

XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

TRATAMENTO DE ÁGUAS VIA PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO – ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DE AZUL DE METILENO

Estefânia Carvalho Esteves Santos⁽¹⁾; **Natália da Fonseca Barbosa**⁽¹⁾; **Jordana Alves da Cunha Silva**⁽¹⁾; **Cássia Sidney Santana**⁽²⁾; **Marcelo da Silva Batista**⁽³⁾

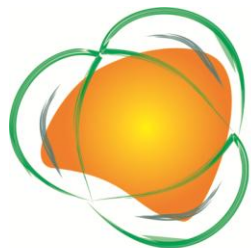
⁽¹⁾ Graduanda em Engenharia Química; ⁽²⁾ Mestranda em Engenharia Química; ⁽³⁾ Professor Associado II; Departamento de Engenharia Química; Universidade Federal de São João Del-Rei; Ouro Branco, Minas Gerais. marcelobatista@ufsj.edu.br

Eixo temático: 5. Gerenciamento de Recursos Hídricos e Energéticos

RESUMO – Diante da necessidade de remoção de poluentes presentes em efluentes provenientes da indústria têxtil, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido descritos como uma alternativa aos tratamentos convencionais. Dentre os POAs, destaca-se a reação de Fenton clássica que utiliza o ferro como catalisador, e a Fenton modificada que usa o cobre e cobalto. O objetivo desse trabalho foi avaliar a atividade catalítica de ferro, cobre ou cobalto suportados na zeólita NaZSM-5, para a descoloração do corante azul de metileno, em processo contínuo, pelo sistema Fenton heterogêneo. Os resultados de DRX mostraram picos referentes ao Co_3O_4 , CuO e Fe_2O_3 presente nos catalisadores. Na RTP- H_2 , esses óxidos foram completamente reduzidos em temperaturas inferiores a 700 °C. Na ausência de peróxido de hidrogênio não ocorre descoloração e os catalisadores não adsorvem o azul de metileno. O catalisador 15FeOx/NaZSM-5 foi o que apresentou o melhor resultado para a descoloração da solução de azul de metileno. No entanto, foi observada também a lixiviação do ferro.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Sistema Fenton heterogêneo. Descoloração. Azul de metileno.

ABSTRACT – Considering the need for removal of pollutants in textile industrial wastewater, advanced oxidation processes (AOPs) have been described as an alternative to conventional treatments. Among the AOPs, one of the most important method is the classical Fenton reaction that uses iron as a catalyst, and the modified Fenton reaction that utilizes copper and cobalt. The purpose of this work was to evaluate the catalytic activity of iron, copper or cobalt supported on zeolite NaZSM-5, to decolorize the solution containing methylene blue dye, in a continuous process, by heterogeneous Fenton system. The XRD results showed peaks that are related to Co_3O_4 , CuO and Fe_2O_3 which are present on the catalysts. In the TPR- H_2 , these oxides were completely reduced at temperatures below 700 °C. In the absence of hydrogen peroxide the decolorization does not occur and catalysts do not adsorb methylene blue.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

The catalyst $15\text{FeOx}/\text{NaZSM-5}$ showed the best result for the decolorization of methylene blue solution. However, it was also observed leaching of iron.

Keywords: Advanced oxidation processes. Heterogeneous Fenton system. Decolorization. Methylene blue.

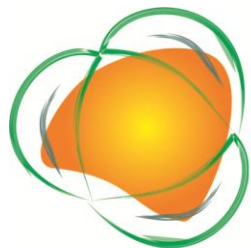
Introdução

A água é essencial à vida e seu consumo excessivo, aliado ao desperdício e à poluição, vem causando um déficit global. O Brasil conta com recursos hídricos em abundância, o que levou à disseminação de uma cultura de despreocupação e desperdício de água. No entanto, o país enfrenta problemas gravíssimos: muitos cursos d'água sofrem com a poluição por esgotos domésticos, dejetos industriais e agrícolas e falta proteção para os principais mananciais (AGENDA 21, 2016).

