

II-264 – UTILIZAÇÃO DE PROCESSO FENTON PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO CORANTE DISPERSO

Ana Paula Sales de Souza⁽¹⁾

Técnica em Química Industrial e Graduanda em Química Tecnológica pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG).

Patrícia Procópio Pontes⁽¹⁾

Engenheira Química. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Professora Titular do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG).

Endereço⁽¹⁾: Av. Amazonas 5253 – Nova Suíça - Belo Horizonte - MG - CEP: 30421-169 - Brasil - Tel: (31) 3319-7151 - e-mail: patriciaprocopio@yahoo.com.br

RESUMO

O grande consumo de água e geração de efluentes nos processos industriais de tingimento de tecidos tem gerado preocupação no que se diz respeito à poluição de corpos hídricos. O Processo Fenton é um tipo de processo oxidativo avançado considerado como alternativa de tratamento, pois possibilita a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, a diminuição de toxicidade do poluente e o aumento da biodegradabilidade do efluente. O presente trabalho teve como objetivo estudar o uso de processo Fenton para tratamento de efluentes contendo corante disperso. Para realização dos experimentos, utilizou-se um efluente contendo apenas o corante e um efluente sintético com características mais próximas do efluente industrial. Foram utilizados diferentes catalisadores, diferentes dosagens de H_2O_2 e Fe^{2+} e tempos de reação. As absorvâncias antes e após o tratamento do efluente foram medidas com o intuito de determinar a eficiência na remoção de cor. Para o efluente contendo apenas o corante, a utilização do catalisador $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ indicou 90,3% de eficiência para 60 minutos de tempo de reação para uma relação $Fe:H_2O_2$ de 1:18, enquanto o uso do catalisador $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ resultou em 89,4% de eficiência para 30 minutos de tempo de reação. Para a efluente têxtil sintético, a maior eficiência foi de 44,9% ao utilizar $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ como catalisador, 40 minutos de tempo de reação e relação $Fe:H_2O_2$ igual a 1:22.

PALAVRAS-CHAVE: Processo Fenton, efluente têxtil, corante disperso.

INTRODUÇÃO

O grande consumo de água e geração de efluentes líquidos coloridos nos processos industriais de tingimento de tecidos tem gerado preocupação em relação à poluição de corpos hídricos. Os efluentes têxteis são constituídos, principalmente, pelos corantes que não se fixaram à fibra durante o processo de tingimento. Eles possuem alta concentração de matéria orgânica dissolvida, sendo que, ao descartá-los sem tratamento, a matéria orgânica em excesso neles contida pode gerar problemas nos corpos d'água, tais como na sua cor, seu odor, sabor, turbidez e remoção do oxigênio dissolvido (STARLING, 2016). Os constituintes dos corantes causam sérios impactos ambientais, uma vez que são causadores de poluição visual, da contaminação dos lençóis freáticos e interferentes na biodiversidade do ecossistema afetado. Além disso, causam problemas na saúde humana, uma vez que muitos deles são carcinogênicos, tóxicos, desreguladores endócrinos e mutagênicos (KUNZ, 2002). Além dos corantes, o efluente têxtil é constituído por: dispersantes, ácidos, álcalis, detergentes, umectantes, oxidantes, além de apresentarem alta Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Os efluentes industriais podem ser tratados por processos químicos, físicos e biológicos. Os métodos tradicionais utilizados, tais como os processos biológicos, mostram-se ineficazes para a degradação de corantes, uma vez que estes possuem estruturas complexas por serem biorefratários (GIORDANO, 2003). A busca por processos de baixo custo e alta eficiência tem impulsionado várias pesquisas nesta área, as quais têm identificado os processos oxidativos avançados (POA) como uma boa alternativa de tratamento.

