

APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA (FOTO-FENTON) NA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO PRESENTE EM EFLUENTES INDUSTRIAS

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque (1); Railson de Oliveira Ramos (2); Josivaldo Rodrigues Sático (3); Wilton Silva Lopes (4)

Universidade Estadual da Paraíba-UEPB – virginia.albuquerque@yahoo.com.br¹

Universidade Estadual da Paraíba-UEPB – railson_uepb@outlook.com²

Universidade Estadual da Paraíba-UEPB – josivaldosatiroo@gmail.com³

Universidade Estadual da Paraíba-UEPB – wiltonuepb@gmail.com⁴

RESUMO

Efluentes industriais com presença de corantes, quando não tratados adequadamente, contribuem diretamente na contaminação de águas superficiais, provocando sérios danos à fauna e flora como alterações na biota aquática, toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas além da poluição visual. O Azul de Metileno (AM) pode ser encontrado em efluentes de indústrias de papel, poliésteres e nylons, atribuindo dificuldades aos tratamentos convencionais, por apresentar elevada estabilidade química, que dificulta sua degradação. Uma alternativa que tem sido bastante estudada para eliminação de substâncias orgânicas de difícil degradação são os Processos Oxidativos Avançados (POA). O Fotofenton é um POA que utiliza a combinação de $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, e tem se destacado pela alta capacidade de mineralização não seletiva da matéria orgânica. Neste sentido, o presente trabalho avaliou a aplicação de POA na degradação de Azul de Metileno, através da fotocatalise homogênea empregando reagente de Fenton, em um reator fotocatalítico com lâmpada UV, operando em regime batelada. O experimento consistiu em monitorar um reator em escala piloto de 1.3 L de volume, tratando um volume de 10L de efluente de estudo por recirculação. O sistema foi operando por um tempo de 2hs e os parâmetros de análise foram COT, pH, cor (620 nm) e potencial redox, condutividade e oxigênio dissolvido. Os resultados obtidos demonstraram que o tratamento atuou na remoção total da cor em menos de 15 minutos. O COT monitorado ao longo do tratamento comprovou que houve mineralização de matéria orgânica, com uma redução de 68% do COT.

Palavras chave: Efluente industrial, Azul de metileno, POA, Foto-fenton.

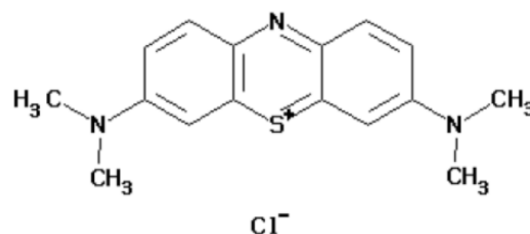
1. INTRODUÇÃO

A presença de corantes em efluentes de diferentes setores industriais é uma problemática desde que eles passaram a ser utilizados em larga escala no processo de revolução industrial, na década de 20. Dentre os setores industriais com potencial de contaminação do ambiente através de corantes destacam-se o têxtil, couros e tanantes, papel e tintas. De acordo com Oliveira (2014) a contaminação de águas superficiais com estes compostos provoca sérios danos à fauna e flora dos locais atingidos, além da poluição visual. Em função da intensa coloração, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas.

Um corante com ampla faixa de aplicação industrial é o Azul de Metileno (AM), comumente aplicado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons. (FABRÍCIO, 2010). Além destas aplicações este corante é também utilizado como indicador para reações químicas e em análises biológicas, e é empregado também na indústria farmacêutica. OLIVEIRA (2014) descreve que o AM, por se tratar também de um corante básico, pode ser empregado para coloração de couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel.

O Azul de Metileno também é classificado com um corante Tiazínico, isto é, básicos e/ou mordentes, com fórmula química: $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (FABRÍCIO, 2010). Na Figura 2 seguir é possível observar a estrutura molecular deste composto, que possui dois anéis aromáticos, em um anel no centro da molécula, com ligações duplas Carbono-Nitrogênio, Carbono-Enxofre, que conferem a molécula alta estabilidade química e difícil degradação.

Figura 1: Estrutura química da molécula do corante Azul de Metileno.



Fonte: (FABRÍCIO, 2010).

Do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor industrial, devido à elevada estabilidade química dos corantes, que

dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias.

