

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE RESÍDUO DE LEVEDURA EMPREGADO COMO BIOSORVENTE PARA CORANTE TÊXTIL

A. R. IMAMURA¹, K. RIBEIRO¹ e G. LABUTO¹

¹ Grupo de Análises Químicas Aplicadas, Universidade Federal de São Paulo
E-mail para contato: augusto_r.7@hotmail.com

RESUMO – A contaminação de águas por efluentes industriais é uma preocupação mundial sendo a indústria têxtil um dos maiores consumidores e poluidores da água. A biossorção tem sido empregada com sucesso para a remoção célere e eficiente de corantes têxteis de meios aquosos, permitindo a disponibilização rápida da água tratada para reuso. Contudo, após sorção, os materiais biossorventes tem como destino final o aterro sanitário ou a incineração, soluções de custos questionáveis e não ambientalmente amigáveis. O uso exclusivo de processos oxidativos avançados (POA) para o tratamento de efluentes têxteis também tem sido utilizado. Porém, em larga escala, o custo e tempo necessário para a disponibilização da água tratada para reuso e os grandes volumes a serem tratados são limitantes destes processos. A associação da biossorção e POA pode ser um caminho interessante para o tratamento de efluentes têxteis. O presente trabalho empregou processos foto-Fenton para o tratamento de resíduo de biomassa de levedura seca proveniente da indústria sucroalcooleira após sorção de corante têxtil reativo Red-FNR (Cibacrom, Huntusman, EUA). O processo foto-Fenton mostrou-se eficaz para degradação de resíduo sólido de levedura com remoção de 61,2% da massa em 45 minutos.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as indústrias mais poluidoras, a têxtil ganha destaque pelo elevado consumo de água e a exposição deste bem de direto da humanidade a uma variedade de substâncias que apresentam características químicas e toxicológicas tão diversas que dificultam o estabelecimento de uma única forma de tratamento para os efluentes gerados (Kant, 2012).

Aproximadamente 52% das fibras têxteis são compostas de algodão e a produção destas fibras coloridas contribui bastante para a geração de efluentes pigmentados com corantes reativos, estes apresentam substâncias potencialmente danosas aos seres vivos. Em vista do potencial tóxico dos efluentes têxteis, surgiram normas legais que imputam à indústria têxtil a responsabilidade pelo controle e tratamento de seus efluentes, levando estas à busca de alternativas para minimizar seus impactos.

Para atender a legislação a indústria têxtil tem empregado largamente processos envolvendo micro-organismos no tratamento de seus efluentes, utilizando lodo ativado ou micro-organismos biologicamente ativos para a degradação, interconversão, ou acumulação de espécies contaminantes (Sangchul et al., 2005).

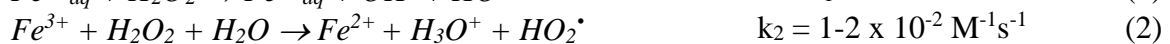
Tais tratamentos são lentos e envolvem o profundo conhecimento metabólico do organismo empregado, a manutenção de suas condições ideais de ação, a sua toxicidade, já que em alguns casos, o descarte feito em áreas impróprias pode provocar transtornos ambientais gravíssimos, além de gerar enormes quantidades de resíduos sólidos a serem manejados (Sponza, 2000).

A biossorção surge como uma alternativa interessante, uma vez que se vale de microrganismos ou outro material de origem biológica inativos, atuando em um processo físico-químico, análogo à convencional tecnologia de troca iônica (Gadd, 2009). Apesar de sua eficiência, os destinos finais dos bissorventes são a incineração e o depósito em aterros sanitários, estes são agressivos ao meio ambiente e às vezes podem possibilitar a (re) introdução dos contaminantes removidos ou de seus derivados.

Dessa maneira, os processos oxidativos avançados, os quais contemplam a conversão dos resíduos orgânicos em CO₂ e H₂O, em associação com a biossorção pode ser um caminho considerável para o tratamento de efluentes têxteis. Tal união permitiria a remoção acelerada dos contaminantes do efluente e conseqüentemente a rápida disponibilidade da água para reuso, acompanhado de tratamento do bissorvente impregnado com o contaminante por POA em volumes menores.

1.1. Processos Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton baseia-se na combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos em meio ácido, gerando radicais hidroxilas que atacam compostos orgânicos. A adição da luz UV sobre o processo é uma poderosa ferramenta no tratamento, assim este processo é conhecido por Foto-Fenton. As reações que envolvem o processo estão listadas abaixo.



