

334 - APLICAÇÃO DO PROCESSOS FERRO ZERO E FENTON PARA A REMOÇÃO DE COR DE UM EFLUENTE TÊXTIL SIMULADO

Daniele Gallego

Estudante de graduação na Universidade de São Paulo - campus de São Carlos; monitora no projeto Práticas em Smartphones: um curso do programa Universidade Aberta à Terceira Idade - ICMC - USP.

Barbara Bernardino

Graduanda em Bacharelado em Química com Ênfase Tecnológica em Química Ambiental pela USP São Carlos (IQSC). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Ambiental.

Cleyryson de Souza Lima

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Piauí UFPI. Especialização em Perícia Criminal e Ciências Forenses pelo Instituto de Pós Graduação e Graduação IPOG e Mestrando em Química Analítica e Inorgânica pela Universidade de São Paulo USP.

Vanessa Feltrin Labriola

Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos. Mestre em Ciências com área de concentração em Química Analítica e Inorgânica pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Doutoranda em Ciências com área de concentração em Química Analítica e Inorgânica pelo Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

Eduardo Bessa Azevedo

Graduação em Engenharia Química (1991) e Licenciatura em Química (1993) pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Mestrado (1998) e Doutorado em Engenharia Química (2003) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEQ/COPPE/UFRJ). Atualmente é professor doutor da Universidade de São Paulo. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Técnicas Avançadas de Tratamento de Águas, atuando principalmente nos seguintes temas: POAs, TiO₂, corantes, ecotoxicidade, micro-ondas e Quimiometria.

Endereço: Avenida Trabalhador São-carlense, 400 - São Carlos - SP - CEP 13566-590 - Brasil – Tel: (16) 3373-9968 - e-mail: vanlabri@usp.br

RESUMO

O objetivo dessa pesquisa foi estudar a remoção de cor de corantes sintéticos presentes em efluentes têxteis, utilizando o processo Fenton acoplado ao processo ferro zero (PFZ). As degradações foram feitas em efluente têxtil simulado contendo três corantes: azul brilhante FCF (Blue 9), eritrosina (Red 18) e tartrazina (Yellow 23). Este processo ocorreu em escala de bancada, utilizando-se um reator de leito fixo contendo lã de aço e um vaso de mistura; o efluente foi bombeado com o auxílio de uma bomba peristáltica. Os experimentos de remoção de cor foram realizados e otimizados via planejamento experimental, utilizando-se a Metodologia de Superfícies de Resposta, obtendo-se o pH, a vazão, a concentração peróxido de hidrogênio e número de lâmpadas negras (4 W, emissão centrada em 365 nm) ótimos, ou seja: no processo ZVI, pH = 4, vazão = 15 mL min⁻¹; no processo acoplado (ZVI + Fenton), concentração de H₂O₂ = 2 mmol L⁻¹; com 4 lâmpadas fluorescentes negras (foto-Fenton): remoção de cor de 90,5% em 12 min de tratamento, pH final de 4,71. O acoplamento dos processos mostrou-se eficiente na remoção de cor do efluente têxtil simulado e mostrou-se um pouco mais eficiente usando-se o processo foto-Fenton ao invés do Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, Efluente Têxtil Simulado, Processo Oxidativo Avançado, Processo Ferro Zero.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes no país, efluentes estes caracterizados por serem altamente coloridos e com altas demandas químicas de oxigênio (DQO), representando uma fonte de poluição aquática em potencial [1].

A produção têxtil utiliza em seu processo de confecção uma grande quantidade de água, além do uso de corantes sintéticos na etapa de tingimento; segundo a Ellen MacArthur Foundation, a produção têxtil mundial consome cerca de 93 bilhões de metros cúbicos de água anualmente. Como consequência de sua produção, a indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes no país [2-4].

Devido ao seu uso generalizado, os corantes têm chamado a atenção da comunidade científica, pois são recalcitrantes ao tratamento convencional de águas residuárias e, além disso, podem formar intermediários tóxicos e mutagênicos [5]. Por essa razão, novos métodos de tratamento têm sido investigados para a remoção deles, incluindo processos físicos, químicos e biológicos [6].

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente estudados como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, pois o radical hidroxila gerado é altamente reativo e pouco seletivo [7]. O processo Fenton baseia-se na reação entre o peróxido de hidrogênio e o Fe^{2+} , em meio ácido, levando à formação do radical hidroxila e à oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , como mostra a Equação 1 [8].



