

II-088 - EFEITO DE ÂNIONS INORGÂNICOS NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS SINTÉTICOS

Marcos Erick Rodrigues da Silva⁽¹⁾

Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professor do Instituto Federal do Ceará (IFCE).

Zaira Célda Oliveira de Lima

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará (IFCE).

Francisco Bruno Monte Gomes

Tecnólogo em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará (IFCE).

Paulo Igor Milen Firmino

Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

André Bezerra dos Santos

Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University - Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Av. Dr Guarani, 317, Derby Clube - Sobral - CE - CEP: 62042-030 - Brasil - Tel: (88) 3112-8146 - e-mail: marcoserick16@gmail.com

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi realizar uma otimização multivariada do processo oxidativo do tipo fenton na remoção dos corantes azo *Reactive Black 5* e antraquinônico *Reactive Blue 19* em solução aquosa e investigar o efeito de ânions inorgânicos na eficiência do processo. Os experimentos foram realizados em batelada com ciclos de 30 min. Os resultados da otimização multivariada mostraram que maiores concentrações do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio foram requeridos para a remoção do corante antraquinônico RB19, atentando, assim, para a maior recalcitrância desse corante em relação ao azo RB5. Além disso, a presença dos sais (nitrato de sódio e do cloreto de sódio) não interferiu, significativamente, na remoção dos corantes RB5 e RB19, entretanto, a presença do íon carbonato afetou consideravelmente a remoção tanto do RB5 quanto do RB19. Adicionalmente, os estudos cinéticos mostraram que as eficiências ótimas de remoção dos corantes RB5 e RB19 foram atingidas em menos de 10 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação, Processo Fenton, Variáveis, Otimização, Remoção de cor.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,7% das exportações mundiais em 2007, o que correspondeu ao montante de US\$ 238,1 bilhões (WTO, 2008). No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis (VIANA, 2005).

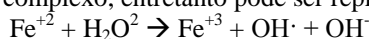
Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais.

O descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (WEISBURGER, 2002).

Os corantes azo representam a maior fração dos corantes produzidos atualmente no mundo, representando cerca de 60 a 70% de todos os corantes produzidos. Nos últimos anos tem sido muito investigado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los). Entre os

POAs, o reagente Fenton tem sido considerado uma tecnologia de tratamento atraente para descoloração e mineralização de corantes têxteis. Além disso, o reagente Fenton vem sendo aplicado em uma grande faixa de poluentes orgânicos, devido a sua simplicidade e fácil implantação (VANDERVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

A oxidação com o reagente Fenton pode ser descrito como um processo de catálise homogênea (embora ocorra também de forma heterogênea) que é baseado na geração de radicais hidroxila a partir da dissociação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em meio ácido, catalisada por íons ferrosos (Fe⁺²). O processo é bastante complexo, entretanto pode ser representada de forma resumida pela reação mostrada abaixo.



A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador (Fe⁺²), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente.

A maioria dos estudos reportados na literatura avalia o efeito de cada variável independentemente, mantendo-se constante as outras variáveis. Entretanto, essa abordagem não é eficiente, uma vez que os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis não são levados em consideração.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma otimização multivariada do processo oxidativo do tipo fenton na remoção dos corantes azo *Reactive Black 5* e antraquinônico *Reactive Blue 19* em solução aquosa e verificar o efeito de ânions inorgânicos na eficiência do processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Os efluentes têxteis sintéticos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir da dissolução dos corantes azo *Reactive Black 5* (RB5) (Sigma Aldrich) e antraquinônico *Reactive Blue 19* (RB19) (Sigma Aldrich) em água destilada com concentração de 50 mg/L. Na Tabela 1 são apresentadas as principais características dos corantes analisados.

