

Avaliação do processo Fenton utilizando um resíduo como fonte alternativa de ferro para remoção de azul de metileno em meio aquoso

Evaluation of the Fenton process using a residue as alternative iron source to degradation of methylene blue dye

Roberta Paulina Tertolino da Silva¹, Sue Ellen Costa Bottrel²,
Ana Silvia Pereira Santos³, Renata de Oliveira Pereira^{1,2}

¹ Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Programa de Pós-graduação em Ambiente Construído (PROAC), Rua José Lourenço Kelmer, s/n, sala 4156, CEP: 36036-900, São Pedro, Juiz de Fora, MG, Brasil.

² Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PEC), Rua José Lourenço Kelmer, s/n, sala 4156, CEP: 36036-900, São Pedro, Juiz de Fora, MG, Brasil.

³ Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Rua São Francisco Xavier, 524, sala 5008-E, CEP: 20550-900, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
e-mail: roberta.silva@arquitetura.ufjf.br; sue.bottrel@ufjf.edu.br; ana.pereira@uerj.br; renata.pereira@ufjf.edu.br,

RESUMO

Nas últimas décadas, a poluição do meio ambiente vem se tornando cada vez mais intensa, em função do aumento considerável do descarte de resíduos (sólidos e líquidos) no solo e nos cursos d'água. Como forma de minimizar esse impacto, o desenvolvimento tecnológico assume o papel de apresentar técnicas cada vez mais eficazes de degradação de contaminantes. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) se destacam devido ao seu elevado poder oxidante e, conseqüentemente, alto desempenho na degradação de matéria orgânica recalcitrante. Diante disso, o objetivo da pesquisa foi verificar a utilização de um resíduo industrial (RI), como fonte de ferro em reações do tipo Fenton, para redução de matéria orgânica e cor em meio aquoso. A pesquisa foi realizada com o corante azul de metileno (AM) como molécula modelo nas concentrações de 1.500 e 50 mg/L. Foram realizados três estudos preliminares (EP) da reação Fenton, resultando em 11 experimentos distintos. Com base nas melhores condições dos EP foi realizado o planejamento fatorial (PF). Como resultados, inicialmente, a caracterização do RI evidenciou elevada quantidade de matéria orgânica e de ferro. Posteriormente, os EP permitiram alcançar a condição satisfatória para a reação de Fenton com concentrações de AM = 1.500 mg/L, RI = 20,70 mg/L, H₂O₂ = 1,75 mg/L; e tempo de reação de 180 minutos. No PF essa mesma condição se destacou, alcançando eficiência de 91,8% e 49% de remoção de DQO nas concentrações de AM de 1.500 e 50 mg/L, respectivamente. Ainda, na concentração de 50 mg/L de AM dessa mesma condição, a remoção de cor no comprimento de onda de 605 nm foi de 100%. Os estudos preliminares mostraram que o tratamento do AM com o uso do RI como catalisador na reação Fenton, se apresentou promissor na remoção de matéria orgânica e cor.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, tratamento de efluentes, degradação, reuso.

ABSTRACT

In the last decades, the environmental pollution has become more and more intense, due to the considerable increase in the disposal of residues (solids and liquids) in the soil and in watercourses. To minimize this impact, technological development takes on the role of presenting increasingly effective techniques for the degradation of contaminants. In this context, the Advanced Oxidative Processes (AOP) stand out due to their high oxidizing power and, consequently, high performance in the recalcitrant organic matter degradation. Therefore, the aim of the research was to verify the use of an industrial residue (IR), as a source of iron in reactions of the Fenton type, to reduce organic matter and color in aqueous medium. The research was carried out with the methylene blue dye (MB) as a model molecule in

the concentrations of 1,500 and 50 mg/L. Three preliminary studies (PS) of the Fenton reaction were conducted, resulting in 11 different experiments. Based on the best conditions of the PS, factorial planning (FP) was carried out. As a result, initially, the characterization of the IR presented a high amount of organic matter and iron. Subsequently, the PS allowed achieving the satisfactory condition for the Fenton reaction with concentrations of MB = 1,500 mg/L, IR = 20,70 mg/L, H₂O₂ = 1,75 mg/L; and 180 minutes of reaction time. In FP, this same condition stood out, reaching an efficiency of 91.8% and 49% of COD removal at MB concentrations of 1,500 and 50 mg/L, respectively. Furthermore, at the MB concentration of 50 mg/L, in this same condition, the color removal at the wavelength of 605 nm was 100%. Preliminary studies have shown that the treatment of MB with the use of IR as a catalyst in the Fenton reaction, has shown promise in removing organic matter and color.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, wastewater treatment, degradation, reuse.

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional é acompanhado da ascensão do setor industrial, com uma grande geração de efluentes líquidos, sólidos e gasosos, que são descartados muitas vezes sem o tratamento adequado na natureza, tendo como consequência a poluição de rios, solo e ar. Essa problemática resulta em normas e legislações ambientais mais rigorosas para o controle das ações que venham a prejudicar o meio ambiente e a saúde humana.

Desta forma, tem-se buscado por novas tecnologias que possam auxiliar a gestão de tais efluentes, tornando as atividades mais sustentáveis. Há diversas pesquisas sendo desenvolvidas no setor industrial, nos institutos de pesquisas e em instituições de ensino que preveem o aproveitamento dos materiais e uso de resíduos sólidos como matéria-prima alternativa ou utilizando em processos de tratamento de efluentes [1]. Como exemplo tem-se o uso da argila a base de ferro aplicado como catalizador no processo foto-fenton heterogêneo para a descontaminação de água [2]. Para a remoção de azul de metileno, a pesquisa de ALAYLI, NADAROGLU e TURGUT [3], utilizou nanobiocatalizador composto por nanopartículas de ferro e resíduo de girassol no processo Fenton. Na pesquisa de GRASSI *et al.* [4] utilizou como catalizador compósito Fe₂O₃/grafite com várias composições na reação de foto-Fenton para a descoloração do corante amarelo. A combinação do processo Fenton com a biofiltração e coagulação para o tratamento de água residuária de suínos na remoção de matéria orgânica e redução de toxicidade foi avaliado como alternativa aos processos tradicionais [5]. Outro exemplo é o estudo de AMORIM [1], que avaliou o uso de resíduo da indústria siderúrgica como adsorvente alternativo no tratamento de efluentes líquidos. Há ainda, a pesquisa de CHAGAS, RESENDE e GUERREIRO [6] que adotou a lama vermelha como matéria-prima para os processos catalíticos oxidativos e ALEXANDRE e LUZ [7] que utilizaram o lodo de uma estação de tratamento de água - ETA em substituição parcial do cimento Portland.

Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que a partir da década de 90, vêm sendo cada vez mais estudados/aplicados na degradação das substâncias pouco biodegradáveis presentes em efluentes líquidos ou gasosos. Os POA se apresentam como uma tecnologia eficiente para o tratamento de efluente, visto que, nestes processos as moléculas orgânicas podem ser mineralizadas e não somente transferidas para outra fase, como ocorre nos processos de adsorção, filtração por membranas e coagulação/floculação [8,9]. Desta forma, o POA apresenta-se como uma tecnologia viável para o tratamento de efluentes minimizando a contaminação ambiental [10].

Os POA são processos caracterizados pela geração de radicais hidroxila *in situ*, que são altamente reativos por apresentarem elevado potencial de redução, sendo capazes de degradar rapidamente inúmeros compostos, resultando na degradação parcial ou mineralização dos contaminantes orgânicos, o que resulta na redução do conteúdo orgânico e/ou na melhora de sua biodegradabilidade [11]. Conforme BOTTREL [12], os radicais hidroxila agem de forma não seletiva e ajudam na degradação de vários poluentes tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos. Ainda, são considerados processos limpos devido ao fato de eliminar os contaminantes, o que não ocorre na maioria dos processos convencionais que somente mudam de fase.

De acordo com MARCELINO *et al.* [13], diversos estudos têm trabalhado com combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas na produção de radicais hidroxilas para o tratamento de efluentes industriais. Os processos mais utilizados são: o Fenton podendo ser irradiado ou eletrizado, a ozonização (sozinha ou em conjunto com: H₂O₂, radiação ultravioleta-UV e catalisadores), a fotocatalise heterogênea (com TiO₂ ou outros semicondutores) com UV ou luz solar e a peroxidação (H₂O₂), que pode ser também irradiada.

AMORIM [1] destaca o uso do reagente Fenton, Fe^{2+} e H_2O_2 , para a formação dos radicais hidroxila, levando a produtos mais degradados, menos tóxicos e com baixo custo. NOGUEIRA *et al.* [14] reforça que o sistema foto-Fenton torna-se interessante quando há o aproveitamento da energia solar, resultando na economia dos gastos energéticos inerente ao processo.

A reação de Fenton vem sendo aplicada no tratamento de solo contaminado [15], efluente químico [16], águas de abastecimento contendo substâncias húmicas [17], efluente de celulose e papel [18], degradação de antibiótico [19], efluente da produção de biodiesel [20], efluente de vinícola [21], degradação de corantes [22], efluente de curtume [23], tratamento de água [24], efluente de piscicultura [25], lixiviado [26] e outros diversos tipos de águas residuárias.

Alguns estudos já mostram o potencial da reação de Fenton no tratamento de águas residuárias com utilização de diferentes catalizadores. No entanto, não foram encontrados na literatura consultada estudos com aplicação do resíduo industrial proposto na pesquisa, sendo um estudo pioneiro. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi verificar a aplicação da reação de Fenton na degradação de uma solução contendo azul de metileno, a fim de reduzir a matéria orgânica e cor presente, utilizando como base um resíduo industrial (resíduo com elevado teor de ferro).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Apresentação e coleta do resíduo utilizado como fonte alternativa de ferro – Lodo de Estação de Tratamento Água (ETA)

O resíduo industrial (RI) avaliado na pesquisa foi proveniente da ETA-ZM, localizada na Zona da Mata mineira, que utiliza o coagulante Salfer (à base de sais férricos) e, portanto, com elevado teor de ferro. A vazão operacional da ETA é de aproximadamente 620 L/s [27].

O lodo da ETA-ZM, conforme pesquisa de OLIVEIRA [28], apresenta um teor de sólidos totais médio de 101 g/L. Com base na pesquisa de PEREIRA, GOMES e PEREIRA [29], a produção média mensal de lodo da ETA-ZM é de 82.975 kg, sendo que o valor máximo no ano 2010 foi de 161.456 kg (dezembro/2010) e o valor mínimo foi de 46.806 kg (junho/2010). Os mesmos autores [29], ainda observaram uma diferença de 40% na produção de sólidos, em uma comparação entre os períodos de chuva e de estiagem. Essa comparação é válida, no sentido de se buscar o melhor destino para o resíduo, principalmente no período de produção de maior volume.

A amostra de RI foi coletada no tanque de decantação, que estava em processo de esvaziamento para limpeza. Assim, quando toda a água do decantador havia sido descartada, uma amostra única foi composta por material recolhido em vários pontos do tanque. Retiraram-se alíquotas do RI para as seguintes análises físico-químicas: pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), ferro, sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e demanda química de oxigênio (DQO).

Com o propósito de se verificar a potencialidade do RI na aplicação da reação de Fenton, foram realizados três estudos preliminares, que determinaram a melhor forma de realização do tratamento e as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio a partir dos resultados da remoção de DQO acima de 90%.

Todas as análises foram realizadas de acordo com os métodos estabelecidos em APHA [30], exceto o pH do ponto de carga zero que foi feito conforme Rivera [31].

2.2 Efluente utilizado para avaliação do tratamento

O corante azul de metileno – AM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da marca Anidrol[®], foi utilizado, como fonte de matéria orgânica, para a avaliação da eficiência do tratamento proposto. Este corante é catiônico, composto por anéis aromáticos, apresentando elevada toxicidade e, além disso é dificilmente degradado biologicamente [32].

Foram testadas soluções aquosas de AM de 50 mg/L e 1.500 mg/L, ambas preparadas com água deionizada. Essas concentrações do AM proporcionaram avaliar o efeito da concentração do corante na eficiência da remoção de cor e DQO.

2.3 Parâmetros analisados/Avaliação do desempenho

Para avaliação dos espectros de varredura no decorrer da reação, todas as amostras foram analisadas no espectrofotômetro DR6000 UV/VIS (marca HACH), sendo realizada uma varredura com o comprimento

de onda (λ) variando de 200 a 700 nm. A máxima absorção do corante azul de metileno encontra-se em 665 nm [33,34]. Para NEUMANN *et al.* [35] o comprimento de onda varia conforme a concentração da solução. Neste caso, com maior diluição de $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L, tem-se 670 nm, à medida que a concentração aumenta para $8,0 \times 10^{-5}$ mol/L, surge uma nova banda em 605 nm, atribuída aos dímeros do corante; e em concentrações maiores de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, a banda se encontra em torno de 580 nm para os trímeros.

