



II-029 – APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE BLUE L

Carlos Ernando da Silva⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Doutor e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor Adjunto do Departamento de Recursos Hídricos e Geologia Aplicada do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Rúbia Gomes Flores

Engenheira Ambiental pelo Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Juarez Fernando Löff

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Bolsista PIBIC/CNPq-UFSM.

Fabício Simon

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Bolsista BIC/FAPERGS.

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário Sen. Petrônio Portella – Bairro Ininga - Teresina - PI - CEP: 64049-550 - Brasil
- Tel: (86) 3215-5699 - e-mail: carlosernando@gmail.com

RESUMO

A degradação do corante Blue L em meio aquoso foi estudada através dos processos oxidativos avançados do tipo UV/H₂O₂, Fenton e Foto-Fenton. Os experimentos foram realizados em um foto reator com capacidade de 400 mL, adaptado a um sistema de radiação composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W. Utilizou-se uma solução de corante Blue L de concentração de 200 mg/L e as variáveis estudadas incluem o pH (2,0 – 3,0 – 4,5) e a concentração de peróxido de hidrogênio (100 – 300 mg/L). A relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] foi mantida constante e igual a 20 em todos os experimentos. A concentração do corante foi analisada por espectrofotometria de absorção no visível em um espectrofotômetro modelo Femto 700 Plus. Observou-se uma melhor eficiência na degradação do corante através do processo Foto-Fenton obteve melhor eficiência na degradação do corante.

PALAVRAS-CHAVE: processos oxidativos avançados, efluentes, corante.

INTRODUÇÃO

Os efluentes da indústria têxtil apresentam uma grande variedade de poluentes, sendo caracterizados pelos elevados níveis de compostos orgânicos, inorgânicos, sólidos suspensos e coloração. A aplicação de processos convencionais de tratamento geralmente não atinge os limites de lançamento estabelecidos na legislação. Gómez et al (2007) enfatizam que além dos aspectos estéticos do lançamento de efluentes com forte coloração em corpos hídricos, deve-se considerar o impedimento da penetração da luminosidade natural, interferindo nos processos bioquímicos dos ecossistemas aquáticos.

Chacon et al (2005) descrevem que os POA's são considerados promissores para remoção de poluentes refratários de efluentes quando os processos convencionais, especialmente os processos biológicos, não são eficientes para atender as exigências de remoção de determinado parâmetro. Os processos oxidativos avançados (POA's) apresentam grande potencial de aplicação na degradação de poluentes recalcitrantes como determinados tipos de corantes.

Segundo Mansila et al (1997), os POA's são caracterizados pela geração do radical hidroxila (\bullet OH) fortemente oxidante, permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Os radicais hidroxilas podem ser produzidos através de reações envolvendo oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio, semicondutores, como dióxido de titânio e óxido de zinco e radiação ultravioleta (UV).



De acordo com Neyes e Bayens (2003) a oxidação por peróxido de hidrogênio não é efetiva para altas concentrações de certos poluentes, devido a fato de possuir baixa velocidade de reação a concentrações razoáveis. O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é um dos modos mais fáceis de produzir radicais hidroxil, o mecanismo mais aceito para a quebra do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas devido a adsorção dos fótons produzido pelo UV, é dado pela Equação 1.



O processo Fenton é composto por peróxido de hidrogênio e sais de ferro e a formação de radicais hidroxilas ocorre pela catálise do H_2O_2 por Fe^{2+} , conforme a Equação (2). A reação catalítica é propagada através da regeneração do Fe^{2+} , da redução do Fe^{3+} por peróxido de hidrogênio, radicais orgânicos ou radicais $\cdot\text{OH}$.



