

II-087 - TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS COM FERRATO DE SÓDIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – UM ESTUDO COMPARATIVO

Cláudio José de Freitas Vasconcelos⁽¹⁾

Físico pela UNICAP-PE. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Doutorando em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Caroline Maria Bezerra de Araújo

Possui ensino-médio-segundo-grau pelo Colégio Contato (2008). Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Bolsista do Programa de Formação de Recursos Humanos PRH-28 (ANP/MCT/PETROBRÁS).

Débora Maranhão Madruga

Ensino Médio (2º grau) pelo Colégio Boa Viagem, Brasil(2009). Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Bolsista de Iniciação Tecnológica pela UFPE no Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais do DEQ-UFPE.

Maria do Carmo Lourenço da Silva

Possui graduação Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco (2001), mestrado em Engenharia Química pela UFPE (2004) e doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (2008). Atualmente é Professora Temporária do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Mauricio Alves da Motta Sobrinho⁽²⁾

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco (1992), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (1995) e doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (2001). Atualmente é professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da UFPE e dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química (do qual é vice-coordenador) e em Engenharia Civil da UFPE.

Endereço⁽¹⁾: UFPE - Departamento de Engenharia Química - Rua Prof. Arthur de Sá, s/n - Cidade universitária - Recife - PE - CEP 50.740-521- Brasil - Tel: +55 (81) 2126-7268 - Fax: +55 (81) 2126-7278 - email: claudiojfv@gmail.com⁽¹⁾, mottas@ufpe.br⁽²⁾

RESUMO

A qualidade dos efluentes descartados nos corpos hídricos, no país, ainda não é devidamente controlada, com o descarte de efluentes brutos e a ineficiência das ETEs, causando efeitos deletérios na fauna, flora e na população. Desta forma o presente trabalho visou o estudo em um efluente têxtil real coletado na lavanderia Mamute na cidade de Toritama/PE. A caracterização do corante foi realizada por espectrofotometria UV-Visível. Para o efluente têxtil além da caracterização de espectrofotometria foi também determinada a DQO, DBO, pH, Condutividade, STD e Salinidade. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que a radiação aumentou a biodegradabilidade do efluente. O efluente têxtil, contém além dos corantes goma, resíduos de algodão, sais, etc. Foi então utilizado o processo Gama-Fenton onde foi adicionado peróxido de hidrogênio e ferro no efluente real a ser irradiado. Com este novo ajuste foram obtidas remoções satisfatórias dos contaminantes, obtendo remoção de cor através do processo gama-fenton, acima de 96%. Além dos resultados de redução de cor, observou-se uma redução de pH, Condutividade, STD, Salinidade do efluente têxtil. Já em relação à DQO, e DBO foi observado um aumento em relação ao efluente bruto. A DQO do efluente bruto apresentou um valor de 698,3 mg de O₂/L, enquanto ele tratado com Gama-Fenton um valor de 1252,3 mg de O₂/L. Em seguida utilizou-se o ferrato como solução para o tratamento do mesmo efluente, onde foi possível observar resultados significativos comparados ao tratamento com peróxido associado à radiação, os resultados mostram o uma degradação de cor em torno de aproximadamente 73% de remoção de cor, com a concentração de 20/100 mL de ferrato essa redução ficou em aproximadamente 85%.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação, ferrato de sódio, efluente têxtil, fenton.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Através dela o Brasil iniciou seu processo de industrialização.

Em um processo gradual de evolução tecnológica, completa mais de 150 anos todos os segmentos que compõem a cadeia produtiva têxtil, tendo como destaque a importância econômica e social (D'OCA & PINTO, 2007). O potencial poluidor de uma indústria têxtil de pequeno a médio porte equivale ao volume de resíduos gerados por aproximadamente 7.000 a 20.000 pessoas, considerando-se o teor de material orgânico (PEREIRA & FREIRE, 2005).