O corante AM nas condições experimentais de 50 mg/L apresentou picos nos comprimentos de onda de 289 e 605 nm, no caso das soluções AM 1.500 mg/L, os máximos de absorção excedem a capacidade de detecção do equipamento e, por isso, os espectros foram apresentados, em alguns casos, para avaliação superficial e exploratória. Apesar da diluição das amostras ser uma alternativa viável, tal procedimento deveria se dar em todas as alíquotas, o que oneraria os experimentos. O pico específico em 605 nm, característico da absorção responsável pela emissão da cor azul foi monitorado para verificação da remoção da intensidade da cor azul nos ensaios realizados com a solução AM 50 mg/L. Para cálculo da eficiência de descoloração, foi adotada a equação 1 [36].

$$\text{Eficiência de descoloração (\%)} = (1 - a_1/a_0) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

a_1 = absorvância final da solução colorida

a_0 = absorvância inicial da amostra em um tempo reacional qualquer.

A determinação da DQO foi realizada apenas no início e fim do tratamento, a fim de verificar a degradação do corante e demais substâncias orgânicas presentes na amostra, possivelmente advindas do RI.

2.4 Condições Experimentais dos Ensaios Preliminares

Para o processo experimental (reação de Fenton) foi empregado o RI, com as características anteriormente apresentadas e a solução de AM também definida anteriormente. A redução do pH para 3 foi realizada com adição de ácido sulfúrico- H_2SO_4 (P.A.), da marca Sciavicco® e de Solução de Hidróxido de Sódio-NaOH (6N) da Anidrol®. Posteriormente foi adicionada uma solução de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) 35% P.A. da marca Neon®. Dessa forma, foram realizados 11 experimentos preliminares de acordo com os parâmetros operacionais mostrados na Tabela 1. Durante as reações, o meio reacional foi mantido sob agitação (aproximadamente 275 rpm, em agitador magnético da Marca IKA, modelo C-MAG HS 7) e em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Ao término de cada tempo especificado na Tabela 1, foi retirada uma alíquota, que teve seu pH elevado a 9, através da adição de solução de hidróxido de sódio. Uma vez que há um consenso na literatura de que o processo é mais eficiente em meio ácido, com pH ótimo entre 2,5 e 3,0 [37] os ensaios foram realizados em pH=3. Para cessar a reação, o pH das alíquotas coletadas ao longo do tempo foi elevado para ocorrência da precipitação do ferro na forma de seus hidróxidos insolúveis e decomposição do peróxido de hidrogênio. Desta forma há remoção dos reagentes e separação do ferro solúvel, o que resulta na formação de lodo [38].

As proporções de ferro e peróxido de hidrogênio trabalhadas para a reação de Fenton, reportadas da literatura, variam entre 1:3 e 1:6, respectivamente [26,20]. Considerou-se como início da reação o momento em que o H_2O_2 foi adicionado.

O oxidante foi utilizado em volumes definidos para cada experimento (0,5 e 2,5 ou 5,0 mL de uma solução a 35% em 1 L de amostra = concentração de 0,17 mg/L, 0,87 mg/L e 1,75 mg/L, respectivamente). A determinação das concentrações de peróxido de hidrogênio ao final das reações foi feita a partir do método iodométrico [39]. O teor de ferro no resíduo também foi determinado de acordo com APHA (Método 3500-Fe B) [30].

Para realização da análise de DQO nas alíquotas coletadas nos intervalos preestabelecidos, o pH foi rapidamente elevado a 9 através da adição de NaOH. Nesse pH, todo ferro é precipitado, o que elimina a interferência do metal na determinação da DQO. A DQO foi determinada apenas nas alíquotas coletadas no início e final da reação e a obtenção dos espectros de varreduras espectrais na região UV-Vis, nos diferentes tempos de reação mencionados.

Nos experimentos de 1 a 7, as alíquotas foram centrifugadas antes das análises de DQO (no início e final da reação) e, posteriormente, foram feitas varreduras espectrais na região UV-Vis, a fim de se obter inferências sobre a evolução da reação a partir de comparações com o espectro padrão da solução de AM. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais utilizadas no processo Fenton e o tempo de reação de todos os ensaios preliminares.

Tabela 1: Condições experimentais dos experimentos preliminares da reação Fenton

EXPERIMENTO	SOLUÇÕES	CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES (mg/L)	TEMPO DE REAÇÃO -TR (MINUTOS)
1	Resíduo industrial	2,37	60 e 120
	Solução de azul de metileno	50	
	Peróxido de Hidrogênio	0,17	
2	Resíduo industrial	2,37	60 e 120
	Solução de azul de metileno	50	
	Peróxido de Hidrogênio	0,87	
3 (branco)	Resíduo industrial	2,37	60 e 120
	Solução de azul de metileno	50	
4	Resíduo industrial	0,95	30, 60, 90, 120
	Solução de azul de metileno	50	
	Peróxido de Hidrogênio	1,75	
5	Resíduo industrial	20,70	30, 60, 90, 120
	Solução de azul de metileno	1.500	
	Peróxido de Hidrogênio	1,75	
6 (branco)	Resíduo industrial	0,95	30, 60, 90 e 120
	Solução de azul de metileno	50	
7 (branco)	Resíduo industrial	20,70	30, 60, 90 e 120
	Solução de azul de metileno	1.500	
8	Resíduo industrial	0,95	30
	Solução de azul de metileno	50	
	Peróxido de Hidrogênio	1,75	
9	Resíduo industrial	20,70	30
	Solução de azul de metileno	1.500	
	Peróxido de Hidrogênio	1,75	
10	Resíduo industrial	0,95	30, 60 e 180
	Solução de azul de metileno (50 mg/L)	50	
	Peróxido de Hidrogênio	1,75	
11	Resíduo industrial	20,70	30, 60 e 180
	Solução de azul de metileno (1.500 mg/L)	1.500	
	Peróxido de Hidrogênio	1,75	

Essas condições experimentais foram testadas para a obtenção de condições passíveis de serem melhor exploradas e estudadas na otimização de alguns parâmetros operacionais para utilização do RI no processo Fenton. Para melhor elucidação da metodologia, o detalhamento de tais ensaios foram divididos em três etapas, descritos na sequência.

2.4.1 Estudo preliminar 01

A fim de investigar a interferência/ocorrência da adsorção no processo em estudo foram conduzidos experimentos, denominados “branco” (3 ,6 e 7). Nesses experimentos foram investigadas a influência de

algumas concentrações do RI, AM e TR. Tais ensaios foram realizados na ausência de peróxido de hidrogênio. As outras variáveis foram mantidas constantes, com o pH inicial fixado em 3 com adição de H_2SO_4 e o pH final em 9 (adição de NaOH). A Figura 1, demonstra o fluxograma das condições experimentais do processo dos experimentos “branco”.

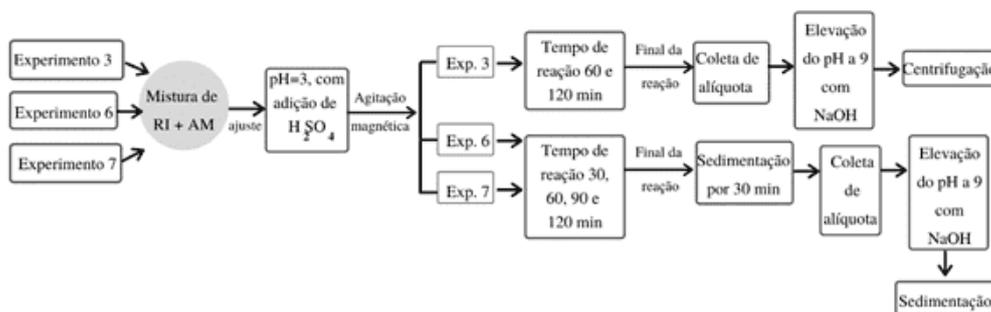


Figura 1: Fluxograma das condições experimentais do estudo preliminar 01.

2.4.2 Estudo preliminar 02

Nesta etapa da pesquisa foram realizados os experimentos 1, 2, 4 e 5, sendo investigadas a influência de algumas concentrações do RI, AM e do H_2O_2 . As outras variáveis foram mantidas constantes, com o pH inicial fixado em 3 com adição de H_2SO_4 e o pH final em 9 (adição de NaOH). A Figura 2 apresenta o fluxograma das condições experimentais para os ensaios. Ressalta-se que para os ensaios 4 e 5 o tempo total do processo foi de 180 min (tempo de reação de 120 + sedimentação de 60 min). Tal procedimento subsidiou a avaliação da influência da elevação do pH e uso do sobrenadante sem a etapa de sedimentação (experimentos 1, 2) na eficiência de remoção de DQO.

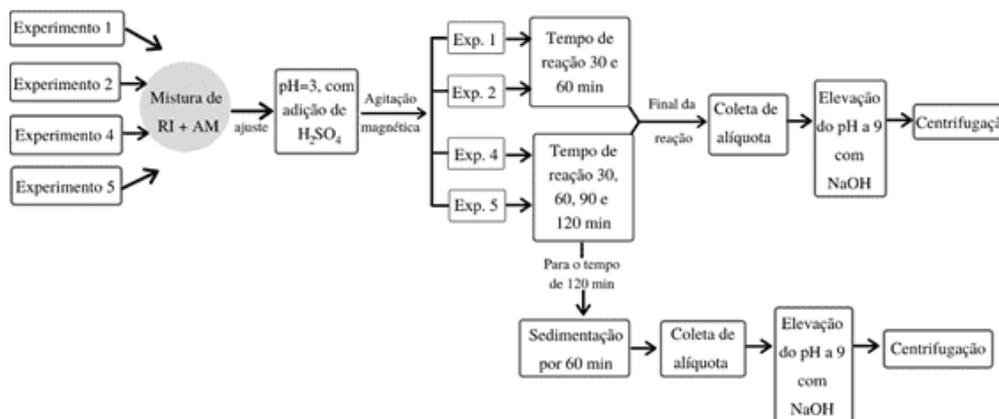


Figura 2: Fluxograma das condições experimentais do estudo preliminar 02.

2.4.3 Estudo preliminar 03

No estudo preliminar 03, que se diferenciou do anterior, o tempo de reação, além da variação na concentração dos reagentes foram avaliados. O tempo reação Fenton (com agitação) nos experimentos 8 e 9 foi de 30 min com posterior sedimentação, totalizando um tempo total do processo de 45, 60, 90 e 390 min. Com relação aos experimentos 10 e 11, os tempos de reação foram de 30, 60 e 180 e o tempo de sedimentação de 30 min (tempos totais de processo de reação de 60, 90 e 210 min). Essa diferenciação no tempo de agitação serviu para avaliar a interferência de tal variável nas remoções de cor e DQO. As Figuras 3 e 4 demonstram o fluxograma das condições experimentais do processo dos experimentos 8 e 9, e 10 e 11, respectivamente.

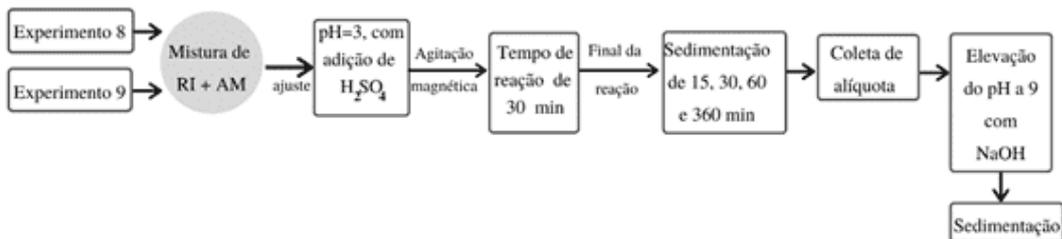


Figura 3: Fluxograma das condições experimentais do estudo preliminar 03 do experimento 8 e 9.



Figura 4: Fluxograma das condições experimentais do estudo preliminar 03 do experimento 10 e 11.

Assim, a partir das informações coletadas nas condições experimentais preliminares ensaiadas, foi realizado o Planejamento Fatorial (PF) para investigação das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio no processo, bem como o TR. Tais ensaios foram realizados utilizando solução de azul de metileno 1.500 mg/L. Posteriormente, com base nas respostas obtidas nos tratamentos dos dados do PF, realizou-se um ensaio na condição otimizada para uma menor concentração do AM (50 mg/L).

