

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON UTILIZANDO FERRO COMERCIAL E LAMA VERMELHA COMO REAGENTES

L. Sottovia¹; M.L.P. Antunes¹

¹ UNESP/Campus experimental de Sorocaba
Av. Três de Março, 511 – CEP: 18087-180. Sorocaba/SP, Brasil.
livasottovia@yahoo.com.br

RESUMO

A indústria têxtil possui um elevado consumo de água e geração de um grande volume de efluentes líquidos. Como os tratamentos de água residuais convencionais são ineficientes, têm-se estudado alternativas, entre elas, os processos foto-Fenton, que empregam Fe^{2+} , H_2O_2 e radiação UV-Visível em suas reações. Assim, neste trabalho utilizamos este sistema para a degradação do corante Reactive Red 195 (100mg/L), utilizando reator artificial, onde foi variada a intensidade luminosa através do número de lâmpadas fluorescentes acesas, sulfato de ferro heptahidratado (327mg/L) e peróxido de hidrogênio (40mg/L), posteriormente foi analisada a substituição do sulfato de ferro por lama vermelha (1200mg/L), a qual possui 27% de Fe_2O_3 , em sua forma natural e calcinada a 800°C. Os resultados mostraram que a eficiência de degradação do ferro comercial é superior àquela da lama vermelha natural e calcinada, e utilizando-se a proporção 50:50 (ferro:lama calcinada/lama natural), a eficiência foi alta para as duas reações.

Palavras-chave: processo foto-Fenton, processos oxidativos avançados, Reactive Red 195, lama vermelha.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um dos setores que mais consomem água em seu processo industrial. Ela gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante. Esses efluentes apresentam uma forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de DQO, quantidades de clorados e surfactantes e metais pesados, o que torna

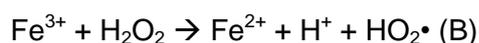
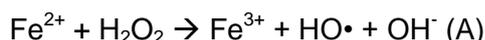
seu tratamento mais difícil⁽¹⁾. A água entra no ciclo da indústria têxtil como transportadora de produtos químicos que entram no processo durante o tingimento, e de produtos em excesso⁽²⁾.

Dos 4000 corantes testados pela *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (ETAD)*, 90% apresentaram destes altos valores de toxicidade. Cinquenta por cento dos corantes produzidos são do tipo azo (-N=N-), onde o tipo diazo é um dos mais tóxicos⁽³⁾. Estima-se que 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes⁽⁴⁾.

Apesar dos métodos mais utilizados no tratamento desses efluentes serem os físico-químicos, esses sistemas são mais onerosos e não destroem as moléculas dos corantes, já que apresentam uma complexa estrutura química⁽⁵⁾.

Devido a essas limitações, tem se buscado o desenvolvimento de técnicas mais efetivas, tanto na própria técnica como economicamente. Deste modo, a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se tornado uma alternativa potencial para reduzir a cor dos efluentes⁽¹⁾.

O processo Fenton é um POA e caracteriza-se pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , a introdução de luz pode acelerar o processo⁽⁶⁾. A reação foto-Fenton pode ser descrita pelas equações (A) e (B).



Dessa forma, o composto orgânico é degradado pelo radical hidroxila. O sistema foto-Fenton, tem sido estudado já que os componentes da reação (ferro e peróxido de hidrogênio) são baratos e não são tóxicos⁽⁶⁾. Além de permitirem o uso de outras fontes dos reagentes, tal como resíduos que contém ferro, e o uso da luz solar ao invés da luz artificial^(3,7,8).

Nesse contexto, a lama vermelha é um resíduo em potencial a ser utilizado como reagente foto-Fenton, uma vez que é constituída em sua maioria por Fe_2O_3 . A lama vermelha é um resíduo do processo Bayer da etapa de clarificação da alumina⁽⁹⁾. São produzidas de 1 a 2 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida, o que seria ao equivalente a 66Mt

produzidas mundialmente por ano⁽¹⁰⁾, cuja destinação final são depósitos a céu aberto.

