

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEO PARA A REAÇÃO DE FENTON VISANDO O PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.

Alice B. Ferro^{1*}, José L. S. Duarte², Jéssica M.O. Melo¹, Josealdo Tonholo³, Carmem L.P.S. Zanta³

1. Estudante de IC do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL

2. Doutorando do PPGQB-UFAL

3. Professor(a) Doutor(a) do instituto de Química e Biotecnologia-UFAL/Orientadores

Resumo:

Com o aumento da população, a demanda para produção de alimentos cresceu exponencialmente, juntamente com a quantidade de resíduos líquidos gerados pelos processos industriais. Isso tem incentivado à pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias no tratamento de efluente. Dentre as tecnologias desenvolvidas destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são processos que visam gerar espécies com alto poder de oxidação, capazes de transformar as substâncias em espécies menos agressivas, ou até mesmo mineralizá-las. Dentre os POAs, destaca-se a reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), por sua alta eficiência e baixo custo. A reação de Fenton apresenta dois inconvenientes, a necessidade do controle rigoroso do pH (pH~3,0) e a geração de lama residual ($\text{Fe}(\text{OH})_x$), após o ajuste final de pH. Visando minimizar esses problemas, esse estudo buscou desenvolver catalisadores heterogêneos para a reação Fenton a partir de resíduos industriais.

Autorização legal: Esse trabalho não requer aulorização para execução.

Palavras-chave: Fenton; Catalisadores; Tratamento de Efluentes.

Apoio financeiro: CNPq

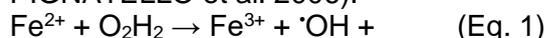
Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFAL.

Introdução:

A água, como recurso natural e de valor econômico e social incalculável, é essencial à existência e bem estar do homem e à conservação dos ecossistemas do planeta. Durante muitos anos este recurso foi considerado infinito, visto a generosidade da natureza, que produzia inesgotáveis e renováveis mananciais (VARGAS et al., 2007). Mas hoje se tem comprovado que a água potável, tem diminuído consideravelmente, levando a sérios problemas sociais. Com o crescimento populacional veio um grave problema que afeta o mundo, a poluição dos corpos de água.

Uma forma de minimizar este efeito é através do tratamento adequado do efluente tanto para descarte quanto para reuso. Dentro desta problemática, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas buscando o tratamento adequado de efluentes oriundos de processos urbanos e indústrias. Dentro as novas tecnologias destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes são definidos como processos que geram agentes oxidantes, em especial os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), capazes de oxidar ou degradar a matéria orgânica. Os POAs são uma combinação de reagentes ou processos, tais como H_2O_2 , O_3 , luz ultravioleta, ultrassom, e sais de ferro (LUSTOSA et al., 2013), que visam gerar espécies altamente oxidantes.

A mais de um século, a oxidação de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Quarenta anos depois da primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton” (Equação 1), Haber e Weiss (1934) propuseram que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea (NOGUEIRA et al., 2007; PIGNATELLO et al. 2006).



Uma das limitações da aplicação da reação de Fenton é controle rigoroso do pH de forma a garantir a solubilidade do íon Fe^{2+} e a grande quantidade de lama ($\text{Fe}(\text{OH})_x$) formado no final da reação. Visando minimizar esse problema, novos calisadores heterogêneo estão sendo desenvolvidos tais como: ferro (II)

imobilizado em matriz de alginato (SOUZA et al, 2008), ferro suportado em argilas (GONZÁLES-BAHAMÓN et al, 2011), óxido de ferro suportado em carvão ativado (DAZA et al, 2012) e ferro suportado em quitosana (SOUZA et al., 2010).

Dentro desse contexto esse estudo buscou um substituto para os sais ferrosos através de catalisadores heterogêneos para a reação Fenton a partir de resíduos industriais.

Metodologia:

Inicialmente foi realizada uma seleção de materiais com potencialidade para serem empregados como fonte de ferro. Como critério de seleção utilizou-se os seguintes parâmetros:

- Disponibilidade e custo: onde buscou-se selecionar materiais de baixo custo e fácil aquisição.

- Necessidade de pré-tratamento: alguns resíduos podem estar impregnados de substâncias e necessitam de limpeza ou pré-tratamento complexos o que torna o processo economicamente inviável.

Dentro desses critérios foram selecionados dois materiais, para o estudo, no qual as características não serão informadas visando proteção intelectual.

Pré-tratamento e determinação da eficiência dos catalisadores:

Resíduo 1:

A limpeza das amostras foi realizada utilizando ácido sulfúrico, com concentração de 5% a 10%, intercalando com água, por 48 horas. Em seguida foram separadas as amostras e pesadas cerca de 1g para reações em béquer e 300g para reações em reator cilíndrico.

Resíduo 2:

Na amostra de resíduo 2 havia muito óleo e graxa, então foi realizada inicialmente uma limpeza com detergente líquido e água, como a gordura persistia o material foi submerso em álcool etílico, seco e armazenado para posterior reação.

