



XII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS DO TIPO (UV/H₂O₂, FENTON E FOTO-FENTON) NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES

Demaira Henrique da Silva¹; Nayanna Késsia Gomes²; Walterlanne Vasconcelos Jeremias³; Jéssica Linhares do Nascimento⁴; Marcos Érick Rodrigues da Silva⁵

RESUMO

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. Dentre os processos de tratamento indicados para compostos recalcitrantes, destaca-se os processos oxidativos avançados, que são processos limpos e não-seletivos. Assim, o objetivo desse trabalho será realizar um estudo de otimização multivariada dos processos oxidativos avançados do tipo (H₂O₂/UV, Fe⁺²/H₂O₂ e Fe⁺²/H₂O₂/UV) na degradação de efluentes têxteis sintéticos utilizando o planejamento fatorial. Os experimentos serão conduzidos de forma a obter, inicialmente, as condições ótimas de operação das variáveis influentes em cada processo oxidativo avançado, a citar: pH, concentração inicial de peróxido de hidrogênio e íon ferroso, potência da radiação UV e tempo de reação.

ABSTRACT

Discharging effluents in colorful environment is undesirable not only because it affects the aesthetics, transparency and gas solubility of water bodies, but also for many dyes and their byproducts are toxic, mutagenic or carcinogenic. Among the processes indicated treatment for recalcitrant compounds, there is the advanced oxidation processes, which are clean and non-selective processes. The objective of this work is to perform an optimization study of multivariate type of advanced oxidation processes (H₂O₂/UV, Fe +2 / H₂O₂ and Fe +2 / H₂O₂/UV) in the degradation of synthetic textile effluent using the factorial design. The experiments will be conducted to obtain initially, the optimal operating conditions of the influential variables in each advanced oxidation process, quote: pH, initial concentration of hydrogen peroxide and ferrous ion, power of UV radiation and reaction time.

Palavras-Chave : Processo de oxidação avançada, remoção de cor, otimização multivariada.

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

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. Eles não ocorrem livremente na natureza, sendo sintetizados em escala industrial através de uma seqüência de reações em dois estágios, chamadas diazotização (CHRISTIE, 2001). Os grupos azo são ligados principalmente a anéis de benzeno e naftaleno, e são descritos como corantes azo mono, di, tri etc., de acordo com o número de ligações azo. O segundo grupo de corantes mais usados são os que possuem o cromóforo antraquinônico, que é a base de muitos corantes dispersos (HAO *et al*, 2000).

As técnicas de tratamento convencionais aplicadas aos efluentes têxteis, tais como coagulação/floculação, separação por membranas e processos de adsorção (carvão ativado) têm o seu mérito, pois reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. O tratamento biológico, embora apresente baixo custo, tem potencial de aplicação limitado, tendo em vista a baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade de muitos corantes.

Nos últimos anos, entretanto, 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).

Esses processos oxidativos são baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são espécies altamente oxidantes. Além disso, são processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Os POAs podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

A utilização de sistemas homogêneos de fotodegradação tais como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (foto-fenton) têm atraído muita atenção em virtude de suas elevadas eficiências na oxidação de variados poluentes incluindo os corantes (ELMORSI *et. al*, 2010). Em geral, a

eficiência dos processos oxidativos avançados dependem 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 os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis não são levados em consideração.

Recentemente, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento. Dentro deste contexto, destaca-se os estudos envolvendo processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, psicologia, processos químicos e, o que nos parece mais importante, otimização de processos industriais (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005).

Dentre as várias alternativas existentes, destaque pode ser dado aos sistemas de planejamento fatorial, os quais permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais.

OBJETIVOS

Objetivo Geral.

Realizar um estudo de otimização multivariada dos processos oxidativos avançados do tipo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) na degradação de efluentes têxteis sintéticos utilizando o planejamento fatorial.

Objetivos Específicos.

✓ Realizar um estudo de otimização dos parâmetros operacionais dos processos oxidativos avançados do tipo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) na remoção de corantes.