Os POA tem como princípio a formação dos radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), a partir do peróxido de hidrogênio, sendo altamente reativos e oxidantes. Eles provocam a degradação da cadeia orgânica das moléculas não biodegradáveis (STASINAKIS, 2008). Os seguintes métodos são compreendidos como POA: fotodissociação direta, sistema ozônio/ultravioleta, fotocatalise com TiO_2 , processo Fenton e foto-Fenton. O processo Fenton utiliza peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso para a degradação do corante e tem sido estudado como alternativa para a remoção da cor em efluentes têxteis, uma vez que os corantes são constituídos de compostos recalcitrantes. Ele possui a vantagem de mineralizar grande parte dos contaminantes orgânicos, transformando-os em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos. Com isso, tem-se a diminuição da toxicidade do poluente, além de aumentar a biodegradabilidade do mesmo (ACHAK, 2009).

Fatores como o pH, tempo de reação, superfície de contato dos reagentes, temperatura e concentrações de H_2O_2 e catalizador influenciam diretamente na eficiência do processo (LEITE, 2012). O interessante é associar os POAs com processos biológicos para proporcionar maior eficiência ao final do tratamento.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a aplicabilidade do processo Fenton para tratamento de efluentes contendo corante disperso, avaliando, as dosagens mais adequadas de catalizador e do peróxido de hidrogênio. Realizou-se, ainda, a caracterização inicial e final do efluente utilizado no processo de tratamento e avaliou-se o efeito da variação da proporção de ferro e peróxido de hidrogênio na eficiência do processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

TRATAMENTO DO EFLUENTE

Para realização dos experimentos, foram utilizados uma solução do corante disperso preto (100 mg L^{-1}) e um efluente têxtil sintético (que continha a solução do corante; $0,25 \text{ g}$ de Na_2SO_4 e $0,125 \text{ g}$ de Na_2CO_3). Foram realizadas variações nos parâmetros do processo de tratamento do efluente, com o intuito de se obter a melhor eficiência. Foram utilizados três tipos de catalisadores: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}). Todos os catalisadores foram adicionados em quantidade equivalente de número de mols. Assim, para os catalisadores que se apresentavam na forma sólida, adicionou-se a quantidade de $0,03 \text{ g}$ e para o último, que apresentava forma líquida, adicionou-se $0,11 \text{ mL}$.

Os tempos de reação foram variados de 10 até 60 minutos, com agitação constante de 130 rpm. As proporções de ferro e peróxido de hidrogênio ($\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$) foram de 1:18; 1:22 e 1:25. O pH inicial das reações foi igual a 3 e o pH, após ajuste final, foi na faixa de 8 a 10. Utilizou-se H_2SO_4 e NaOH para os ajustes do pH do meio.

Para realização da oxidação, adicionou-se 25 mL do efluente sintético em Erlenmeyers, $0,03 \text{ g}$ de catalisador sólido (ou $0,11 \text{ mL}$ no caso de sulfato ferroso amoniacal) e variou-se as proporções de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:18; 1:22 e 1:25). O meio foi acidificado com H_2SO_4 até $\text{pH}=3$ e as amostras foram mantidas em agitação com rotação de 130 rpm em agitador orbital com tempos de contato variando de 10 a 60 minutos. Após o tempo de reação, as amostras foram alcalinizadas com NaOH , para precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e filtradas utilizando filtro de seringa com diâmetro do poro de $0,45 \mu\text{m}$. Um resumo das condições experimentais é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais

Efluente	Catalisador	Tempo de reação (minutos)	Proporção $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$
Corante disperso preto (100 mg L^{-1})	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 a 60	1:18
Efluente sintético (solução do corante; $0,25 \text{ g}$ de Na_2SO_4 e $0,125 \text{ g}$ de Na_2CO_3)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		1:22
	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1:25

MONITORAMENTO

Para análise da eficiência do processo, foram medidos os valores de absorvância inicial e final no comprimento de onda de 290 nm (absorvância máxima) em espectrofotômetro UV-Vis Hach®DR 6000. A curva de varredura foi monitorada com o passar do tempo para verificar se haveria alteração na absorvância máxima. Foi obtida uma curva de calibração para o corante disperso preto, a fim de se calcular as concentrações finais de corante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