O desenvolvimento industrial é uma das principais causas para o agravamento referente ao problema de poluição dos recursos hídricos, pois seus processos geram diferentes tipos de resíduos e efluentes na forma líquida, sólida e gasosa, que geralmente são descartados, de maneiras inadequadas, no meio ambiente (JÚNIOR e CANTELLI, 2000). Nesse contexto, pode-se destacar a indústria têxtil, que representa um importante setor da economia brasileira e mundial e vêm apresentando considerável crescimento nos últimos anos, porém tal expansão vem, conseqüentemente, acompanhada do aumento da produção de efluentes líquidos poluidores (CORRÊA *et al.*, 2009). Os resíduos têxteis contêm corantes que são quimicamente e fotoliticamente estáveis. Esses corantes não são facilmente biodegradáveis em condições aeróbicas, apresentam degradação lenta em processos biológicos convencionais de tratamento de efluentes, podendo gerar águas residuais de cores ainda intensas (GUIMARÃES *et al.*, 2012). Estima-se que no processo de tingimento pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

O tratamento convencional de efluentes têxteis é muito difícil, porque além de serem tóxicos, variam bastante na sua composição. A aplicação de técnicas como os processos oxidativos avançados (POAs) tem mostrado ser eficaz nesse tipo de tratamento. Estes processos são baseados na geração de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso agente oxidante, não seletivo, que pode reagir com vários tipos de compostos orgânicos, inclusive os mais recalcitrantes (GUIMARÃES *et al.*, 2012; AMORIM *et al.*, 2013).

Dentre os POAs, destaca-se o processo Fenton heterogêneo que envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador e tem sido empregado no tratamento de poluentes orgânicos em meio aquoso (FERREIRA, 2014). Utiliza-se nesse processo um óxido mineral e um oxidante, usualmente o peróxido de hidrogênio. Esse sistema tem apresentado resultados satisfatórios do ponto de vista técnico e



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

ambiental, uma vez que se pode trabalhar em uma ampla faixa de pH, o catalisador pode ser reutilizado e as operações como carga, descarga e limpeza dos tanques e reatores são facilitadas (ARAÚJO, 2008).

A reação de Fenton clássica consiste em uma reação redox em que o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido ao íon hidroxila e ao radical hidroxila ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) (FRIEDRICH *et al.*, 2011). No entanto esta reação tem passado por algumas alterações, e recebe o nome de reação de Fenton modificada, na qual a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ ocorre a partir da degradação catalítica do H_2O_2 por outros metais de transição que não sejam o Fe^{2+} , sendo os mais utilizados o Fe^{3+} , o cobre, o manganês e o cobalto (SARMENTO, 2013). Estas reações surgiram da necessidade de tratamento de matrizes específicas às quais ocorrem na presença de um ou mais ligantes, combinadas com a importância de se promover a melhoria das reações de Fenton (ALMEIDA, 2013).

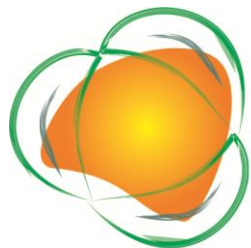
Embora outros elementos possam substituir o ferro, este parece ser a melhor opção como catalisador para decompor o peróxido de hidrogênio em radical hidroxila. O uso do ferro tem algumas vantagens como: (a) a alta abundância desse metal, (b) compatibilidade ambiental e baixa toxicidade, (c) alta reatividade para as espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} e (d) baixo custo comercial com ampla oferta de catalisadores de ferro. Há vários suportes que podem ser impregnados com ferro e outros metais, como as zeólitas naturais e sintéticas, os materiais mesoporosos, argilas, resinas poliméricas, carvões ativados, entre outros (BOKARE e CHOI, 2014).

Testes realizados em processo contínuo permitem quantificar a descoloração da solução de corante durante todo o tempo de reação, além de verificar a desativação do catalisador, o que não seria difícil em um processo em batelada. Baseado na importância da remoção de poluentes de efluentes têxteis e nas propriedades dos POAs, o principal objetivo desse trabalho foi avaliar a atividade catalítica de ferro, cobre e cobalto, utilizando-se como suporte a zeólita NaZSM-5 para a descoloração do corante azul de metileno, em meio neutro, através do sistema Fenton heterogêneo em processo contínuo.

Material e Métodos

1.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores à base de óxidos de ferro, cobalto e cobre foram preparados pelo método de impregnação incipiente, de modo a se obter uma fração mássica final de metal igual a 15%, a partir das soluções aquosas dos sais: cloreto cobaltoso hexa-hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nuclear), nitrato de cobre II tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Vetec) e cloreto férrico hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec). Foi utilizado como suporte a zeólita comercial NaZSM-5, com razão Si/Al=22 (ALSI-PENTA Zeolithe GmbH). A zeólita impregnada foi secada em estufa a 110 °C, por 4 h, para retirada da água residual, e, posteriormente, submetida à calcinação em mufla, à temperatura de 500 °C,



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

por um período de 6 h. Obtiveram-se, então, os catalisadores 15FeOx/NaZSM-5, 15CoOx/NaZSM-5 e 15CuOx/NaZSM-5.