✓ Avaliar os parâmetros cinéticos dos processos oxidativos avançados do tipo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) na remoção de corantes;

✓ Estudar o efeito do tempo de reação, da concentração de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso, do pH e da potência da radiação UV, na eficiência do processo oxidativos avançados na remoção dos corantes;

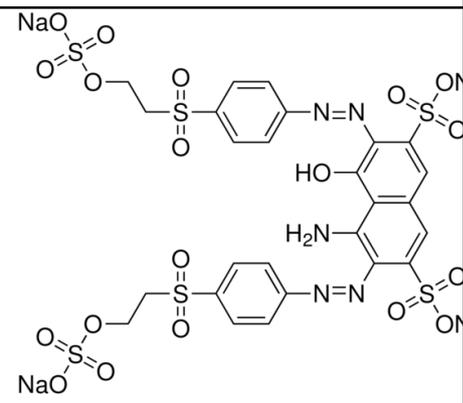
- ✓ Realizar um estudo comparativo da eficiência do processo oxidativo avançado do tipo foto-fenton utilizando diferentes sais de ferro na remoção de corantes;
- ✓ Avaliar o efeito de ânions inorgânicos na eficiência dos processos de oxidação avançada na eficiência de remoção dos corantes;
- ✓ Avaliar o efeito da concentração dos corantes RB5 e RB19 nas condições otimizadas dos processos oxidativos avançados na eficiência de descoloração;
- ✓ Avaliar a aplicação do planejamento fatorial na otimização multivariada de processos oxidativos avançados.

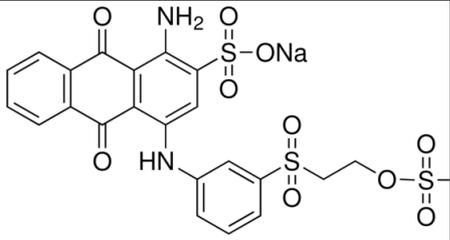
MATERIAL E MÉTODOS

Nesta pesquisa serão utilizados dois efluentes sintéticos, um contendo o corante azo *Reactive 4*.

Black 5 (RB5) e o outro utilizando o corante antraquinônico *Reactive Blue 19* (RB19). Na Tabela 1 são apresentadas as principais características dos corantes a serem estudados. As soluções de corantes utilizadas nos experimentos serão preparadas a partir da dissolução da quantidade necessária de cada corante em água destilada.

Tabela 1 - Características dos corantes a serem estudados

Corante/Classe	Estrutura Química / Fórmula Molecular	Peso molecular (g/mol)	λ_{\max} (nm)
Reactive Black 5 (RB5) Azo		991,82	598
	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$		

Reactive Blue 19 (RB19) Antraquin ônico		626.54	592
	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$		

Os reagentes empregados nos processos de oxidação avançada serão: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, $FeCl_3$, $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ e H_2O_2 (30%). O pH das amostras durante os ensaios em batelada serão ajustados para o valor desejável usando soluções aquosas de H_2SO_4 (6N) ou de $NaOH$ (6N). Para interromper a reação nas amostras coletadas ao longo do tempo o pH do meio será elevado para próximo de 10 com H_2SO_4 e adicionado o sulfito de sódio (Na_2SO_3 , Vetec) para remover o residual de H_2O_2 . Durante a avaliação dos efeitos dos ânions inorgânicos na eficiência dos processos oxidativos avançados serão utilizados os reagentes: cloreto de sódio ($NaCl$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) (Dinâmica).

Nessa pesquisa serão utilizados dois aparatos experimentais. O primeiro será um equipamento de jarrest equipado de seis cubetas (béqueres de 250 mL) e hastes contendo paletas de mistura que terão velocidade de agitação controlada, no qual serão realizados os ensaios com o processo fenton. O segundo aparato experimental será um fotoreator que foi confeccionado em geometria anelar, composto por um tubo de quartzo central, que possibilita a transmissão das radiações UV pelas suas paredes. Em torno desse tubo foram uniformemente distribuídas seis lâmpadas (UV-C) da marca Phillips, com comprimento de onda $\lambda = 254$ nm e potência de 15 W cada. O volume útil do fotoreator é de aproximadamente 500 mL. Nesse fotoreator serão realizados os ensaios com o processo (UV/ H_2O_2) e o processo foto-fenton (Fe^{2+} /UV/ H_2O_2).