2.5 Planejamento Fatorial

Através dos estudos preliminares, foram determinadas as melhores concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio, assim como o procedimento experimental mais eficiente, para estabelecer os níveis das variáveis para o planejamento fatorial. A concentração de ferro no meio reacional foi previamente determinada e, os volumes de RI utilizado estabelecidos para obtenção da concentração desejada do metal em cada experimento a fim de manter as proporções Fe:H₂O₂ reportadas na literatura. Desta forma, nessa etapa do trabalho, foram mantidas as relações consideradas ótimas para relação de ferro:peróxido de hidrogênio reportadas na literatura (1:3 e 1:6) [26,20].

A Tabela 2 apresenta o Planejamento Fatorial no qual foram avaliados os principais fatores (variáveis) que interferem na reação de Fenton. O planejamento proposto apresenta 2 níveis, inferior (-) e superior (+) e ponto central (tipo 2³). O PF e a avaliação dos resultados foram realizados no *software* Minitab versão 19. O ponto central foi estabelecido sendo o valor médio entre o nível superior e inferior de cada fator (RI, H₂O₂ e tempo). O tratamento estatístico dos dados foi executado utilizando como variável resposta à remoção percentual de DQO.

Tabela 2: Descrição do Planejamento Fatorial 2³, realizado nas soluções de AM concentrado 1.500 mg/L.

FATORES	NÍVEIS		
	Inferior (-)	Ponto Central	Superior (+)
Resíduo industrial (mg/L)	10,35	15,53	20,70
H ₂ O ₂ (mg/L)	1,75	4,38	7,00
Tempo (minutos)	30,00	105,00	180,00

As Tabelas 3 e 4 mostram o delineamento experimental, sendo que, os estudos foram realizados em duplicatas, em 1 L de solução de AM, na concentração de 1.500 mg/L (Tabela 3) e 50 mg/L (Tabela 4). Após o tempo de reação, as amostras foram submetidas à etapa de sedimentação por 30 min.

Tabela 3: Delineamento experimental ensaios Fenton realizados na concentração do AM de 1.500 mg/L.

EXPERIMENTO	H ₂ O ₂ (mg/L)	RESÍDUO INDUSTRIAL (mg/L)	TEMPO DE REAÇÃO (minutos)
1	7,00	10,35	180
2	1,75	10,35	30
3	4,37	15,52	105
4	1,75	20,70	180
5	1,75	10,35	180
6	7,00	20,70	30
7	7,00	10,35	30
8	7,00	20,70	180
9	1,75	20,70	30

Tabela 4: Condição experimental do ensaio realizado concentração do AM de 50 mg/L.

EXPERIMENTO	H ₂ O ₂ (mg/L)	RESÍDUO INDUSTRIAL (mg/L)	TEMPO DE REAÇÃO (minutos)
1	1,75	20,70	180

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do resíduo industrial (RI)

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da caracterização do RI, onde observa-se a concentração do elemento ferro total relativamente alta e valores também consideráveis para os parâmetros ST e STV (47.287 e 17.287 mg/L respectivamente). O elevado valor de STV evidencia que o RI possui altos teores de matéria orgânica. Conclusão semelhante na pesquisa de BARBOSA *et al.* [40] que reportaram valores de 52.345 mg/L (ST), 13.270 mg/L (STV) para o lodo de uma ETA localizada em São Paulo.

A concentração relativamente elevada de ferro total (23.076 mg/L) encontrado na amostra do RI já era esperada, uma vez que, o coagulante usado na ETA é à base de sal de ferro. Esse resultado está de acordo com VIANA; RODRIGUES e RIBEIRO [41] que obtiveram a concentração de ferro total igual a 26.038 mg/L para um resíduo similar em uma ETA localizada non município de Formiga, MG. É importante reiterar que o teor de ferro foi utilizado para especificar os volumes de RI a serem utilizados nos ensaios para obtenção das concentrações de ferro requeridas.

Tabela 5: Caracterização do RI bruto adotado na pesquisa como catalizador na reação de Fenton.

PARÂMETROS	VALORES
Concentração de ferro total (mg/L)	23.076
Sólidos Totais - ST (mg/L)	47.625
Sólidos Totais Voláteis - STV (mg/L)	17.287
Demanda Química de Oxigênio - DQO (mg/L)	3.105
pH do ponto de carga zero - pH _{PCZ}	4,85

A Figura 5 mostra as curvas obtidas para a determinação do pH do ponto de carga zero do RI, que

corresponde 4,85. Na pesquisa de GOUVEIA [42] o pH_{PCZ} do lodo resultou em 6,99 em material coletado na ETA no estado do Paraná. Para valores de pH mais baixos do que o pH_{PCZ} , predominam cargas positivas na superfície do sólido, levando ao aumento da eficiência na adsorção de soluções contendo espécies aniônicas BOTTREL [12]. Neste caso, para os experimentos realizados neste estudo, o pH inicial foi de 3, ou seja, $pH < pH_{PCZ}$, desfavorecendo a adsorção do AM, que é um corante catiônico. Zanella [43] especifica que a determinação do pH_{PCZ} é significativa pois interfere no processo de sorção e, por tanto, a alteração de pH afeta a cinética do equilíbrio do processo de sorção.

No entanto, conforme descrito anteriormente, ao final da reação há um aumento do pH para 9, o que pode contribuir para remoções decorrentes de processos de coagulação/floculação por favorecer a adsorção do corante catiônico, uma vez que a superfície do lodo, em pH elevado, encontra-se negativa.

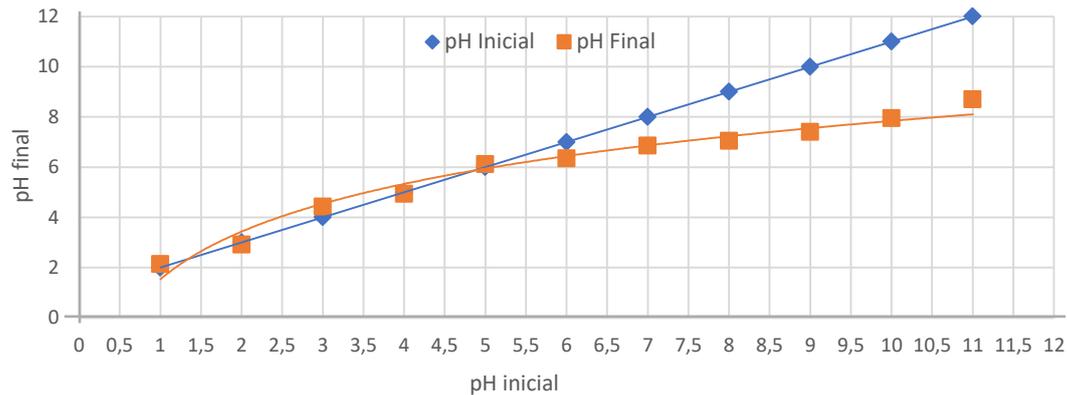


Figura 5: Curvas obtidas para a determinação pH do ponto de carga zero do RI.

3.2 Estudo preliminar 01

No estudo preliminar 01 foram realizados os experimentos “branco”, ou seja, sem adição de H_2O_2 e sem ocorrência da reação de Fenton descritos nas Figuras 6, 7 e 8.

A Figura 6, mostra o espectro de varredura referente aos ensaios do experimento 3, que foi realizado com concentração de AM = 50 mg/L, RI = 2,37 mg/L, sem adição de peróxido de hidrogênio.

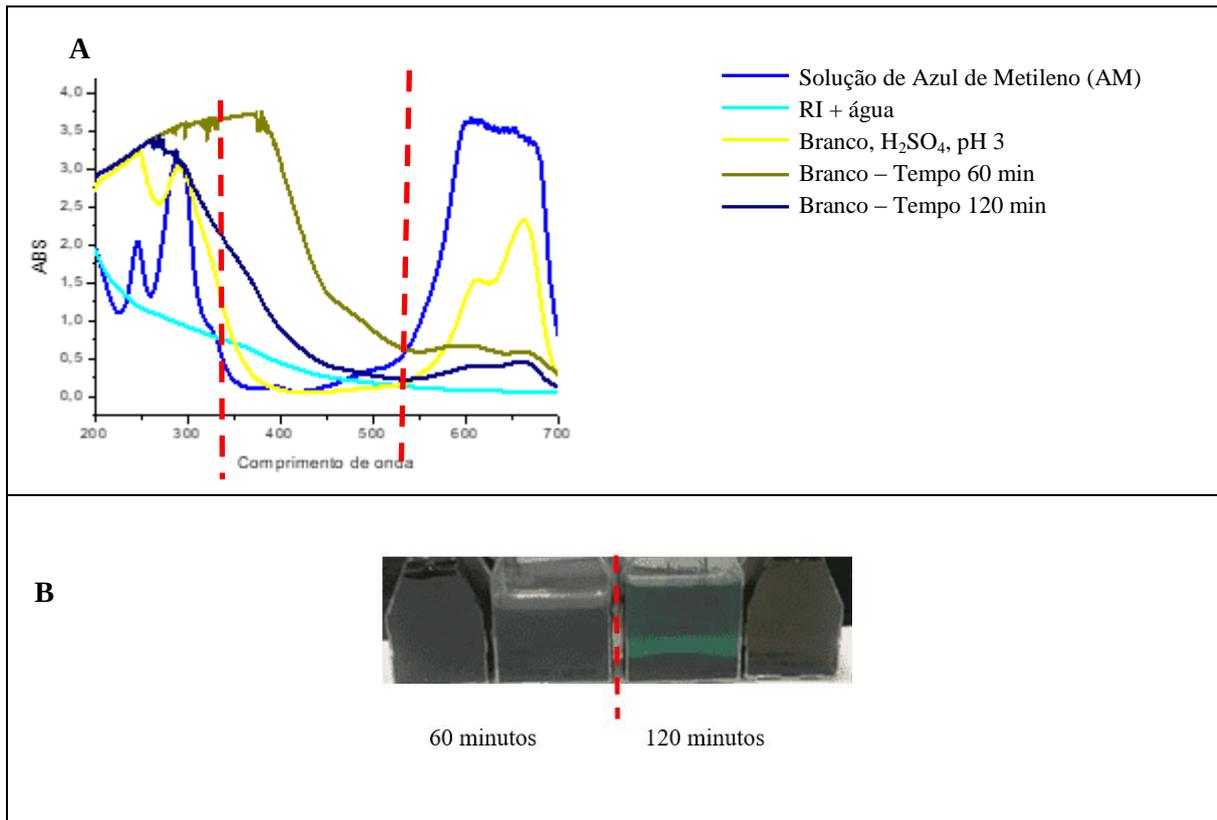
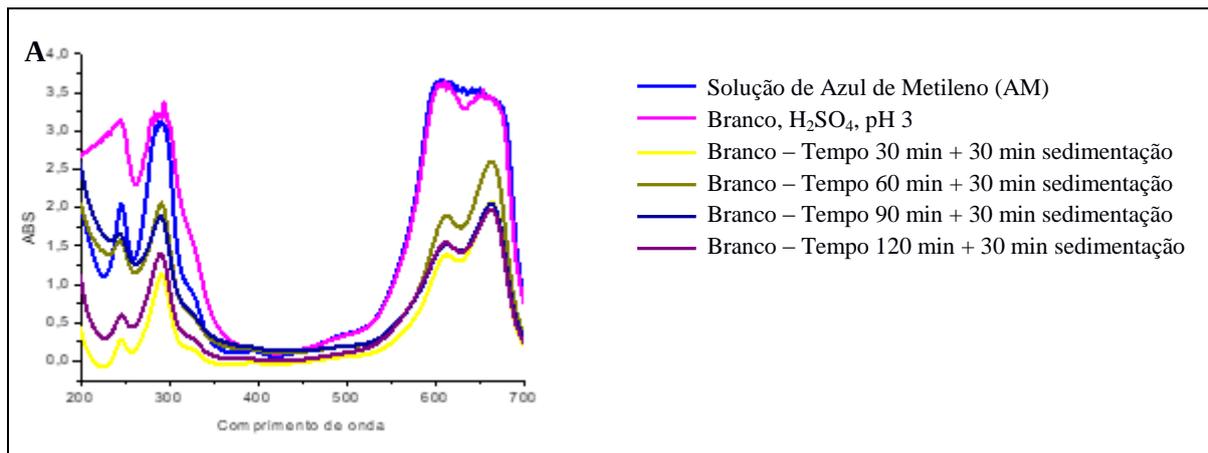


Figura 6: Resultados do experimento 3. A) Espectro de absorção do experimento 3, nas condições experimentais (concentração de AM = 50 mg/L e RI (ferro total) = 2,37 mg/L, sem adição de H₂O₂); e B) Evolução do processo de remoção de cor no sobrenadante, após 60 e 120 minutos de tempo de contato.

