

II-879 – ESTUDO UNIVARIADO DA DEGRADAÇÃO VIA FOTO-FENTON HETEROGÊNEO DE SOLUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PRETOS

Alex Leandro Andrade de Lucena⁽¹⁾

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2015), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2018) e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2022), na área de engenharia ambiental com tratamento de poluentes orgânicos persistentes via POA. Atualmente encontra-se como bolsista de fixação a pesquisa (pós-doutorado) na Universidade Federal de Pernambuco.

Marcos André Soares de Oliveira⁽²⁾

Aluno de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (PPGEQ/UFPE), realizando pesquisa na degradação de contaminantes através de processos oxidativos avançados. Mestre em Engenharia Química, no Departamento de Engenharia Química (DEQ) na Universidade Federal de Pernambuco (2022). Possui graduação em Engenharia Química pelo Centro Universitário Maurício de Nassau - Recife (2017).

Diego Davis Melo⁽³⁾

Discente do 7º Período do curso de Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente bolsista de iniciação científica (PIBIC) no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade desde do período 2023.2, também na UFPE.

Marta Maria Menezes Bezerra Duarte⁽⁴⁾

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) (1991), Mestrado (1996) e Doutorado (2001) em Química pelo Departamento de Química Fundamental da UFPE. Trabalhou no Instituto de Tecnologia de Pernambuco/ITEP de 1998 a agosto de 2007. Atualmente é Professora do magistério superior do Departamento de Engenharia Química (DEQ) e membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE

Daniella Carla Napoleão⁽⁵⁾

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2008), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2011) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2015). Atualmente é professora Adjunta C II da Universidade Federal de Pernambuco e membra permanente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Tratamento de Efluentes e Processos Oxidativos Avançados.

Endereço⁽¹⁾: Rua Major João Ribeiro Pinheiro, 245 - Várzea - Recife - Pernambuco - CEP: 50740-170 - Brasil - Tel: +55 (84) 9-9926-4909 - e-mail: lucenaalex3@gmail.com

RESUMO

Os efluentes têxteis apresentam altos níveis de coloração, além da presença de espécies químicas recalcitrantes, que apresentam efeitos cancerígenos e alergênicos. Diante da necessidade de reduzir os impactos do lançamento de águas residuais em corpos hídricos, processos de oxidação avançados (POA) têm sido aplicados para degradar compostos de difícil biodegradação, como os corantes têxteis. Neste trabalho foi investigada a eficácia do processo foto-Fenton heterogêneo (FF) com radiação UV-C para tratar uma solução aquosa contendo uma mistura de corantes têxteis preto direto 22 (DB22), preto ácido 172 (AB172) e preto reativo 5 (RB5), utilizando casca de ovo impregnada com magnetita (MCOG) como catalisador. No estudo univariado, foram analisadas as variáveis: pH da solução, concentração H_2O_2 e massa do composto (MCOG), granulometria do catalisador e volume da solução tratada. A aplicação do POA, conseguiu atingir valores de degradação de 83,99% para os cromóforos e 92,96% nos grupamentos aromáticos, com as melhores condições operacionais estabelecida no estudo univariado ($pH\ 3$; $[H_2O_2] = 40\ mg\cdot L^{-1}$; Massa do composto = 0,45g).

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação; Floculação; Pectina; Sulfato de Alumínio

INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias que provêm cor ao substrato e em sua forma residual apresenta características recalcitrantes e tóxicas mesmo em baixas concentrações. Dentre as demais indústrias que aplicam corantes em seus processos produtivos, a indústria têxtil encontra-se em destaque no uso destes compostos, sendo também



classificada como a segunda maior poluidora do mundo gerando águas residuais com alto teor orgânico, sais e corantes (ISMAIL; SAKAI *et al.* 2024).