1.2. Caracterização dos catalisadores

As técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H₂) foram empregadas para a caracterização dos sólidos. Na difratometria de raios X foi utilizado o difratômetro URD-6-Carl Zeiss-JENA, radiação CuK α , com $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, filtro de Ni, potência de 40 kV, velocidade de varredura do goniômetro de $2^\circ (2\Theta) \text{ min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 5 a $45^\circ (2\Theta)$. Foi usado o método do pó para identificação das estruturas cristalinas presentes. As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.), com detector de condutividade térmica e taxa de aquecimento de 10°C/min , alimentado com fluxo contínuo de 30 ml min^{-1} de uma mistura redutora composta de 5% H₂ em N₂.

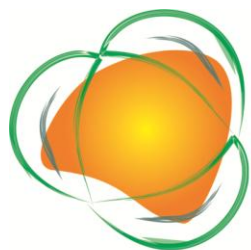
1.3. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura ambiente utilizando um reator de leito fixo de volume igual a 25 mL contendo 300 mg de catalisador. Foi utilizada uma solução de 120 mg L^{-1} do corante azul de metileno e 24 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio. Utilizou-se a vazão de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e manteve-se o pH neutro para os catalisadores 15FeOx/NaZSM-5, 15CoOx/NaZSM-5 e 15CuOx/NaZSM-5. Realizaram-se ensaios na ausência de peróxido de hidrogênio para avaliar a adsorção do corante. A solução de corante passou pelo reator de leito e foi coletada para medida de absorvância no espectrofotômetro no UV (Micronal AJX-1600), utilizando o comprimento de onda no qual o azul de metileno, sob as condições reacionais, apresenta máxima absorvância: $\lambda_{\text{máx}} = 663 \text{ nm}$.

Resultados e Discussão

A Figura 1 (A) apresenta os difratogramas dos catalisadores 15FeOx/NaZSM-5, 15CoOx/NaZSM-5 e 15CuOx/NaZSM-5. Para o catalisador 15CoOx/NaZSM-5, os picos de difração em $31,42^\circ$ e $36,97^\circ$ observados podem ser atribuídos ao Co₃O₄ (KANG *et al.*, 2003). Os picos em $35,64^\circ$ e $38,76^\circ$, observados no difratograma do 15CuOx/NaZSM-5, evidenciam a presença de CuO, como também foi observado nos trabalhos de ZHU *et al.* (2004) e Zimmer *et al.* (2002). Os picos em $33,06^\circ$ e $35,58^\circ$, presentes no difratograma do 15FeOx/NaZSM-5, são característicos de Fe₂O₃, segundo estudos de BATISTA *et al.* (2006).

A Figura 1 (B) apresenta os perfis de redução dos catalisadores 15CoOx/NaZSM-5, 15CuOx/NaZSM-5 e 15FeOx/NaZSM-5. Como se pode observar, o catalisador 15CoOx/NaZSM-5 mostra um pico de redução em 505°C , atribuído à redução parcial de Co₃O₄ a CoO e, um outro em 615°C , relacionado à redução total de CoO a Co⁰. A 411°C e a 498°C , observam-se máximos de consumo de H₂ para o



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

catalisador 15CuOx/NaZSM-5, referentes às reduções de CuO a Cu₂O e de CuO a Cu⁰, respectivamente, conforme ASSAF *et al.* (2005). O catalisador 15FeOx/NaZSM-5 apresenta picos correspondentes à redução de Fe₂O₃ a FeO, em 571 °C e, posteriormente, de FeO a Fe⁰, em 624 °C. Pode-se observar também que, a 700 °C, os óxidos de metais presentes nos catalisadores 15CoOx/NaZSM-5, 15CuOx/NaZSM-5 e 15FeOx/NaZSM-5 estão completamente reduzidos.