O experimento 6 foi realizado na concentração de AM 50 mg/L, sem adição de peróxido de hidrogênio e concentração de RI de 0,95 mg/L e coleta de alíquotas realizadas após sedimentação, em pH baixo para posterior elevação do pH apenas da alíquota (Figura 7).



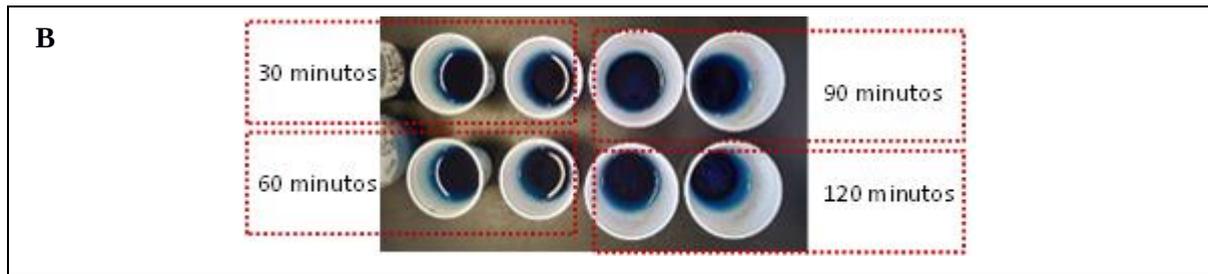


Figura 7: Resultados do experimento 6. A) Espectro de absorção do experimento 6, nas condições experimentais (concentração de AM = 50 mg/L e RI (ferro total) = 0,95 mg/L, sem adição de H₂O₂); e B) Evolução visual do processo de remoção de cor no experimento 6.

A Figura 8, mostra o conjunto de espectros de absorção, referentes aos ensaios previstos no experimento 7, no qual utilizou-se soluções de AM de 1.500 mg/L, maior quantidade de RI (20,70 mg/L) e sem a presença de peróxido de hidrogênio na reação.

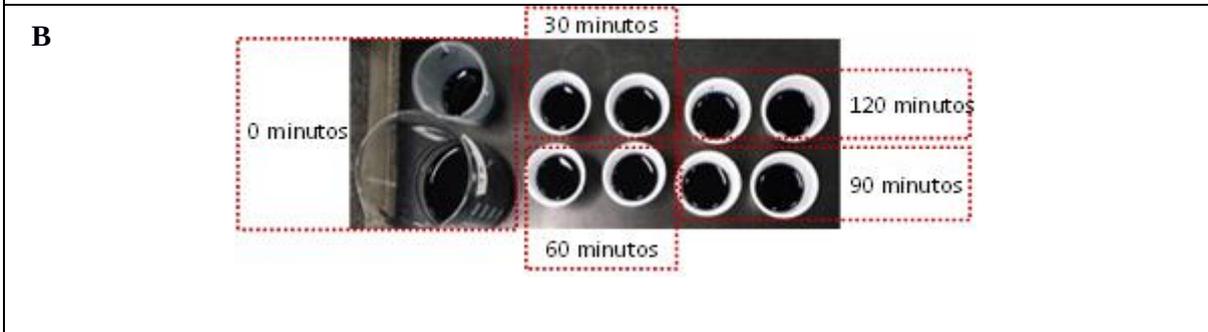
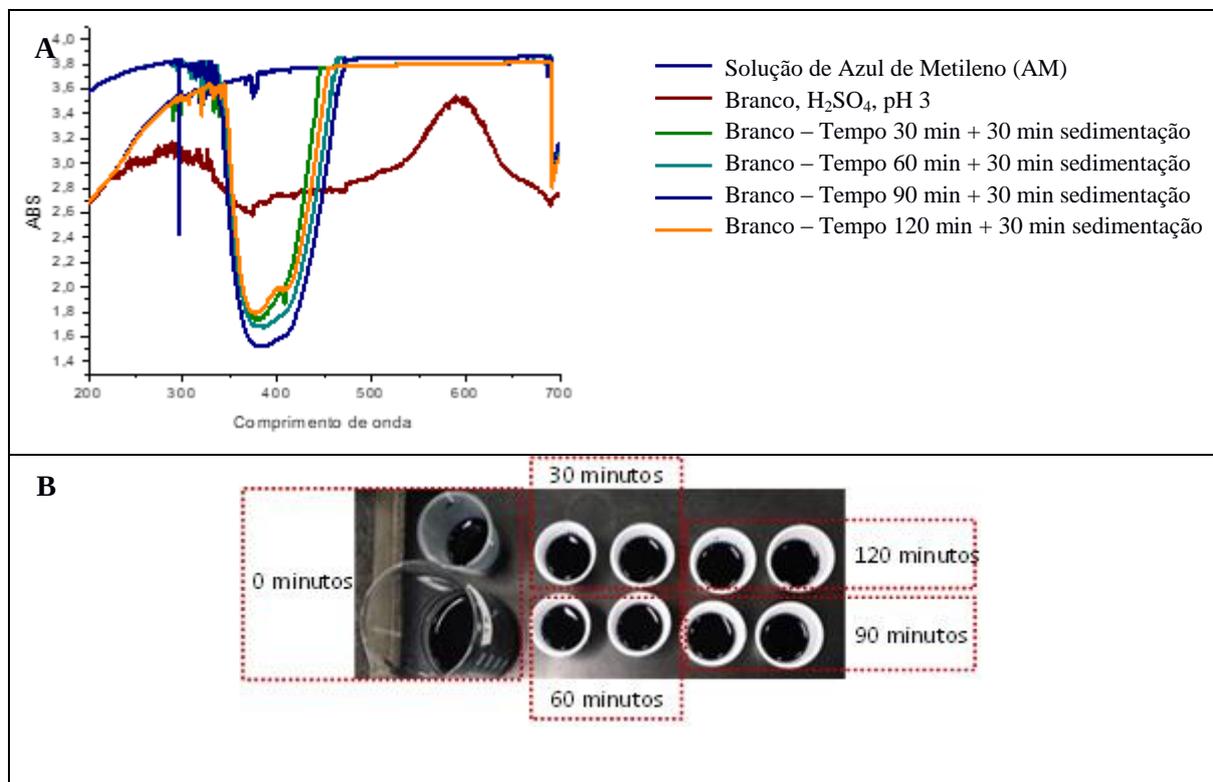


Figura 8: Resultados do experimento 7. A) Espectro de absorção do experimento 7, nas condições experimentais (concentração de AM = 1.500 mg/L e RI (ferro total) = 20,7 mg/L, sem adição de H₂O₂); e B) Evolução visual do processo de remoção de cor no experimento 7.

Inicialmente verificou-se a possibilidade de adsorção do AM ao RI. Na Figura 6A, referente ao experimento 3, observa-se que espectro de absorção de AM próximo a 300 nm e 600 nm, somente há diminuição na absorbância se o pH for reduzido para 3, redução esta intensificada após 60 min e 120 min de reação. No entanto, observa-se a possível solubilização de várias substâncias, verificadas pelo aumento do comprimento de onda entre 300 e 500 nm, possivelmente advindas do RI. Confirma-se essa solubilização, pois ao analisar o espectro do RI isoladamente, verifica-se um aumento de intensidade justamente nos comprimentos de onda variando de 300 a 500 nm. Todavia, essa redução dos picos de absorbância não resultou em remoção visual da cor conforme observa-se na fotografia da Figura 6B e nem em remoção de DQO. Para esta, observou-se foi um aumento de 45% (Tabela 6), possivelmente devido a contribuição de matéria orgânica oriundo do resíduo. Por outro lado, observou-se que a presença

de H₂O₂, se fez necessário para alcançar remoção da cor do AM e DQO, conforme será apresentado.

Já na Figura 7A, correspondente ao experimento 6 (com concentração de AM 50 mg/L) observou-se similaridade com o desempenho do experimento 3, porém com um aumento de 16% de DQO. Apesar de ocorrer uma redução dos picos no espectro de adsorção (Figura 7A) tais resultados não foram suficientes para serem observados visualmente (Figura 7B) e nem nos 2 comprimentos de onda monitorados (Tabela 6). Esse procedimento fez com que não se observasse o aumento do comprimento de onda de 300 a 500 nm. Ou seja, o aumento de pH, junto ao RI, é que levou a uma solubilização/dessorção de vários compostos, que nesse experimento, não estavam mais sendo observados no espectro de absorção. Por fim, no experimento 7 com maior concentração de AM (Figura 8A) a diferença foi referente à ocorrência de sedimentação do resíduo e, somente após a retirada do sobrenadante, que se elevou o pH para 9. Nesse experimento observou-se uma redução da DQO em 15% (Tabela 6), possivelmente devido à adsorção do AM ao RI.

A tabela 6 resume os resultados dos ensaios da avaliação da DQO e absorbância (ABS) dos experimentos. Para os valores de DQO, observou-se um aumento nos experimentos 3 e 6, possivelmente devido à contribuição de matéria orgânica advinda do RI, o que pode ser evidenciado na análise de DQO, em especial no ensaio 3. Em todos os processos a ABS dos picos analisados não acompanhou a remoção visual de coloração. Já para o experimento 7 com maior concentração do AM, constatou uma redução de 15% de DQO, no entanto, na comparação dos espectros absorbância não foram observadas alterações. Isso, provavelmente se deve ao fato de as moléculas orgânicas removidas não absorverem no comprimento de onda espectral avaliado.

Tabela 6: Resultados da remoção de DQO e absorbância (ABS) nos experimentos 3, 6 e 7.

Experimento	Condições experimentais (mg/L)	Tempo de reação (min)	DQO (mg/L)	ABS no pico de 289 nm	ABS no pico de 605 nm
Experimento 3	RI = 2,37; AM = 50	120	+45%	-4%	-72%
Experimento 6	RI = 0,95; AM = 50	120	+16%	-59%	-60%
Experimento 7	RI = 20,70; AM = 1.500	120	-15%	0%	0%

A pesquisa de SANTOS *et al.* [44], que utilizam os catalisadores 15FeOx/NaZSM-5, 15CoOx/NaZSM-5 e 15CuOx/NaZSM-5, evidência que na ausência de H₂O₂ não houve adsorção e, por conseguinte, não houve a descoloração da solução de AM na solução testada. O mesmo fato foi constatado por SANTOS, SILVA e THOMPSON [45], onde o processo de adsorção não foi eficaz na utilização de catalisadores a base de carvão ativado produzidos a partir de resíduos de PET e cloreto férrico.

3.3 Estudo preliminar 02

Nas Figuras 9 e 10 estão dispostos os resultados da varredura dos espectros de absorção e as fotografias referentes às evoluções visuais dos processos de remoção de cor. A Figura 9 refere-se aos espectros de varredura dos experimentos 1 e 2, e a Figura 10 corresponde ao experimento 4.

