

II-045 - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON UTILIZANDO LUZ SOLAR COMO FONTE ALTERNATIVA E LAMA VERMELHA COMO REAGENTE

Livia Sottovia⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Campus experimental de Sorocaba. Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Maria Lúcia Pereira Antunes⁽²⁾

Física pelo Instituto de Física da USP – SP. Mestre em Física Nuclear pelo Instituto de Física da USP/SP. Doutora em Ciências pelo Instituto de Física da USP. Professora Assistente Doutora do curso de graduação em Engenharia Ambiental e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da UNESP.

Endereço^(1,2): Avenida Três de Março, 511 – Alto da Boa Vista – Sorocaba – SP – CEP: 18087-180 – Brasil – Tel: + 55 (15) 3238-3400 - Ramal: 3460 - e-mail: liviasottovia@yahoo.com.br

RESUMO

Estima-se que cerca de 20% dos corantes utilizados no Brasil chegam ao meio ambiente através de efluentes. Estes efluentes são de difícil tratamento já que possuem grande quantidade orgânica, metais pesados, pH variado, sólidos em suspensão, alta temperatura e alto índice de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Apesar dos tratamentos convencionais físico-químicos serem usados, estes não destroem as moléculas dos corantes devido a sua complexa estrutura química. Assim, tem se buscado novas alternativas de tratamento, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Este trabalho, visa a degradação do corante azo Reactive Red 195, um dos corantes mais utilizados no Brasil, a partir de um POA, o processo foto-Fenton, através da luz solar, e da lama vermelha como reagentes, como alternativas, respectivamente, para a luz artificial e ferro comercial. Foi estudada a degradação do corante de concentração de 100 mg/L, durante o período de 180 minutos. As amostras foram analisadas por um espectrofotômetro de UV-Visível no comprimento de onda de 520 nm. Foram utilizadas concentrações de 20 mg/L e 40 mg/L de peróxido de hidrogênio e respectivas concentrações estequiométricas dos demais reagentes. A lama vermelha foi utilizada na forma natural e na forma calcinada a 800°C. Os estudos mostraram uma degradação do corante em torno de 80%, e também uma alternativa para um resíduo de problemática disposição e uma fonte econômica e limpa de energia para a realização do processo foto-Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Processo foto-Fenton, Reactive Red 195, Lama Vermelha, Luz Solar, Efluente Têxtil.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um dos setores que mais consomem água em seu processo industrial, gerando 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).

Esse efluente, quando lançado sem tratamento, proveniente do tingimento das fibras pode modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da luz solar, o que pode afetar a atividade fotossintética e a solubilidade de gases. Porém, o maior problema está nos azocorantes (-N=N-) que constituem 50% da produção mundial de corantes e tem efeito mutagênico e carcinogênico (2).

A resolução CONAMA nº357/05 (3) não coloca um valor máximo para a concentração de corante nos efluentes têxteis, mas deixa claro que não pode haver corante nos corpos hídricos, ou que este seja facilmente tirado pelos tratamentos convencionais. Sendo necessário o tratamento do efluente antes que este deixe a fábrica. O único valor estipulado foi de 75 mgPt/L para os corpos hídricos de Classe 2.

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 estas apresentam uma complexa estrutura química (4). Nessas limitações, tem-se buscado formas de tratamento mais econômicas e efetivas. Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA) tem se tornado uma alternativa em potencial para reduzir a cor desses efluentes (1).

Esses processos se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (5).

O processo foto-Fenton é um POA e caracteriza-se pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 . O sistema foto-Fenton, tem sido estudado já que os componentes da reação são baratos e não são tóxicos (6). Além de permitirem o uso de outras fontes dos reagentes, tal como resíduo que contém ferro, e o uso da luz solar, como alternativa da luz artificial (2; 5; 7), já que, segundo Arslan (6), o incremento na eficiência de reação deve ser atribuído à foto-redução de íons de ferro e a reação deve ser acelerada por radiação ultravioleta.

Nesse contexto, a lama vermelha é um resíduo em potencial a ser utilizado no processo foto-Fenton, já que possui de 30 a 60% de Fe_2O_3 (8). Mundialmente, são produzidas 90 milhões de toneladas desse resíduo por ano (9), sendo destinadas a lagoas de disposição a céu aberto, sem que seja feito um tratamento.

