

TRATAMENTO DE EFLUENTES DO TINGIMENTO DE ÁGATAS POR OXIDAÇÃO QUÍMICA: CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON

Elvis Carissimi, Ênio Leandro Machado e Ivo André H. Schneider¹, Tânia Mara Pizzolato²

¹Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura
Bairro São José - CEP 99001-970, Passo Fundo, RS, Brasil, ivoandre@upf.tche.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
Av. Bento Gonçalves 9500 - CEP 90540-000, Porto Alegre, RS, Brasil, taniamar@dalton.iq.ufrgs.br

RESUMO

Nos últimos anos, o tingimento de ágatas com corantes orgânicos cresceu substancialmente, produzindo volumes significativos de efluentes líquidos. Além do aspecto indesejável da cor, muitos corantes e seus produtos de degradação podem ser tóxicos ao meio ambiente. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi estudar a reação de Fenton em amostras reais de efluentes produzidos nas indústrias de tingimento de ágatas. Os estudos foram conduzidos em laboratório e os parâmetros avaliados foram cor, turbidez, sólidos em suspensão, DQO e tensão superficial. Adicionalmente, os produtos da degradação foram analisados por cromatografia gasosa. Os resultados demonstraram que uma dosagem de 2 mL/L de H₂O₂ (32-36,5 % v/v) e 0,16 g/L de FeSO₄ permite a total descoloração, a remoção dos sólidos suspensos e um significativo abate da carga orgânica do efluente.

ABSTRACT

Lately, the staining process of agates with organic dyes increased a lot, generating a great deal of liquid effluents. Besides the undesirable color, many dyes and its degradation products may pollute the environment. Thus, the purpose of the present work was to analyze the Fenton's Reaction in the treatment of real effluents from the agate industry. These studies were conducted at laboratory scale, and the parameters analyzed were color, turbidity, suspended solids, COD, and surface tension. Additionally, the degradation products were analyzed by gas chromatography. The results showed that a dosage of 2 mL/L of H₂O₂ (32-36.5 % v/v) and 0.16 g/L of FeSO₄ are sufficient to decolorize completely the effluent, to remove the suspended solids, and reduce the organic content.

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta-se no mercado gemológico internacional como um dos maiores fornecedores de gemas de cor. O Estado do Rio Grande do Sul destaca-se pela produção de ágatas, ametistas e citrinos. Os municípios de Soledade, Salto do Jacuí e Lajeado concentram o maior número de indústrias de processamento de pedras preciosas do RS, onde fábricas de pequeno, médio e grande portes atuam no setor.

No beneficiamento, os geodos de ágata e ametista são processados para a produção de manufaturados. A operação de tingimento de ágata é a responsável pela produção de efluentes líquidos com uma alta coloração. Nos últimos anos, o tingimento de ágatas com corantes orgânicos cresceu substancialmente, produzindo volumes significativos de efluentes líquidos. A vazão de efluentes gerados em empresas de médio e grande portes situa-se na faixa de 30 a 50 m³/dia, com concentrações de corantes variando de 20 a 200 mg/L.

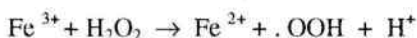
Além do aspecto indesejável da cor, muitos corantes são nocivos ao homem e ao meio ambiente. Os corantes e seus subprodutos podem provocar câncer e em menor extensão alergias (Zollinger, 1987). Além disso, águas altamente coloridas impedem a penetração da luz solar, diminuindo a atividade fotossintética no ambiente aquático.

O tratamento de tais efluentes é realizado comumente com hipoclorito de sódio. Recentemente, processos oxidativos avançados têm despertado interesse devido à sua eficiência em oxidar compostos orgânicos. Entre esses destaca-se a reação de Fenton, cujo processo baseia-se na decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de íons Fe(II) em meio ácido, gerando o radical .OH, com alto potencial de oxidação. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos reagentes de Fenton no tratamento de efluentes oriundos de operações de tingimento de ágatas.