EFLUENTE COM CORANTE DISPERSO

Para o tratamento do efluente contendo corante disperso preto, foi constatado que, ao utilizar $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalisador, a relação de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:18 apresentou a maior eficiência após 60 minutos de tempo de reação, com eficiência de remoção do corante de 90,3% (figura 1). Para a relação $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:22 a maior eficiência ocorreu para 60 minutos de tempo de reação, correspondendo a 86,9%, enquanto para a relação $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ igual a 1:25, a melhor eficiência de remoção foi de 85,8% após 50 minutos de tempo de reação. Os resultados obtidos para os tempos de contato de 20 a 60 minutos são apresentados na figura 2 e as curvas de varredura para o efluente inicial e final na Figura 3.

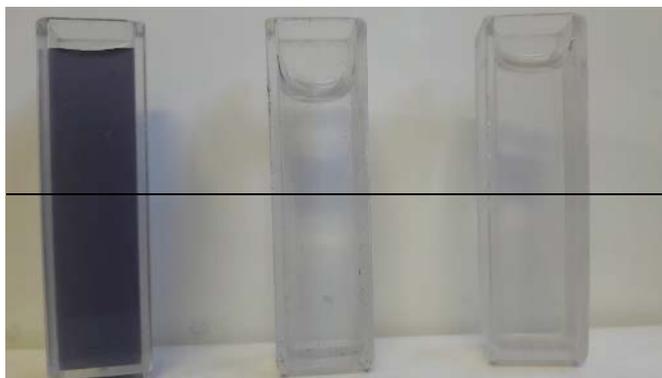


Figura 1: Comparação entre a coloração inicial e após o tratamento. Coloração inicial (à esquerda), água destilada (ao centro) e efluente tratado com FeSO_4 após 60 minutos de tempo de reação (à direita).

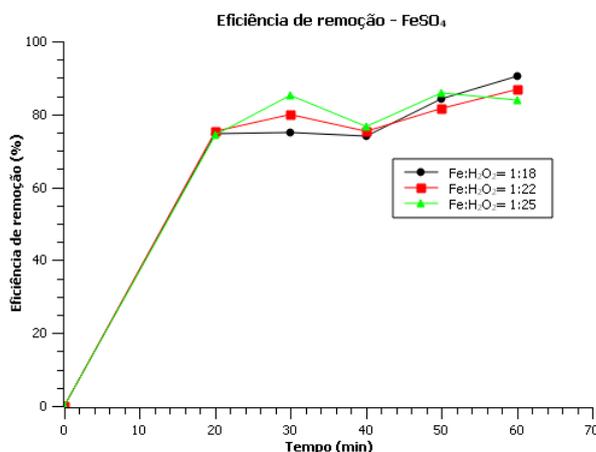


Figura 2: Eficiência de remoção de corante em função do tempo de reação para diferentes relações de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ utilizando FeSO_4 como catalisador.

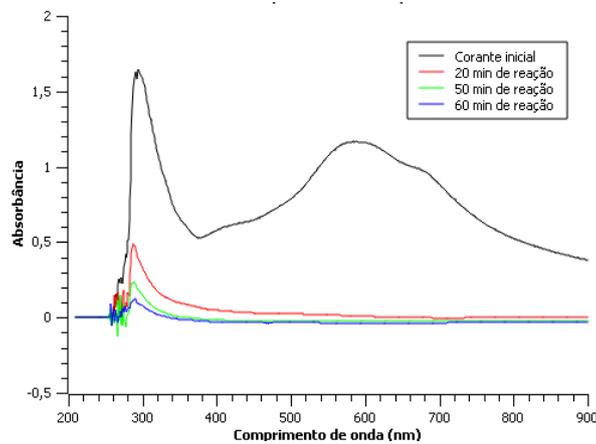


Figura 3: Curvas de varredura para o efluente inicial e final (após o tratamento com FeSO_4 com relação $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:18$)