A presença desses efluentes têxteis em corpos d'água causam desequilíbrio como a redução de oxigênio dissolvido na água, que devido suas estruturas químicas diversificadas resistente a biodegradabilidade, se tornando uma ameaça a saúde das populações, fauna e flora locais, principalmente nos ecossistemas aquáticos através da bioacumulação (DOBROSZ-GÓMEZ; QUINTERO-ARIAS; GÓMEZ-GARCÍA, 2024).

Processos convencionais utilizados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) não obtêm eficiência necessária na decomposição destes contaminantes. Desta forma, buscam-se desenvolver técnicas de tratamento adequadas para minimizar esses efeitos, como processo de oxidação avançado (POA). (JACKULIN; KUMAR; RANGASAMY, 2024). Esta é uma técnica química de purificação, que através de oxidantes poderosos, geram radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) capazes de quebrar contaminantes orgânicos recalcitrantes convertendo-os em moléculas orgânicas em CO_2 , ácidos minerais e água (CHAKRABORTY *et al.* 2024).

O processo foto-Fenton é um POA que aplica fontes de ferro, em conjunto com agentes oxidantes e fonte luminosa para amplificar a geração $\bullet\text{OH}$ e a recuperação de íons Fe^{2+} , podendo ser homogêneo ou heterogêneo. O homogêneo utiliza fonte de ferro solúveis, o que impossibilita sua reutilização, enquanto o heterogêneo aplica materiais sólidos insolúveis em água como catalisador, o que permite maior durabilidade do processo, através da recuperação do catalisador (WANG *et al.* 2023; AYED *et al.* 2023).

A magnetita (Fe_3O_4) é amplamente utilizada em POA para tratamento de compostos recalcitrantes, por ser um material um semicondutor estável e não tóxico com propriedades magnéticas que facilitam a separação do meio, gerando possibilidade de reutilização (SANTANA *et al.*, 2023). Além disso, quando suportada em matérias como casca de ovo de galinha, supera sua desvantagem de aglomeração de partículas e turbidez do meio tratado, melhorando da estabilidade e da eficiência do catalisador (KARGAR; BAKHSHI; BAGHERZADE, 2023; SHAIDA *et al.*, 2023).

Desta forma, este estudo avaliou a eficiência na aplicação do compósito formado por um biosuporte (casca de ovo de galinha) e magnetita no tratamento da solução mistura dos azocorantes preto direto 22 (PD22), preto ácido 172 (PA172) e preto reativo 5 (PR5) em solução aquosa. Para tal, foram avaliadas as melhores condições experimentais no estudo univariado dos parâmetros.

OBJETIVO

Desta forma, este estudo avaliou a eficiência na aplicação do compósito formado por um biosuporte (casca de ovo de galinha) e magnetita no tratamento da solução mistura dos azocorantes preto direto 22 (PD22), preto ácido 172 (PA172) e preto reativo 5 (PR5) em solução aquosa. Para tal, foram avaliadas as melhores condições experimentais no estudo univariado dos parâmetros.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biosuporte de casca de ovo galinha (COG), que foram submetidas ao processo de maceração, separação granulométrica por peneiração, lavagem em água destilada e, por fim, secas em estufa a $80 \pm 1^\circ\text{C}$, por um período de 2 h. Após o procedimento citado, o biomaterial será utilizado na preparação do catalisador heterogêneo em forma de compósito (MCOG) pela impregnação da magnetita sintetizada para aplicação no POA, conforme descrito por Unal *et al.* (2019). Ressalta-se que será avaliado o contributo da adsorção do catalisador biosuportado.

A matriz aquosa foi constituída da mistura dos corantes têxteis preto ácido 172, preto reativo 5 e preto direto 22, com concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada corante. Esta solução foi tratada através de processo foto-Fenton heterogêneo em reator de bancada com radiação UV-C com folha de alumínio (Oliveira *et al.* 2021). Vale ressaltar

que de modo a avaliar o POA como um todo, foram avaliados os contributos de dois processos: a fotólise e a fotoperoxidação.