Tabela 1: Características dos corantes estudados

Corante/Classe	Estrutura Química / Fórmula Molecular	Peso molecular (g/mol)	λ_{max} (nm)
Reactive Black 5 (RB5) Azo	 $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$	991,82	598
Reactive Blue 19 (RB19) Antraquinônico	 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$	626,54	592

Os reagentes utilizados no processo fenton foram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e H_2O_2 (30% Dinâmica). O pH da solução era ajustado para o valor desejado usando uma solução de H_2SO_4 (5M) ou uma solução de NaOH (5M). Para interromper a reação nas amostras coletadas ao longo do tempo elevava-se o pH para próximo de 10 e adicionava-se Na_2SO_3 (Vetec) para remover o residual de H_2O_2 . Dentre os sais utilizados, destaca-se: carbonato de sódio (Na_2CO_3); Cloreto de sódio (NaCl); nitrato de sódio (NaNO_3) todos adquiridos da VETEC.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de oxidação química das soluções de corantes azo RB5 e antraquinônico RB19, ambos na concentração de 50 mg/L, foram realizados em bateladas utilizando béqueres com capacidade de 600 mL. Os béqueres foram acoplados a hastes com paletas que eram responsáveis pela agitação da solução (Figura 1). Os ensaios foram realizados em ciclos de 30 minutos e em temperatura ambiente, em torno de 26° C.

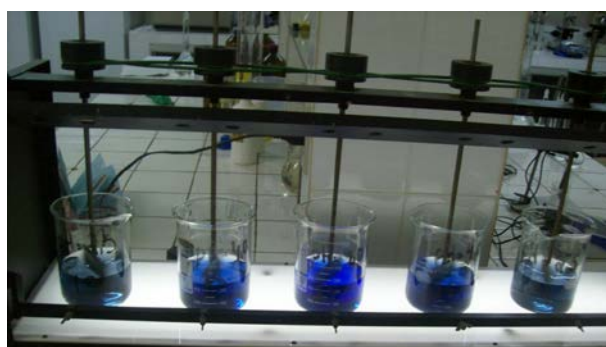


Figura 1: Aparato experimental dos ensaios em batelada do processo fenton na descoloração das soluções sintéticas.

Antes de cada batelada, 250 mL da solução de corante era adicionada aos béqueres e após a correção do pH para o valor desejado, adicionava-se o catalisador (Fe^{+2}) e o peróxido de hidrogênio, a partir de soluções estoques. Depois da adição do peróxido de hidrogênio, iniciava-se a contagem do tempo de reação. Ao final do tempo de cada ciclo, cerca de 20 mL de amostra era coletada e a reação era interrompida pela elevação do pH e adição, em excesso, da solução de sulfito de sódio para garantir o consumo instantâneo do peróxido de hidrogênio residual. Esperava-se a decantação do lodo gerado e o sobrenadante era coletado e filtrado antes de ser feito a leitura da absorbância para o comprimento de onda igual a 598 nm para o corante RB5 e 592 nm para o RB19.

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FENTON

Nos ensaios de otimização do processo fenton na descoloração dos efluentes sintéticos foi utilizado o Planejamento Fatorial Completo ou Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com três fatores e dois níveis (2^3), como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Níveis dos fatores estudados no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Fatores	Níveis				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
(A) pH	1,5	2,5	4	5,5	6,2
(B) Fe^{2+} (μM)	32,4	75,0	137,5	200	242,6
(C) $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	6	20	40	60	74

No caso do DCCR é necessária a realização de 17 ensaios (8 ensaios fatoriais representados pelos vértices do cubo +6 ensaios nos pontos axiais para testar os modelos de 2ª ordem +3 ensaios repetidos no ponto central para avaliar a reprodutibilidade do processo). Os níveis -1 e +1 fazem referência aos valores máximos e mínimos adotados para as variáveis independentes no domínio experimental, assim como os níveis $\pm 1,682$ referem-se aos níveis extremos e finalmente, o ponto central é denotado como 0.

RESULTADOS

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DOS CORANTES RB5 E RB19

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos ensaios de otimização do processo fenton na descoloração dos efluentes sintéticos contendo o corante RB5 e o RB19 estabelecidos através do Planejamento Fatorial Multivariado.

Tabela 3: Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) na otimização do processo fenton para a remoção dos corantes RB5 e RB19.