Considerando o catalisador Sulfato Ferroso Amoniacal para o tratamento do efluente contendo somente o corante, a maior eficiência obtida para a proporção 1:18 de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ foi de 84,6% aos 50 minutos de tempo de reação (figura 4), para a proporção de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2=1:22$, a maior eficiência foi para 30 minutos de reação, com uma média de 89,4 % de eficiência, enquanto para a proporção $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2=1:25$, a maior eficiência foi para 50 minutos de tempo de reação, com um valor médio de 87,7 % de eficiência. As curvas de varredura para o efluente inicial e final são apresentadas na Figura 5.

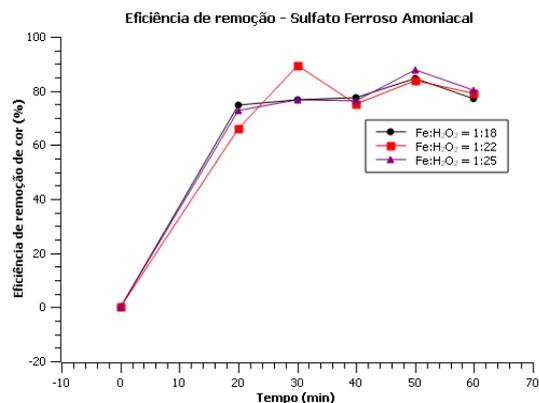


Figura 4: Eficiência de remoção de corante em função do tempo de reação para diferentes dosagens de H_2O_2 utilizando sulfato ferroso amoniacal como catalisador

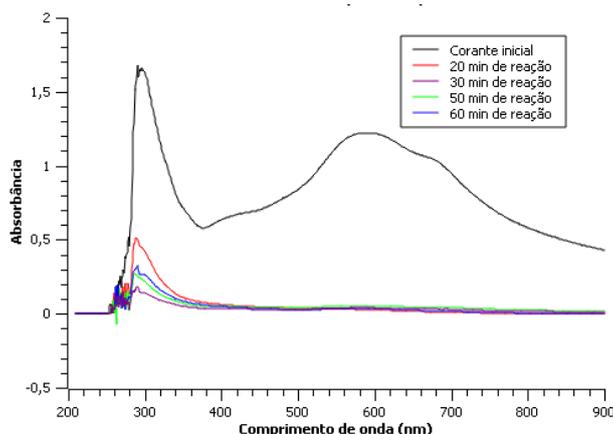
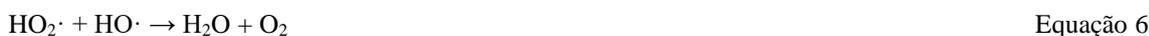


Figura 5: Curvas de varredura para o efluente inicial e final após o tratamento com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando relação de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ igual a 1:22

EFLUENTE TEXTIL SINTÉTICO

O efluente têxtil sintético apresentou maior eficiência de remoção de corante com o uso de sulfato ferroso como catalisador, correspondendo a 44,9% de eficiência para 40 minutos de tempo de reação. Com o uso de sulfato ferroso amoniacal, a maior eficiência observada foi de 43,2% para 20 minutos de tempo de reação.

O mecanismo de ação do processo Fenton apresenta uma sequência de reações complexas desde a formação do radical hidroxila (equação 1) e pode se alterar de acordo com as condições do meio reacional e o tipo de catalisador utilizado. O radical $[\text{OH}\cdot]$ reage com os sítios ativos da cadeia carbônica do corante (equação 2). As reações de finalização podem ocorrer de várias maneiras, sendo possíveis as representadas pelas equações 3 e 4 (LUSTOSA, 2013). Deve-se definir a melhor proporção $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$, uma vez que o excesso de reagentes no meio pode desencadear reações indesejadas, onde há o efeito sequestrador do peróxido de hidrogênio (equações 5 e 6), afetando a eficiência de remoção de cor (STARLING, 2016).