Neste trabalho foi feita uma avaliação da degradação do corante Reactive Red 195 (RR195), através do processo foto-Fenton utilizando um reator de luz artificial. Foi feito um estudo de comparação da degradação obtida quando se utiliza ferro comercial e quando se utiliza o ferro presente na lama vermelha natural e calcinada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Corante estudado

O corante escolhido para o estudo deste trabalho foi Reactive Red 195 (Figura 1), um dos mais utilizados pela indústria têxtil brasileira, pertencente à família dos corantes azo. Este corante foi caracterizado previamente, em Espectrofotômetro UV-Visível, apresentando maior absorbância no comprimento de onda de 520nm.

Reator de luz artificial

O estudo da degradação do corante RR195, utilizando luz artificial foi realizado em um reator composto de três lâmpadas fluorescentes (Figura 2). As amostras foram colocadas em placas Petri, dentro do reator, e foi variada a intensidade luminosa (número de lâmpadas acesas).

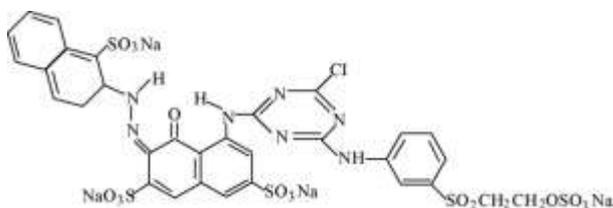


Figura 1. Estrutura molecular do corante Reactive Red 195.



Figura 2. Reator de foto-Fenton utilizado.

Preparo da lama vermelha

Para o estudo da degradação do corante utilizando lama vermelha como substituto do ferro comercial (comumente usado em sistemas foto-Fenton), foi utilizada lama vermelha coletada em uma indústria de bauxita do interior de São Paulo.

A lama vermelha foi utilizada de duas formas diferentes: natural e calcinada. A lama natural (LVN) foi seca em estufa por um período de 12 horas a temperatura de 50°C. A lama vermelha calcinada (LVC) foi obtida a partir do procedimento da lama natural, seguido da queima em mufla Quimis Q-318M24 por um período de duas horas, a temperatura de 800°C. Este procedimento pode levar a um aumento da concentração de Fe_2O_3 , favorecendo a reação ⁽¹²⁾.

Preparo das soluções para degradação foto-Fenton

Para a degradação foto-Fenton utilizando ferro comercial, (que será denominada neste trabalho de degradação foto-Fenton convencional) foram preparadas amostras de corante RR195 (100mg/L) contendo 327mg/L de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Vetec Pureza: 99%) e 40mg/L de peróxido de hidrogênio (ECIBRA 29-32%). Essas quantidades advêm da estequiometria da Equação (A e B).

Para a degradação foto-Fenton do corante a partir da lama vermelha natural, foi utilizada 1211mg/L desta e 40mg/L de peróxido de hidrogênio. A lama calcinada seguiu o mesmo procedimento.

Nas soluções utilizando-se metade lama vermelha (natural ou calcinada) e metade sulfato de ferro, foi utilizada a mesma concentração que as soluções feitas separadamente, porém foi colocada metade da quantidade de cada reagente (ferro e lama).

As soluções tiveram seu pH corrigido para 3,0, já que o pH entre 2,5 e 3,0 favorece a reação foto-Fenton ⁽¹³⁾. As soluções também foram feitas em triplicata.

Avaliação da degradação do corante RR 195 através do processo foto-Fenton

A quantificação da eficiência dos tratamentos⁽¹⁴⁾, quando se trata de redução de cor de efluentes, costuma se utilizar a análise do espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada. Assim, a degradação foi analisada através do Espectrofotômetro Hack UV-Visível DR 2800, para um comprimento de onda (λ) de 520nm.

Foi medida a absorbância inicial das amostras (Abs_i), antes do tratamento. E de tempos em tempos (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos) eram recolhidas amostras dentro do reator e medida a absorbância final (Abs_f). A taxa de degradação foi calculada pela Equação (C):

$$\text{Taxa de degradação} = ((\text{Abs}_i - \text{Abs}_f) / \text{Abs}_i) * 100 \quad (\text{C})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, foram feitas as análises das amostras do sistema foto-Fenton convencional. Como estas análises servem para a comparação com a lama, são apresentados apenas alguns valores obtidos (Tabela 1).

Tabela 1. Valores da degradação (%) do corante obtidos a partir do sistema foto-Fenton convencional.