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90 % do faturamento e a maior parcela da produção do setor seja devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO, 2002). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, o faturamento total do setor têxtil equivale a 4,4 % do PIB brasileiro (que representa o valor agregado de cada segmento econômico) e emprega cerca de 2 % da população ativa.

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme (GUARATINI & ZANONI, 2000). As atividades industriais cresceram muito nos últimos anos e atraíram consigo novos problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria (SAUER, 2002).

Em Pernambuco, o município de Toritama foi considerado responsável pela produção de 25 % do jeans produzido no Brasil. Em 2000, foram contabilizadas 226 empresas com o Cadastro Nacional da Pessoa Jurídica (CNPJ) atuantes. O problema ambiental gerado pela atividade têxtil nesta região é crítico, chegando a consumir 40 litros de água por cada peça lavada. As empresas de grande porte consomem, em média, 200 mil litros/dia e essa água não são reaproveitadas (PAIVA, 2011).

O presente trabalho contém estudos utilizando efluentes das indústrias têxteis da cidade de Toritama/Pernambuco, a qual se encontrava utilizando métodos de coagulação e floculação em seu tratamento, levando a valores indesejáveis valores de DQO, DBO, turbidez e cor.

A radiação ionizante tem sido utilizada em diversas áreas como: ambiental, agrícola, saúde, indústrias, entre outros. No tratamento de efluentes, quando a radiação interage com a água e seus poluentes, promove a desinfecção, degradação de compostos organoclorados, redução da carga orgânica, da DBO e da DQO, redução da coloração de efluentes industriais (ROMANELLI, 2004). A maioria dos corantes utilizados na indústria têxtil industrial não são biodegradáveis, portanto eficácia dos tratamentos de efluentes, não são alcançadas pelos tratamentos normais. (SUZUKI *et al.*, 1978; HIGASHI *et al.*, 1996).

Quando combinado com radiação gama o H_2O_2 , pode reagir com OH produzido por radiólise da água, convertendo o OH muito mais reativo (BUXTON *et al.*, 1988 & RAUF & SALMAN, 2009). Como resultado, seria não-ignorável efeito sinérgico com H_2O_2 sob radiação gama na decomposição de compostos orgânicos refratários (BUXTON *et al.*, 1988 & KANG *et al.*, 2007).

A técnica combinada de peróxido de hidrogênio com radiação ionizante aumenta a taxa de geração de radicais livres, ocasionando uma otimização no sistema (HIGA, 2007). Devido ao aumento de radicais livres presentes no momento da radiação da amostra, o potencial de redução de cor e até mesmo a toxicidade é aumentada (HIGA, 2008).

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Pesquisas em Tecnologia Ambiental (GPTA-UFPE), o qual firmou colaboração com a Claeff para o tratamento de efluentes de efluentes têxteis.

MATERIAIS

Efluente têxtil

O efluente têxtil foi disponibilizado pela lavanderia Mamute, localizada em Toritama-PE. O efluente foi coletado no tanque de equalização, após ter passado por um tratamento preliminar composto de gradeamento. Também foi coletadas amostras do efluente posterior ao tratamento por coagulação. Em seguida as amostras foram levadas ao Departamento de Engenharia Química (DEQ – UFPE) e armazenados em freezer a 5°C. A Figura 1 mostra o processo de produção do efluente e o seu tratamento, de onde foi retirado o material utilizado no trabalho.