REAÇÃO DE FENTON

Muitos metais têm propriedades especiais de transferência de oxigênio que podem melhorar a utilização do peróxido de hidrogênio. O mais comum é o ferro, que quando usado de maneira correta, resulta na geração de radicais hidroxila altamente reativos ($\cdot\text{OH}$). A reatividade desses sistemas foi observada em 1894 por seu inventor H.J.H. Fenton, mas sua utilidade não foi reconhecida até 1930 (Nogueira e Guimarães, 1998). Hoje a reação de Fenton é usada para tratar uma variedade de efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos (por exemplo fenóis, formaldeídos, corantes, pesticidas, preservativos de madeira, entre outros) e o processo pode ser aplicado em efluentes, lodos ou solos contaminados, gerando os seguintes efeitos: destruição de poluentes orgânicos, redução da toxicidade, melhora da biodegradabilidade, remoção de DBO e DQO bem como remoção de cor e odor (Bishop, 1968; Sun e Pignatello, 1993; Leão *et al.*, 1999; Bigda, 1995).

A seguir é apresentada uma síntese da reação:



Esse procedimento requer:

- Ajuste do pH do efluente para a faixa de 3 a 5.
- Adição do ferro catalisador (através de uma solução de FeSO_4) e, em seguida, adicionar H_2O_2 lentamente.

A reação de Fenton geralmente está limitada pela geração do radical $\cdot\text{OH}$ e também pelo efluente específico a ser tratado. A reação de Fenton também é muito efetiva como um pré-tratamento, onde a DQO é superior a 500 mg/L.

Para que a reação de Fenton tenha uma aplicabilidade com sucesso, no tratamento de efluentes industriais, deve-se levar em consideração alguns parâmetros (Bigda, 1995).

Efeito da concentração de ferro:

Na ausência de ferro, não há evidência de formação de radical hidroxila, quando, por exemplo, o H_2O_2 é adicionado em efluentes fenólicos (não ocorre redução do nível de fenóis). Assim que a concentração de ferro é aumentada, a remoção de fenóis acelera até chegar ao ponto em que uma adição maior de ferro torna-se ineficiente. Essa característica (uma dosagem ótima de ferro catalisador) é típica do reagente de Fenton, embora ocorram variações entre os diversos efluentes.

Efeito do tipo de ferro (ferroso ou férrico):

Para muitas aplicações não importa o tipo de sal (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) usado na catálise da reação. O ciclo catalítico inicia rapidamente quando o H_2O_2 e materiais orgânicos estão em abundância. Porém, se baixas dosagens do reagente de Fenton são usadas (ex.: $< 10\text{-}25$ mg/L H_2O_2), algumas pesquisas sugerem ferro-ferroso. É possível reciclar o ferro para uma reação seguinte. Isso pode ser feito aumentando o pH, separando e reacidificando o lodo de ferro.

Efeito da concentração de H_2O_2 :

Por causa da natureza indiscriminada com os quais os radicais hidroxila oxidam os materiais orgânicos, é importante investigar o efeito da concentração de H_2O_2 em laboratório, para cada efluente tratado.

Efeito da temperatura:

O desempenho da reação de Fenton melhora com o aumento da temperatura. Porém, assim que as temperaturas sobem acima de $40\text{-}50$ °C, a eficiência do H_2O_2 declina. Isso se deve ao fato de acelerar a decomposição do H_2O_2 em oxigênio e água. De maneira prática, a maioria das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorrem em temperaturas entre $20\text{-}40$ °C.

Efeito do pH:

O pH ótimo encontra-se na faixa de 3 a 6. A eficiência em meio ácido é atribuída pela transição do íon ferroso hidratado para espécies coloidais férricas. Deve-se tomar cuidado com efluentes altamente concentrados ($\text{DQO} > 10$ g/L), onde pode ser necessário prosseguir a oxidação em passos, reajustando o pH para a faixa de 4 a 5, depois de cada etapa, para prevenir valores de pH muito baixos e, com isso, inibir a reação.