Durante a implementação do tratamento, foram analisadas as influências das seguintes variáveis: pH da solução, concentração H_2O_2 (agente oxidante) e massa do composto (MCOG), granulometria do catalisador e volume da solução tratada. Para tal, 50 mL da matriz aquosa foi submetido ao tratamento por 120 min, com concentração 80 $mg.L^{-1}$ de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), com 0,258 g de catalisador em diferentes pH (3, 4, 5).

Após estabelecer o pH ideal, fixou-se o parâmetro, mantendo a massa do catalisador e variou-se a concentração do H_2O_2 (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 $mg.L^{-1}$). Com o pH e $[H_2O_2]$ já estabelecidos, manteve-se fixas as variáveis e avaliou-se diferentes massas do catalisador MCOG (50, 150, 250, 350, 450, 550, 650, 750, 850 mg).

Após estabelecer e fixar os valores ideais de pH e concentração H_2O_2 , avaliou-se o tratamento em diferentes granulometrias do catalisador através das peneiras Tyler 7 (2,8 mm), 10 (1,7 mm), 12 (1,4 mm), 20 (0,85). Com a granulometria mais apropriada para o tratamento, avaliou-se a possibilidade de trabalhar com maiores volumes de amostra, sendo testados os volumes de 50, 100, 250, 500 e 1000 mL. Vale ressaltar que, todos os experimentos descritos foram realizados em triplicata e foram avaliados os contributos dos processos de fotólise e fotoperoxidação, aplicando as mesmas condições supracitadas, quando cabíveis.

A eficiência do processo foi analisada através do percentual de degradação obtido através do monitoramento das soluções antes e pós-tratamentos, realizadas via espectrofotometria de ultravioleta/visível (UV/Vis) (ThermoScientific), nos comprimentos de onda (λ) 228 (grupos aromáticos) e 576 nm (cromóforos). Ao final do tratamento, foi realizada a análise de detecção de teor de peróxido de hidrogénio para verificar o consumo do agente oxidante durante o tratamento, através de metodologia descrita por Santana *et al.* (2021).

RESULTADOS OBTIDOS

Após a obtenção do catalisador biosuportado, verificou-se o contributo de adsorção do MCOG, com concentração inicial de 10,18 $mg.L^{-1}$ para 576 nm e 10,18 $mg.L^{-1}$ para 228 nm o demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Adsorção do MCOG

Tempo	Degradação (%) (576 nm)	Degradação (%) (228 nm)
5	3,88	3,95
15	4,01	4,22
30	4,62	5,71
60	4,62	5,72

Ao avaliar o contributo da fotólise no estudo da variação de pH, o pH 3 foi o que apresentou os melhores resultados, obtendo 40,13% para λ 576 nm e 45,31% para o λ 228 nm. Para os pH 4 e 5, apresentaram degradações menores, com valores abaixo de 35,10% para os cromóforos e 33,53% para os aromáticos. Na fotoperoxidação apresentou comportamento parecido, atingindo maior eficiência no pH 3, 70,89% para λ 576 nm e 71,88 para λ 228 nm. Todos os testes de $[H_2O_2]$ residual apontaram valores superiores a 15,5 $mg.L^{-1}$.

Os resultados iniciais do POA foto-Fenton sobre a influência da variação do pH durante 120 min de reação apresentou valores de degradação de 77,84% (λ 576 nm) e 86,25% (λ 228 nm) em pH 3, com $[H_2O_2]$ residual de 3,90 $mg.L^{-1}$. Com o parâmetro pH otimizado em 3 e permanecendo com o valor da massa do catalisador em 258 mg, a variação da concentração H_2O_2 foi avaliada durante 120 min, demonstrado na Figura 1.