Ensaio	Fatores			Variável-Resposta	
	(A) pH	(B) Fe ²⁺ (μM)	(C) [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Remoção do RB5 (%)	Remoção do RB19 (%)
1	2,5	75	60	100,0	8,9
2	1,5	137	40	98,9	75,1
3	5,5	75	20	88,5	6,1
4	4,0	137	40	98,7	62,3
5	5,5	200	60	98,1	95,1
6	2,5	75	20	100,0	86,6
7	6,5	137	40	97,8	67,1
8	4,0	137	6	95,2	55,2
9	4,0	137	40	98,0	74,5
10	5,5	75	60	82,8	46,9
11	4,0	242	40	98,0	93,5
12	5,5	200	20	97,5	84,7
13	2,5	200	20	100,0	98,1
14	4,0	137	74	100,0	93,0
15	4,0	32	40	76,4	39,5
16	4,0	137	40	100,0	65,8
17	2,5	200	60	100,0	97,2

Na Tabela 4 são mostradas as condições ótimas de operação do processo fenton para manter a eficiência de remoção do corante azo RB5 em 99%. Ressalta-se que essas condições otimizadas foram obtidas pelo programa estatístico STATGRAPHICS, o qual permite a otimização para qualquer valor estimado para a variável resposta. Em todos os ensaios utilizou-se um tempo de reação de 30 minutos.

Tabela 4: Condições ótimas das variáveis do processo fenton para a remoção de 99% dos corantes azo RB5 e antraquinônico RB19.

Fatores	Baixo	Alto	Ótimo (RB5)	Ótimo (RB19)
pH	1,5	6,5	1,5	2,5
Fe ²⁺ (μM)	32	242	82	200
[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	6	73	10	20

Assim, dentro da faixa estudada para o pH, que variou de 1,5 até 6,5, obteve-se pH ótimo de 1,5 e 2,5 para os corantes RB5 e RB19, respectivamente. Esses resultados contrastam com os apresentados por Peres *et al.* (2002) os quais relataram que obtiveram baixas eficiências de remoção do corante azo RB5 para ensaios realizados com pH abaixo de 3.

Destaca-se ainda que, para Chang *et al.* (2008), Nogueira *et al.* (2007), Teixeira e Jardim (2004) e Gulkaya *et al.* (2006), o pH do meio reacional é fator essencial para que ocorra a máxima produção de radicais hidroxila e definem que o pH ótimo para o processo Fenton está na faixa de 3,0. Já segundo Pérez *et al.* (2002), a queda na eficiência do processo, em pH acima desse valor, é explicada pela formação e precipitação de ferro na forma Fe(OH)₃, prejudicando a produção de •OH.

Em relação às condições otimizadas para os corantes RB5 e RB19, observa-se que os valores ótimos do pH inicial do meio pouco diferiram. Entretanto, quando se toma para análise as concentrações do íon ferroso e da

relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, fica evidente a maior recalcitrância do corante antraquinônico RB19 ao processo oxidativo do tipo fenton utilizado nesse estudo. Destaca-se também que, enquanto a concentração ótima do Fe^{2+} para o RB5 foi de 88 μM , o RB19 requereu 200 μM . Já a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ para o RB5 foi apenas a metade da obtida para o RB19.

Peres *et al.* (2006) comentam que obtiveram, através do processo fenton, remoções do corante RB5 (100 mg/L) acima de 98% utilizando concentrações de Fe^{2+} da ordem de 150 μM em 30 minutos de reação.

Emami *et al.* (2010) reportaram que as condições ótimas obtidas na remoção do corante RB19 (100 mg/L) para os parâmetros pH, Fe^{2+} e H_2O_2/Fe^{2+} foram 3, 400 μM e 20, respectivamente. Assim, esses resultados corroboram os encontrados na presente pesquisa.

EFEITO DOS ÂNIONS INORGÂNICOS NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DO CORANTE AZO RB5 E ANTRAQUINÔNICO RB19

Nessa etapa da pesquisa, foi investigado o efeito que os sais inorgânicos (Nitrato de sódio, carbonato de sódio e cloreto de sódio), presentes na composição dos efluente sintético, exercem na eficiência do processo fenton na remoção dos corantes RB5 e RB19.

➤ Efeito do nitrato de sódio ($NaNO_3$) na remoção dos corantes RB5 e RB19

Nas Figuras 2 e 3 são mostrados os resultados dos ensaios realizados com os corantes RB5 e RB19, respectivamente, nas condições ótimas com o objetivo de avaliar o efeito do nitrato de sódio na remoção da cor.