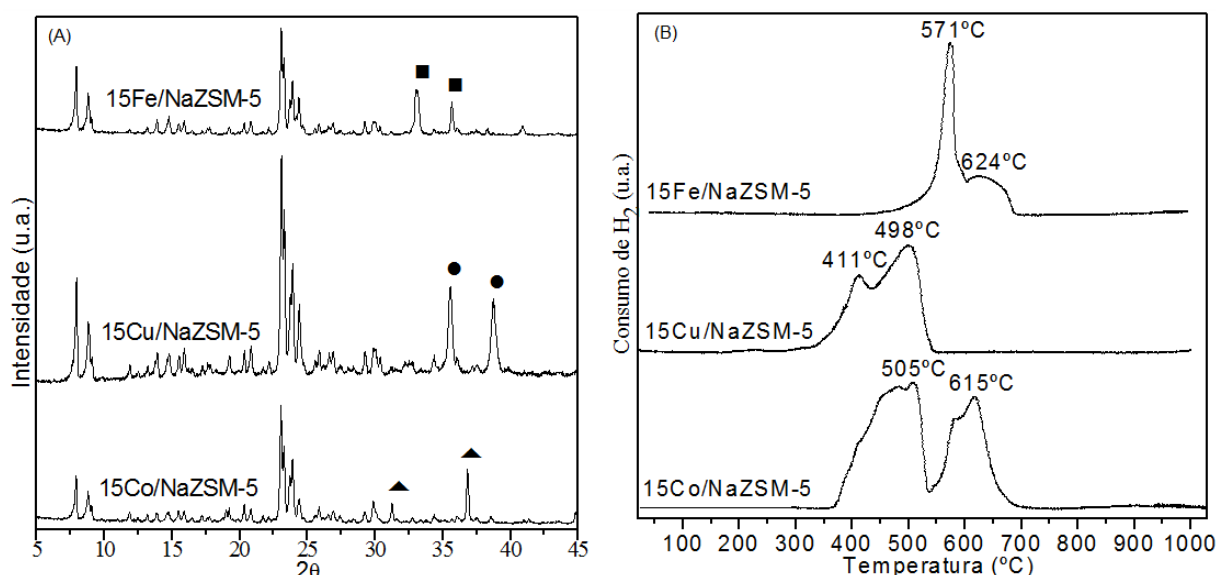
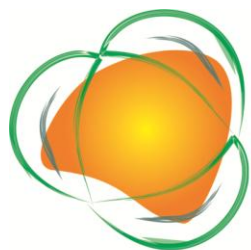


Figura 1 – (A) DRX dos catalisadores à base de óxidos de Co, Cu e Fe, sobre a NaZSM-5: (▲)Co₃O₄; (●)CuO; (■) Fe₂O₃; (B) Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores à base de Co, Cu e Fe sobre NaZSM-5.

O teste realizado na ausência de peróxido de hidrogênio comprovou que não ocorreu o fenômeno de adsorção, pois não houve a descoloração da solução de corante. Posteriormente, realizaram-se os testes catalíticos e os resultados obtidos para a descoloração do corante azul de metileno para os três catalisadores são mostrados na Figura 2.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS
21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

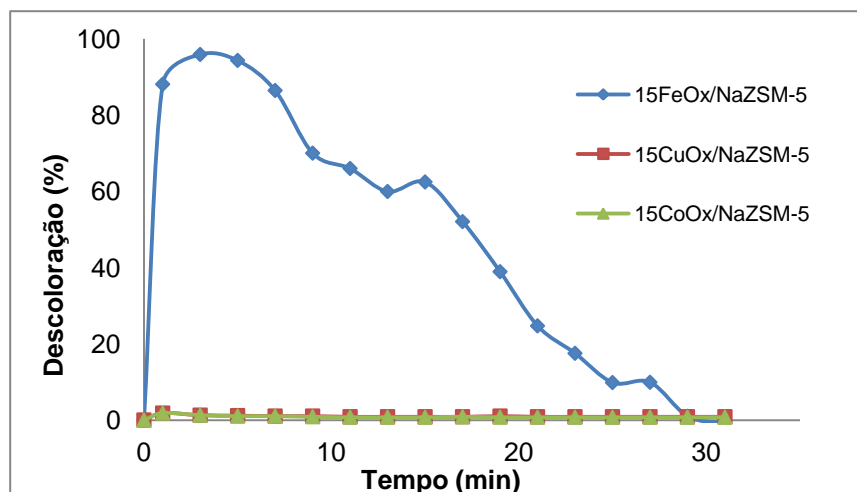


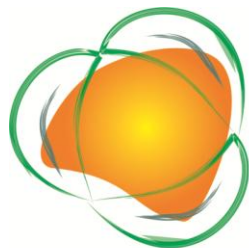
Figura 2 – Resultados da descoloração do corante azul de metileno utilizando-se os catalisadores 15FeOx/NaZSM-5, 15CoOx/NaZSM-5 e 15CuOx/NaZSM-5.

Pela análise da Figura 2, observa-se que os catalisadores 15CuOx/NaZSM-5 e 15CoOx/NaZSM-5 não apresentaram atividade catalítica e que o catalisador 15FeOx/NaZSM-5 apresentou o melhor resultado para a descoloração do corante azul de metileno, pois para este catalisador, a descoloração foi de quase 100% nos cinco primeiros minutos de reação. Após esse tempo, a descoloração do corante decaiu como consequência da desativação do catalisador 15FeOx/NaZSM-5. A descoloração para de ocorrer quando o catalisador não consegue realizar o ciclo redox, ou seja, oxidação e redução do ferro.