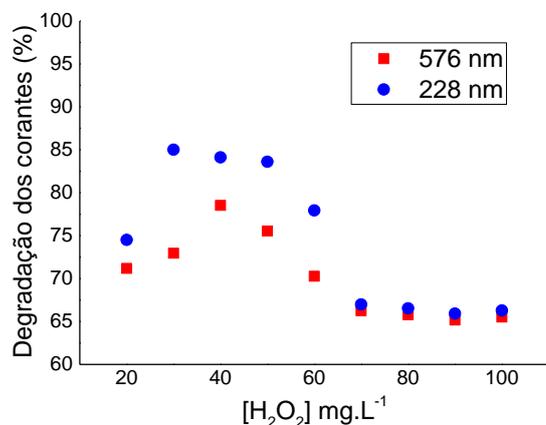


Figura 1: Influência da variação [H₂O₂] na degradação dos corantes nos λ de 575 nm e 228 nm.

As concentrações de 20 a 60 mg.L⁻¹ apresentaram valores acima de 70% e com valores [H₂O₂] residual abaixo de 5,39 mg.L⁻¹, destacando-se a [H₂O₂] de 40 mg.L⁻¹ que degradou 78,52% dos cromóforos e 84,12% dos grupamentos dos aromáticos. Para as concentrações abaixo de 70 mg.L⁻¹ apresentaram altos de [H₂O₂] residual (superiores a 24,35 mg.L⁻¹) e valores de degradação abaixo de 66,24% para λ 576 nm e 66,99% para λ 228 nm.

A variação do peróxido de hidrogênio fica ainda mais evidente, já que o aumento da quantidade do agente oxidante levou após o valor otimizado (40 mg.L⁻¹) a um decaimento no rendimento do tratamento, levando ao crescimento do [H₂O₂] residual no final do POA. Este fato está associado a presença em excesso da [H₂O₂] no sistema reacional, que recombina os radicais hidroxila, que ocasiona na regeneração do agente oxidante (SAMSAMI *et al.* 2020). Desta forma, a [H₂O₂] de 40 mg.L⁻¹ apresenta melhor rendimento em pH 3, sendo necessário analisar a influência da massa do catalisador no processo degradativo, demonstrado na Figura 2.

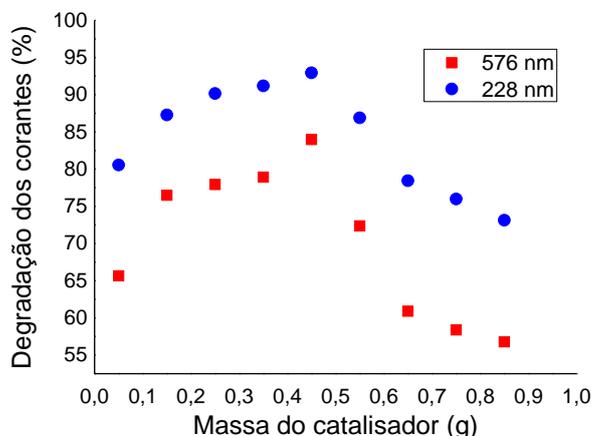


Figura 2: Influência da variação da massa do catalisador na degradação dos corantes nos λ 575 nm e λ 228 nm.

Com a otimização dos parâmetros, a massa do catalisador apresentou os maiores níveis de degradação do estudo presente com massa de 450 mg, degradando os cromóforos em 83,99% e os grupamentos aromáticos em 92,96%. Além disso, obteve a menor concentração residual de H₂O₂ (2,28 mg.L⁻¹). Valores acima do valor otimizado de 450 mg de catalisador, apresentam uma queda de rendimento que pode ser evidenciada pela concentração residual de H₂O₂ alta desses valores.

A melhora através do aumento da quantidade da massa do catalisador presente na reação, juntamente com quase todo consumo do agente oxidante indica que o valor de 450 mg é o valor otimizado. Isso pode ser devido a foto-descarboxilação do carboxilato férrico, que é a geração de íons ferrosos que reagem com H₂O₂, gerando mais radicais hidroxilas no meio, lodo degradando mais intensamente (NAPOLEÃO *et al.* 2013).