A reação Fenton térmica (Equação 1) é eficiente na remoção de poluentes orgânicos, porém requer quantidades estequiométricas de Fe²⁺, sendo retardada após a conversão completa do Fe²⁺ ao Fe³⁺. A reação representada na Equação 2 é muito mais lenta que a representada na Equação 1 e determina a taxa global do processo. No intervalo de pH entre 2,8 e 3,2, no qual ocorre a reação de Fenton, a espécie de Fe³⁺ predominante em solução aquosa é a Fe(OH)²⁺, a qual pode absorver luz em comprimentos de onda entre 280-405 nm, regenerando o Fe²⁺ no sistema de acordo com a Equação 3. Deste modo, a reação Fenton passa a ser designada de foto-Fenton ou Fenton foto-assistida, intensificando a degradação de poluentes orgânicos (Pignatello et al., 2006, Nogueira et al, 2012).

2. OBJETIVO

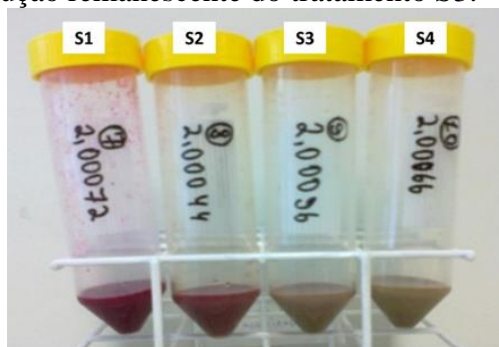
Promover a degradação oxidativa de biomassa de levedura empregada como bissorvente do corante reativo Red-FNR (Cibacrom, Huntusman, USA) após sorção, visando a mineralização completa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do material utilizadas neste trabalho são a biomassa de levedura seca (BL) proveniente da indústria sucroalcooleira empregada previamente para a sorção do corante têxtil reativo Red-FNR (Cibacrom, Huntusman, USA). Os estudos de sorção foram realizados adicionando-se alíquotas de 5 mL de solução 0,5% m v⁻¹ do corante vermelho FNR (Cibacrom, Huntusman, EUA), preparadas sob as condições do meio de tingimento (30 g L⁻¹ NaCl e 12 g L⁻¹ Na₂CO₃) foram adicionadas a cerca de 2 g de BL, previamente umedecido com água destilada deionizada, para não mascarar o efeito da hidratação sobre a sorção. Após agitação em mesa agitadora (100%, 20 min.) e centrifugação (10.000 rpm, 4 min.), o sobrenadante de corante foi colocado em contato com uma nova porção de 2 g de BL, previamente umedecida com água. O processo de sorção sequencial foi repetido até que a quantidade de corante observada visualmente no adsorvente fosse impossível de ser observada (6 vezes). A Figura 1 evidencia as diferentes porções de BL empregada após sorção sequencial.

A biomassa de levedura contendo corante adsorvido (BL-C) utilizada nos estudos de degradação oxidativa corresponde a proveniente do primeiro contato do corante com o bioadsorvente, identificada na Figura 1 como S1. A amostra S1 entrou em contato com o corante têxtil e qual removeu em torno de 99% do corante da solução, o que correspondeu ao equivalente a 10,26 ± 0,05 g Kg⁻¹ de corante/biomassa.

Figura 1. Biomassa de levedura contendo corante adsorvido (BL-C) provenientes do estudo de sorção sequencial de corante vermelho Red-FNR (Huntusman, USA), S1: BL após contato com o corante; S2: BL após contato com solução remanescente do tratamento S1; S3: BL após contato com solução remanescente do tratamento S2 e; S4: BL após contato com solução remanescente do tratamento S3.



Os estudos de degradação oxidativa de BL contendo corante adsorvido (BL-C) foram conduzidos em batelada em um pequeno reator, o esquema utilizado apresenta-se na Figura 2. Partindo de um planejamento fatorial do tipo estrela bloqueado na potência da lâmpada UV, foram utilizadas as potências de 30 e 80W. Para os 32 experimentos realizados foram variados três parâmetros: tempo, a concentração de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso.

A Tabela 1 representa os níveis escolhidos para as variáveis codificadas, assim como seus valores reais, para o planejamento composto central.

Figura 2 – Reator utilizado nos experimentos.