	Taxa de degradação do corante (%)		
	Número de lâmpadas acesas		
Tempo	1	2	3
5	32,7	30,2	50,6
30	78,3	65,2	94,5
60	91,2	78,1	98,5
120	96,1	83,4	98,0
180	92,5	79,2	98,6

A degradação do corante utilizando apenas o ferro heptahidratado (sistema foto-fenton convencional) apresentou uma alta eficiência de degradação para as três intensidades luminosas, chegando a 50% nos

primeiros cinco minutos com as três lâmpadas acesas, e maior eficiência, também nessa intensidade, de 98%.

Posteriormente foi analisada a degradação do corante utilizando-se da lama vermelha natural e calcinada. A Figura 3 mostra o gráfico para a degradação com uma lâmpada, a Figura 4 a degradação com duas lâmpadas e a Figura 5 a degradação com três lâmpadas acesas do reator.

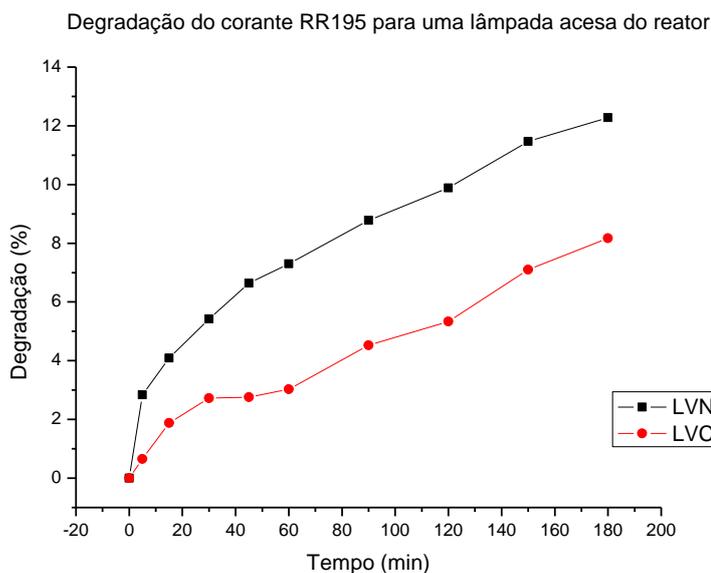


Figura 3. Perfil da porcentagem da degradação do corante RR195 utilizando-se de lama vermelha natural e calcinada para uma lâmpada acesa do reator.

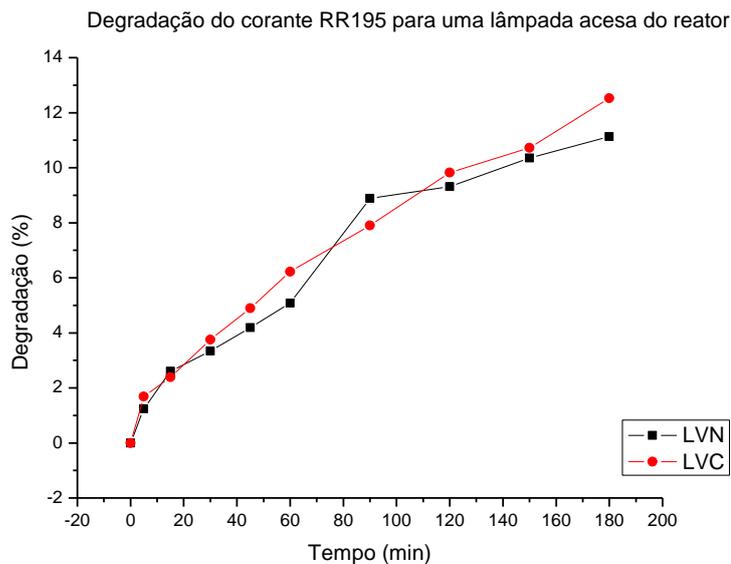


Figura 4. Perfil da porcentagem da degradação do corante RR195 utilizando-se de lama vermelha natural e calcinada para duas lâmpadas acesas do reator.