Realizou-se também um teste para verificar se estava ocorrendo lixiviação do ferro para o meio. Após a solução de corante azul de metileno passar pelo reator basicou-se o meio com NaOH (4 mol L^{-1}) e a solução ficou alaranjada e com Fe precipitado. Possivelmente, o ferro não estava fortemente ligado ao suporte NaZSM-5, então quando o fluxo da solução de corante azul de metileno passou pelo reator lixiviou o ferro para a solução, mesmo mantendo-se o pH neutro, já que espera-se que essa lixiviação ocorra em pH ácido. Além disso, pode-se supor que havia algum traço, na superfície do catalisador, do sal cloreto férrico hexahidratado que não se transformou em óxido de ferro, assim ao passar a solução de corante esse sal foi arrastado já que ele é solúvel em água.

Conclusões

Os resultados mostraram que na ausência de peróxido de hidrogênio não ocorreu descoloração e os catalisadores não adsorveram o corante azul de metileno. Foi observado que os catalisadores 15CoOx/NaZSM-5 e 15CuOx/NaZSM-5 não apresentaram atividade na reação de descoloração do azul de metileno. O catalisador



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

15FeOx/NaZSM-5 apresentou atividade para a descoloração da solução de azul de metileno. No entanto, foi observada a desativação do catalisador e também a lixiviação do ferro.

Referências

AGENDA 21. Articulação local para o desenvolvimento sustentável na região Leste Fluminense. Online. Disponível em: <<http://www.agenda21comperj.com.br/temas/ordem-ambiental/recursos-hidricos>>. Acesso em 16 abr. 2016.

ALMEIDA, A. A. Tratamento de efluente de indústria têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de Fenton modificadas. 2013. 138p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, v.224, 2013, p. 59-66.

ARAÚJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corantes reativos. 2008. 183p. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ASSAF, J. M.; MACIEL, C. G.; SILVA, A. L. M. Preparação de catalisadores de paládio e cobre suportados em TiO₂. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 13.; MercoCat, 3., 2005, p. 1841-1842.

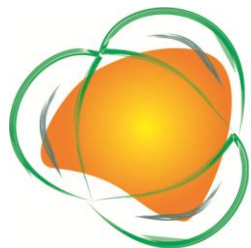
BATISTA, M. S.; BUOSI, L.; LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; LAM, Y. L.; RONCOLATO, R. E.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Redução de NO a N₂ sobre óxidos de cobre, cobalto ou ferro, suportados em zeólita HZSM-5 – uso de Co como agente redutor. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 16.; Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 3., 2006, p. 5682-5688.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, 2014, p. 121-135.

CORRÊA, C. A. R.; AQUINO, S. F.; CALDAS, P. C. P.; SILVA, S. Q. Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de corante azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v.14, n.4, 2009, p. 559-568.

FERREIRA, L. O. Utilização do híbrido quitosana/Fe⁰/Fe₂O₃ para a degradação do vermelho reativo por processo fenton heterogêneo: Um estudo teórico experimental. 2014. 97p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S.; JUNIOR, A. M.; QUINA, F. H. Estudo Mecânico da Reação Fenton e cupro-Fenton por Análise Voltamétrica *in situ*. In: International Workshop Advances in Cleaner Production, 3., 2011, May 18-20, Brazil, São Paulo-SP.



XIII Congresso Nacional de **MEIO AMBIENTE** de Poços de Caldas

www.meioambientepocos.com.br

XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS

21, 22 E 23 DE SETEMBRO DE 2016

GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, v. 110, 2012, p. 33-39.

JÚNIOR, R. B.; CANTELLI, D. L. Tratamento de efluentes líquidos de uma indústria têxtil e seu reuso. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000.

KANG, M.; SONG, M. W.; LEE, C. H. Catalytic carbon monoxide oxidation over $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ composite catalysts. *Applied Catalysis A*, v. 251, issue 1, 2003, p. 143-156.

SARMENTO, A. P. Uso do processo Fenton modificado para a degradação de compostos orgânicos. 2013. 132p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa.

ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. v. 29, n. 174, 2001, p. 62-63.

ZHU, H.; SHEN, M.; KONG, Y.; HONG, J.; HU, Y.; LIU, T.; DONG, L.; CHEN, Y.; JIAN, C.; LIU, Z. Characterization of copper supported on ceria-modified anatase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 219, 2004, p. 155-164.

ZIMMER, P.; TSCHOPE, A.; BIRINGER, R. Temperature-Programmed Reaction Spectroscopy of Ceria and Cu/Ceria-Supported Oxide Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 205, 2002, p. 339-345.