Foto-Fenton é o processo que combina o sistema Fenton com a radiação ultravioleta, podendo haver uma maior eficiência de degradação devido ao fato da produção de radicais hidroxilas ocorrerem por ambos os processos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência das principais condições experimentais na eficiência dos processos UV/ H_2O_2 , Fenton e Foto-Fenton, aplicados à degradação de um corante utilizado na indústria têxtil.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente estudado consiste de uma solução sintética de 200 mg/L do corante Blue L, fornecido pela empresa TFL. O efluente foi previamente filtrado em filtro 0,45 μm e possui um pH natural de 5,50. Os demais reagentes utilizados são de grau analítico e incluem: sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

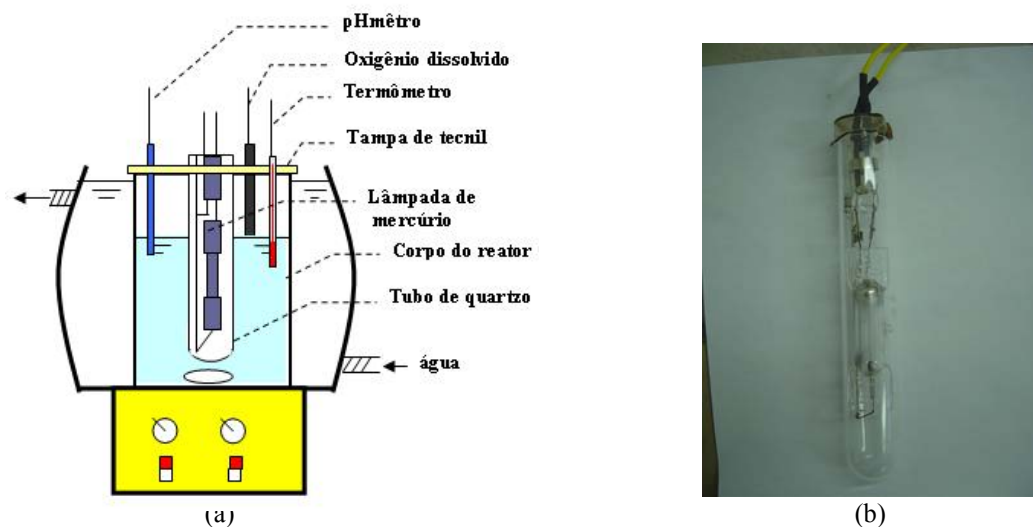
Os experimentos foram realizados em reator descontinuo, composto de um béquer de 600 mL, recoberto por papel alumínio. Foi adaptada uma tampa de tecnil contendo orifícios para colocação dos instrumentos de medida de pH, oxigênio dissolvido, temperatura e para a retirada da amostra. A temperatura foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, através do sistema de resfriamento pela circulação de água corrente. A homogeneização da solução é mantida através de um agitador magnético. Para os processos foto assistidos utilizou um sistema de radiação, composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, sem o bulbo original, adaptada em um tubo de quartzo, como apresentado a Figura 1.

Estudou-se a eficiência da degradação do corante Blue L através dos processos Fenton, Foto-Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, avaliando-se a influência das condições experimentais de pH inicial (4,50; 3,00; 2,00), concentração de peróxido de hidrogênio (100 e 300 mg/L) e do íon ferroso (5 e 15 mg/L), mantendo sempre a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 20.

O foto-reator foi pré-aquecido por 10 minutos com a solução do corante para se obter um fluxo contínuo de emissão de radiação. O tempo de ensaio foi de 120 minutos, com a retirada de alíquotas em intervalos regulares de tempo. As amostras foram filtradas em filtros 0,45 μm e a concentração do corante foi determinada por espectrofotometria de absorção visível, com comprimento de onda característico em um espectrofotômetro modelo Femto 700 plus.



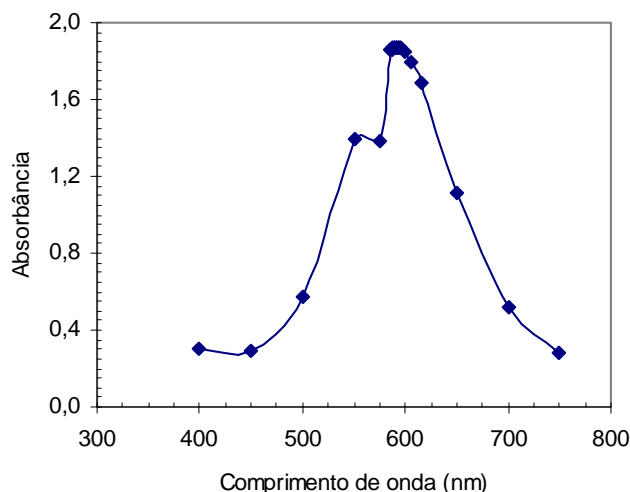
Figura 1 – Desenho esquemático do foto-reator (a) e detalhe da fonte de UV (b)



RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente realizou-se o estudo do espectro de absorvância do corante Blue L. para obter o comprimento de onda característico. A Figura 2 indica uma absorvância máxima no comprimento de onda equivalente 591 nm. Todas as concentrações do corante foram determinadas neste comprimento de onda.