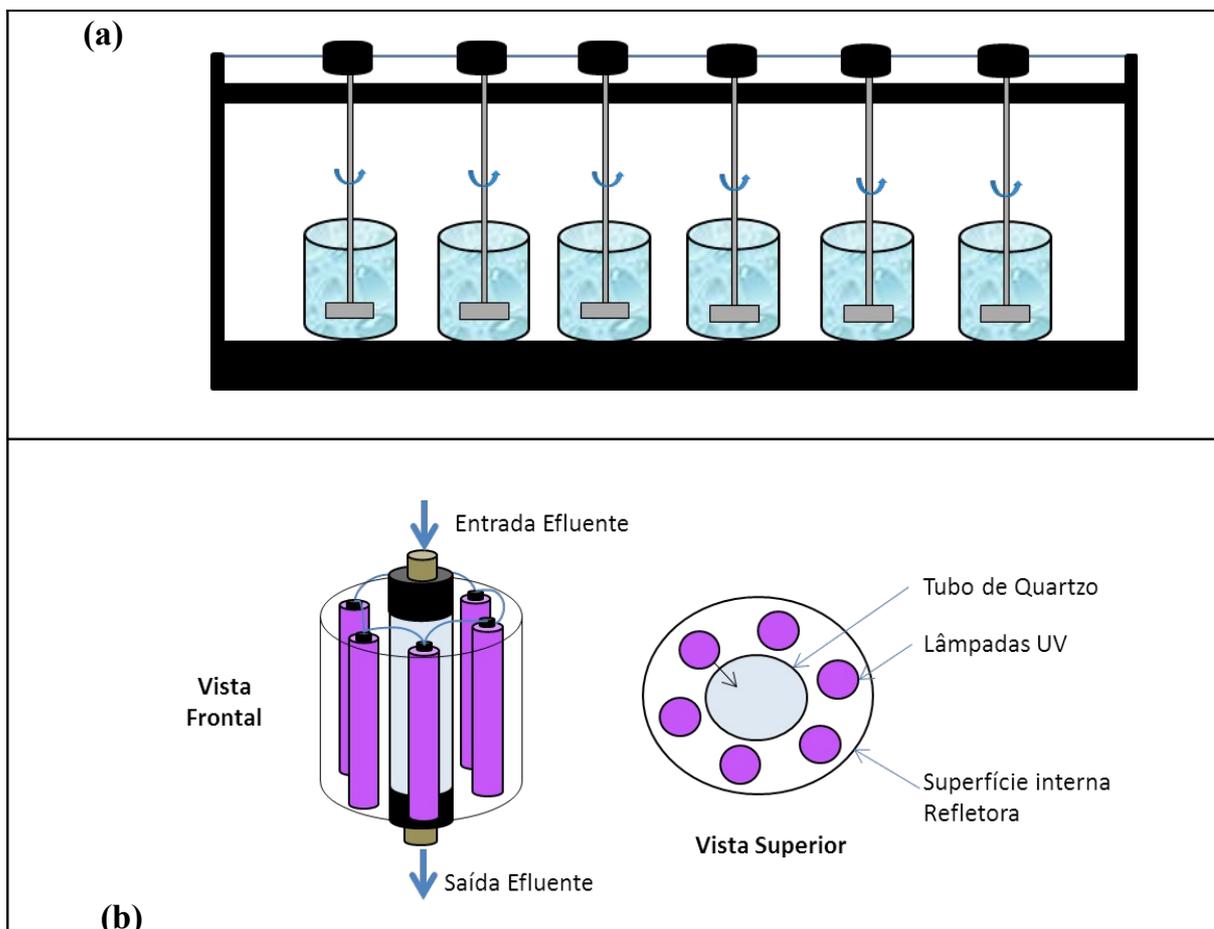


Figura 1 – Esquema representativo dos aparatos experimentais que serão utilizados na pesquisa. (a) Aparelho de Jartest e (b) Fotoreator.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos como o processo oxidativo do tipo fenton serão realizados no aparelho de jartest já os ensaios com os processos UV/H₂O₂ e Foto-fenton serão realizados em um fotoreator descritos na item anterior. Todos os experimentos serão realizados em regime de bateladas e em temperatura ambiente, de aproximadamente 25°C.