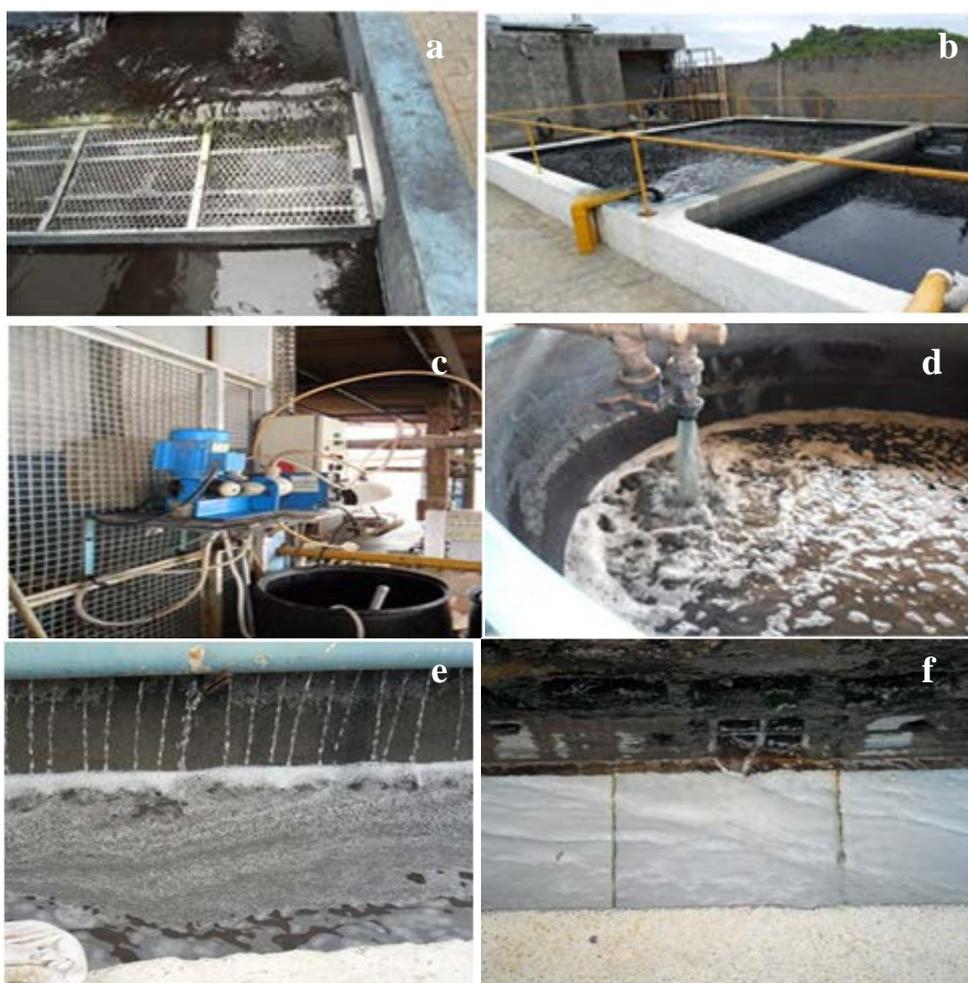


Figura 1: Tratamento efluente na lavanderia Mamute em Toritama – PE, (a) gradeamento do efluente têxtil, (b) tanques de equalização (conversão de pH), (c) bomba dosadora de policloreto de alumínio, (d) tanques de coagulação, (e) caixa de areia e pedras e (f) efluente tratado.



Figura 2: Espectrofotômetro UV-visível Thermo Genius 10TM (Watham, MA – EUA).

MÉTODOS

Determinação da eficiência na remoção de cor do efluente real

Foi realizada uma varredura UV-Visível do espectro do corante e tomando o pico de absorção máxima como referência (valor inicial) e a partir dos valores deste mesmo pico após os tratamentos é calculada a eficiência a partir da Equação 1.

$$e = \frac{(C_{E0} - C_E)}{C_{E0}} \times 100$$

Equação (1)

Na qual e é a eficiência do processo, C_{E0} é concentração inicial de e C_E é concentração final do efluente.

Processo de tratamento do efluente têxtil (ferrato)

Foi utilizado o efluente bruto coletado em Toritama, a partir dele foram tomadas amostras de 50 mL, em seguida foi preparado soluções de ferrato em com as seguintes diluições 1/100 mL, 2/100 mL, 2,5/100 mL, 5/100 mL, 10/100 mL e 20/100 mL. As amostras foram comparadas com efluente bruto e o efluente tratado e com isso foi possível observar os efeitos da degradação com o ferrato e assim retirar o percentual de degradação.