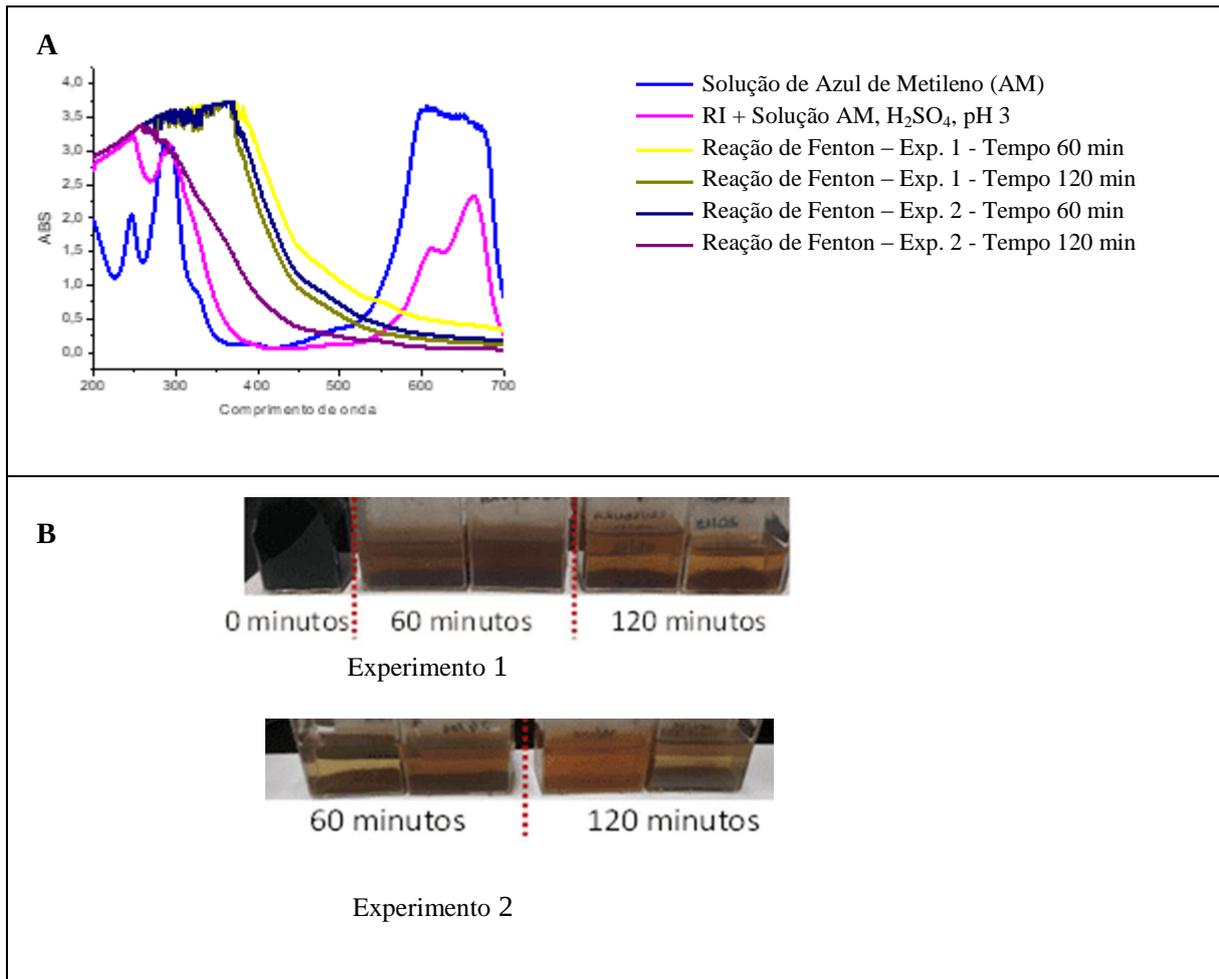
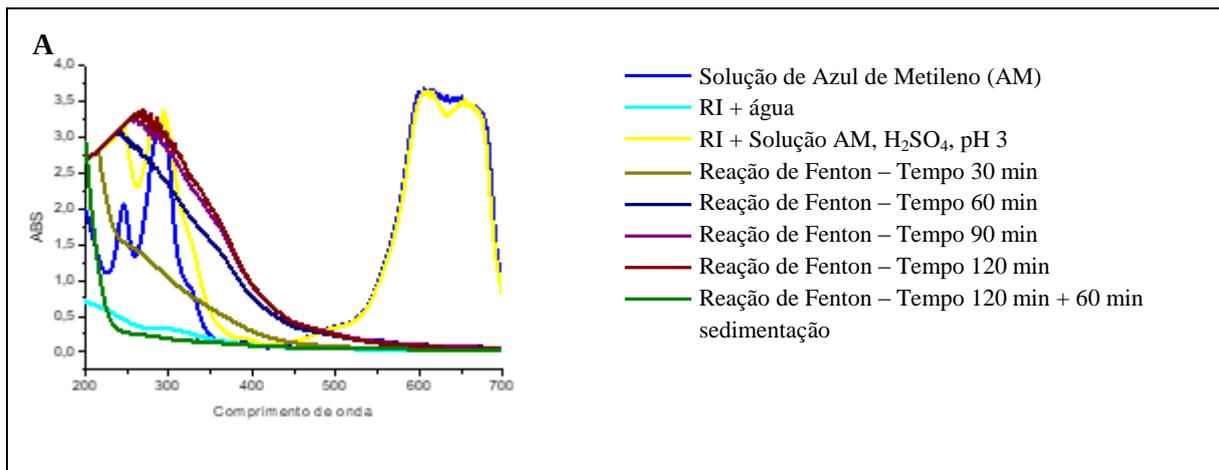


Figura 9: Resultados dos experimentos 1 e 2. A) Espectro de absorção do experimento, nas condições experimentais do experimento 1 (concentração de AM = 50 mg/L, RI = 2,37 mg/L e de H₂O₂ = 0,17 mg/L); experimento 2 (concentração de AM = 50 mg/L, RI = 2,37 mg/L e de H₂O₂ = 0,87 mg/L); e B) Evolução do processo de remoção de cor nos experimentos 1 e 2.



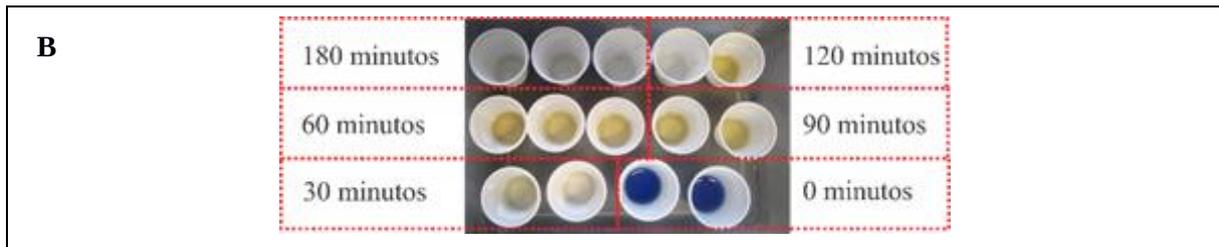


Figura 10: Resultados do experimento 4. A) Espectro de absorção do experimento, nas condições experimentais (concentração de AM = 50 mg/L, RI = 0,95 mg/L e de H₂O₂ = 1,75 mg/L); e B) Evolução do processo de remoção de cor no experimento 4.

No gráfico da varredura espectral referente aos experimentos 1, 2 e 4 (Figuras 9A e 10A), observa-se o desaparecimento em 605 nm (presente nos espectros da solução de AM e mistura RI + água em pH=3 no tempo inicial) após a reação de Fenton. Isso indica ocorrência de reação química com o grupo cromófilo do AM. A remoção da coloração azul é visualmente observada na fotografia da Figura 9B e 10B. Porém, no comprimento de onda de 289 nm ocorreu um desprendimento de compostos do RI, levando ao aumento da banda de absorção. Na Figura 9A, observa-se que para uma maior quantidade de RI (2,37 mg/L) há um aumento na banda de absorção entre 300 e 400 nm; na Figura 10A, que mostra o espectro do ensaio com menor volume de RI adicionado (0,95 mg/L) parece haver menor desprendimento de compostos. Vale ressaltar, que a melhor eficiência para a remoção de ABS se deu no experimento 4 (99% de remoção na ABS do pico em 605 nm), o que é visualmente perceptível na análise da Figura 10B. Vale ressaltar que no experimento 4 utilizou-se maior concentração de H₂O₂, o que pode ter contribuído para tal resultado. Esse fato também foi observado na pesquisa de GRASSI *et al.* [4] que obteve uma diminuição da concentração do corante ao aumentar a quantidade de catalizadores contendo maiores teores de óxido de ferro.

Todavia, desempenhos satisfatórios não foram observados em relação à remoção de DQO para o tempo de 120 minutos, nos experimentos 1 e 2. Nesses casos, ocorreram aumentos nos valores da DQO, equivalentes a +49% e +27%, respectivamente. Já em relação ao experimento 4, não houve nem aumento, nem redução. Ainda, de forma a tentar aumentar a eficiência e reduzir a solubilização/dessorção de compostos previamente presentes no RI, foi realizado um teste no tempo de 180 min. Novamente, retirou-se o sobrenadante para posterior elevação do pH a 9 (aumento do pH sem a presença do resíduo). Neste caso, obteve-se um desempenho de 46% de remoção de DQO e considerável remoção da cor, constatando que a coleta do sobrenadante após a sedimentação da amostra pode ser mais eficiente.

No experimento 4, é possível constatar que a remoção de cor já acontece nos primeiros 30 minutos de reação Fenton (Figura 10B) e a remoção de DQO somente foi alcançada com a coleta do sobrenadante e posterior elevação do pH.

Com relação ao experimento 5, realizado com concentração de AM de 1.500 mg/L, RI com 20,70 mg/L e H₂O₂ com 1,75 mg/L, a reação de Fenton foi eficiente após o tempo de sedimentação de 60 min e posterior coleta do sobrenadante para elevar o pH a 9, ocorrendo remoção da cor em 99% para o pico de 605 nm, no caso da remoção de DQO foi obtida eficiência de 85%. Deste modo, evidência que o processo de sedimentação faz a diferença tanto para remoção de cor como para DQO.

3.4 Estudo preliminar 03

Nas Figuras 11, 12, 13 e 14 estão dispostos os gráficos da varredura dos espectros de absorção e as fotografias referentes às evoluções dos processos de remoção/alteração de cor.

Para o estudo preliminar 03, os experimentos sofreram alterações no tempo de reação e coleta do material para análise. Sendo que, para os experimentos 8 e 9 o tempo inicial da reação Fenton com agitação magnética foi fixado em 30 minutos e após o repouso das amostras em 15, 30, 60 e 360 minutos, totalizando o tempo do processo em 45, 60, 90 e 390 minutos, respectivamente. Assim, após a sedimentação, coletou-se o sobrenadante e elevou-se o pH a 9. O resultado desse procedimento pode ser observado na Figura 11. Neste caso, obteve-se uma eficiência de 99% de remoção de ABS em 605 nm e, mesmo com um tempo longo de processo (390 minutos), não ocorreu diferença expressiva em comparação a 60 minutos de sedimentação + reação em termos de diminuição da ABS em 605 nm (98%) (Figura 11A). Visualmente, observa-se na Figura 11B a alteração de cor mais acentuada a partir de 60 minutos. No entanto, para a remoção de DQO não houve resultado significativo (aumento de 1%). Dessa

forma, o tempo de 30 minutos foi selecionado para sedimentação do resíduo após o tempo de reação.

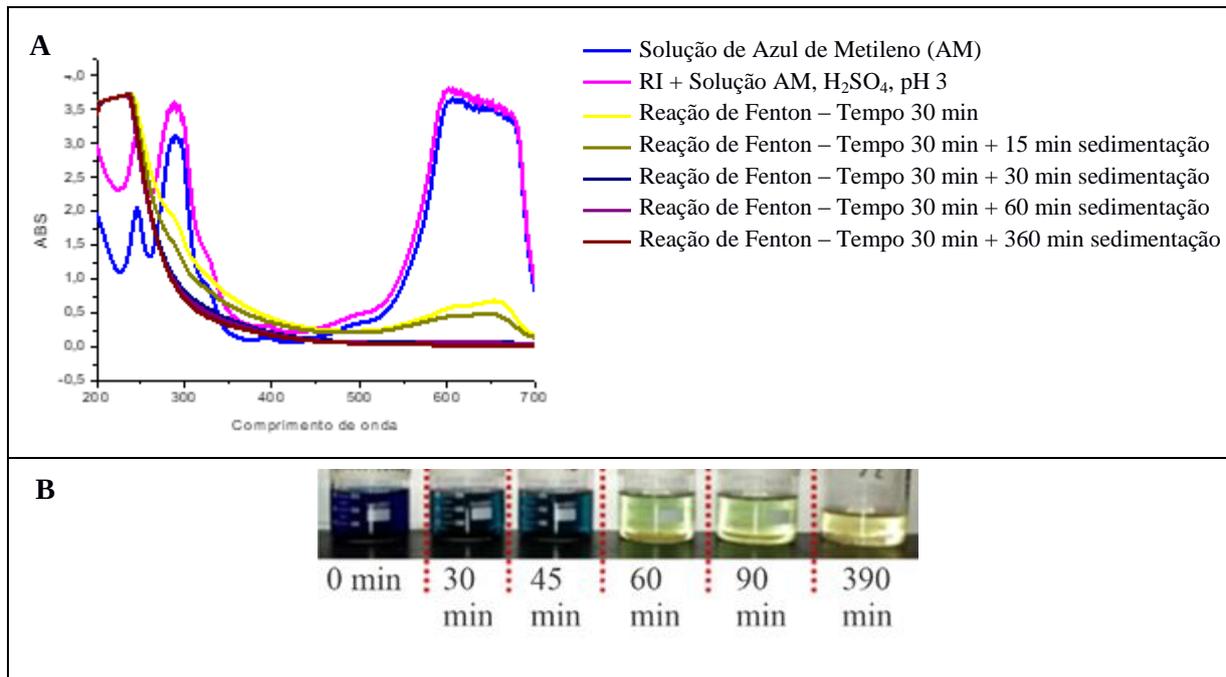
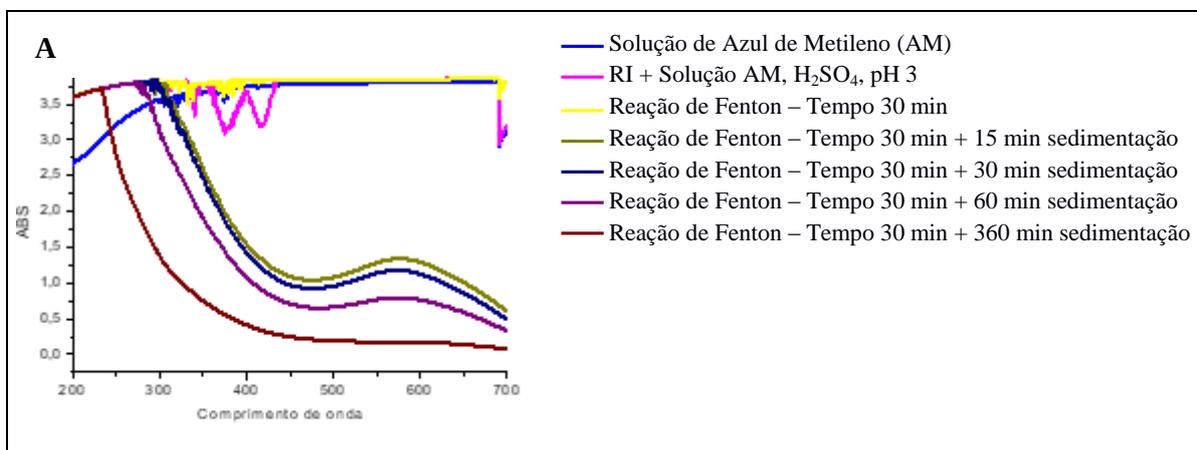


Figura 11: Resultados do experimento 8. A) Espectro de absorção do experimento, nas condições experimentais (concentração de AM = 50 mg/L, RI = 0,95 mg/L e de H₂O₂ = 1,75 mg/L); e B) Evolução do processo de remoção de cor no experimento 8.