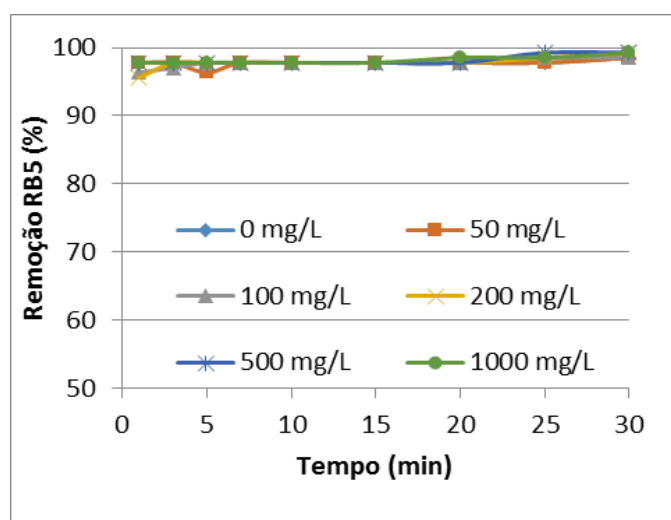


Figura 2: Efeito da concentração do $NaNO_3$ na remoção do corante azo RB5 nas seguintes condições: $[RB5] = 50 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 82 \mu M$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$ e $pH = 1,5$.

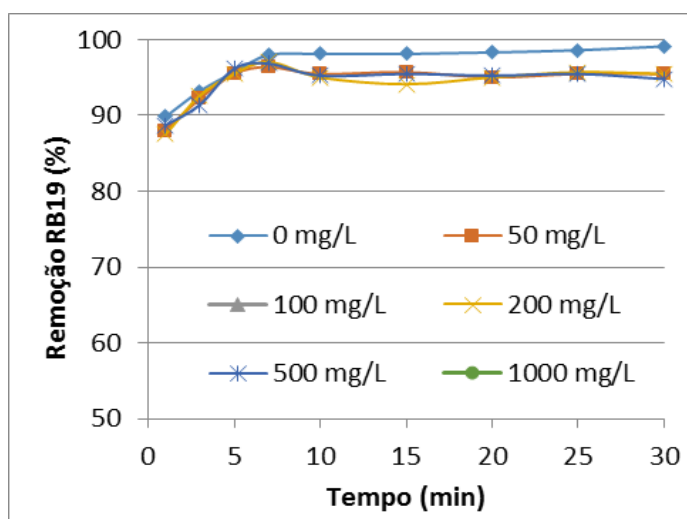


Figura 3: Efeito da concentração do NaNO_3 na remoção do corante azo RB19 nas seguintes condições: $[\text{RB19}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 200 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 20$ e $\text{pH} = 2,5$.

De acordo com a Figura 2, a presença do nitrato de sódio no efluente sintético, nas concentrações de 50 – 1000 mg/L, não mostrou qualquer efeito na descoloração do corante azo RB5. Adicionalmente, verifica-se que quanto à cinética de descoloração, remoções da ordem de 99% foram obtidas nos primeiros minutos de reação.

A partir dos resultados apresentados na Figura 2, é possível inferir que o tempo de reação utilizado no processo fenton pode ser reduzido a menos de 5 minutos, tornando o sistema ainda mais compacto e econômico.

De forma semelhante ao encontrado para o RB5, não foi evidente o efeito do nitrato de sódio na eficiência do processo fenton na remoção do corante antraquinônico RB19 (Figura 3). Além disso, os resultados dos estudos cinéticos mostraram que remoções do corante RB19 (da ordem de 99%) foram atingidas a partir de 10 minutos de reação.

➤ Efeito do cloreto de sódio (NaCl) na remoção dos corantes RB5 e RB19

Nas Figuras 4 e 5 são mostrados os resultados dos ensaios realizados com os corantes RB5 e RB19, respectivamente, nas condições ótimas com o objetivo de avaliar o efeito do cloreto de sódio na remoção da cor.