Efeito do tempo da reação:

O tempo necessário para completar a reação de Fenton vai depender de muitas variáveis discutidas acima, principalmente da dose de catalisador e da força iônica do efluente. Para simples oxidações fenólicas, a reação dura geralmente entre 30-60 minutos. Para sistemas mais complexos ou efluentes mais concentrados, a reação pode levar muitas horas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do efluente foram coletadas em indústrias do ramo de tingimento de ágatas, no Município de Soledade (RS), e conservadas em recipientes plásticos em local protegido da luz. O efluente é composto basicamente pelos seguintes corantes orgânicos: Rodamina B, Verde Brillante e Cristal Violeta. A fórmula química, coloração, índice de cor, massa molecular e comprimento de onda de maior absorvância encontram-se resumidos na Figura 1 (Zollinger H., 1987).

Os experimentos de degradação química foram efetuados em laboratório com volumes de 100 mL do efluente industrial. Inicialmente o pH do efluente foi ajustado para 3,0 com HCl e, sob agitação magnética, adicionou-se quantidades variadas de sulfato ferroso (Fe_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 32-36,5 % v/v). Após a homogeneização dos reagentes, a agitação foi interrompida e o sistema ficou em repouso por um período de 8 horas para a decantação do lodo. O lodo gerado foi filtrado e a fase líquida neutralizada com hidróxido de sódio (NaOH) e analisada.

Avaliou-se a descoloração através da absorvância relativa em todo espectro visível e no comprimento de onda de maior absorvância ($\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$). Utilizou-se para isso um espectrofotômetro Merck SQ118 e um caminho ótico (cubeta) de 1 cm. Outras análises realizadas foram a DQO, sólidos em suspensão, sólidos sedimentáveis, turbidez, tensão superficial e pH, seguindo os procedimentos adotados no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 1995).

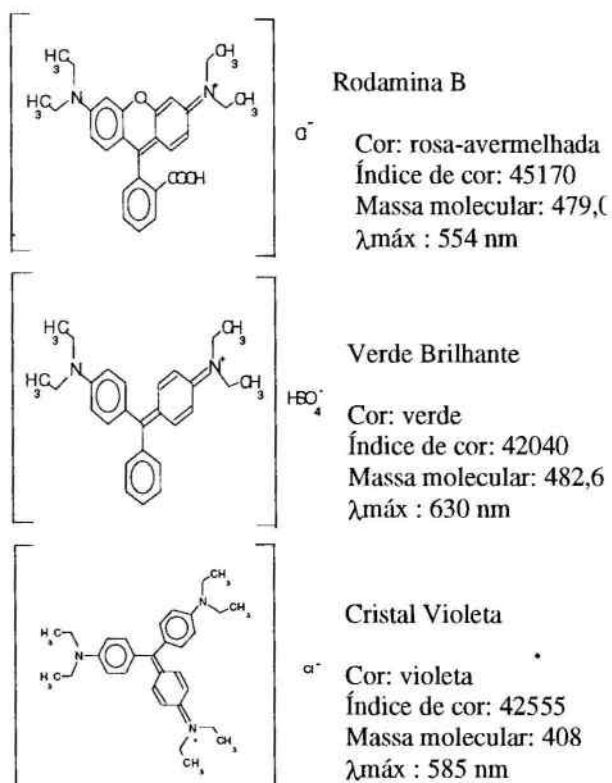


Figura 1 - Fórmula e características dos corantes.

A análise dos produtos da degradação, presentes no efluente tratado, após a reação de Fenton, foi realizada por extração em fase sólida e cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas com *ion trap* (SPE/GC/MS/IT). A extração em fase sólida foi realizada pela percolação do efluente em dois adsorventes distintos (C18 e XAD-4) e, em seguida, cada coluna foi eluída com diferentes solventes (hexano, diclorometano e mistura de hexano-éter etílico), a fim de separar compostos com polaridades distintas. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Varian/Saturno, modelo equipado com coluna cromatográfica HP-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Os picos separados na coluna cromatográfica tiveram seus espectros de massas analisados e comparados com a biblioteca NIST. Detalhes da metodologia analítica desenvolvida podem ser encontrados em Pizzolato (2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o espectro no visível do efluente bruto e de uma amostra tratada. Pode-se observar que o comprimento de onda de maior absorvância é 550 nm ($\lambda_{\text{máx}}$). O efluente apresenta uma coloração avermelhada

pela predominância do corante Rodamina B.