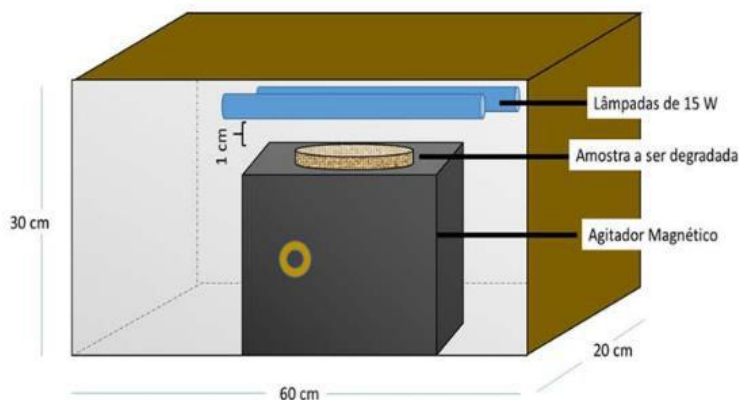


Tabela 1 – Níveis das variáveis estudadas

Variáveis	-1	0	+1
UV (W)	30	-	80
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	400	600	800
[Fe ⁺²] (mg L ⁻¹)	20	30	40
Tempo (min)	30	45	60

As soluções de Fe²⁺ e H₂O₂ são preparadas para as concentrações desejadas e levadas para um conjunto contendo 25 mg de BL, o pH dessa solução é ajustada para próximo de 3 e é levado para o reator, o qual já contém a lâmpada UV na potência desejada, e por meio de uma chapa agitadora, a solução permanece no reator pelo tempo desejado.

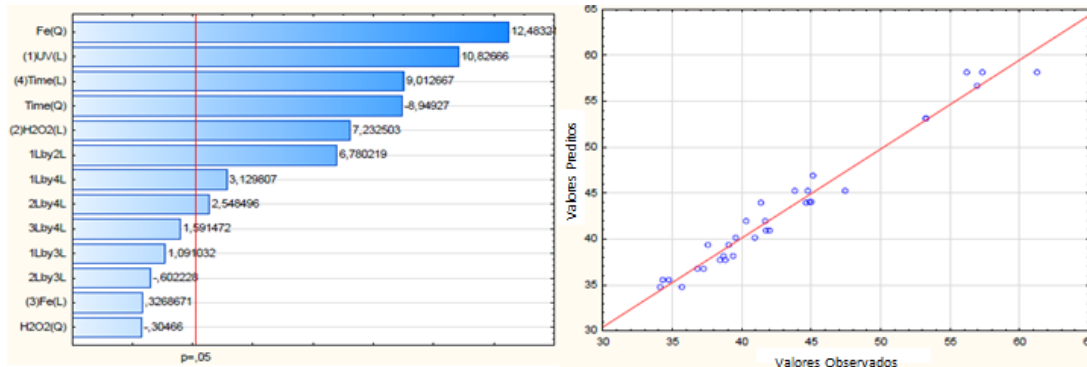
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada a análise conforme previsto para composto central bloqueado na intensidade de radiação da lâmpada. O resultado da análise dos efeitos das variáveis teve um ajuste com R²=0,8746, que não representa um ajuste aceitável do modelo matemático aos resultados experimentais. Deste modo a análise estatística para o planejamento composto central foi realizada de modo não bloqueado, isto é a variável radiação UV que determinava os blocos dos experimentos foi incluída como variável dependente, torando-se o conjunto dessas: lâmpada empregada para radiação UV, H₂O₂, Fe²⁺ e tempo. Importante salientar que para a variável UV havia dois níveis disponíveis, 30 e 80 W.

Nesta nova análise, os resultados mostraram que a componente quadrática é significativa e o erro padrão puro foi de 0,66 para um efeito médio do planejamento de 41,80 e R²= 0,9699, o que reflete o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

Realizando a análise de Pareto para as 4 variáveis e para um nível de significância de 95% (Figura 3) podemos notar que a variável Fe²⁺ tem maior significância quando o normalmente esperado é que a variável H₂O₂ tenha maior significância já que é o reagente limitante consumido na reação. Deste modo podemos supor que o Fe²⁺, já em baixa concentração, pode ter sofrido alguma precipitação durante a reação de degradação, passando a reagente limitante. O fato é que o Fe²⁺ é o componente mais significativo no processo estudado, sendo, portanto, o maior controlador da velocidade de reação.