Efluentes:

Nesse estudo foram utilizados dois tipos de efluentes. Um sintético, tendo como poluente modelo o corante amarelo sol diluído em água ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), e outro real, cedido por uma indústria têxtil da cidade de Caruaru do estado de Pernambuco e foi utilizado sem tratamento prévio ou diluição.

Tratamento do efluente com reação de Fenton:

As reações com o resíduo 2 foram realizadas em batelada utilizando béquer como reator. Em 250 mL do efluente sintético, foram adicionados o H_2O_2 e o resíduo metálico, variando o volume

e a massa. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 60 minutos.

Em um segundo estudo, testes em reator cilíndrico foram realizados utilizando como catalisador o resíduo 1 com variação da concentração de H_2O_2 . A eficiência do processo foi avaliada através da redução da concentração do corante analisada pela redução da banda de adsorção da solução na região UV/VIS.

Resultados e Discussão:

Após o pré-tratamento dos materiais, foram realizadas reações de Fenton em batelada. No reator contendo 250 mL do efluente sintético foram adicionados o resíduo 2 e o H_2O_2 , e ajustado o pH da solução em $3,0 \pm 0,1$. As concentrações dos reagentes foram variadas de acordo com a Tabela 1. As reduções da concentração do corante em função do tempo da reação são apresentadas nas figuras 1 e 2.

Tabela 1: Massa do catalisador e concentração de H_2O_2

Reação	Massa Catalisador	$[\text{H}_2\text{O}_2]$
1	1,0643 g	5,3 mmol
2	2,0250 g	2,9 mmol
3	3,0271	1,2 mmol
4	4,0443	0,6 mmol

Como podemos observar na Figura 1, a condição de maior eficiência foi a reação 1, com menor massa de resíduo e maior volume de peróxido. Já na reação 2 houve uma queda na absorbância até 20 minutos, o valor de absorbância se manteve constante até 30 minutos, e após esse tempo houve aumento. Em relação à massa do catalisador, houve redução de 0,0035 g ou 0,33%, já na reação 2 a redução foi de 0,0163 g ou 0,80% ao término das reações.

Nas reações 3 e 4, foram encerradas aos 30 minutos pois no caso da reação 3 houve redução até o tempo 20 minutos depois houve um aumento considerável da absorbância, na reação 4 ocorreu o mesmo com a diferença que a eficiência de redução foi menor que as reações anteriores.

Figura 1: Reação 1 com 1,0643g de catalisador e 5,3 mmol de H_2O_2 ; Reação 2 com 2,0250g de catalisador e 2,9 mmol de H_2O_2

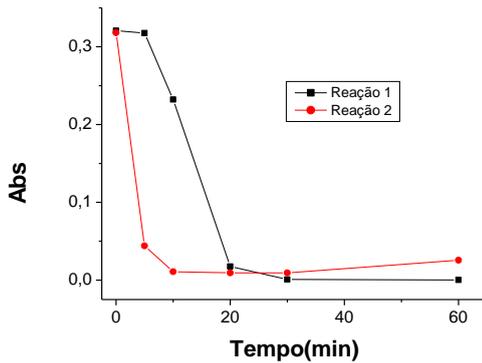
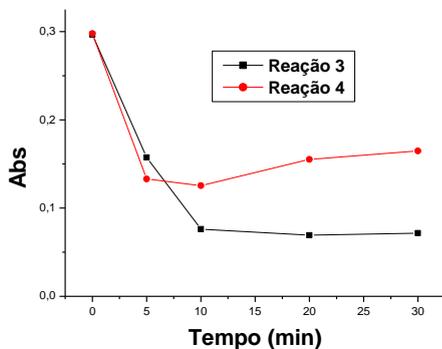


Figura 2: Reação 3 com 3,0271g de catalisador e 1,2 mmol de H_2O_2 ; Reação 4 com 4,0443g de catalisador e 0,6 mmol de H_2O_2 .



Nas reações com o resíduo 1 como catalisador, para o tratamento do efluente real da indústria têxtil, foi utilizado um reator de fluxo ascendente (Figura 3) contendo 300 g do catalisador. Num volume de 250 mL de efluente foi adicionado o H_2O_2 e em seguida o efluente foi passado pelo reator continuamente e foi monitorada a redução da cor da solução em função do tempo da reação. Na figura 4 são apresentados os espectros de absorção (UV –Vis) da solução em função do tempo de reação.

Figura 3: Reator de fluxo ascendente.