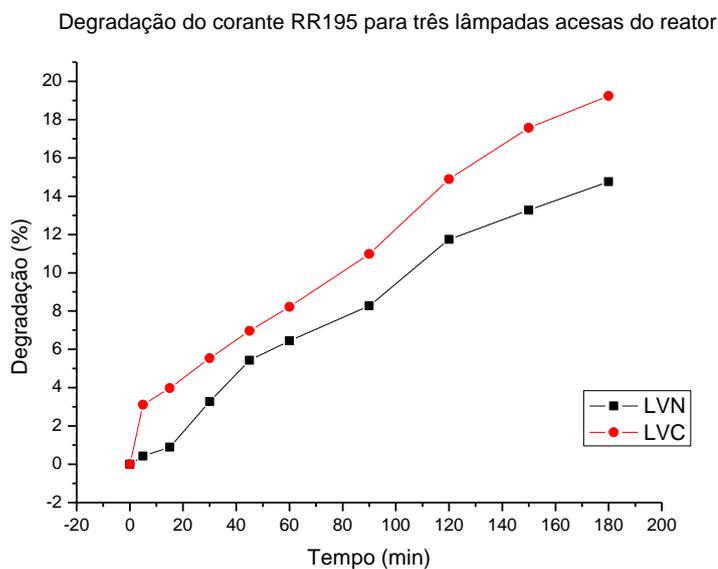


Figura 5. Perfil da porcentagem da degradação do corante RR195 utilizando-se de lama vermelha natural e calcinada para três lâmpadas acesas do reator.

Como explicitada pelas Figuras 3, 4 e 5 e pela Tabela 1, a eficiência de degradação do corante a partir da lama vermelha é mais baixa que a eficiência

do ferro comercial que já nos primeiros 5 minutos, para os três tipos de intensidade, apresentou uma degradação maior que aquela apresentada pela LVN e LVC no período de 180 minutos. Porém, podemos notar que o aumento da intensidade luminosa (número de lâmpadas acesas) favorece a degradação através da lama vermelha, principalmente para a LVC, onde a degradação do corante passa de 8,2% para 19,2%, enquanto que para a LVN a degradação do corante vai de 12,3% a 14,8%.

Após os experimentos individuais foi analisada a degradação do corante RR195 utilizando-se metade da quantidade de ferro comercial e a outra metade lama vermelha (calcificada ou natural), e três lâmpadas do reator acesas. O gráfico da Figura 6 mostra a comparação entre a reação do sistema foto-Fenton convencional, metade ferro e metade LVN, metade ferro e metade LVC.

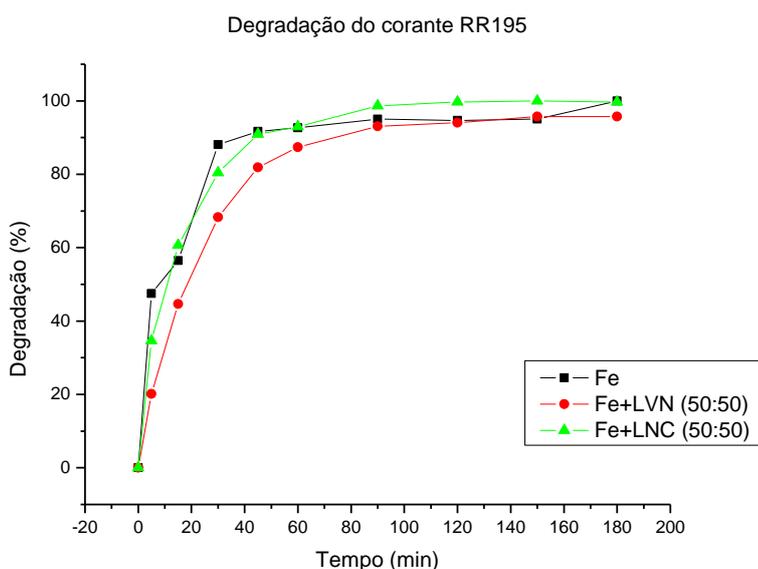


Figura 6. Degradação do corante RR195 utilizando-se o processo foto-Fenton convencional (Fe), utilizando-se a metade de ferro comercial e metade de lama vermelha, natural (Fe+LVN (50:50)) e calcificada (Fe+LVC(50:50)).

Nesta abordagem, a degradação através do processo foto-Fenton convencional foi igual à degradação utilizando-se metade de ferro comercial e

metade lama vermelha natural e à degradação utilizando-se, também, metade ferro comercial e metade lama vermelha calcinada.