Comparando os resultados obtidos com o uso de FeSO_4 para efluente sintético contendo corante disperso, os melhores resultados foram obtidos para a proporção 1:18 de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ e tempo de reação de 60 minutos. Observou-se uma queda na eficiência para 40 minutos de tempo de reação (figura 2). Vários fatores podem influenciar esse resultado, como por exemplo, a realização das análises em dias diferentes, uma vez que a temperatura influencia diretamente a reação, pois em dias mais frios, a cinética da reação fica mais lenta (ROCHA, 2016). Além disso, a dificuldade na separação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ da solução foi evidenciada pela presença da coloração levemente amarelada em algumas amostras.

Considerando os resultados obtidos para o uso de sulfato ferroso amoniacal para efluente sintético contendo corante disperso, de uma maneira geral os valores da concentração média final diminuíram com o aumento do tempo de contato, sendo que, apenas o último valor saiu deste padrão. Isto pode ser explicado pela dificuldade na filtração da amostra após a precipitação do hidróxido férrico.

A presença de sais no efluente têxtil sintético influenciou as eficiências de remoção de corante que foram muito inferiores quando comparadas aos resultados do tratamento do efluente contendo apenas o corante. Os resultados obtidos no presente trabalho são semelhantes aos resultados observados por alguns pesquisadores. Estudos realizados por Lustosa *et al* (2013) indicaram que a eficiência para a proporção de Fe:H₂O₂ 1:15 foi de 46,3% para 60 minutos de tempo de reação. Já Martins *et al* (2011) observou uma eficiência de remoção de corante na faixa de 95,0% para a proporção de 1:20 de Fe:H₂O₂ considerando o mesmo tempo de reação. Rocha *et al* (2016), por sua vez, utilizou uma proporção diferente de ferro e peróxido de hidrogênio (Fe:H₂O₂ = 1:5) e obteve 65,6% de eficiência considerando o mesmo tempo de reação.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos experimentos, observa-se que o processo que utilizou Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O na proporção de Fe:H₂O₂ igual a 1:22 em 30 minutos de reação foi considerado o mais favorável para o tratamento do efluente com corante disperso. Considerando os parâmetros avaliados, este método foi o que apresentou maior eficiência em menor tempo de reação.

Para o efluente têxtil sintético, os melhores resultados foram obtidos para o Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O com a proporção 1:22 de Fe:H₂O₂ em 20 minutos de tempo de reação, que apresentou 43,3% de eficiência. Uma alternativa para tentar melhorar a eficiência do tratamento seria buscar outros agentes precipitantes para melhor separação do ferro da solução tratada. Outro fator que pode ser levado em consideração em estudos posteriores é a variação da temperatura, já que este fator também influencia na eficiência de remoção de cor.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem o Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG) e o CNPq pelo auxílio à pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHAK, M. *et al*. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. v. 166, p.117-125,1, jul. 2009.
2. GIORDANO, G. Análise e formulação de processos para tratamento dos chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos. Tese. Rio de Janeiro – RJ, 2003. p.257. Tese de Doutorado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) PUC-Rio, 2003.
3. KUNZ, A. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
4. LEITE, D.G., *et al*. Descoloração do corante azo congo red em solução aquosa através do processo oxidativo fenton. In: Congresso norte nordeste de pesquisa e inovação, VII, Anais... Palmas, 2012.
5. LUSTOSA, G.M.M.M. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. *Revista Virtual de Química*. v.5. n° 5. p. 973-980, out. 2013
6. MARTINS, L.M. *et al*. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.16. p. 261-270, 3, 2011.
7. ROCHA, J. A. *et al*. Tratamento de um efluente modelo têxtil via reação de Fenton. *HOLOS*. Ano 32, v. 4. p. 25-35, 2016.
8. STARLING, M.C.V.M. Aplicação de Foto-Fenton Solar em Efluente Têxtil Visando à Obtenção de Água de Reuso. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.
9. STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.