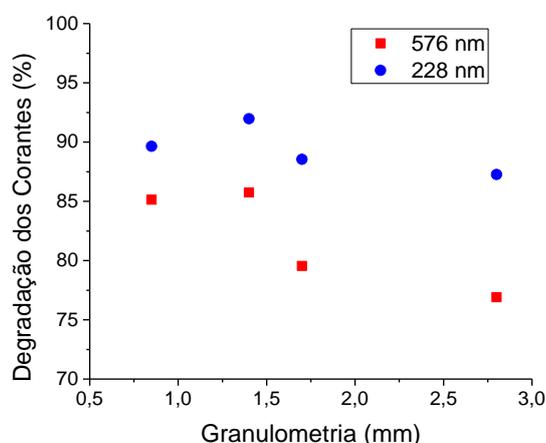


Figura 3: Influência da variação da granulometria do catalisador na degradação dos corantes nos λ 575 nm e λ 228 nm.

Através desse estudo, foi possível verificar que a diminuição da granulometria do catalisador, em ambos os comprimentos de onda avaliados (λ 575 nm e λ 228 nm) possibilitou num aumento da eficiência na degradação da solução mistura de corantes pretos. A granulometria de 1,40 mm apresentou degradação de 85,74% no λ 575 nm e 91,97% no λ 228 nm, sendo a mais indicada para trabalhar no tratamento. Valores menores que 0,85 mm apresentaram turvação do meio, prejudicando negativamente principalmente na degradação dos cromóforos.

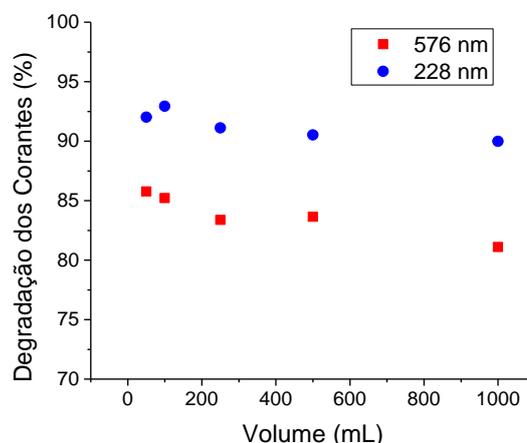


Figura 4: Influência da variação do volume da solução de trabalho na degradação dos corantes nos λ 575 nm e λ 228 nm.

Conforme demonstrado na Figura 4, os resultados de degradação dos corantes para o λ de 576 nm variaram entre 81 e 86% e no λ de 228 nm os valores ficaram entre 90 e 93%, mostrando que a influência deste parâmetro para o processo degradativo é muito pequena ($\leq 5\%$) podendo as condições experimentais definidas serem aplicadas nos diferentes volumes analisados. Desta forma, aplicando as melhores condições estabelecidas nesse estudo, é possível

verificar a viabilidade desse tratamento e prosseguir futuramente com o estudo cinético e de toxicidade para complementar o estudo.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Quando se avalia o contributo da fotólise e da fotoperoxidação, percebe-se que o processo heterogêneo com a implementação do catalisador biosuportado já apresenta resultados na degradação dos contaminantes. Principalmente quando se compara o consumo do H₂O₂ na reação de degradação em pH 3, que ao final somente 3,90 mg.L⁻¹.

Quando a decomposição do H₂O₂ nos flocos do hidróxido férrico (Fe(OH)₃) ocorrem em pH > 4, há reações competitivas que sequestram os radicais OH do meio, reduzindo drasticamente o potencial foto degradativo do processo. Desta forma fica evidente que pH entre 3 e 4 apresentaram resultados mais otimizados, já que acima desse valor, a depender da quantidade presente de matéria orgânica no meio, o oxidante pode se extinguir (ZIEMBOWICZ; KIDA, 2022).