Uma alternativa que tem sido bastante estudada para degradação de substâncias orgânicas de difícil degradação são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que consistem na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores. A Fotocatálise homogênea com reagente de Fenton é um POA que tem sido aplicado nos tratamentos corantes dos mais diversos efluentes industriais pois tem a capacidade mineralizar a matéria orgânica em subprodutos simples como H_2O e CO_2 .

A Fotocatálise Homogênea com reagente de Fenton é um POA que tem sido aplicado na aplicação nos tratamentos corantes dos mais diversos efluentes industriais (MARTINS et al. 2011; ZAWADZKI, 2008; SOUZA, 2008; FREITAS, 2006) pois tem a capacidade mineralizar a matéria orgânica em subprodutos simples como H_2O e CO_2 , que minimiza a preocupação dos subprodutos formados pelos corantes, além de apresentar vantagens em relação a outros tratamentos, como alta eficiência, baixo custo de reagentes, e baixa produção de resíduos. A reação de Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação dos reativos radicais hidroxila que oxidam poluentes orgânicos levando-os a mineralização (SANTOS, 2009). A seguir, as Equações (1), (2) e (3) representa a reação de Foto-fenton.



Na Equação (1) a radiação ultravioleta provoca a fotorredução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} e oxidação do ligante, formando radical hidroxila. Na Equação (2), a decomposição do peróxido de hidrogênio por UV, o que implica na formação de maior quantidade de radical hidroxila. (ALHAMEDI et al., 2009). Na Equação (3) O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton conforme equação (ROQUETO, 2012).

Neste sentido este trabalho teve por objetivo avaliar a aplicação de processos oxidativos na degradação do corante Azul de Metileno, através da fotocatalise homogênea empregando reagente de Fenton, em um reator fotocatalítico operando em regime batelada.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

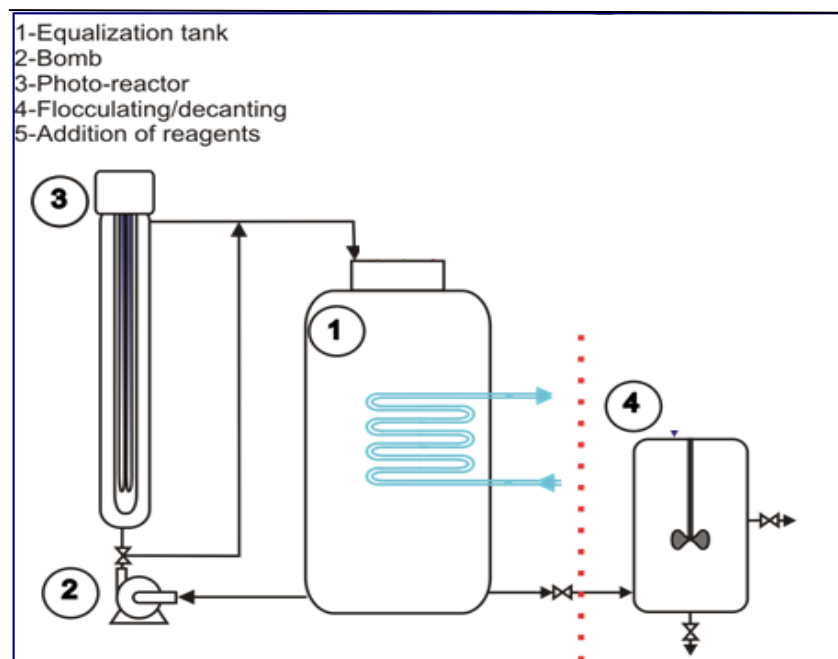
2.1 Efluente de estudo (EFE)

Preparou-se um fluente de estudo através da adição do corante em água de abastecimento público para uma concentração de 25 ppm de azul de metileno.

2.2 Reator fotocatalítico

Para realização dos ensaios de oxidação foi utilizado um reator fotocatalítico em que os parâmetros de oxidação monitorados foram pH, condutividade, potencial redox, oxigênio dissolvido (OD), cor (650 nm) e carbono orgânico total (COT). O reator utilizado operou em regime batelada, e os principais componentes foram: 1- tanque da equalização do efluente de estudo; 2- bomba de recirculação, 3- câmara de reação tubular com lâmpada UV; 4- câmara de coagulação, estes observados na Figura 2 a seguir.