O efluente bruto foi preparado em proporções determinadas, divididas em amostra com 50 ml cada. Após o preparo das amostras, as mesmas foram adicionados as concentrações de ferrato determinadas. Em seguida as amostras foram centrifugadas por 5 min a uma velocidade de 5000 rpm afim de evitar que partículas em suspensão pudessem atrapalhar a leitura no espectrofotômetro UV – visível. Dessa forma após a centrifugação foram feitos o levantamentos no espectrofotômetro UV – visível, sabendo que já se tem a curva para o efluente, assim sendo, foram feitas as análises e comparadas a degradação do efluente tratado com a técnica de oxidação. Assim com os resultados obtidos foram elaborados os percentuais de degradação do efluente baseados na equação 1.

Processo de tratamento do efluente têxtil utilizando peróxido de hidrogênio

O efeito que as variáveis operacionais do processo exercem sobre a variável de resposta foi quantificado com base em experimentos estatisticamente planejados através da técnica de planejamento fatorial. Dessa forma foi realizado um planejamento fatorial 2^3 completo, acrescido de um ponto central em triplicata, totalizando, assim, 11 experimentos. Os níveis das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
Radiação gama (kGy))	5	15	25
Volume H ₂ O ₂ (mL)	0,83	2,50	4,10
Volume FeSO ₄	0,00	0,25	0,50

O efluente bruto foi preparado em proporções determinadas no planejamento fatorial, divididas em amostra com 50 ml cada. Após o preparo das amostras, as mesmas foram levadas ao irradiador gama. Em seguida as amostras foram centrifugadas por 10 min a uma velocidade de 5000 rpm afim de evitar que partículas em suspensão pudessem atrapalhar a leitura no espectrofotômetro UV – visível. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade de remoção de cor, ou seja, percentual de remoção por absorvância em relação ao efluente bruto.

Logo em seguida com os dados do planejamento experimental, realizou-se a caracterização do efluente a partir do ponto ótimo, onde foi determinado: DQO, DBO, pH, Condutividade, SDT e Salinidade.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Os resultados obtidos no planejamento experimental, onde as variáveis de entrada foram a dose de radiação, a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de ferro (na forma de sulfato) e como variável resposta a remoção da cor é apresentada na Tabela 2. Além da cor, foram analisados os seguintes parâmetros: DQO, DBO, pH e condutividade, salinidade e sólidos totais dissolvidos.

Tabela 2. Resultados do planejamento experimental fatorial 2³

EXPERIMENTO	Dose de radiação	H ₂ O ₂	FeSO ₄	Média	Erro
1	25kGy	4,1ml/50ml	0,5ml/50ml	99,41	0,57
2	25kGy	4,1ml/50ml	0ml/50ml	67,34	2,97
3	25kGy	0,83ml/50ml	0,5ml/50ml	99,33	0,31
4	25kGy	0,83ml/50ml	0ml/50ml	68,72	3,95
5	5kGy	0,83ml/50ml	0ml/50ml	48,06	2,96
6	5kGy	4,1ml/50ml	0ml/50ml	35,94	1,30
7	5kGy	0,83ml/50ml	0,5ml/50ml	96,88	0,05
8	5kGy	4,1ml/50ml	0,5ml/50ml	65,02	5,74
9 (ponto central)	15kGy	2,5ml/50ml	0,25ml/50ml	79,27	2,91

A avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) indicou que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo segundo Barros Neto et al (2007).