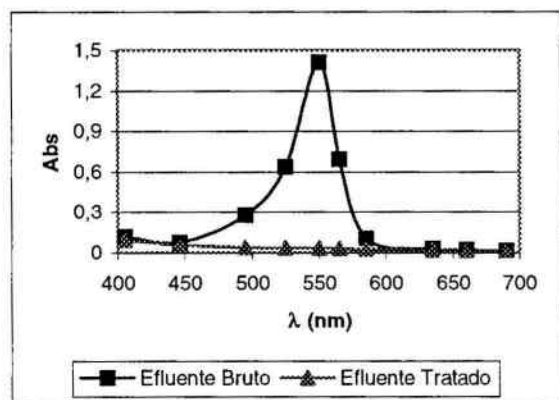


Figura 2 – Espectro do efluente bruto e tratado pela reação de Fenton

A Tabela I mostra o efeito de várias dosagens dos Reagentes de Fenton no tratamento do efluente. Os resultados demonstram que uma dosagem de 0,16 g/L de Fe_2SO_4 e de 2 mL/L H_2O_2 é suficiente para o descolorimento do efluente. Nessa condição, o lodo gerado é da ordem de 0,4 g/L. Repara-se que dosagens superiores dos reagentes aumentam a coloração residual, pelo excesso de ferro no meio aquoso.

A Tabela II apresenta os resultados da análise de outros parâmetros de qualidade da água no efluente bruto e tratado. Pode-se observar que houve uma significativa redução da carga orgânica do efluente expressa em termos de demanda química de oxigênio. Isso demonstra que a reação de oxidação com o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) degrada significativamente os corantes para compostos mais simples. A precipitação do ferro, na forma de hidróxidos, permite a remoção dos sólidos suspensos, clarificando a água. A tensão superficial também é significativamente aumentada, ficando próxima a da água pura (aproximadamente 72 mN/m na temperatura ambiente), mostrando que a reação degrada também agentes surfatantes presentes no meio.

Tabela I - Efeito da concentração dos reagentes de Fenton no tratamento do efluente de tingimento de ágatas.

Concentração	Absorbância $\lambda_{\text{máx}} = 550 \text{ nm}$	Lodo Gerado
Efluente Bruto	1,412	-
1,32 g/L Fe_2SO_4 16 mL/L H_2O_2	0,013	1,057 g/L
0,66 g/L Fe_2SO_4 8 mL/L H_2O_2	0,005	0,733 g/L
0,33 g/L Fe_2SO_4 4 mL/L H_2O_2	0,030	0,588 g/L
0,16 g/L Fe_2SO_4 2 mL/L H_2O_2	0,001	0,396 g/L
0,08 g/L Fe_2SO_4 1 mL/L H_2O_2	0,157	0,237 g/L

Tabela II - Características do efluente bruto e tratado pela reação de Fenton (0,16 g/L de Fe_2SO_4 e 2 mL/L H_2O_2).

Parâmetros	Efluente Bruto	Efluente Tratado
Abs (550 nm)	1,412	0,001
DQO (mgO_2/L)	208	21
Sólidos Suspensos (mg/L)	54	0
Sol. Sedimentáveis (mL/L)	1,1	0
Turbidez (NTU)	8,6	4,4
Tensão Superficial (mN/m)	35,5	67
pH	10,6	7,0

A extração em fase sólida, seguida da análise por cromatografia gasosa com detector de massas, demonstrou a presença de compostos apolares, ou de baixa polaridade, como produtos da degradação pela reação de Fenton. A análise do espectro de massas dos picos obtidos com a biblioteca NIST identificou hidrocarbonetos aromáticos (picos em tempo de retenção de 3,325, 5,683 e 6,408 min) bem como cetonas aromáticas (tempo de retenção de 24,609 e 25,534 min) e cetonas cíclicas (23,949 min). Todos os compostos que foram tentativamente identificados pela biblioteca são coerentes como produtos de degradação dos corantes presentes nas amostras de efluentes estudadas.