Figura 2: Estrutura de funcionamento do reator fotocatalítico



2.3 Execução do experimento

No início do tratamento, 10 L do efluente de estudo alimentava o tanque de equalização onde eram dosados o reagente Fenton. Em seguida, o pH do meio era ajustado com Ácido Sulfúrico, e o reagente Fenton foi adicionado (Utilizou-se sulfato ferroso hexahidratado e Peróxido de Hidrogênio). Após 1 min de homogeneização a lâmpada UV era ligada. Em cada tempo de coleta de oxidação, 100 ml da amostra era transferida para uma câmara de coagulação, onde era realizado ajuste de pH, e a amostra permanecia por um minuto. As amostras coaguladas eram centrifugadas em 2500 RPM por 5 minutos. Na tabela 1 a seguir estão apresentados os parâmetros de operação do reator.

Tabela 1: Parâmetros de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	2
Temperatura (°C)	30
Concentração de Fe ²⁺ (mMol)	2
Concentração de H ₂ O ₂ (mMol)	6

A relação de proporção de reagente Fenton Fe²⁺/ H₂O₂ obedeceu a uma relação de 1/3, para garantir melhor rendimento da reação. O pH de coagulação foi ajustado para pH 9 no momento em que o efluente entrava na câmara.

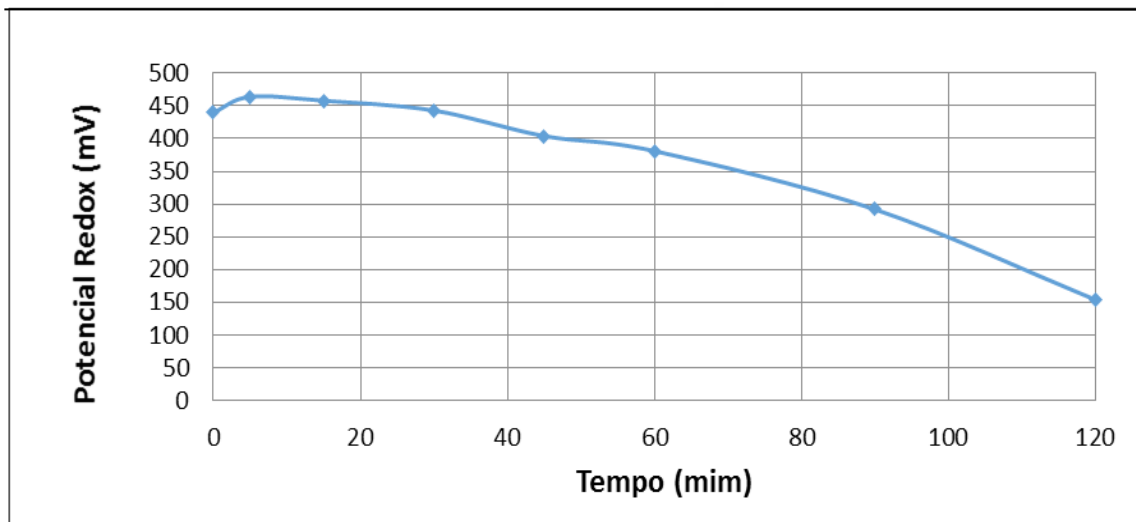
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a oxidação fotocatalizada, observou-se que os valores de pH se mantiveram praticamente constantes entre pH 1,8 – 2,1. A condutividade oscilou entre 1,7 – 2,0 ms. O valor de potencial redox do sistema antes da adição do reagente Fenton era 178. No Gráfico 1 a seguir, estão apresentados os valores de potencial redox monitorados ao longo do tempo.

