



II-077 – DESCOLORAÇÃO DE CORANTE TEXTIL COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM PRESENÇA DE MINERAIS DE FERRO

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Mestre em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química (EQ/UFRJ). Doutorado em tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos na EQ/UFRJ.

Lídia Yokoyama⁽²⁾

Engenheira Química. Doutora em Química (Química Analítica e Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Luiz Alberto César Teixeira⁽³⁾

Engenheiro Metalúrgico. Doutor em Extractive Metallurgy pela University of London. Professor associado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Consultor da Peróxidos do Brasil LTDA.

Luiz André Silva⁽⁴⁾

Aluno de Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Endereço⁽¹⁾: Centro de Tecnologia - Bloco E - sala 206 - Ilha do Fundão Rio de Janeiro - RJ - CEP:21949-900 Brasil - Tel: (21) 2562-7346- e-mail: fvfonseca@eq.ufrj.br

RESUMO

A presença de corantes em efluentes têxteis constitui um sério problema ambiental, uma vez que, além da poluição visual, pode levar à contaminação dos corpos hídricos. Um dos processos estudados para o tratamento destes compostos é a Reação de Fenton, que consiste na mistura de íons Fe^{2+} e H_2O_2 em meio ácido, para gerar radicais hidroxilas altamente reativos ($\text{HO}\bullet$), capazes de degradarem as mais complexas estruturas orgânicas. Entretanto, a elevada geração de lodo, devido à precipitação de complexos férricos, é uma das desvantagens que limita a sua aplicação industrial. Recentemente, o uso de minérios como fonte de ferro na reação de Fenton, pode ser uma alternativa para minimizar tal problema. Baseado nestas justificativas, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de minerais de ferro na degradação do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN. Foram testados como catalisador do processo Fenton os seguintes minerais: hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4). Os resultados mostraram que os minerais foram efetivos na degradação do corante estudado e que os ensaios com hematita promoveram maiores percentuais de descoloração. Em ambos os casos a razão de descoloração foram superiores à 90%, nas melhores condições experimentais ($[\text{Fe}_3\text{O}_4]_0 = 15 \text{ g/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2,5$ e $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0 = 20 \text{ g/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 800 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 2,5$).

PALAVRAS-CHAVE: descoloração; corantes reativos; Fenton heterogêneo

INTRODUÇÃO

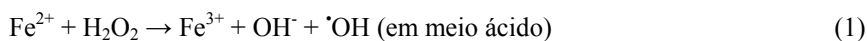
Os corantes reativos são conhecidos por apresentarem em sua estrutura grupamentos complexos e difíceis de serem degradados. Tais características conferem a esta classe de corantes um elevado potencial poluidor. De maneira geral, as tecnologias convencionais, como processos físico-químicos e biológicos se mostram pouco eficientes no tratamento desses poluentes. Em razão desse fato, o estudo de novas propostas se torna de fundamental importância.

Dentro desse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm obtido cada vez mais destaque. Essas tecnologias são baseadas na geração de radicais hidroxila altamente reativos ($\text{HO}\bullet$) que atuam como oxidante primário destruindo uma variedade de poluentes orgânicos. O elevado potencial oxidativo do radical hidroxila ($E_H^\circ = 2,8 \text{ V}$) permite que essa espécie atue na oxidação de complexas moléculas orgânicas, levando, em muitos casos, à mineralização total em CO_2 e H_2O . Quando isso não é possível, a ação dos POA pode transformar estes compostos refratários e dificilmente elimináveis em substâncias biologicamente degradáveis ou então, pelo menos, em substâncias que possam ser mais facilmente eliminadas por processos físico-químicos convencionais.

A reação de Fenton tem sido um POA bastante empregado no tratamento de efluentes industriais em função do custo relativamente baixo e da facilidade de operação. Tal processo envolve uma sequência de reações que



se inicia pela decomposição do H_2O_2 a partir da reação com íon ferroso (Fe^{2+}), resultando na geração de radicais hidroxila (reação 1), altamente reativos que agem oxidando os poluentes orgânicos (reação 2) (NEYENS & BAEYENS, 2003).



Outras reações ocorrem durante o desenvolvimento do processo Fenton. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerado ainda pode oxidar outro íon ferroso (reação 3), além de também reagir com o peróxido de hidrogênio (reação 4).



O grande potencial para geração de lodo pela precipitação de íons Fe^{3+} como hidróxido, tem sido o principal fator que limita a aplicação da reação de Fenton em escala industrial. A formação de lodo ocorre, devido, sobretudo, ao excesso de ferro dissolvido na solução.