As principais deficiências desse processo são: (a) a elevada quantidade de sais de ferro necessária que, ao final do processo, gera lodo (que terá de ser descartado) e (b) a limitada faixa de pH (ao redor de 2,5) de trabalho [9]. Uma alternativa para ambas as deficiências é o uso do processo Ferro Zero (PFZ), um processo redutivo que utiliza o ferro metálico ($E^0 = -0,44 \text{ V}$), como fonte contínua de Fe^{2+} para o processo Fenton, pois a corrosão do ferro se dá lentamente, gerando uma concentração suficientemente baixa de Fe^{2+} para não gerar lodo e poder-se trabalhar em um pH próximo à neutralidade. A lã de aço comercial é uma alternativa de baixo custo às nanopartículas de ferro, comumente utilizadas no PFZ.

Por outro lado, o PFZ, embora também consiga degradar contaminantes orgânicos, não os mineraliza, fazendo com que subprodutos de redução se acumulem durante o processo (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005). Assim, posicionar o processo Fenton após o PFZ é uma boa estratégia para aumentar a degradação e a mineralização dos poluentes.

Portanto, este trabalho tem por objetivo estudar a remoção de um efluente têxtil simulado, contendo os corantes ácidos Blue 9, Red 18 e Yellow 23, empregando-se o Processo Ferro Zero acoplado ao Fenton. Os objetivos específicos foram: (a) promover o descolorimento do efluente têxtil simulado, usando-se o PFZ acoplado ao Fenton e (b) otimizar as condições de remoção de cor via planejamento experimental.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

Corantes azul brilhante FCF (Blue 9), eritrosina (Red 18) tartrazina (Yellow 23) (Tricon Colors), peróxido de hidrogênio (Éxodo, 30% em massa), cloreto de sódio (Neon, 99,9%) e carbonato de sódio (Synth, 99,5%) foram usados sem tratamento prévio. A lã de aço (98% de Fe^0) utilizada foi da marca Bombril®. Os valores de pH foram ajustados com soluções de NaOH e H_2SO_4 , utilizando-se, para tal, um pHmetro MARCONI 200 PA.

PREPARO DO EFLUENTE TÊXTEL SIMULADO

O efluente têxtil sintético foi preparado conforme por Bergamini, Azevedo e Araújo (2009): corantes (20 mg L^{-1} cada), NaCl (50 mg L^{-1}) e CaCO_3 (5 mg L^{-1}).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, os ensaios de degradação foram feitos apenas com PFZ, realizando um planejamento fatorial 2^2 , com duplicatas em todos os pontos. Os fatores foram: vazão do sistema (mL min^{-1}) e pH da solução. Os experimentos foram executados aleatoriamente a fim de se evitar erros sistemáticos. A Tabela 1 mostra a matriz do planejamento com os fatores codificados, sendo +1 para o nível superior e -1 para o inferior.

Tabela 1: Matriz do planejamento fatorial 2^2 do PFZ, com fatores reais e codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
Vazão (mL min^{-1})	15	35
pH	4	6

Após encontrar o ponto ótimo deste sistema, foram realizados experimentos do processo acoplado, processo Ferro Zero + Fenton e novamente um planejamento fatorial 2^2 (duplicatas em todos os pontos) foi realizado com os fatores pH e concentração de peróxido de hidrogênio (mmol L^{-1}). A Tabela 2 mostra a matriz do planejamento acoplado, com os fatores codificados. Utilizou-se a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR), para buscar o caminho de máxima inclinação para a localização da região ótima de tratamento.

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial 2^2 do processo acoplado, com fatores reais e codificados

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
pH	4	6
$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1})	0,5	1,5

O aparato experimental utilizado nas degradações dos corantes está representado na Figura 1. O sistema é formado por um reservatório de vidro de volume máximo de 4 L, a solução é bombeada por uma bomba peristáltica (Cole Parmer Masterflex nº 7554-90) para o controle de vazão realizado com ajuda de um rotâmetro (Dwyer Instruments Inc. modelo RMA-32-SSV). A solução percola o reator de leito fixo contendo a lã de aço, cuja saída é conectada à entrada de um vaso de mistura. Entre o reator e o vaso de mistura, a solução de peróxido de hidrogênio é injetada com auxílio de uma segunda bomba peristáltica (modelo ISM931 nº 75M761A-0390). Necessitou-se aplicar o processo foto-Fenton no vaso de mistura para uma melhor remoção de cor dos corantes. Para isso, utilizou-se um reator de lâmpadas fluorescentes negras (15 cm, 4 W), com emissão centrada em 365 nm, neste reator podem ser acesas de 1 a 9 lâmpadas. A Figura 2 mostra o reator fotoquímico.