O pH do efluente sintético, quando necessário, será ajustado utilizando-se soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou hidróxido de sódio (NaOH). A concentração de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio, 30%) adicionada às amostras assim como a potência da radiação UV variarão de acordo com as condições pré-estabelecidas para os experimentos. O tempo total das reações será estabelecido em 30 minutos, e as amostragens para análises serão efetuadas ao final dos 30 minutos para os ensaios de otimização e a cada minuto ao longo dos experimentos que serão avaliadas as cinéticas das reações dos processos estudados. Os experimentos serão realizados com efluentes sintéticos contendo os corantes azo (RB5) e antraquinônico (RB19), individualmente, em concentrações de 25, 50, 75 e 100 mg/L.

Dentre as etapas a serem realizadas na pesquisa, destaca-se:

Ensaio de Otimização Multivariada dos Processos Oxidativos Avançados: Nessa etapa serão realizados os ensaios de otimização dos processos UV/H₂O₂, fenton e foto-fenton utilizando o Planejamento Fatorial Completo ou Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) na remoção dos corantes RB5 e RB19. No processo fenton serão obtidas as concentrações ótimas de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso (Fe²⁺), além do pH inicial do meio. Já no processo foto-fenton serão obtidas as condições ótimas para o pH, concentração de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso e, a para a potência da radiação UV aplicada. Quanto ao processo UV/H₂O₂ serão otimizados os seguintes parâmetros: pH do meio, concentração de peróxido de hidrogênio e potencia da radiação UV.

Estudos Cinéticos dos processos: Nessa etapa serão estudados os parâmetros cinéticos dos processos UV/H₂O₂, fenton e foto-fenton na remoção dos corantes RB5 e RB19 utilizando-se as condições ótimas obtidas na etapa anterior. Serão avaliados os efeitos da concentração de ânions inorgânicos (Cl⁻, CO₃²⁻ e NO₃⁻), da concentração dos corantes e do tempo de reação.

ANÁLISES

As análises de caracterização do efluente bruto e tratado serão realizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 1995). As análises de cor e concentração de compostos aromáticos (UV₂₈₀) serão determinadas num espectrofotômetro UV- visível. O monitoramento da absorvância na região entre 200 e 800nm fornece informações qualitativas quanto à degradação dos corantes e a formação dos subprodutos durante o processo de fotodegradação. A eficiência de remoção de cor será obtida através do decréscimo da absorvância lida para o comprimento de onda referente ao pico de absorção.

As análises de H₂O₂ residual serão realizadas através do método iodométrico, e a determinação da concentração de ferro total no efluente tratado foi realizada através do método colorimétrico o-fenantrolina (APHA, 1995).

O planejamento fatorial dos experimentos será realizado utilizando-se o programa estatístico Statgraphics. Este procedimento é cada vez mais utilizado em estudos de otimização, uma vez que permite a avaliação de efeitos antagônicos e sinérgicos das variáveis, com grande praticidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IDIL, Arslan-Alaton, et. al. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012.

MARTINS, Madeira Leonardo, et. al. Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ in treating synthetic textile wastewater containing the dye Black Biozol UC, *Eng Sanit Ambient*, v.16 n.3, jul/set 2011.

MANENTI, Ricieri Diego, et. al. Otimização dos processos foto-fento utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético, *Engevista*, v.12, n.1, junho 2010.

KANG, Shyh-Fang, et. al. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemospher*, October 1999.

MONTAÑO, Garcia Julia, et. al. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor, *Journal of Hazardous Materials*, December 2006.

S.LUCAS, Marco, et. al. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigment*, September 2006.

F, Ghanbary, et. al. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigment*, March 2007.

NÚÑEZ, Lluiz, et. al. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigment*, August 2007.

OROZC, L Sayara, et. al. Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, December 2008.

ARSLAN-ALATON, Idil, et. al. Reatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, November 2008.

Papíc, Sanja, et. al. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, September 2008.

SUN, Sheng-Peng, et. al. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, April 2008.

TAHA, M. Elmorsi, et. al. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials*, September 2007.

DE LAAT, Joseph, et. al. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, November 2003.

HRVOJE, Kus'ic', et. al. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, April 2007.