Cabe ressaltar que o radical hidroxila, gerado na reação de Fenton, apresenta um potencial de oxidação de 2,8 mV, enquanto que o cloro, comumente empregado nas empresas, apresenta um potencial de oxidação da ordem de 1,36 mV (Nogueira e Guimarães, 1998). Logo, o grau de degradação das moléculas dos corantes é maior na reação de Fenton do que na degradação com cloro (Carissimi *et al.*, 2000). Adicionalmente, estudos recentes mostraram

que a degradação com cloro dos efluentes do tingimento de ágatas gera compostos organoclorados, com comprovado grau de toxicidade ao meio ambiente (Pizzolato, 2000). Desta forma, verifica-se que a reação de Fenton é uma alternativa de tratamento viável e com baixo impacto ambiental.

Por fim, um desenho esquemático de como a reação de Fenton pode ser utilizada no tratamento de efluentes é mostrado na Figura 3. Sugere-se que o tratamento seja realizado em batelada, uma vez que o fluxo de água gerado é pequeno nas empresas de beneficiamento de ágatas. Também é importante que no sistema seja previsto um leito de secagem, pois a reação gera um volume significativo de lodo.

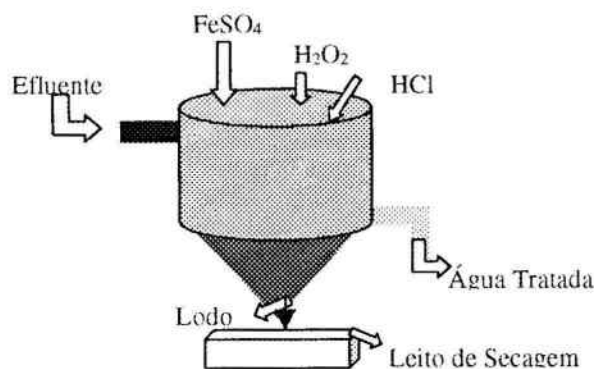


Figura 3 – Tratamento de efluentes pela reação de Fenton em batelada.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que uma dosagem de 0,16 g/L de Fe_2SO_4 e de 2 mL/L H_2O_2 é suficiente para a descoloração do efluente, permitindo também a remoção dos sólidos em suspensão, um significativo abate da carga orgânica e aumento da tensão superficial. A reação de Fenton permite uma ótima qualidade do efluente final, além de não apresentar o risco de formação de produtos organoclorados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela FAPERGS, CNPq e UPF para o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington D.C.: American Public Health Association, 1995.
- Bigda, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n.12, p. 62-66, 1995.
- Bishop, D.F. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste water," *Industrial Engineering Chemistry*, v.7, p.11-117, 1968.
- Carissimi, E., Pizzolato, T.M., Machado, E.L. e Schneider, I.A.H. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 3 a 8 de dezembro de 2000.
- Leão, C.H., Kang, S.F. e Huang, H.P. Simultaneous removal of COD and color from dye manufacturing process wastewater using Photo-Fenton oxidation process. *Journal of Environmental Science and Health*, v.A34, n.4., p.989-1012, 1999.
- Nogueira, R.P. e Guimarães, J.R. Processos oxidativos avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.3, n.3-4, p.97-100, 1998.
- Pizzolato, T.M. Avaliação da Degradação de Corantes Utilizados pela Indústria de Beneficiamento de Pedras Semi-Preciosas da Região de Passo Fundo. Relatório Fapergs, 2000.
- Sun, Y. F. e Pignatello, J.J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe^{3+} H_2O_2 UV. *Environmental Science and Technology*, v.27, n.2, p.304-310, 1993.
- Zollinger, H. Color Chemistry. Weinheim: VHC, 1987.