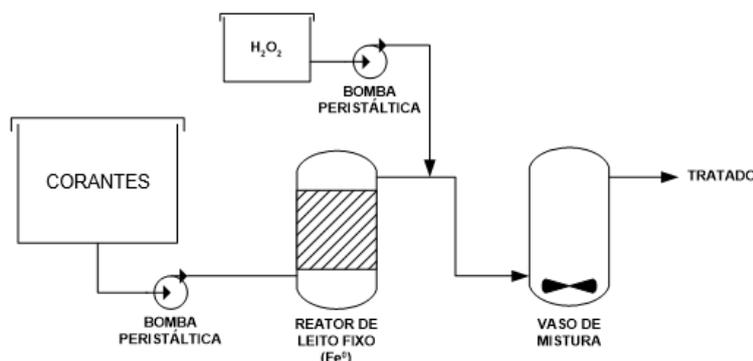


Figura 1: Sistema reacional completo: esquema.

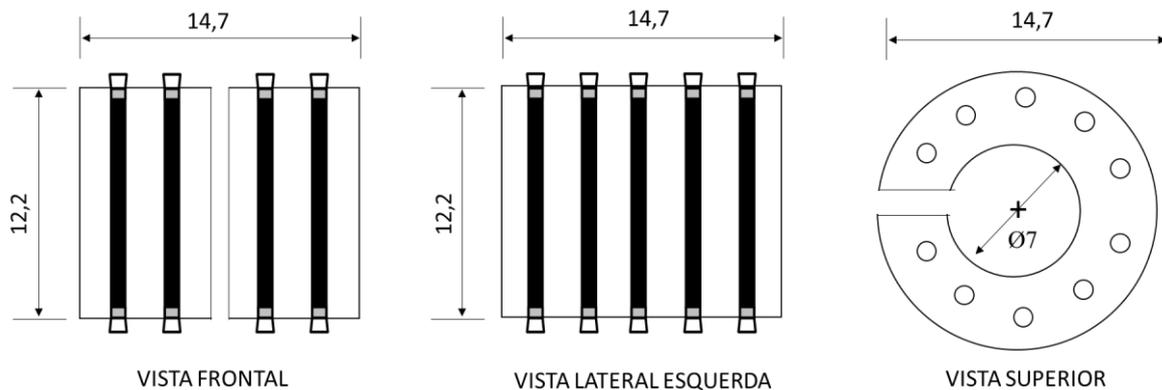


Figura 2: Vistas ortográficas do reator com lâmpadas fluorescentes negras utilizadas (escala 1:2). Todas as medidas estão em cm.

Os reatores de vidro foram confeccionados na Oficina de Vidros do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Cada reator tem um volume de aproximadamente 80 mL. Como fonte de ferro para a realização dos processos, foi utilizada lã de aço comercial primeiramente imersa em solução de H_2SO_4 10% em volume por 1 min e depois enxaguada três vezes com água destilada antes de ser colocada no reator, visando à remoção de óxidos de sua superfície. O tempo total de degradação foi de 12 min e no final do processo o pH das soluções contidas no béquer foi ajustado até 10 com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com o intuito tanto de precipitar as espécies de ferro em solução quanto de decompor o peróxido de hidrogênio não consumido, dessa forma interrompendo quaisquer processos oxidativos. Após as soluções serem filtradas a vácuo em membranas de acetato de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$ e lidas no espectrofotômetro, elas foram acidificadas até $\text{pH} \leq 2$ com H_2SO_4 5 mol L^{-1} e armazenadas na geladeira em frasco âmbar.

ESPECTROFOTOMETRIA NO VISÍVEL

Efetuuou-se a varredura das amostras, iniciais e finais, de 400 a 700 nm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Nanocolor[®], MN 1911.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram determinados os comprimentos de máxima absorção dos corantes. Soluções de 10 mg L^{-1} de cada corante foram lidas no espectrofotômetro. Os comprimentos foram: 427, 528 e 630 nm Acid Yellow 23, o Acid Red 18 e o Acid Blue 9, respectivamente.