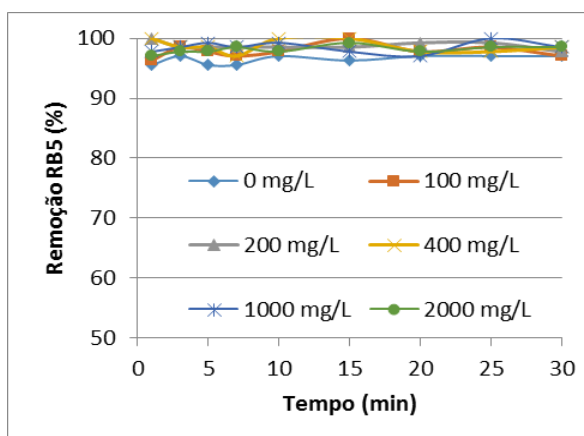


Figura 4: Efeito da concentração do NaCl na remoção do corante azo RB5 nas seguintes condições: $[\text{RB5}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 82 \mu\text{M}$,

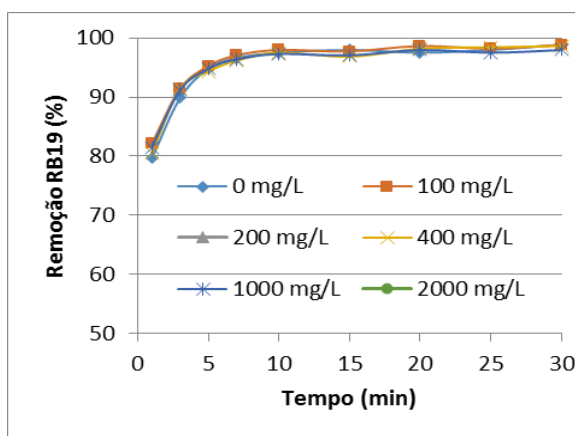


Figura 5 – Efeito da concentração do NaCl na remoção do corante azo RB19 nas seguintes condições: $[\text{RB19}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 200 \mu\text{M}$,

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$ e $\text{pH} = 1,5$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 20$ e $\text{pH} = 2,5$.

Verifica-se que a presença do cloreto de sódio não afetou o processo fenton quanto à remoção dos corantes RB5 e RB19. Dessa forma, os resultados mostrados nessa pesquisa contradizem os estudos reportados por Elmorsi et al. (2010), os quais avaliaram o efeito do cloreto de sódio na remoção do corante azo Mordant red 73 (MR73) e observaram uma queda significativa na taxa de reação com a presença de 1000 mg/L de cloreto de sódio. Esses autores atribuíram a queda na descoloração à captura de radicais hidroxilas pelo íon cloreto. Riga et al. (2006) também evidenciaram o efeito inibitório no processo fenton pela presença do íon cloreto.

➤ Efeito do carbonato de sódio (Na_2CO_3) na remoção dos corantes RB5 e RB19

Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os resultados dos ensaios realizados com os corantes RB5 e RB19, respectivamente, nas condições ótimas com o objetivo de avaliar o efeito do carbonato de sódio na remoção da cor. Verifica-se que a presença do íon carbonato afetou consideravelmente a remoção dos corantes RB5 e RB19 durante a processo fenton.

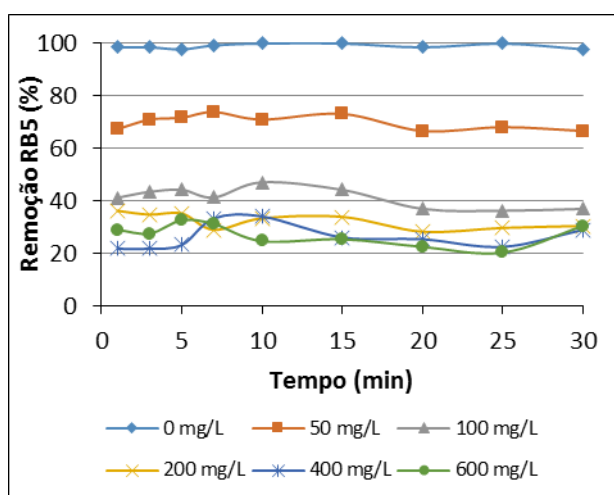


Figura 6: Efeito da concentração do Na_2CO_3 no desempenho do processo fenton na remoção do corante azo RB5 nas seguintes condições: $[\text{RB5}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 81 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$ e $\text{pH} = 1,5$.