Figura 2- Espectro de absorvância do Corante Blue L.



A influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação do corante Blue L foi avaliada em valores de pH inicial de 2,00; 3,00 e 4,50. As figuras 3, 4 e 5 apresentam os resultados dos sistemas estudados. Tanto o processo Fenton quanto o Foto-Fenton apresentaram uma maior eficiência de remoção para a concentração de 300 mg/L de peróxido de hidrogênio, sendo verificado que para o pH de 4,50 o nível de remoção foi superior a 98 % já nos primeiros 5 minutos de reação. Como pode ser observado na figura 5, para uma concentração de peróxido de hidrogênio de 300 mg/L o sistema H_2O_2/UV apresentou um perfil de remoção semelhante em toda a faixa de pH investigada. A maior eficiência de remoção dos processos foto assistidos é mais significativa nos sistema com baixa concentração de peróxido de hidrogênio (100 mg/L). Considerando a condição de pH inicial de 2,00, o processo Fenton apresentou uma remoção de apenas 20 %, enquanto os processos H_2O_2/UV e Foto-Fenton as remoções atingiram níveis de 54 % e 90 %,

respectivamente. As maiores velocidades de degradação do corante pelo processo foto assistido podem ser observadas na figura 6. Verifica-se um aumento dos coeficientes cinéticos da ordem de 3 e 9 vezes para o sistema H_2O_2/UV e Foto-Fenton, respectivamente. A cinética de reação de degradação nas condições operacionais estudadas ajustaram satisfatoriamente como uma reação de primeira ordem.

Figura 3 – Influência das condições experimentais na remoção do corante Blue L através do processo de Fenton.

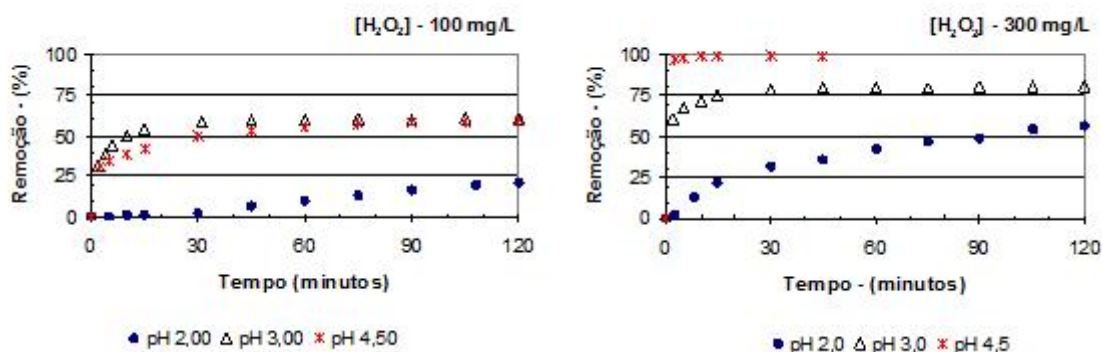


Figura 4 – Influência das condições experimentais na remoção do corante Blue L através do processo de Foto-Fenton.