No experimento 9 (Figura 12), a agitação foi de até 30 minutos; em seguida, houve a sedimentação das amostras (15, 30, 60 e 360 minutos), totalizando o tempo do processo em 45, 60, 90 e 390 minutos e coleta das alíquotas imediatamente no final da sedimentação, para posterior aumento do pH. Neste processo, a remoção de DQO foi superior a 50%. Isso evidencia que o tempo da reação e sedimentação se mostram importantes variáveis no processo Fenton.

Portanto, como demonstrado, no experimento 8 para a solução de azul de metileno na concentração de 50 mg/L, não foram obtidos resultados relevantes para a remoção de matéria orgânica. Nestes casos, apenas observou-se eficiência na descoloração do corante. Já no experimento 9 com a solução de AM na concentração de 1.500 mg/L, o resultado foi o oposto, uma vez que se obteve melhor desempenho na remoção da DQO.



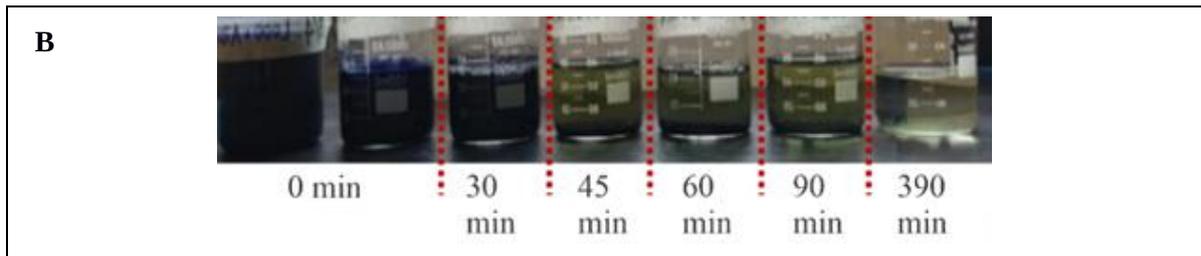


Figura 12: Resultados do experimento 9. A) Espectro de absorção do experimento, nas condições experimentais (concentração de AM = 1.500 mg/L, RI = 20,7 mg/L e de H₂O₂ = 1,75 mg/L); e B) Evolução do processo de remoção de cor no experimento 9.

A Figura 13A mostra o espectro de absorção de um teste (Experimento 10 com 50 mg/L de AM) realizado para verificar se o aumento do tempo de agitação (30, 60 e 180 minutos) e sedimentação de 30 minutos, totalizando o processo de reação em 60, 90 e 210 minutos, com posterior coleta de alíquota, teria algum resultado diferente do anterior (experimentos 8). Como foi visto, não se obteve um resultado expressivo para a remoção/alteração de cor e nem para a remoção da matéria orgânica. Ao contrário, observou-se um aumento da DQO em 13%. Contudo, a remoção da cor azul mostrou-se visualmente eficiente (Figura 13B) tendo resultado de 96% para o pico analisado de 605 nm.

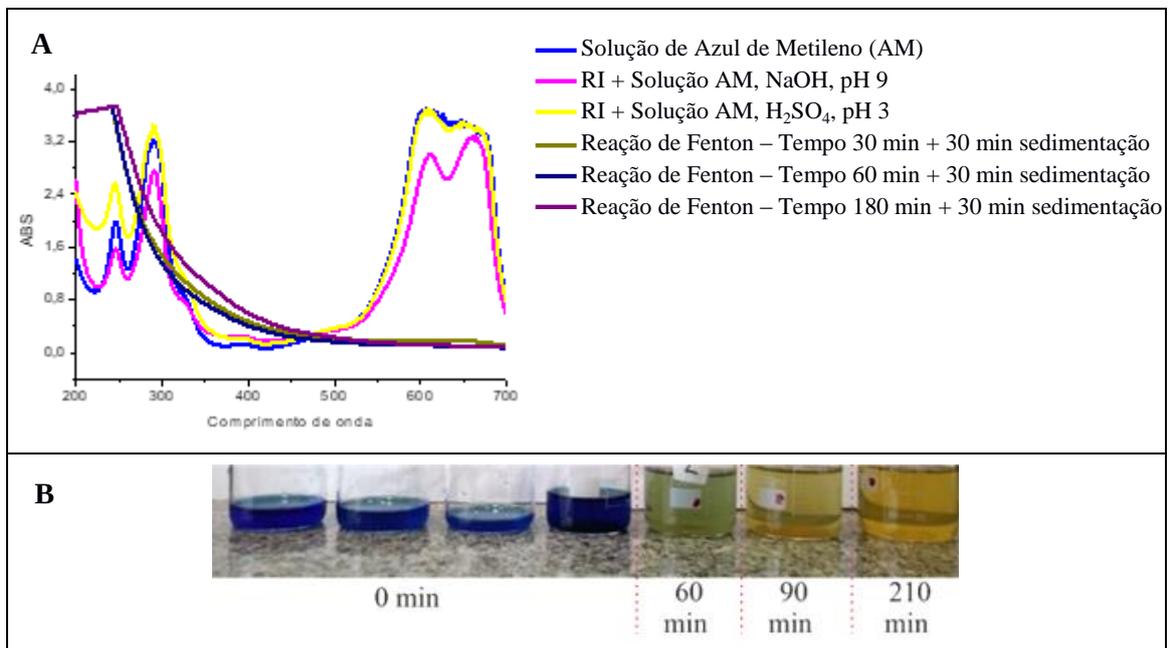


Figura 13: Resultados do experimento 10. A) Espectro de absorção do experimento, nas condições experimentais (concentração de AM = 50 mg/L, RI = 0,95 mg/L e de H₂O₂ = 1,75 mg/L); e B) Evolução do processo de remoção de cor no experimento 10.

Na Figura 14A são mostrados os espectros de varreduras das alíquotas retiradas em 60, 90 e 210 minutos no tempo de reação do processo (reação + sedimentação), na reação conduzida com concentrações de AM = 1.500 mg/L, RI = 20,7 mg/L e H₂O₂ = 1,75 mg/L (experimento 11). Ao término dos referidos tempos, coletaram-se as alíquotas, que foram submetidas à sedimentação por 30 minutos e, após esse tempo de repouso, foi recolhido o sobrenadante para posterior elevação do pH. Esse procedimento apresentou bons resultados como pode ser visto através da alteração do espectro de absorção, inclusive com desaparecimento do pico correspondente à absorção do azul, em 605 nm (Figura 14A). Com relação à remoção de DQO, no experimento 11, obteve-se o melhor desempenho considerando todos os processos realizados até a etapa final dos estudos preliminares, com eficiência de 90%. Assim, fixou-se esse procedimento como o mais adequado para se trabalhar com o RI e, a partir dele, obter as variáveis de níveis de um planejamento fatorial para melhor investigação do processo.

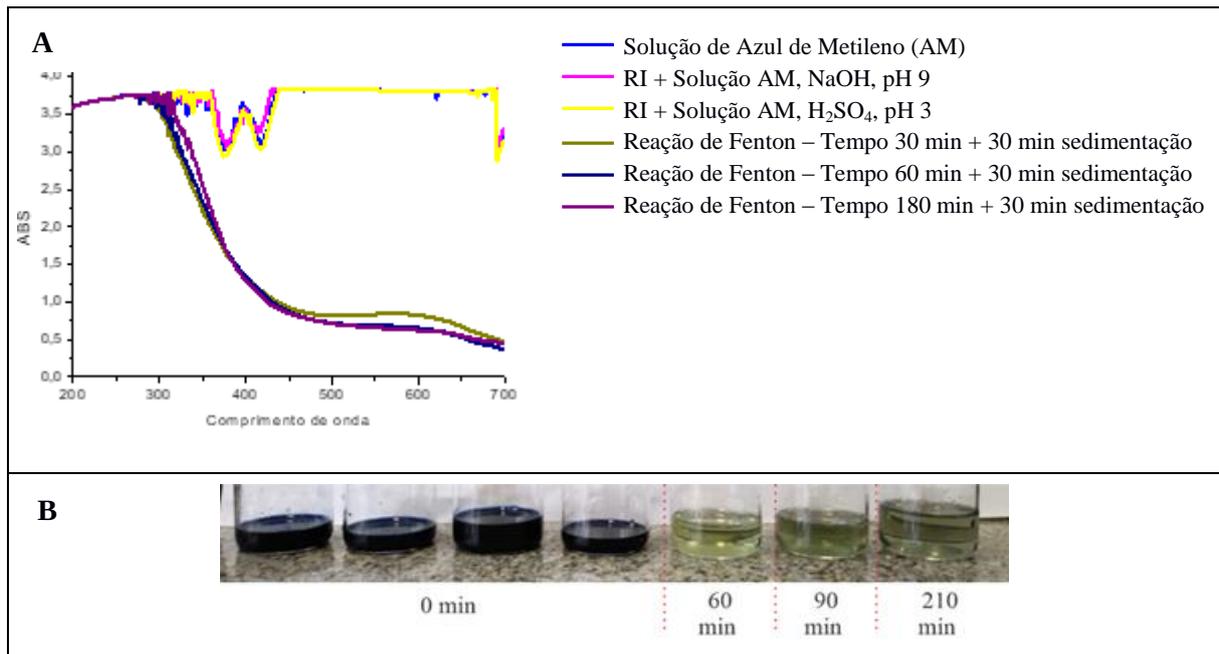


Figura 14: Resultados preliminares para o experimento 11. A) Espectro de absorção do experimento, nas condições experimentais (concentração de AM = 1.500 mg/L, RI = 20,7 mg/L e de H₂O₂ = 1,75 mg/L); e B) Evolução do processo de remoção de cor no experimento 11.

Ressalta-se que nos experimentos 1, 2, 4 e 5 foram feitas análises para verificar a presença de peróxido de hidrogênio residual, ao final da reação e, em todos os casos, constatou-se que não havia presença do H₂O₂ residual.

Para sumarizar os resultados até então apresentados, a Figura 15, apresenta um gráfico que demonstra de maneira comparativa dentre todos os experimentos, a eficiência de remoção de DQO. Neste, observa-se que os melhores resultados foram alcançados nos experimentos 5, 9 e 11, representados pela solução de AM mais concentrado.