A Equação 2 apresenta o modelo empírico com os parâmetros estatisticamente significativos obtidos pela regressão dos dados experimentais da Tabela 5. Esta equação permite estimar o percentual de redução de cor no efluente, em função das variáveis de entrada estudadas no planejamentos.

$$\text{Rem. (\%)} = 73,05 + 10,80 A - 9,59 B + 13,02 V_{\text{Fe}} + 9,89 A B + 2,02 A C - 1,97 B C \quad \text{Equação (2)}$$

onde : A = Radiação; B = Concentração de H₂O₂; C = Concentração de Fe₂SO₄

De acordo com os dados obtidos pelo planejamento experimental, foi possível comprovar através do gráfico de Pareto que todas as variáveis apresentaram efeitos estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%. O gráfico ainda mostra que para cada método utilizado foi obtido uma resposta, isto é, no caso do Fe₂SO₄ quando foi adicionado na solução estudada a resposta no tratamento foi potencializado, e assim observado para cada item do gráfico foi obtido valores, que segundo a representação a ANOVA os resultados são aceitáveis.

Com os dados obtidos no planejamento foi determinado o ponto ótimo (5kGy / 0,83 H₂O₂ / 0,50 FeSO₃ / 50 mL efluente) para o tratamento do efluente têxtil com o processo Gama-Fenton. Foi então realizado um novo experimento para verificar o efeito da degradação em outros parâmetros do efluente, como: pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), salinidade, DQO e DBO (Tabela 3).

Tabela 3. Caracterização do efluente têxtil

	pH	Condutividade (μS/cm)	STD (mg/L)	Salinidade	DQO (mg de O ₂ /L)	DBO (mg de O ₂ /L)
Efluente Bruto	7,49	2,75	3114	1,3	698,3	166
Efl. Tratado com Gama- peróxido	6,32	2,59	1247	1,2	1872	200
Efl.Tratado com Gama-Fenton	5,84	2,47	1317	1,1	1442,3	150

Os resultados obtidos (Tabela 3) demonstraram uma pequena redução do pH quando se trabalha com a radiação gama associada ao peróxido, o que é acentuada ao se trabalhar com o processo Gama Fenton. Em relação aos sólidos totais dissolvidos (STD) houve uma redução acima de 59%, enquanto que para a salinidade a variação foi muito discreta. Já em relação à DQO tivemos um aumento em relação efluente bruto e tratado, o que pode ter sido causada pelo peróxido residual que interfere na determinação da DQO e da DBO5. Na continuação deste estudo, serão realizados novos ensaios, utilizando-se ácido ascórbico ou catalase bovina para frear a ação do peróxido (que interfere nas análises da DQO e DBO5) e permitir uma correta avaliação da degradação do efluente.

Após utilizar a radiação gama como tratamento de efluente têxtil, foram feitos estudos com o efluente têxtil tratado na lavanderia.

Foram realizados experimentos com doses de radiação gama de 1, 2, 5 e 10 kGy. A análise da redução de cor foi realizada por comparação com o efluente tratado bruto, observando a intensidade máxima (que para este efluente foi no comprimento de onda de 666 nm) de absorção. Os resultados para este efluente foram excelentes com reduções de 97% para doses de apenas 1,0 kGy.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

As respostas obtidas para o efluente têxtil bruto utilizando o ferrato, com as concentrações adotadas, apresentou inicialmente uma discreta redução de cor como mostra a Figura 3. Tal fato pode ser justificado pelo fato do efluente real conter mistura de várias classes de corantes entre outros compostos como, sais e outros. Na Figura 3 pode-se observar que o pico do efluente manteve-se constante, no comprimento de onda de 666 nm. Todavia observa-se que absorvância reduziu ao se comparar o efluente sem tratamento com os efluentes tratados com ferrato