Para a avaliação da variação do peróxido de hidrogênio fica ainda mais evidente, já que o aumento da quantidade do agente oxidante levou após o valor otimizado (40 mg.L⁻¹) a um decaimento no rendimento do tratamento, levando ao crescimento do [H₂O₂] residual no final do POA. Este fato está associado a presença em excesso da [H₂O₂] no sistema reacional, que recombina os radicais hidroxila, que ocasiona na regeneração do agente oxidante (SAMSAMI et al. 2020)

A melhora através do aumento da quantidade da massa do catalisador presente na reação, juntamente com quase todo consumo do agente oxidante indica que o valor de 450 mg é o valor otimizado. Isso pode ser devido a foto-descarboxilação do carboxilato férrico, que é a geração de íons ferrosos que reagem com H₂O₂, gerando mais radicais hidroxilas no meio, lodo degradando mais intensamente (NAPOLEÃO et al. 2013).

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Com o estudo univariado foi possível descobrir que o tratamento pode ainda ter mais otimização através da avaliação de mais parâmetros que possuem influência na eficiência do processo degradativo, como a granulometria do catalisador e o volume da solução tratada. A aplicação do POA foto-Fenton heterogêneo conseguiu atingir valores de degradação de 83,99% para os cromóforos e 92,96% nos grupamentos aromáticos. Desta forma, se pretende fazer mais variações de outros parâmetros e fazer o estudo cinético e análise de toxicidade da solução tratada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AYED, S. et al. *Magnetic Fe₃O₄-natural iron ore/calcium alginate beads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo)Fenton process. Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry*, v. 438, n. 114566, p. 114566, 2023.
2. CHAKRABORTY, A. et al. *AOPs for municipal and tannery based industrial wastewater treatment. Em: Development in Wastewater Treatment Research and Processes*. [s.l.] Elsevier, 2024. P. 47–73
3. DOBROSZ-GÓMEZ, I.; QUINTERO-ARIAS, J.-D.; GÓMEZ-GARCÍA, M.-Á. *Fenton advanced oxidation process for the treatment of industrial textile wastewater highly polluted with acid-black 194 dye. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, n. 100672, p. 100672, 2024.
4. GHAMARI KARGAR, P.; BAKHSHI, F.; BAGHERZADE, G. *Value-added synthesized acidic polymer nanocomposite with waste chicken eggshell: A novel metal-free and heterogeneous catalyst for Mannich and hantzsch cascade reactions from alcohols. Arabian journal of chemistry*, v. 16, n. 4, p. 104564, 2023.
5. ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. *Toxicity changes of dye degradation via photo-fenton treatment and the possible degradation mechanism. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 9, n. 100665, p. 100665, 2024.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



6. JACKULIN, F.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G. *Degradation of tartrazine dye using advanced oxidation process: application of response surface methodology for optimization*. **Desalination and Water Treatment**, p. 100066, 2024.
7. NAPOLEÃO, D. C.; BRANDÃO, Y. B.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. *Estudo do processo Foto-Fenton para tratamento de fármacos: otimização e modelagem cinética*. **Scientia Plena**, v. 9, n. 9, p. 1-9, 2013.
8. OLIVEIRA, M. A. S. et al. *Employment of advanced oxidation processes in the degradation of a textile dye mixture: evaluation of reaction parameters, kinetic study, toxicity and modeling by artificial neural networks*. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 25, 2021.
9. 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*. **Process safety and environmental protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.
10. SANTANA, R. M. R. et al. *Original nanostructured bacterial cellulose/pyrite composite: Photocatalytic application in advanced oxidation processes*. **Chemosphere**, v. 319, n. 137953, p. 137953, 2023.
11. SANTANA, R. M. R. et al. *Efficient microbial cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes*. **Chemosphere**, v. 326, n. 138453, p. 138453, 2023b.
12. SHAIDA, M. et al. *Critical analysis of the role of various iron-based heterogeneous catalysts for advanced oxidation processes: A state of the art review*. **Journal of molecular liquids**, v. 374, n. 121259, p. 121259, 2023.
13. UNAL, B. et al. *Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate*. **Journal of water process engineering**, v. 32, n. 100897, p. 100897, 2019.
14. ZIEMBOWICZ, SABINA; KIDA, MAŁGORZATA. *Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review*. **Chemosphere**, v. 296, p. 134041, 2022.