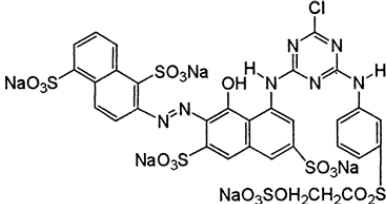
Sendo assim este trabalho visa a degradação do corante azo Reactive Red 195, um dos corantes mais utilizados no Brasil, a partir de um POA, o processo foto-Fenton, utilizando luz solar e lama vermelha como reagentes, como alternativas, respectivamente, para a luz artificial e ferro comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE

Para as medidas de concentração do corante é necessário conhecer o comprimento de onda de máxima absorvância. Para isso foram medidas as absorvâncias, através de um Espectrofotômetro UV-Visível Hack modelo DR 2800, dentro do intervalo de leitura do aparelho, que varia de 340-840 nm, com um intervalo de 10 nm entre cada medida. Dessa forma, o corante foi caracterizado como tendo um comprimento de onda de máxima absorvância correspondente de 520nm, parâmetro que será utilizado para a análise da degradação. A Tabela 1 ilustra as principais características do corante RR195.

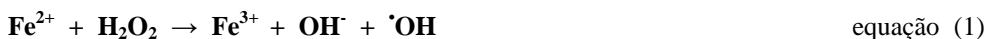
Tabela 1: Características do corante Reactive Red 195.

CI	CI R195
Classe	Reativo
$\lambda_{\text{máx}}$	520nm
Fórmula molecular	$\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Na}$
Fórmula estrutural	

Para as análises de degradação, foi utilizada uma concentração constante de 100 mg/L.

PREPARO E AVALIAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções foram preparadas a partir da reação que caracteriza o processo Fenton, representada pela Equação (1).



Sendo assim, foram estudados os seguintes processos foto-Fenton, utilizando sempre a luz solar:

- Utilizando sulfato de ferro heptahidratado (processo foto-Fenton convencional);
- Utilizando lama vermelha natural (em substituição ao ferro);
- Utilizando lama vermelha calcinada a 800°C (em substituição ao ferro).

As soluções contendo sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram realizadas a fim de serem tomadas como parâmetro para a eficiência das demais medidas. A lama vermelha natural (LVN) foi seca em estufa a 50°C durante 12 horas, e a lama vermelha calcinada (LVC) também foi seca em estufa, pelo mesmo procedimento da LVN, e posteriormente queimada em mufla a 800°C durante duas horas.

Os estudos foram realizados utilizando-se duas concentrações de peróxidos (20 mg/L e 40 mg/L) e a Tabela 2 apresenta as concentrações de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec Pureza: 99%), de lama vermelha natural e lama vermelha calcinada utilizadas nas reações.

Tabela 2: Concentrações utilizadas nas reações.

Concentração de H_2O_2 (mg/L)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg/L)	LVN (mg/L)	LVC (mg/L)
20	163,5	327,00	327,00
40	650,00	1211,00	1211,00

Os experimentos foram realizados em triplicata e após o preparo das soluções e correção do pH para 3,0, com o auxílio de uma solução aquosa de HCl de concentração 0,1N, as amostras foram expostas à luz solar (Figura 1), do período das 9 às 12 horas e acompanhadas nos tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos e analisadas em espectrofotômetro UV-Visível (Hack modelo DR 2800).



Figura 1: Disposição das amostras para degradação através da luz solar.

A taxa de degradação foi analisada através da Equação 2.

$$\text{Tx} = ((\text{Absi} - \text{Absf}) / \text{Absi}) * 100 \quad \text{equação (2)}$$

Onde, Tx é a taxa de degradação (%), Absi é absorvância inicial (fixa, obtida a partir do tempo zero) e Absf é a absorvância final (calculada para cada tempo).

RESULTADOS

As Figuras 2 e 4 mostram os resultados obtidos para a degradação do corante RR195 através do sulfato de ferro heptahidratado ($\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$), lama vermelha natural ($\text{LVN}+\text{H}_2\text{O}_2$) e lama vermelha calcinada ($\text{LVC}+\text{H}_2\text{O}_2$), para as reações com 20mg/L de H_2O_2 , e com 40mg/L de H_2O_2 , respectivamente.

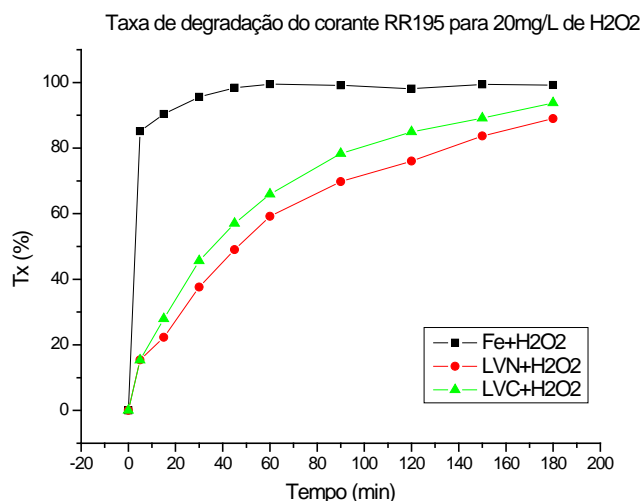


Figura 2: Degradação do corante através dos reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LVN e LVC para a reação com 20mg/L de H_2O_2 .