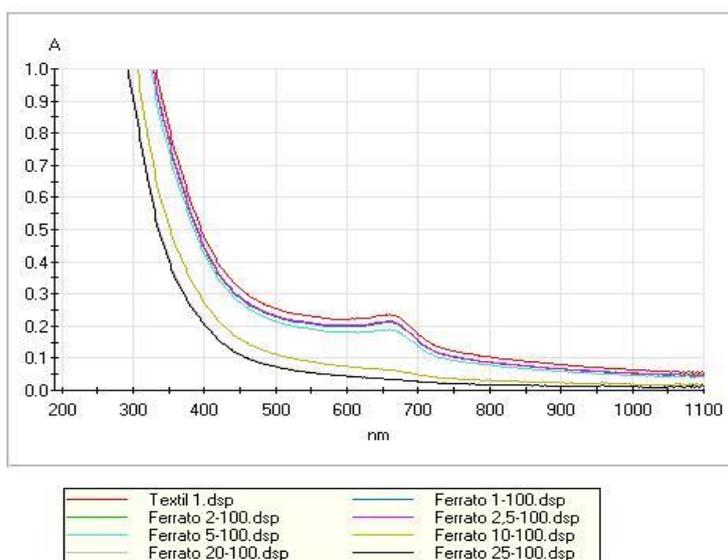


Figura 3: Gráfico do scan obtido do efluente bruto comparando com efluente tratado com ferrato.

O uso do peróxido de forma isolada, remove apenas 14% de cor do efluente, utilizando os mesmos parâmetros adotados para o ferrato.

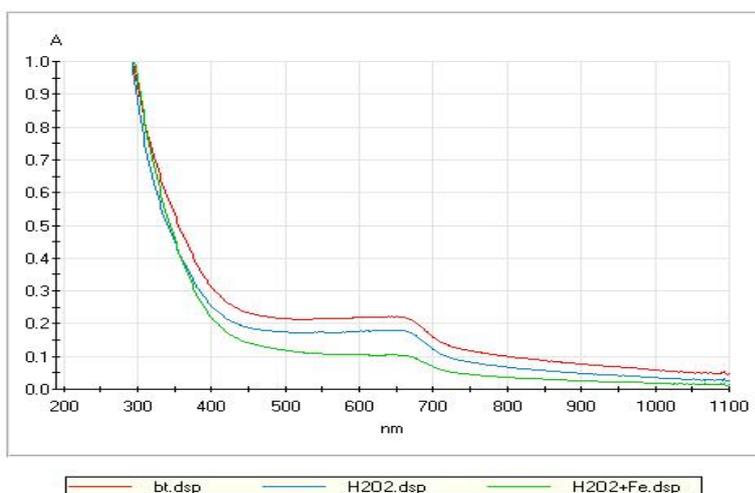


Figura 4: Gráfico do scan obtido do efluente bruto (vermelho) e comparando com efluente tratado com peróxido de hidrogênio (azul) e com Fenton (verde).

A Figura 5 mostra a influência do FeSO_4 em relação ao peróxido de hidrogênio. Verifica-se que com valores elevados do ferro no efluente textil ocorre um aumento na eficiência do tratamento enquanto que com o aumento do peróxido a eficiência diminui, fato esse que pode ser explicado pelo a quantidade de H_2O_2 residual. Então desta forma de ser evitado doses excessivas de H_2O_2 . Mas outro dado levando na figura é que o aumento FeSO_4 na solução aumenta o poder de degradação do efluente.