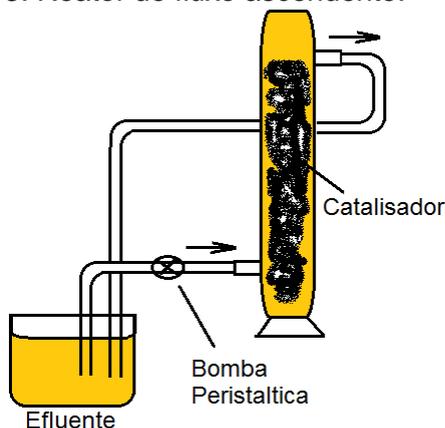
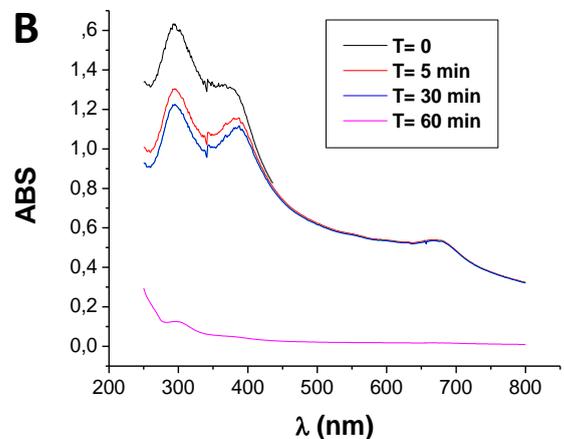
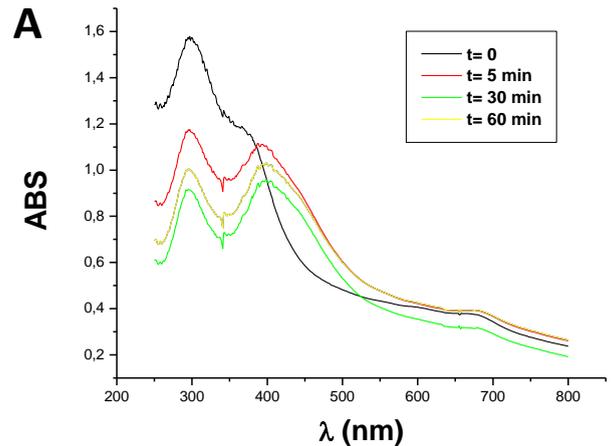


Figura 4: Espectros de absorção (UV –Vis) da

solução em função do tempo de reação. A - com adição de 11,7 mmol de H_2O_2 ; B- com adição de 23,5 mmol de H_2O_2 .



Na figura 4 observa-se que com 11,7 mmol de H_2O_2 obteve-se apenas a redução parcial da cor da efluente. Já com 23,5 mmol obteve-se a redução de quase 100% da coloração, comprovando a eficiência do catalisador no tratamento do efluente.

Conclusões:

Os resultados mostram que as reações de Fenton são eficientes na redução da cor da solução, tanto do efluente real e quanto na do efluente sintético.

Para o efluente sintético com o catalisador 2, o melhor resultado foi obtido com a massa de 2g de catalisador e 2,9 mmol de peróxido de hidrogênio.

Para o efluente real foi obtida a redução de ~100% da coloração com a maior concentração de peróxido de hidrogênio, indicando a eficiência do processo no tratamento do efluente.

Referências bibliográficas:

ANGELA ANGLADA, ANE URTIAGA, INMACULADA ORTIZ. 2009; "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water

treatment: fundamentals and review of applications”, J Chem Technol Biotechnol 84: 1747–1755

(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions”; *Int. J. Chem. Kinet*, 34, 488-493.

BOSSMANN, S. H. OLIVEROS, E., KANTOR, M., NIEBLER, S. BONFILL, A. SHAHIN, N., WORNER M. and BRAUN A.M., 2004, “New Insights into the mechanism of the thermal Fenton reactions occurring using different iron (II)- complexes”, *Water Sci. Technol.*, 49, 75-80.

BRILHAS, 2014, “A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton”, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 3, 393-417, 2014

COMNINELLIS CH., DE BATTISTI, A., 1996, *J. Chim. Phys.*, 93, 673.

DUARTE, J. L. da S., 2012. “*Tratamento de efluentes oleosos por processos oxidativos avançados e processos oxidativos eletroquímicos avançados*”, Trabalho de conclusão de curso. Maceió

FEIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. New trensa for treatment of industrial efluentes containing organochloride species. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 503-511, 2000 - AL FENTON, H. J. H.; *J. Chem. Soc.*, 1894, 65, 899.

GOMES, L. M.; "TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE COCO UTILIZANDO OS PROCESSOS DE FENTON E ELETROQUÍMICO", Dissertação de mestrado, Maceió, 2012

GOGATE, P.; Pandit, A.; *Adv. Everion. Res.* 2004, 8, 553.

HABER, F.; Weiss, J.; *Proc. Royal Soc. London* 1934, 147, 332.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA C. E., *Rev. Virtual de Quím.*, 2013, 5, 973-980.

MUCCIACITO, J. C.; “As características de confronto entre a análise visual e química referente a cor da água para consumo humano”; Disponível em <http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=3926>, acessado em 13 jun. 2015.

MARTIRE, D.O., CAREGNATO, P., FURLONG, J., ALLEGRETTI. P., and GONZALES M.C., 2002, “Kinetic study of the reaction of oxoiron