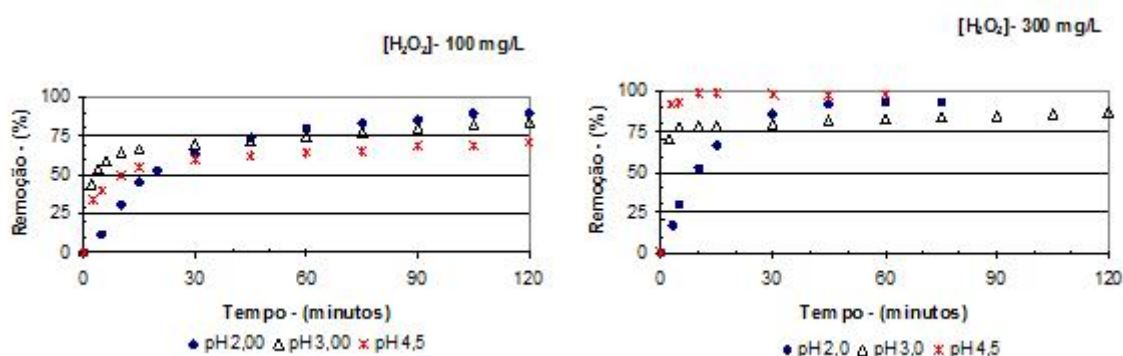
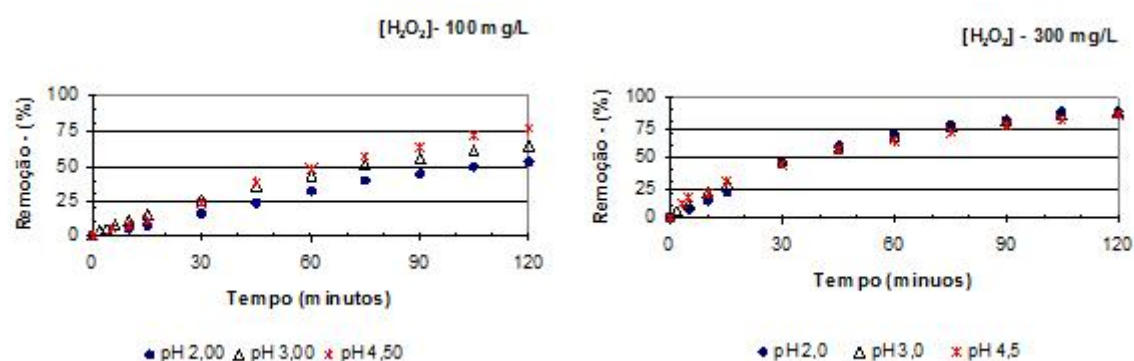


Figura 5 – Influência das condições experimentais na remoção do corante Blue L através do processo de H_2O_2/UV .



O estudo cinético foi avaliado considerando uma reação de primeira ordem de acordo com a equação 3. Apenas o sistema UV/H_2O_2 apresentou um ajuste ao modelo proposto em todas as condições estudadas, sendo os coeficientes apresentados na tabela 1.



$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3)$$

Onde:

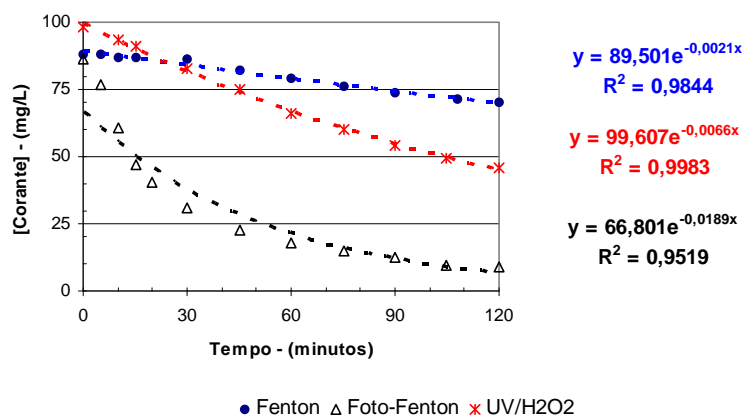
C_0 : concentração inicial do corante (mg/L);

C : concentração do corante (mg/L);

T : tempo de reação (minuto);

K : constante cinética (1/minuto)

Figura 6 – Comparação da cinética de degradação do corante Blue L pelo processo oxidativos avançados. Condições experimentais: $[H_2O_2] = 100$ mg/L; $[Corante]_{inicial} = 200$ mg/L



Dentro da faixa de pH estudada a velocidade de reação mostrou-se diretamente proporcional ao aumento de pH nos dois níveis de concentração de peróxido de hidrogênio. Observa-se que no nível mais elevado da concentração do peróxido de hidrogênio (300 mg/L) este aumento é mais expressivo, sendo a maior velocidade de reação observada para o pH 3,00.