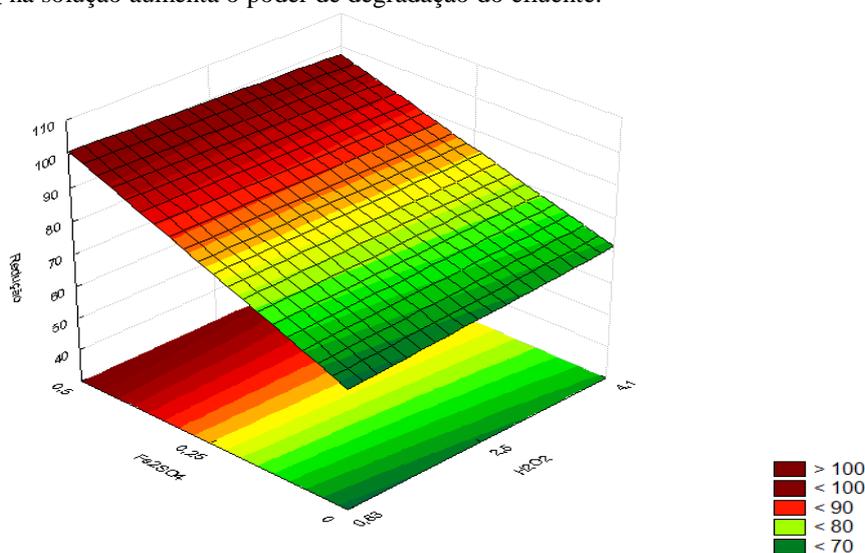


Figura 5: Efeito do FeSO_4 e peróxido (H_2O_2) em relação à eficiência do tratamento.

Os resultados obtidos utilizando o ferrato foram bons, para concentrações acima de 10/100 mL do ferrato onde foi observado uma redução de aproximadamente 73% de remoção de cor, com a concentração de 20/100 mL de ferrato essa redução ficou em aproximadamente 85%, já para concentrações abaixo de 10 essa redução foi abaixo dos 10%, a Figura 6 mostra os resultados obtidos.

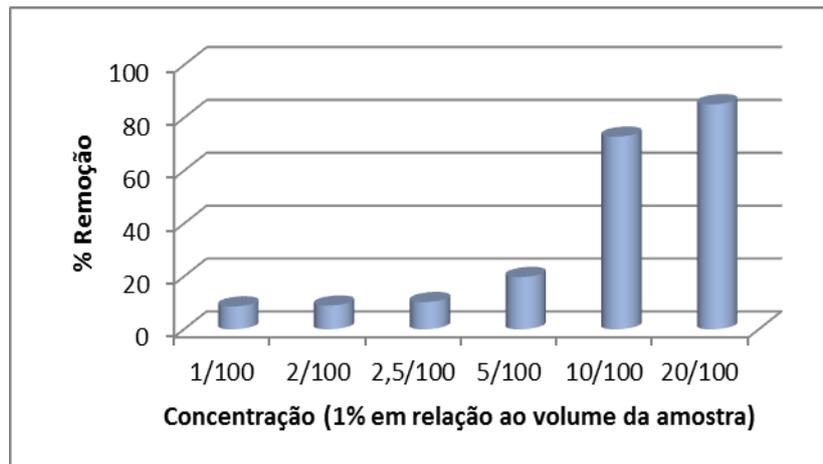


Figura 6: Percentual de remoção de cor utilizando o ferrato.

Foi possível observar a diminuição da DQO em torno de para concentração de 10/100 mL de ferrato, onde inicialmente tinha uma DQO de 595 mg/L, após o tratamento com o ferrato essa DQO caiu para 488 mg/L, na concentração de 20/100 mL de ferrato a DQO ficou com o valor de 375 mg/L e com a concentração de 25/100 mL a DQO ficou no valor de 312 mg/L. Desta forma foi possível observar que o ferrato obteve uma redução significativa na DQO quando utilizado nessas concentrações.