O tempo zero do gráfico indica o potencial redox da reação Fenton antes da lâmpada UV ser ligada. É possível observar que no tempo de 5 min da catalise o potencial redox assume o valor máximo, que indica a radiação UV foi operante na catalisação da reação. O comportamento da

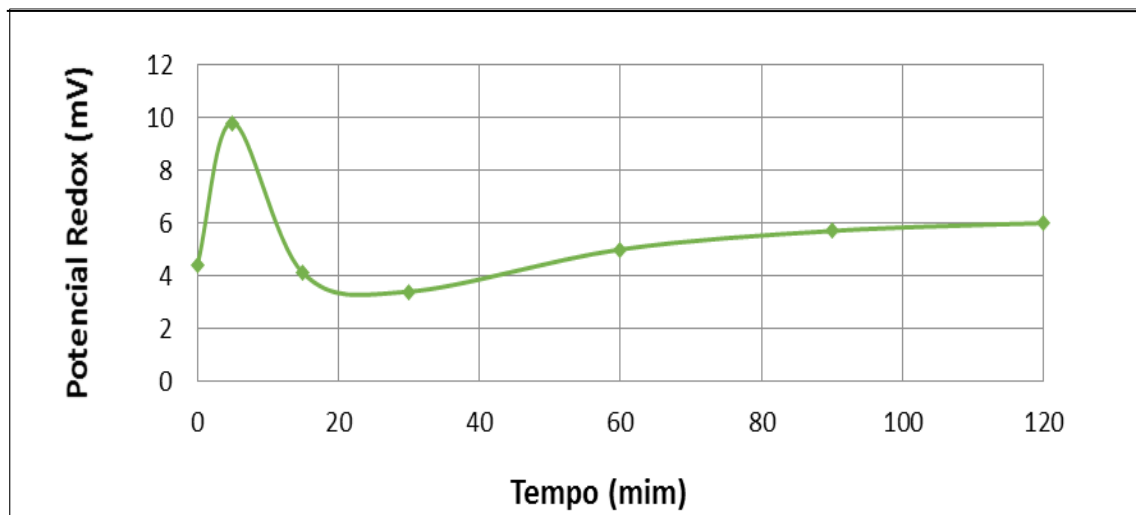
curva aponta que as reações de oxidação ocorreram ao longo das 2hs de operação, e que ao fim deste tempo as reações de oxidação ainda tinham potencial para acontecer.

Figura 3: Monitoramento do potencial redox em função do tempo de oxidação por Foto-fenton



Os valores referentes a oxigênio dissolvido podem ser observados na figura 4 a seguir.

Figura 4: Monitoramento do oxigênio dissolvido em função do tempo de oxidação por foto-fenton



O tempo zero do gráfico indica o oxigênio dissolvido no momento da adição de reagente Fenton, e antes da fotocatalise. O OD do efluente de estudo foi de 5,5 mg O₂/L. É possível observar

que no instante em que a lâmpada uV foi ligada ocorreu um aumento acentuando do OD, chegando ao valor máximo de 9,8 mg O₂/L em 5 min. Este evento é explicado pois durante a fotólise de peróxido de hidrogênio ocorre a liberação de oxigênio. Este parâmetro indicou que a maior fotolização do H₂O₂ ocorreu nos cinco minutos iniciais de oxidação. O ligeiro consumo do oxigênio pode estar relacionado com a formação de CO₂ em função da mineralização da matéria orgânica.

No monitoramento do COT, verificou-se que reação Fenton sem a fotocatalização UV foi responsável pela degradação de cerca de 50% da matéria orgânica do efluente de estudo. As análises também mostraram que após 45 mim de experimento os valores para COT permaneceram constantes. No Gráfico 5 e na Tabela 2 estão descritos os valores de COT nos tempos de tratamento. Figura 5: Carbono Orgânico Total (COT) em função do tempo de oxidação por Foto-Fenton.

Figura 5: Carbono Orgânico Total (COT) em função do tempo de oxidação por Foto-fenton