Tabela 1 - Coeficientes cinéticos de fotoperoxidação do corante Blue L.

| pH | $[H_2O_2] - 100$ mg/L | | $[H_2O_2] - 300$ mg/L | |
|------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| | -k (min ⁻¹) | r ² | -k (min ⁻¹) | r ² |
| 2,00 | 0,0066 | 0,9983 | 0,0066 | 0,9983 |
| 3,00 | 0,0087 | 0,9977 | 0,0180 | 0,9988 |
| 4,50 | 0,0120 | 0,9955 | 0,0155 | 0,9960 |

Figura 7 – Cinética de fotodegradação do corante Blue L pelo processo H_2O_2/UV . Condições experimentais: $[H_2O_2] = 100$ mg/L; $[Corante]_{inicial} = 200$ mg/L

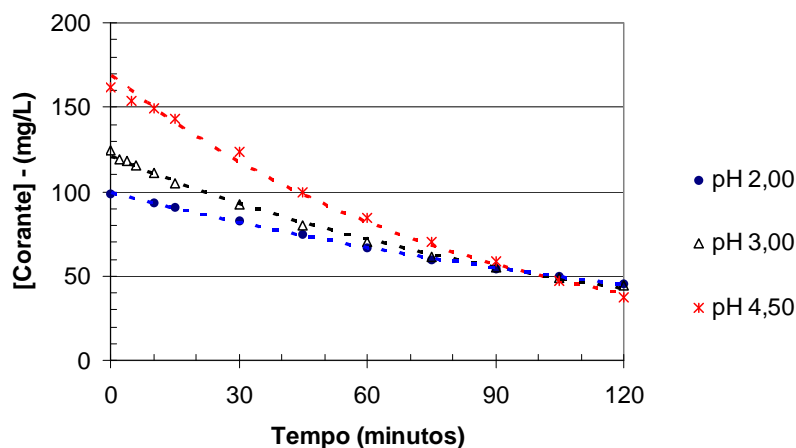
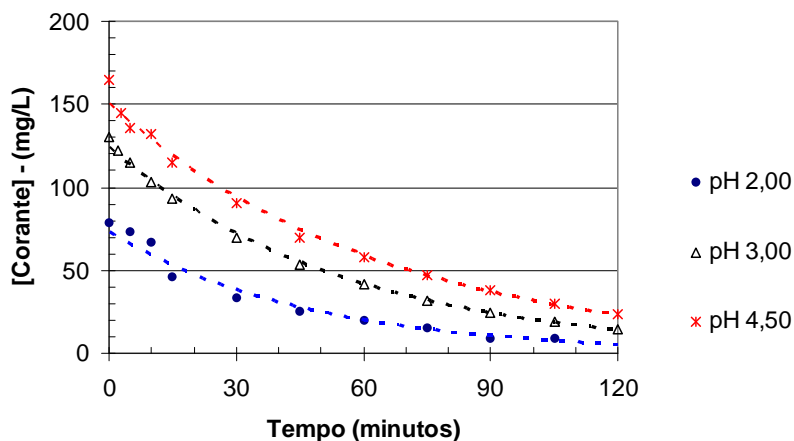




Figura 8 – Cinética de fotodegradação do corante Blue L pelo processo H_2O_2/UV . Condições experimentais: $[H_2O_2] = 300 \text{ mg/L}$; $[Corante]_{\text{inicial}} = 200 \text{ mg/L}$



CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados estudados demonstram ser eficientes na degradação do corante Blue L, sendo os melhores níveis de remoção observados para o sistema Foto-Fenton. A velocidade de degradação do corante foi significativamente superior para os processos foto assistidos. O sistema UV/H_2O_2 apesar de apresentar uma velocidade de reação inferior ao Foto-Fenton, alcançou uma considerável percentagem de remoção, com a vantagem de não necessitar de uma etapa no processo de remoção do reagente de Fenton.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHACÓN, J.M., LEAL, M.T., SÁNCHEZ, M. E BANDALA, E.R., 2006. "Solar Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes by Photo-Fenton Process, Dyes and Pigments", 69, 144-150.
2. GÓMEZ, V., LARRECHI, M.S., CALLAO, M.P., 2007. "Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon", Chemosphere 69(7), 1151-1158.
3. MANSILLA, H.D.; YEGER, M.C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J. (1997), "Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry". Wat. Sci. Tech., 35, 273-278.
4. NEYES, E.; BAEYENS, J., 2003. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique" Journal of Hazardous Materials, 98 (1-3), 33-50.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio recebido para o desenvolvimento do trabalho.