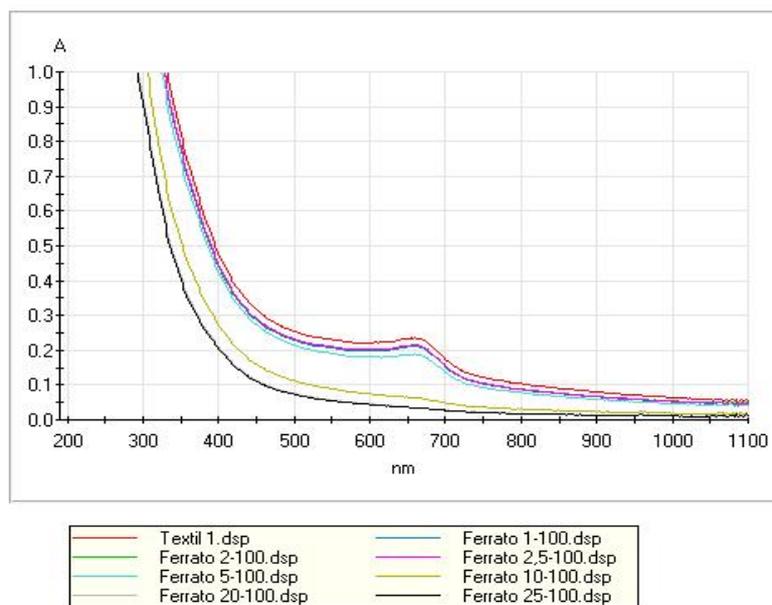


Figura 7. Espectro do efluente utilizando as concentrações de ferrato comparado com o efluente bruto

CONCLUSÕES

O tratamento utilizando a radiação gama, associada ao Fenton apresentou resultados promissores, pois com uma dose de 5kGy, uma proporção baixa de peróxido de hidrogênio e uma pequena quantidade de ferro, foi removido mais de 96% de cor, redução no pH, redução nos STD, na salinidade e uma redução bem discreta na condutividade do efluente têxtil estudado.

O tratamento utilizando ferrato foi bastante significativo, para concentrações acima de 10/100 mL do ferrato onde foi observado uma redução de aproximadamente 73% de remoção de cor, com a concentração de 20/100 mL de ferrato.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio da lavanderia Mamute junto a Universidade Federal de Pernambuco, da Claeff Engenharia e Produtos Químicos Ltda e da Clariant do Brasil. Os autores agradecem também a CAPES, CNPq, PRH-28 (ANP/MCT/PETROBRÁS) e FACEPE pelas bolsas concedidas e apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUXTON, G.V.; GREENSTOCK, C.L.; HELMAN, W.P.; ROSS, A.B., - Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.
2. D'OCA, SELIMAR I. P. M. & PINTO, FLÁVIA S. T. Testes de qualidade têxtil, SENAI-RS / CEP SENAI de Moda e Design, 2007.
3. HIGA, M. C ; FUNGARO, D. A.; SOMESSARI, E. S. R.; MAGDALENA, C. P.; GROSCHE, L. C ; NETO, A. C. N.; BORRELY, S. I.- Electron Beam Irradiation and Zeolites Adsorption AppUed to Dyeing Effluents. International Nuclear Atlantic Conference (INAC), p. 15, 2007.
4. HIGA, M. C., Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da absorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2008.
5. HIGASHI, K., et al., Research survey on prevention of pollution by wastewaters. *Mizushorigijutsu* 37, 187–200, 1996.
6. LEÃO, M. M. D. ; CARNEIRO, E. V. ; SCHWABE, Wilfrid Keller ; RIBEIRO, E. D. L. ; TORQUETTI, Z. S. C. ; SOARES, A. F. S.; FERNANDES NETO, M. L. Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas. Belo Horizonte. Segrad Editora e Gráfica, 2002.356 p.
7. RAUF, M.A., SALMAN, S. A – Radiation induced degradation of dyes—an overview, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 6–16.
8. PAIVA, T. M. N. Remoção do corante têxtil ácido utilizando resíduo da malacocultura. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
9. PEREIRA, W. S. & FREIRE, R. S. - Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Quim. Nova*, vol. 28, nº01, São Paulo, 2005.
10. ROMANELLI, M. F. Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons; Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2004.
11. SAUER, Ticiane. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação (Mestrado Engenharia Química no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) da Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
12. SUZUKI, M.; SAKUMOTO, A; HASHIMOTOS. ; KAWAKAMI W. - The degradation of an azo dye in aqueous solution by high intensity electron beam irradiation. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 29, 103–108, 1978.