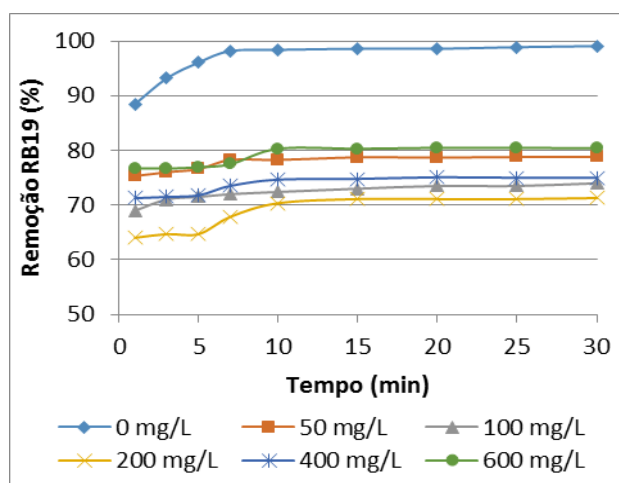


Figura 7: Efeito da concentração do Na_2CO_3 no desempenho do processo fenton na remoção do corante azo RB19 nas seguintes condições: $[\text{RB19}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 200 \mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 20$ e $\text{pH} = 2,5$.

Para o corante RB5, tomando como referência o tempo de 5 minutos, verifica-se que na ausência do carbonato de sódio o sistema apresentou remoção próxima a 99%, entretanto, com a adição de 50 mg/L do carbonato a eficiência foi reduzida para cerca de 70% e para 400 mg/L do sal a remoção do RB5 caiu para aproximadamente 20%.

Com relação ao corante antraquinônico RB19, também foi evidente o efeito inibitório do carbonato de sódio na remoção da cor pelo processo fenton. Destaca-se que na presença de 50 e 200 mg/L, a remoção do RB19 foi reduzida de 99% para aproximadamente 80 e 70%, respectivamente. Dessa forma, para as condições estudadas, o sistema contendo o corante azo RB5 apresentou maior inibição que o sistema operado com o corante antraquinônico RB19. Como a hipótese levantada quanto ao mecanismo inibitório dos íons aos processos oxidativos avançados está relacionada ao consumo dos radicais hidroxilas pelos ânions, pode-se inferir que, possivelmente, o sistema contendo o corante RB19 foi menos susceptível devido a maior disponibilidade de radicais hidroxilas no meio, uma vez que maiores concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 foram aplicadas.

CONCLUSÕES

Os estudos de otimização mostraram que para a remoção de 99% do corante azo RB5 (50 mg/L), as condições ótimas do processo fenton foram: pH = 1,5, Fe^{2+} = 82 μM e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ = 10. Já para os experimentos realizados com o corante antraquinônico RB19 as condições ótimas foram: pH = 2,5, Fe^{2+} = 200 μM e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ = 20. Destaca-se, portanto, a maior concentração do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio requeridos para a remoção do corante antraquinônico RB19, atentando, assim, para a maior recalcitrância desse corante.

Com relação aos efeitos dos sais na remoção dos corantes RB5 e RB19, não foi evidente o efeito do nitrato de sódio e do cloreto de sódio, entretanto, a presença do íon carbonato afetou consideravelmente a remoção dos corantes RB5 e RB19. Adicionalmente, os estudos cinéticos mostraram que as eficiências ótimas de remoção dos corantes RB5 e RB19 foram atingidas em menos de 10 minutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHANG, CHEN-YU et al. Effect of pH on Fenton process using estimation of hydroxyl radical with salicylic acid as trapping reagent. **Water Science e Technology** – WST. p. 873 –879, 2008.
2. EMAMI, F.; TEHRANI-BAGHA, A.R.; GHARANJIG, K.; MENDER, F.M. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. **Desalination**, v. 257, p. 124-128, 2010.
3. GULKAYA, I; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Harzadous Materials**. v. B136, p. 763-769, 2006.
4. NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
5. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.
6. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
7. VIANA, F. L. E. A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.
8. VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.
9. WORLD TRADE ORGANIZATION. **International Trade Statistics 2008**. Geneva, 2008. 255 p.
10. WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 506-507, p. 9-20, 2002.
11. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP, IQ, LQA, 2004. (Caderno Temático, v. 3). Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 10 ago. 2008.