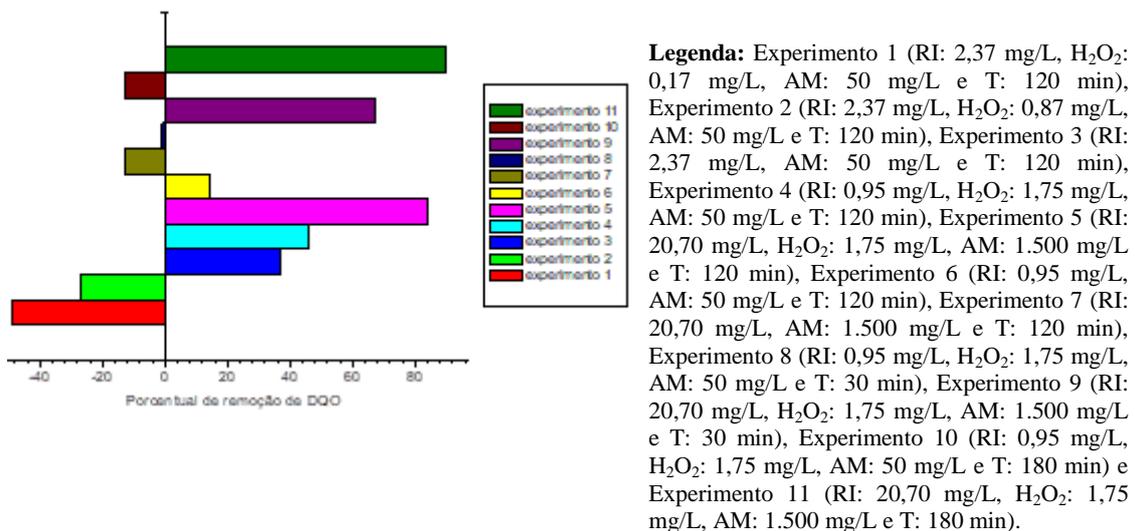


Figura 15: Eficiência de remoção da DQO nos experimentos que seguiram o delineamento experimental (experimentos 1 ao 11).

3.5 Planejamento Fatorial

Diante de toda a discussão apresentada anteriormente, é possível concluir que a proporção entre o resíduo industrial, o H₂O₂ e o tempo de reação são relevantes e devem ser avaliados para uma otimização do processo. Essa questão também ficou evidenciado na pesquisa de GRASSI *et al.* [4] que constatou que as

variáveis concentração de catalizador e H_2O_2 interferem na degradação de corante.

Dessa forma, na Tabela 7, estão apresentados os resultados de desempenho de remoção de DQO obtidos como variável resposta no delineamento experimental pré-definido para a concentração de AM elevada. O melhor resultado para remoção de DQO (91,8%) se deu quando aumentaram-se a concentração de RI e tempo de reação, associado à diminuição do H_2O_2 . Na pesquisa de ROBLES *et al.* [46], o tratamento dos dados a partir da metodologia de superfície de resposta mostrou que a eficiência de descoloração do corante ocorreu quando a concentração de Fe^{2+} aumentou e a concentração de H_2O_2 diminuiu, o que corrobora com a resposta do PF do estudo.

Tabela 7: Porcentagens de remoção de DQO nos experimentos realizados de acordo com a matriz planejamento fatorial (AM 1.500 mg/L)

EXPERIMENTO	H_2O_2 (mg/L)	RESÍDUO INDUSTRIAL (mg/L)	TEMPO DE REAÇÃO (minutos)	REMOÇÃO DE DQO EM %
1	7,00	10,35	180	39,6
2	1,75	10,35	30	43,0
3	4,38	15,53	105	31,2
4	1,75	20,70	180	91,8
5	1,75	10,35	180	86,9
6	7,00	20,70	30	46,1
7	7,00	10,35	30	39,2
8	7,00	20,70	180	77,7
9	1,75	20,70	30	85,4

O gráfico de Pareto (Figura 16) gerado no *software* Minitab 19, mostra que os fatores concentração de resíduo industrial (B) e tempo reação (C) apresentaram efeito significativo na remoção de DQO e o mesmo não foi observado com relação à concentração de H_2O_2 isoladamente (A). Como a concentração de peróxido de hidrogênio não se mostrou significativa na otimização do processo influenciou significativamente (a um nível de significância de 5%), retirou-se essa variável para a construção do gráfico de contorno (Figura 17). Assim, pode-se observar que o percentual de remoção da matéria orgânica é mais efetivo na extremidade direita do gráfico referente a 20,70 mg/L de ferro e 175 min de reação. Ou seja, ainda pode-se testar o aumento a concentração do resíduo para verificar a possibilidade de aumento na remoção de matéria orgânica.

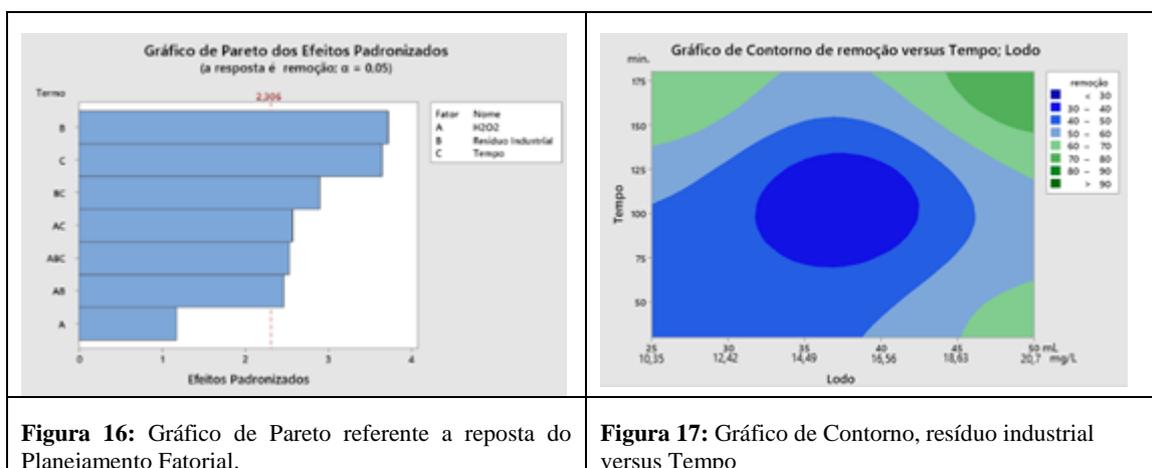


Figura 16: Gráfico de Pareto referente a resposta do Planejamento Fatorial.

Figura 17: Gráfico de Contorno, resíduo industrial versus Tempo

A Figura 18 mostra o aspecto visual das amostras ao final dos experimentos. Observa-se a nítida alteração da cor azul e diferenciação na sedimentabilidade do lodo. Sendo mais evidenciado nos seguintes

experimentos: experimento C ($H_2O_2 = 7,00$ mg/L, RI = 20,70 mg/L, tempo = 30 minutos); experimento E ($H_2O_2 = 1,75$ mg/L, RI = 20,70 mg/L, tempo = 30 minutos); experimento G ($H_2O_2 = 7,00$ mg/L, RI = 20,70 mg/L, tempo = 180 minutos) e experimento H ($H_2O_2 = 1,75$ mg/L, RI = 10,35 mg/L, tempo = 180 minutos).

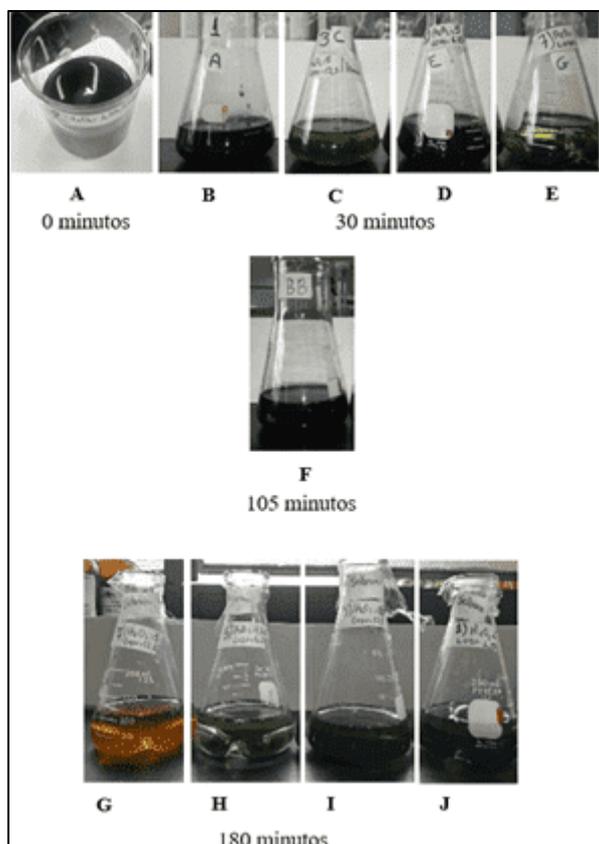


Figura 18: Aspecto visual no final dos experimentos para o tempo de agitação conforme a matriz do planejamento fatorial: A) tempo 0, B) experimento B: $H_2O_2 = 1,75$ mg/L, RI = 10,35 mg/L e tempo = 30 min; C) experimento C: $H_2O_2 = 7,00$ mg/L, RI = 20,70 mg/L e tempo = 30 min; D) experimento D: $H_2O_2 = 7,00$ mg/L, RI = 10,35 mg/L e tempo = 30 min; E) experimento E: $H_2O_2 = 1,75$ mg/L, RI = 20,70 mg/L e tempo = 30 min; F) experimento F: $H_2O_2 = 4,38$ mg/L, RI = 15,53 mg/L e tempo = 105 min; G) experimento G: $H_2O_2 = 7,00$ mg/L, RI = 20,70 mg/L e tempo = 180 min; H) experimento H: $H_2O_2 = 1,75$ mg/L, RI = 10,35 mg/L e tempo = 180 min; I) experimento I: $H_2O_2 = 1,75$ mg/L, RI = 20,70 mg/L e tempo = 180 min; J) experimento J: $H_2O_2 = 7,00$ mg/L, RI = 10,35 mg/L e tempo = 180 min.

Com base nos resultados do planejamento fatorial do azul de metileno concentrado (1.500 mg/L), aplicou-se a melhor condição experimental na concentração baixa de AM (50 mg/L). A Figura 19 mostra o espectro de absorção do corante com concentração baixa de AM. Nesta, observa-se desempenho satisfatório, com remoção de 93% e 100% de ABS nos comprimentos de onda de 289 e 605 nm, respectivamente. Na avaliação da DQO houve uma remoção de 49%, fato este que, para a concentração baixa de AM, até o momento ainda não havia sido observado. O mais próximo a esse resultado foi para o experimento 4 do estudo preliminar 02, com valor de 46% (RI = 0,95 mg/L, AM = 50 mg/L, $H_2O_2 = 1,75$ mg/L e tempo de 120 min + 60 min de sedimentação). De modo visual, Figura 19B, a diferença de cor é expressiva, uma vez que a solução se inicia com um tom azul meio esverdeado e assume com tom bege claro.

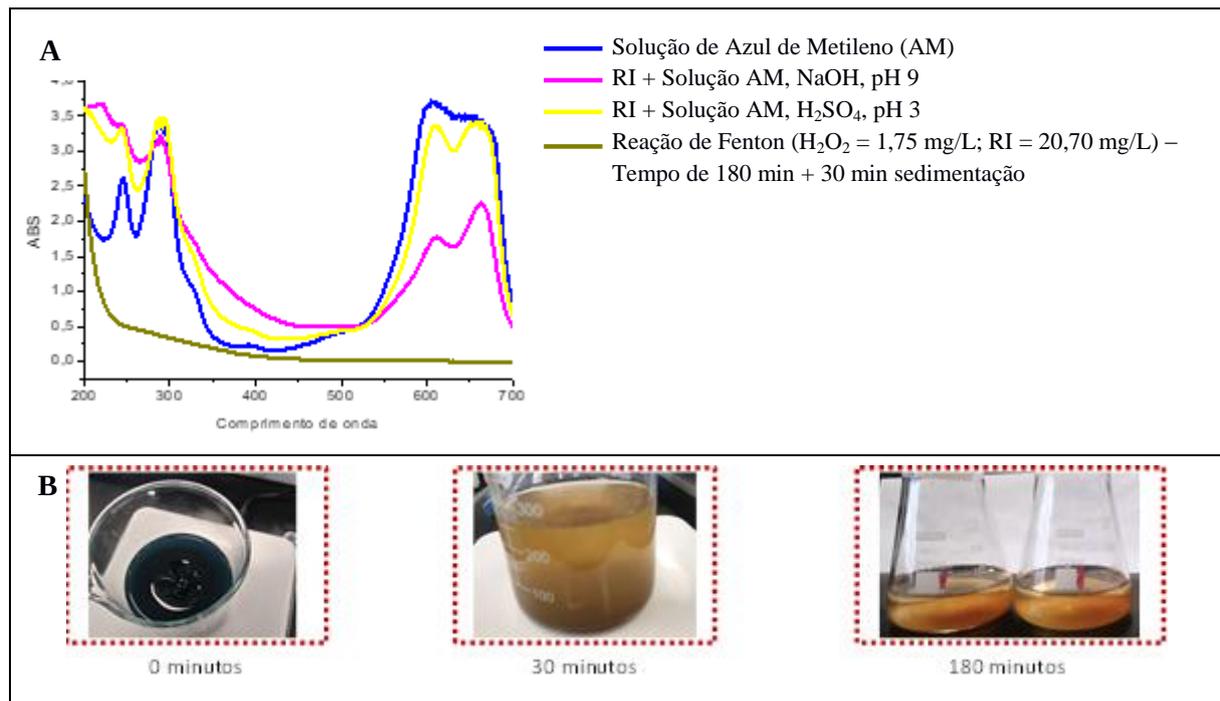


Figura 19: A) Espectro de absorção do experimento realizado nas condições otimizadas do planejamento fatorial (RI = 20,7 mg/L, H₂O₂ = 1,75 mg/L e tempo de reação de 180 minutos) aplicado à solução de AM 50 mg/L; e B) Evolução visual os aspectos das soluções pós ensaios seguindo o planejamento fatorial.