CONCLUSÃO

A eficiência do processo foto-Fenton foi maior para o processo convencional, já que a maior eficiência obtida com a lama vermelha foi inferior a 20%, enquanto que para o ferro comercial foi de 98%. A degradação da lama vermelha calcinada não teve uma diferença significativa da lama vermelha natural, já que provavelmente esta queima não resulte na quantidade necessária de Fe^{3+} para uma eficiência similar à do ferro comercial, fazendo-se desnecessária a queima. Também devido à baixa eficiência da lama vermelha no sistema foto-Fenton, uma investigação da adsorção do corante através dessa faz-se necessária. Podemos constatar que, utilizando-se metade de ferro comercial e metade de lama vermelha, obtivemos um resultado equivalente ao processo foto-Fenton convencional, podendo esta ser uma alternativa para os tais processos convencionais, onde a queima não se faz necessária, já que os resultados da LVN e LVC foram semelhantes.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ARAÚJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2/UV . *Quim. Nova*, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p.11-14, 2006.

⁽²⁾TWARDOKUS, R. G.. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado) - UFSC, Florianópolis, 2004.

⁽³⁾AMORIM, C. C. de; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Eng. Sanit. Ambient.*, Belo Horizonte, v. 14, n. 4, p.543-550, dez. 2009.

- (4) GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V. Corantes Têxteis. Química Nova, v. 23, p.71- 78, 2000.
- (5) ALMEIDA, A. C. M. de. Estudo da biodegradação de corantes azóicos por inóculo proveniente de biodigestor anaeróbio de alimentos. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado) - UNESP, Rio Claro.
- (6) ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Oxidative Treatment of Simulated Dyehouse Effluent by UV and Near-UV Light. Chemosphere, Istanbul, Turkey, v. 39, n. 15, p.2767-2783, 04 maio 1999.
- (7) SOUZA, K. V. de; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSOS FENTON. Quim. Nova, Curitiba, v. 31, n. 5, p.1145-1149, 08 jul. 2008.
- (8) TOKUMURA, M.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar light dose on decolorization kinetics. Water Research, Saitama, n. 42, p.4665-4673, 14 ago. 2008.
- (9) CONSTANTINO, V.R.L; ARAKI, K; SILVA, D.O; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da Bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Quím. Nova, v.25, p. 490-498, 2002.
- (10) COSTA, R.C.C. ; MOURA, F.C.C.; OLIVEIRA, P.E.F., MAGALHÃES, F.; ARDISSON, J.D., LAGO, R.M. Controlled reduction of red mud waste to produce active system for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(IV). Chemosphere, v.78, p.1116-1120, 2010.
- (11) KARAOGLU, M. H.; UGURLU, M. Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. Journal Of Hazardous Materials, Mugla, p. 864-871. 2 out. 2009.
- (12) ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. da; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. 3rd INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, São Paulo-SP. 2011,

p. 1-10. Ref. 6B4. Disponível em: <
http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sessoes/6B/4/Antunes_MLP%20-%20Paper%20-%206B4.pdf> . Acesso em: 28.03.2012.

(13) NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Quim. Nova, Araraquara, v. 30, n. 2, p.400-408, jan. 2007.

(14) KAMMARADT, P. B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de Processo de Oxidação Avançada. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado) - UFPR, Curitiba, 2004.

DEGRADATION EVALUATION OF TEXTILE DYE THROUGH THE PHOTO-FENTON PROCESS USING RED MUD AND TRADE IRON AS REAGENTS

ABSTRACT

The textile industry has high water consumption and producing a large volume of effluents. As conventional waste water treatments are ineffective, alternatives have been studied, including photo-Fenton processes that employ $Fe^{2+} + H_2O_2$ and UV-Visible in their reactions. Thus, in this paper we use this system for degradation of dye Reactive Red 195 (100 mg/L), using artificial reactor, where was varied light intensity. It was used iron sulphate heptahydrate (327mg/L) and hydrogen peroxide (40 mg/L), later was considered the replacement of the iron sulphate by red mud (1200mg/L), which owns 27% of Fe_2O_3 in its natural form and calcined at 800°C. The results showed that the efficiency of commercial iron degradation is higher than that of natural red mud and red mud calcined. The system using the ratio 50: 50 (iron: lama calcined /natural mud) shows high efficiency.

Key-words: photo-Fenton process, advanced oxidation process, Reactive Red 195, red mud.