DEGRADAÇÃO DOS CORANTES PELO PROCESSO FERRO ZERO

Visando otimizar cada processo isoladamente, primeiramente foram realizados experimentos com o PFZ. A Figura 3 mostra a superfície de resposta obtida. A melhor condição foi obtida com $\text{pH} = 4$ e vazão = 15 mL min^{-1} : 57,3% de remoção de cor (erro-padrão 1,85%). O tempo de tratamento foi aproximadamente 12 min a temperatura de $23 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

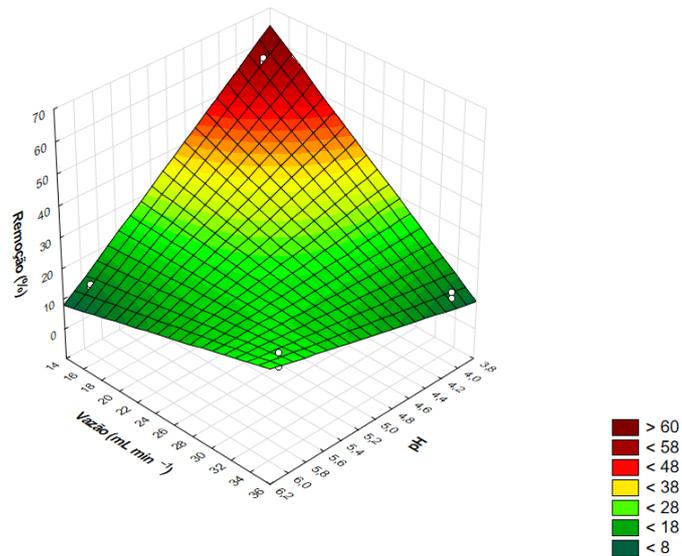


Figura 3: Superfície de resposta para a remoção de cor pelo PFZ.

DEGRADAÇÃO DOS CORANTES PELO PROCESSO ACOPLADO

Nos experimentos de remoção de cor com o processo acoplado, utilizaram-se os mesmos níveis do fator pH utilizados no planejamento do PFZ, 4 e 6. A Figura 4 mostra a superfície de resposta obtida. A melhor condição obtida foi pH = 4 e $C_{H_2O_2} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, atingindo-se uma remoção de cor de 84,4% (erro-padrão 1,30%) em 12 min de tratamento a $23 \pm 0,2^\circ \text{ C}$.

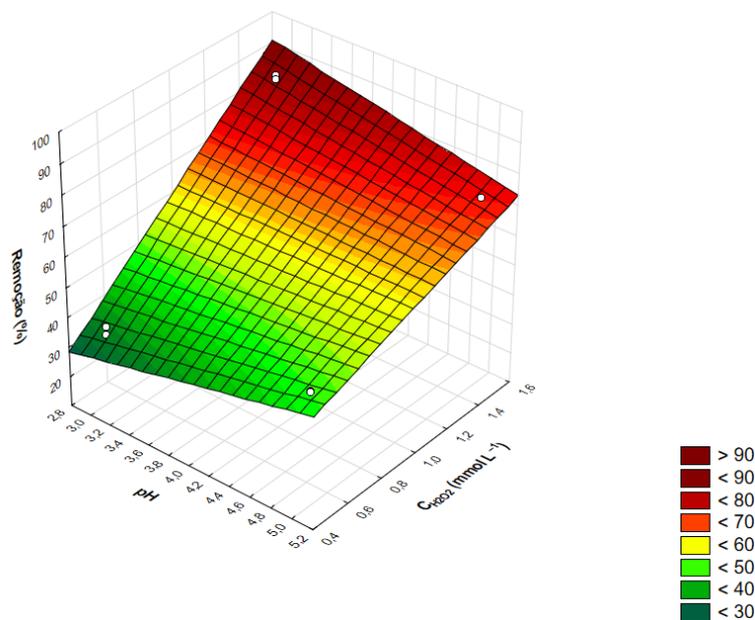


Figura 4: Superfície de resposta para remoção de cor pelo processo Fenton.

Analisando-se os resultados obtidos no acoplamento PFZ/Fenton, houve uma grande remoção de cor em um curto tempo de tratamento. No entanto, não foi possível a remoção completa da cor. A presença de uma grande concentração de NaCl inviabilizou a realização de testes ecotoxicológicos e da DQO.

Assim, buscando-se aumentar a degradação dos corantes, foram feitos experimentos com o processo foto-Fenton ao invés do Fenton. O vaso de mistura foi irradiado com 4 lâmpadas fluorescentes negras (15 cm, 4 W), com emissão centrada em 365 nm. A remoção de cor chegou a 90,5% (Figura 3) e o pH final do tratado foi 4,7. A Figura 5 mostra o aparato experimental.