Destaca-se que este estudo, em fase preliminar, possa investigar os seguintes aspectos: i) caracterização do resíduo industrial; ii) verificação da existência ou não de liberação de compostos prejudiciais para o meio reacional; iii) a realização de experimentos com efluentes reais; iv) estudo do resíduo final do processo; v) recuperação do ferro do resíduo industrial. Contudo, o resíduo como fonte de ferro para o tratamento Fenton mostrou-se promissor com os resultados alcançados até o presente momento. Adicionalmente, ressalta-se que esta é uma pesquisa pioneira com a utilização de lodo de ETA como catalizador na reação de Fenton. Visto que, no Brasil, o descarte do lodo de ETA ainda não apresenta uma solução eficaz quanto ao seu aproveitamento.

4. CONCLUSÃO

Com o resultado do elevado teor de ferro no RI, esse mostrou ser uma fonte alternativa promissora para utilização na reação de Fenton. A avaliação dos estudos preliminares possibilitou chegar a esta conclusão e verificar as principais condições experimentais.

Para o Planejamento Fatorial, pode-se verificar que a matéria orgânica presente na solução pode ser removida através da reação de Fenton com o uso do RI, tendo uma eficiência acima de 80% para a concentração de 1.500 mg/L do AM, para as seguintes condições experimentais: 1º) RI = 20,70 mg/L, H₂O₂ = 1,75 mg/L e tempo de reação = 30 minutos; 2º) RI = 10,35 mg/L, H₂O₂ = 1,75 mg/L e tempo de reação = 180 minutos; e 3º) RI = 20,70 mg/L, H₂O₂ = 1,75 mg/L e tempo de reação = 180 minutos.

Com relação ao resultado para a concentração de 50 mg/L de AM, a partir do melhor resultado com base no planejamento fatorial, obteve remoção de DQO em 49% e diminuição da ABS nos comprimentos de onda de 289 e 605 nm acima de 90%.

Portanto, a partir do estudo é possível verificar que o RI poderá ser utilizado como catalisador na reação de Fenton para remoção de matéria orgânica e descoloração de corante.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Ambiente Construído, a Universidade Federal de Juiz de Fora e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida.

6. REFERÊNCIAS

- [1] AMORIM, C.C., “Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados”, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.
- [2] RODRÍGUEZ, M., BUSSI, J., LEÓN, M.A., “Application of pillared raw clay-base catalysts and natural solar radiation for water decontamination by the photo-Fenton process”, DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118167. *Separation and Purification Technology*, v. 259, n. 118167, 2021.
- [3] ALAYLI, A., NADAROGLU, H., TURGUT, E., “Nanobiocatalyst beds with Fenton process for removal of methylene blue”, DOI: 10.1007/s13201-021-01367-8. *Appl Water Sci*, v. 11, n. 32, 2021.
- [4] GRASSI, P., DRUMM, F.C., GEORGIN, J., *et al.* “Preparação, caracterização e avaliação catalítica do compósito Fe₂O₃/grafite em reação foto-Fenton”, DOI: 10.1590/S1517-707620190003.0749. *Revista Matéria*, v. 24, n. 03, 2019.
- [5] DOMINGUES, E., FERNANDES, E., GOMES, J., *et al.* “Swine wastewater treatment by Fenton’s process and integrated methodologies involving coagulation and biofiltration”, DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126105. *Journal of Cleaner Production*, n. 126105, 2021.
- [6] CHAGAS, G.M., RESENDE, E.C., GUERREIRO, M.C. “Tratamento da lama vermelha com CO₂ e ácido acético para aplicação em sistemas Tipo Fenton e Fotocatálise”, DOI: 10.1590/S1517-707620190003.0738. *Revista Matéria*, v. 24, n. 3, 2019.
- [7] ALEXANDRE, E., LUZ, C.A., “Substituição parcial do cimento CPV-ARI por lodo de estação de tratamento de água (ETA)”, DOI: 10.1590/S1517-707620200001.0912. *Revista Matéria*, v. 25, n. 1, 2020.
- [8] LUCENA, L.G., ROCHA, E.M.R., “Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados”, *Revista DAE*, Artigos técnicos, v. 63, pp. 49-63, set/dez 2015.
- [9] MARTINS, A.L.S., “Estudo do processo Fenton-like Heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT)”, Tese D.Sc. Programa de Pós-graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- [10] SALES, H.B., MENEZES, R.R., NEVES, G.A., *et al.* “Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents”, DOI: 10.3390/su12187393. *Sustainability*, v. 12, n. 7393, pp. 7393, 2020.
- [11] TARR, M. A., *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*, Environmental and Industrial Applications, New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.
- [12] BOTTREL, S.C., “Avaliação da remoção da etilenotriurêia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção”, Dissertação M.Sc., Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2012.
- [13] MARCELINO, R.B.P., FRADE, P.R., AMORIM, C.C., *et al.* “Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG”, *Revista UFMG*, Belo Horizonte, v. 20, n. 2, pp. 358-383, jun/dez 2013.
- [14] NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A., *et al.* “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton”, *Revista Quim. Nova*, v. 30, n. 2, pp.400-408, jan. 2007.
- [15] RIBEIRO, V.M., SANTOS, R.L.C., MILLIOLI, V.S., “Oxidação química: verificação da eficiência do reagente de Fenton no tratamento de solo contaminado com óleo cru”, *Jornada de iniciação científica*, 11, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2003.
- [16] BENATTI, C.T., TAVARES, C.R.G., TONIOLO, F.S., “Aplicação dos sistemas Fe²⁺/H₂O₂ e Fe³⁺/H₂O₂ no tratamento de efluentes químicos”, *ICTR – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável*, Florianópolis – Santa Catarina, 2004.
- [17] JULIO, M., JULIO, T.S., BERNARDO, L., “Efeito sinérgico do Fe⁺² e H₂O₂ na reação de Fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas”, *Revista Engenharia Ambiental*, v. 6, n. 3, pp. 718-737, set/dez 2009.
- [18] ARAUJO, A.L.P., COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.G., “Remoção de DQO de efluente de indústria de celulose e papel empregando reagente Fenton”, *Scientia Plena*, v. 5, n. 7, jul. 2009.

- [19] MARCELINO, R.B.P., “Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes da produção de antibióticos”, Dissertação M.Sc., Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.
- [20] GONÇALVES, L.O., MARCELINO R.B.P., EMRICH A.L., *et al.* “Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel por processo oxidativo avançado: Reagente de Fenton”, *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, out. 2014.
- [21] LECHINHOSKI, M., “Tratamento físico-químico em efluente de vinícola de pequeno porte”, Dissertação de M.Sc. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2015.
- [22] ROCHA, J.A., KOSLOWSKI, L.A.D., LICODIEDOFF, S., *et al.* “Tratamento de um efluente modelo têxtil via reação de Fenton”, *Revista HOLOS*, Ano 30, v. 4, pp.25-35, mai.2016.
- [23] BRAUN, L., DAMKE, L., FERNANDES, E.J., *et al.* “Processo Oxidativo Fenton aplicado no tratamento de efluente de curtume”, *VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*, Campina Grande, PB, nov. 2016.
- [24] MOREIRA, M.V.O., MOREIRA, M.P., “Aplicação do reagente de Fenton como técnica avançada para o tratamento de água”, *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 18, n. 2, pp. 256-268, jul/dez 2016.
- [25] GOMES, L.M., “Tratamento de efluente da piscicultura utilizando os processos Fenton e eletroquímico: eficiência e toxicidade”, Tese de D.Sc., Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil, 2016.
- [26] DANTAS, E.R.B., OLIVEIRA, E.G., LOPES, W.DAS., *et al.* “Remoção de carga orgânica e cor verdadeira de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo oxidativo avançado (POA)”, *III CONAPESC*, 2018.
- [27] Companhia de Saneamento Municipal de Juiz de Fora (CESAMA), <http://www.cesama.com.br/?pagina=resanto>, acesso em dezembro de 2019.
- [28] OLIVEIRA, A.P.S., “Avaliação dos atributos de um latossolo adubado com lodo de estação de tratamento de água”, Monografia, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil, 2015.
- [29] PEREIRA, T.M., GOMES, M.H.R., PEREIRA, R.O., “Estimativa final da produção de lodo em estações de tratamento de água: estudo de caso”, *XI Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste*, 2012.
- [30] APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23th Baltimore, Maryland: United Book Press, Inc, 2017.
- [31] RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I., FERRO-GARCIA, M. A., *et al.* *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*, v.76, pp. 1209, 2001.
- [32] FALZIROLLI, G.P., “Material híbrido de paper clay / óxido de grafeno para adsorção de azul de metileno”, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brasil, 2018.
- [33] PAULINO, T.R.S., ARAÚJO, R.S., SALGADO, B.C.B., “Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)”, *Revista Eng. Sant. Ambient.*, v. 20, n. 3, pp.347-352, jul./set. 2015.
- [34] CASTRO, C.S., GUERREIRO, M.C., OLIVEIRA, L.C.A., *et al.* “Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 ”, *Revista Química Viva*, v. 32, n. 6, pp. 1561-1565, jul.2009.
- [35] NEUMANN, M.G., GESSNER, F., CIONE, A.P.P., *et al.* “Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa”, *Revista Química Nova*, v. 23, n. 6, pp. 818-824, mai. 2000.
- [36] SALGADO, B.C.B., NOGUEIRA, M.I.C., RODRIGUES, K.A., *et al.* “Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2)”, *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 14, n. 1, pp. 1-8, jan./mar. 2009.
- [37] POSSER, Y.M., “Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados fenton e foto-fenton”, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2016.
- [38] BOTTREL, S.C., “Remoção da etilenotioúrea em água através de processos oxidativos avançados: avaliação dos intermediários e mecanismos de degradação”, Tese de D.Sc., Programa de Pós-graduação

em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2016.

[39] KOLTHOFF, I., M. Chem. *Weekblad*, v. 17, n.197, 1920.

[40] BARBOSA, R.M., POVINELLI, J., ROCHA, O., *et al.* “A toxicidade de despejos (lodos) de estações de tratamento de água à *Daphnia similis* (cladocera, crustácea)”, XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Alegre-RS. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

[41] VIANA, C.C., RODRIGUES, F.N., RIBEIRO, K.D., “Caracterização físico-química e biológica do lodo gerado em estação de tratamento de água (ETA)”, 4º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 2014.

[42] GOUVEIA, A.F., “Remoção de azul de metileno e vermelho remazol por adsorção utilizando lodo de estação de tratamento de água e carvão ativador granular”, Monografia, Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, PR, Brasil, 2014.

[43] ZANELLA, O., “Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração”, Dissertação M. Sc., Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.

[44] SANTOS, E.C.E., BARBOSA, N.F., SILVA, J.A.C., *et al.* “Tratamento de águas via processo Fenton heterogêneo – estudo da descoloração de azul de metileno”, XIII Congresso Nacional de Meio Ambiente, 2016.

[45] SANTOS, K.M., SILVA, L.M.T., THOMPSON, J.P., “Estudo da catálise heterogênea via produção de carvão ativado a partir de resíduos de PET”, Universidade São Francisco, Educando para a paz, 2016.

[46] ROBLES, A.S., SÁNCHEZ, R.G., RUBIO, M.I. M., *et al.* “Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions”, DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.015. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 3, 2014, pp. 848-857.

ORCID

Roberta Paulina Tertolino da Silva

<https://orcid.org/0000-0001-7929-6307>

Sue Ellen Costa Bottrel

<https://orcid.org/0000-0001-9755-4074>

Ana Silvia Pereira Santos

<https://orcid.org/0000-0001-7823-9837>

Renata de Oliveira Pereira

<https://orcid.org/0000-0002-3414-7292>