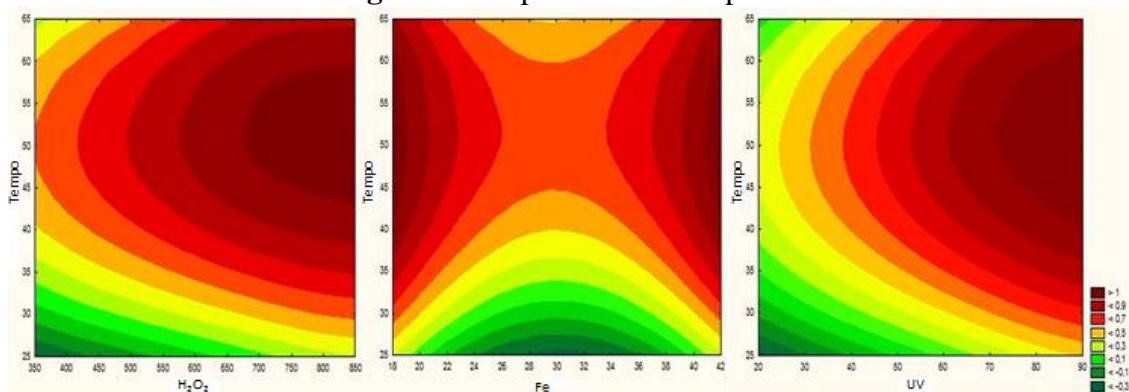
Figura 3 – Pareto dos efeitos padronizados e Valores observados x Preditos.



A variável potência de radiação UV, tratada como variável em dois níveis mostrou uma significância importante e de acordo, já que quanto maior a potência irradiada maior o número de fótons disponíveis para o processo de geração de $\bullet\text{OH}$ e regeneração de H_2O_2 no meio. O H_2O_2 , como esperado, também mostrou efeito significativo. A variável tempo mostrou significância coerente para o termo linear, mas para o termo quadrático mostrou efeito negativo. Isso significa que esta variável deverá ser redimensionada para trabalhos futuros.

É importante destacar que foi verificado o bom ajuste entre os valores preditos e os observados pelo modelo, como mostrado na Figura 3. Tal fato reflete que o modelo teórico está bem ajustado aos dados experimentais. Assim, é possível a partir disto, construir superfícies de resposta que indicam qual a melhor condição de trabalho, as mesmas estão indicadas na Figura 4.

Figura 4 – Superfícies de Resposta.



Ao analisarmos as superfícies de resposta mostradas na Figura 4, nota-se que as melhores condições encontradas para os experimentos ao longo do tempo são concentrações altas de peróxido de hidrogênio, concentrações baixas ou altas do íon ferroso e maior nível de radiação UV que já era esperado, pois com um maior número de fótons, seguindo a Equação 3, há a maior formação de hidroxila.

Para estes resultados a melhor condição foi de 61,22% de remoção de massa após 45 minutos de reações do processo foto-Fenton. Não foi encontrado um ponto ótimo para este conjunto de experimentos.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados dos 32 experimentos foi possível constatar uma máxima degradação de massa de 61,22% em 45 min. empregando 600 mg/L de H_2O_2 e 40mg/L de Fe^{2+} . Desta forma, as melhores condições encontradas, com base neste procedimento experimental não permitiram determinar um ponto ótimo de degradação porque o estudo da degradação do biossorvente sugere uma dependência não linear das respostas sobre a variável dependente. Entretanto foi observado um bom ajuste entre os valores preditos e os observados pelo modelo. Assim, o processo foto-Fenton mostrou-se eficaz para degradação de resíduo sólido de levedura necessitando maiores estudos para determinar as melhores condições experimentais e operacionais.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao grupo do laboratório LENCA pelo fornecimento do espaço e materiais para a realização de alguns experimentos e a FAPESP (projeto no 2016/20551-0 e 2016/0627-1).

7. REFERÊNCIAS

- BAUER, R., The photo-Fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment – novel developments, *Catalysis Today*, 1999, 53, 131–144.
- GADD, G.M. Fungi and Yeast for Metal Accumulation in Microbial Mineral Recovery in *Environmental Biotechnology*, McGraw Hill, pp. 249-275, 1990.
- KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard, *Natural Science*, 2012, 4, 22-26.
- NOGUEIRA, K. R. B., NASCIMENTO, C. A. O., GUARDANI, R., TEIXEIRA, A. C. S. C. Feasibility Study of a Solar Reactor for Phenol Treatment by the Photo- Fenton process in Aqueous Solution. *Chem. Eng. Technol.* 35, 2125–2132, 2012.
- NATARAJAN, K.A.; Removal of metal ions using on industrial biomass with references to environmental control. *International Journal of mineral processing*, Amsterdam, 1998, 53, 107-120.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, v. 36, p. 1-84, 2006.
- SANGCHUL, Rho; AN, Nan Hee; AHN, Dae Hee; et al PCR-T-RFLP analyses of bacterial communities in activated sludges in the aeration tanks of domestic and industrial wastewater treatment plants.. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2005, 15, 287-295.
- SPONZA, D. T. Necessity of toxicity assessment in Turkish industrial discharges (examples from metal and textile industry effluents), *Environmental monitoring and assessment*, 2000, 73, 41-66.