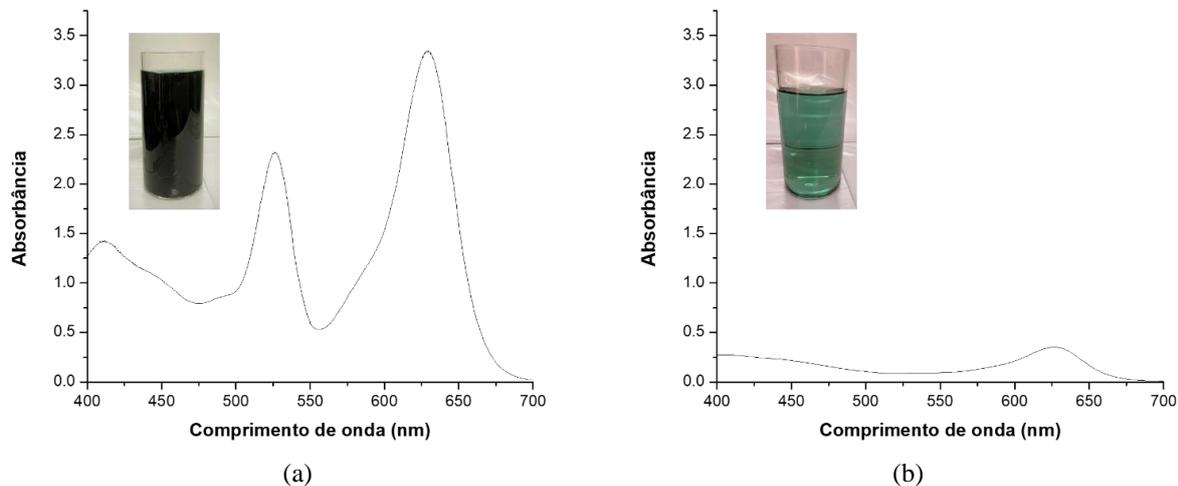


Figura 5: Resultados de remoção de cor dos corantes (20 mg L⁻¹, cada), (a) inicial, (b) final.

O monitoramento do pH e da temperatura (devido ao aquecimento que pode ocorrer devido ao uso das lâmpadas) na saída do reator foram importantes para saber se seria necessário realizar algum ajuste para se descartar o tratado. Conforme a Resolução CONAMA nº 430/2011 [10], o pH de descarte é entre 5 e 9 e temperatura máxima permitida é 40°C. Verificou-se que uma pequena correção de pH seria suficiente para se proceder ao descarte do tratado.

CONCLUSÕES

Conclui-se que o acoplamento dos processos Ferro Zero e Fenton mostrou-se eficiente na remoção de cor dos corantes presentes no efluente têxtil simulado, nas condições: regime contínuo, passe único, pH inicial = 4, vazão = 15 mL min⁻¹ e C_{H₂O₂} = 2 mmol L⁻¹, com uma remoção de cor de 84,4%. O processo foi um pouco mais eficiente usando-se o processo foto-Fenton ao invés do Fenton, atingindo-se a remoção de 90,5% com 4 lâmpadas negras (16 W). A qualidade do efluente do processo acoplado é bem próxima aos padrões de descarte estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011, necessitando, apenas, de pequena correção de pH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARTIFON, W.; CESCA, K.; ANDRADE, C. J.; SOUZA, A. A. U.; OLIVEIRA, D. Dyestuffs from textile industry wastewaters: Trends and gaps in the use of biofloculants. *Process Biochemistry*, v. 111, p. 181-190, 2021.
- AZIZI, A.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; MAKNOON, R.; KOWSARI, E. Investigation of enhanced Fenton process (EFP) in color and COD removal of wastewater containing Acid Red 18 by response surface methodology: evaluation of EFP as post treatment. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 30, p. 14083-14092, 2016.

3. TOMASSONI, F.; GIROLETTI, C. L.; DALARI, B. L. K.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; RECIO, M. A. L.; LAPOLLI, F. R. Otimização da eletrocoagulação aplicada em efluente têxtil. **Revista DAE**, n. 219, v. 67, p. 89-102, 2019.
4. ARTIFON, W.; CESCA, K.; ANDRADE, C. J.; SOUZA, A. A. U.; OLIVEIRA, D. Dyestuffs from textile industry wastewaters: Trends and gaps in the use of biofloculants. **Process Biochemistry**, v. 111, p. 181-190, 2021.
5. BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, p. 350-370, 2011.
6. SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M.-H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.
7. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
8. PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.
9. MIRZAEI, A.; ZHI, C.; HANGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes – a review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.
10. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de maio de 2011. Seção 1, p. 89.