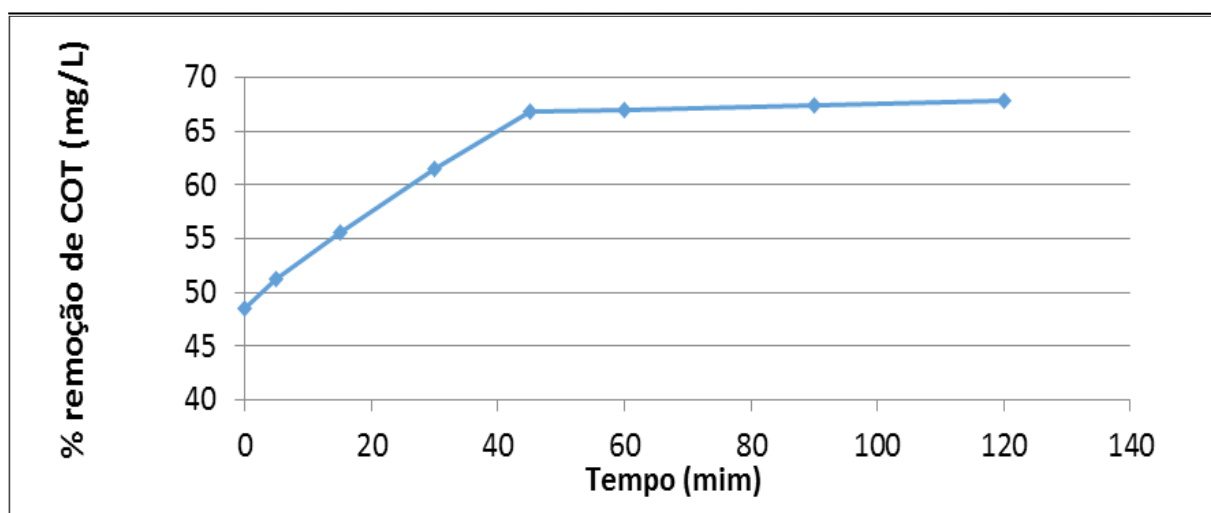


Tabela 2: valores de COT correspondente ao tempo de oxidação

Tempo de reação	COT (mg/L)
0	10,48
Fenton	5,39
5	5,11
15	4,65

30	4,04
45	3,47
60	3,46
90	3,42
120	3,37

Após adição do reagente de Fenton, o COT no efluente do AM teve uma diminuição de 48 %, saindo de 10,5 mg/L para 5,4 mg/L. Durante a catalisação uV o valor decresceu de 5,4 para 3,4mg/L até os 45 mim de experimento, após permaneceu constante. Ao fim do tratamento foi obtido uma remoção de 68% do COT.

Em relação a análise por espectrofotometria, para um tempo de 15 de reação fenton ocorreu uma redução da concentração de 25 ppm para 0,94 ppm, do composto. Esta remoção indica uma redução de 96% da concentração da molécula de azul de metileno. Considerando que o valor de COT após o tratamento foi de 5,4 mg/L, apesar da remoção de 96% da cor característica do grupo cromóforo, a matéria orgânica remanescente indica a presença de subprodutos não oxidados. Este fato comprova que a análise fotométrica não é um parâmetro suficiente para análise de degradação de corantes, uma vez que a quebra de um grupo cromóforo que caracteriza a cor não implica na mineralização total da molécula.

4. CONCLUSÕES

Os processos oxidativo proposto viabilizou a remoção total da cor em menos de 15 minutos experimento. O COT monitorado ao longo do tratamento comprovou que ocorreu oxidação de matéria orgânica, com uma redução de 68%. Os dados do monitoramento demonstraram as reações de geração de radical hidroxila ocorrem mais intensamente nos cinco primeiros minutos de reação, e que após 45 mim de fotocatalise os valores de COT permaneceram constantes, indicando que a matéria orgânica remanescente não sofre degradação por este processo.

5. REFERÊNCIAS

ALHAMEDI, F. H., RAUF, M. A., AND ASHRAF, S. S., Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂, **Desalination** 239(1-3), 159-166, 2009.

FABRÍCIO, Tailena Naiara Rodrigues et al. Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno. In: V CONNEPI-2010. 2010.

MARTINS, M. L., SILVA, E. C., NETO, M. M. J., MOREIRA, M. P. R. F., Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC, **Eng Sanit Ambient**, v.16 n.3, 261-270, 2011.

OLIVEIRA, M. E. A., Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno, Portal de revistas científicas do Centro Universitário Senac, Centro Universitário Senac ISSN 2179-474X, Vol. 4 no 2, São Paulo, 2014.

ROQUETO M. N., Estudo da degradação do fungicida Tiofanato Metílico em meio aquoso por processos oxidativos avançados UV/H₂O₂, Fenton e Fenton/UV, programa de pós-graduação em tecnologia ambiental, universidade de ribeirão preto, Ribeirão Preto – SP- 2012.

SANTOS, F. P. A., estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurómetílico a partir de processos Fenton, Foto-fenton e TiO₂, CNPq – PIBIC 2008/09, Departamento de Química, UFMS- Cidade Univercitaria – MS, 2009.