O sistema foto-Fenton convencional ($\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}_2$) apresentou uma degradação maior nos primeiros cinco minutos de análise em relação as outras soluções, degradando o corante em 85% , enquanto que as soluções contendo lama tiveram uma degradação em torno de 15%. A degradação do corante no tempo final foi de 98% com o sistema convencional e em torno de 90%, com as soluções contendo lama.

A foto da figura 3 ilustra a degradação obtida para o sistema convencional e o sistema contendo lama vermelha natural.



Figura 3: Degradação obtida para o tempo de 180 minutos sob luz solar, para a concentração de 20 mg/L do sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ (cubeta da esquerda), da LVN/ H_2O_2 (cubeta do meio) e o corante sem tratamento (cubeta da direita).

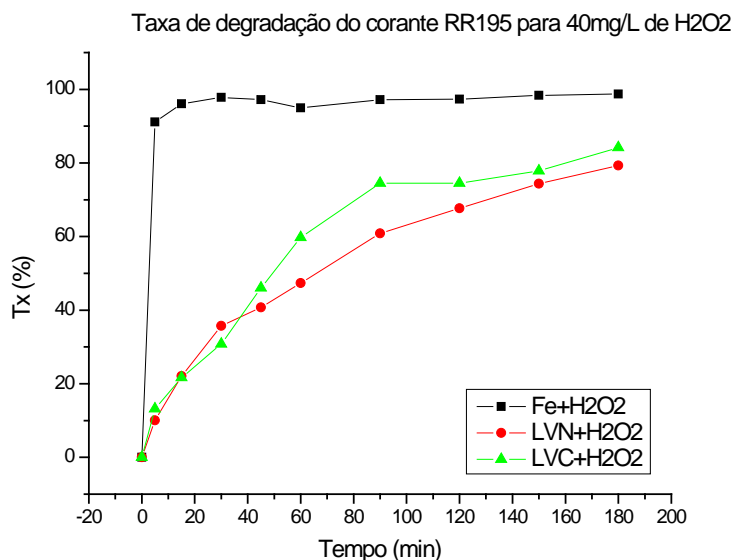


Figura 4: Degradação do corante através dos reagentes FeSO₄.7H₂O, LVN e LVC para a reação com 40mg/L de H₂O₂.

Com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio (40mg/L) e de ferro, o corante foi degradado em 91% nos primeiros cinco minutos, porém, após esse primeiro intervalo, a degradação foi mais lenta e se estabilizou aproximadamente em 99%. Indicando, que a luz solar, no processo convencional funciona bem, produzindo uma boa degradação desse corante. A eficiência de degradação da lama vermelha foi inferior àquela mostrada pela pelas soluções de 20 mg/L, ficando em torno de 80%.

Nos dois casos estudados, a lama vermelha exerceu uma degradação menor do corante, sendo que a maior taxa no tempo final (180 minutos) foi de 93% para a LVC com 20mg/L de H₂O₂ e a menor taxa de degradação foi de 79% para LVN com 40mg/L de H₂O₂. Entretanto, apresentaram resultados próximos e, em sua maioria, superiores a 80%. Para a degradação com lama vermelha, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio não aumentou a degradação do corante. Vale destacar, que a degradação do corante utilizando as lamas como fonte de ferro é mais lenta, e a eficiência de aproximadamente 80% só é atingida após 180 minutos de tratamento, em presença da luz solar.

CONCLUSÕES

O sistema foto-Fenton convencional, utilizando luz solar, mostrou-se bastante eficiente com uma degradação final do corante RR195 próxima a 99% nos dois casos testados. As degradações obtidas com a lama vermelha natural e calcinada, em substituição ao ferro, foram inferiores à degradação obtida pelo sistema convencional, porém as degradações foram superiores a 79% (LVN), chegando a 93% no caso da LVC. A degradação do corante RR195 por reação foto-Fenton, utilizando luz solar, é mais lenta, para o processo que se utilizada das lamas como reagente, sendo atingida a sua máxima eficiência após 180 minutos de tratamento. Porém, a lama vermelha apresenta a vantagem de ser mais econômica que o ferro comercial, principalmente a lama natural, já que não precisa da queima. A luz solar apresentou-se como uma boa alternativa da luz artificial, mais econômica e limpa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. Quim. Nova, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p.11-14, 2006.
2. 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.

3. BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf>. Acesso em: 12.março.2012.
4. 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, 2008.
5. 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.
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. 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.
8. SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. Da. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: Produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, Recife, v. 12, n. 2, p.322-338, 2007.
9. LIU, Yanju; NAIDU, Ravendra; MING, Hui. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): Zeta potential and surface charge density. Journal Of Colloid And Interface Science, Adelaide - Austrália, n. , p.451-457, 05 dez. 2012.