficiências para a remoção de cor quando comparadas as esferas secas, exceto para a condição utilizando esferas ESF4 em pH 7,0 na ausência de peróxido de hidrogênio. As esferas úmidas apesar de favorecerem o percentual de remoção do corante tem como desvantagem a dificuldade do controle do pH e a baixa resistência a impacto na agitação. Essas esferas ao final da reação adquiriram coloração azul escura, indicando um processo de adsorção em todas as condições testadas e a formação de precipitado, sugerindo a ocorrência do processo de coagulação. O consumo de peróxido de hidrogênio não ultrapassou a 13% da concentração inicial para as condições ESF4 em pH 5,0 e ESF5 em pH 3,0. Nesses testes os valores de remoção de corante foram 79,7% e 16,6%, respectivamente. Já nas condições da amostra ESF7 em pH 3,0 e da amostra ESF 6 em pH 7,0, não houve consumo de peróxido de hidrogênio e os valores de remoção de corante atingiram 32,3 e 14,8% respectivamente.

As esferas secas apresentaram o mesmo comportamento de adsorção e coagulação observados nas esferas úmidas, entretanto, o consumo de H₂O₂ foi maior. Em pH 7,0 foi observado a redução de aproximadamente 90% do peróxido de hidrogênio, com 7,2% de remoção de corante. De modo geral, a reticulação das esferas contribui para o aumento da resistência ao pH ácido como observado no teste de intumescimento e a força de compressão como observado no teste de compressão, porém diminui a difusão dos íons de ferro para o meio aquoso, desfavorecendo a degradação do corante pela reação do processo oxidativo e em alguns casos, favorecendo a remoção da cor do corante pelo processo de adsorção e/ou coagulação (ESF 4, pH 7).

Em todas as condições de reação com esferas não reticuladas (Figura 5), a remoção de corante foi superior a 50%. Nas reações de Fenton com esferas úmidas ocorreu um consumo de aproximadamente 55% do peróxido de hidrogênio alcançando a remoção de 90,0% de corante. Quando utilizadas esferas secas na reação de Fenton em pH 3,0, verificou-se um consumo de 57% de H₂O₂ e, na a reação em pH 5,0 e 7,0, a degradação do peróxido de hidrogênio foi abaixo de 20%. Nesses ensaios, os valores de remoção de corante foram 90,8 e 99,0%, respectivamente. Utilizando as esferas úmidas, a remoção de cor diminui com o aumento do pH, comportamento esperado no processo oxidativo pela redução de íons ferro disponível e maior decomposição de peróxido de hidrogênio. A reação com as esferas secas, a remoção de cor foi maior em pH 7,0 porém o consumo de peróxido de hidrogênio foi de apenas 19%. Além disso, foi observada a formação de precipitado azul escuro, indicando que o processo que prevaleceu foi a coagulação, sendo o mesmo observado na reação em pH 5,0. Sugere-se que o processo ocorrido foi a coagulação pois em todas as condições de reação não foi observado adsorção do corante nas esferas.

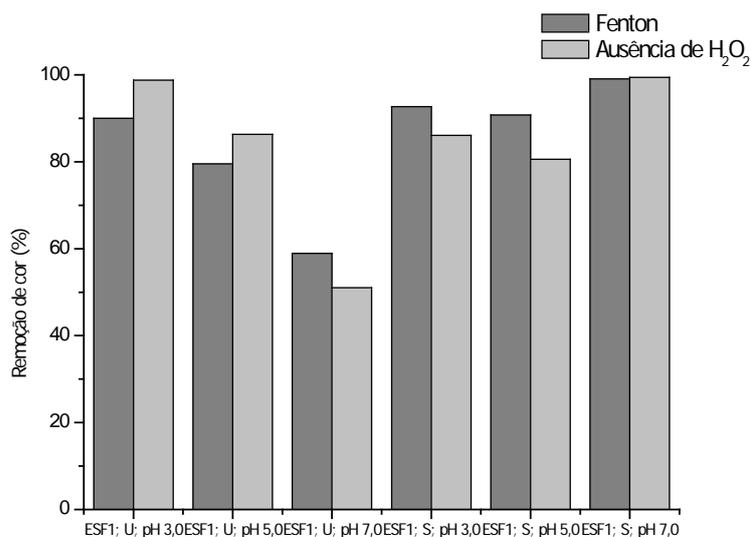


Figura 5. Degradação do corante Azul Marinho Drimarem X-GN (50 mg.L⁻¹) pelo processo Fenton e reação na ausência de peróxido de hidrogênio utilizando as esferas não reticuladas ESF1 (ensaio com esferas úmidas, U, e com esferas secas, S).

CONCLUSÕES

O uso de esferas de quitosana contendo ferro para a remoção de cor do corante Azul Marinho Drimarem em diferentes valores de pH foi investigado. O emprego das esferas úmidas na reação de Fenton implica na dificuldade de ajuste de pH e baixa resistência das esferas ao impacto mecânico, não são resistentes a agitação mecânica. As esferas secas possuem resistência ao impacto e fácil controle de pH. A remoção de cor efetivamente pelo processo oxidativo se deu em pH 3,0 com esferas secas onde o consumo de 57% peróxido de hidrogênio foi observado e a remoção de cor foi superior a 91%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*. v. 29 (1), p. 11-14, 2006.
2. PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, K. V.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processo Fenton. *Química Nova*. v. 31 (5), p. 1145-1149, 2008.
3. RIBEIRO, K. Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Centro-Oeste, Paraná, 2011.
4. KARAER, Hatice e KAYA, Ismet. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 232, p. 26–38, 2016.