Visando reduzir esse problema, alguns autores têm pesquisado o uso de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador heterogêneo contendo ferro na degradação de poluentes orgânicos. Este processo é denominado Fenton Heterogêneo e tem seu mecanismo ainda não foi suficientemente detalhado.

Lin e Gurol (1998) e Kwan e Voelker (2003) consideram que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$, que pode ser resumido de acordo com as reações abaixo: (o símbolo \equiv se refere à espécies superficiais).



Alguns autores propõem que o mecanismo da reação de Fenton heterogênea é iniciado pelas reações (5-9) e propagado pela presença de espécies dissolvidas na solução (CHOU e HUANG, 1999; TEEL *et al.*, 2001; LU *et al.*, 2002). Segundo Lu *et al.* (2002) o mecanismo do processo Fenton Heterogêneo é caracterizado por 3 etapas principais: (1) dissolução do minério promovida pela acidez do meio, resultando na liberação de íons Fe^{3+} na solução; (2) produção de íons Fe^{2+} a partir da interação entre os íons Fe^{3+} e o H_2O_2 , iniciando a reação de Fenton com a formação de radicais hidroxila e de intermediários de oxidação da matéria orgânica ($\text{R}\cdot$) e (3) reação de dissolução do intermediário com os íons Fe^{3+} , na superfície do mineral, induzindo uma série de reações cíclicas e acelerando a razão de oxidação da matéria orgânica.

Atualmente, alguns trabalhos têm relacionado o uso de óxidos de ferro como catalisadores no processo Fenton heterogêneo. Goetita (ANDREOZZI *et al.*, 2002), ferridrita (KWAN, 2003), magnetita (OLIVEIRA *et al.*, 2002) e hematita (HERRERA *et al.*, 2001) são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos. A vantagem desses métodos é que se podem aproveitar os óxidos de ferro contidos no solo.

O presente trabalho estudou o uso dos minerais hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) como catalisadores em reações com peróxido de hidrogênio para degradar a cor de soluções de corante reativo.



MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas soluções aquosas do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN (Clariant), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) e peróxido de hidrogênio (dosagem min. 50%) (Peróxidos do Brasil). A hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4) utilizadas neste trabalho foram cedidas pela Vale (Brasil).

Os experimentos foram realizados em batelada utilizando reator de vidro com a solução de corante, a hematita e H_2O_2 , sob agitação mecânica constante de 240rpm e temperatura de 25°C. Foram testadas diferentes concentrações de minerais, peróxido de hidrogênio e pH da reação. Em intervalos regulares de tempo, retiraram-se alíquotas que foram filtradas em membranas de éster de celulose (Millipore) de 0,45 μm de diâmetro médio de poro e, em seguida, procedeu-se análise de cor. No final de 120 minutos de experimento interrompeu-se a reação por ajuste de pH para $8,0 \pm 0,5$ com a adição de NaOH (2mol/L), filtrou-se a amostra e realizou-se a análise de cor, do peróxido residual e da DQO.

A cor foi analisada através de medida das absorvâncias no comprimento de onda de maior absorção ($\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$) através de espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-Mini – 1240. O peróxido de hidrogênio residual foi monitorado por colorimetria através da geração de peroxivanádio, com absorção máxima em 446 nm, formado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (OLIVEIRA *et al*, 2001). As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado, segundo metodologia padrão (APHA, 2005), através de reator Hach para a digestão das amostras e a leitura da DQO foi efetuada em espectrofotômetro Hach modelo DR-2800.

RESULTADOS

Resultados referentes aos ensaios com Magnetita (Fe_3O_4)

Ensaio preliminares com a magnetita como catalisador mostraram que a reação foi favorecida com o aumento da temperatura. Nenhuma remoção significativa de cor foi alcançada nos ensaios realizados à temperatura ambiente, nas condições estudadas. Maiores eficiências de remoção foram atingidas a 42°C.

Nos ensaios com magnetita pôde-se verificar o pH foi uma importante variável no processo, a reação de degradação foi favorecida em meio extremamente ácido (pH= 2,5), conforme pode ser verificado na figura 1.

Não foram alcançados resultados efetivos em meio alcalino. Também se verificou que a concentração de mineral também foi bastante significativa no processo. Pela tabela 1, é possível observar que, à medida que aumenta a concentração de magnetita, a descoloração das soluções é favorecida, uma vez que aumenta a área superficial disponível para reação.

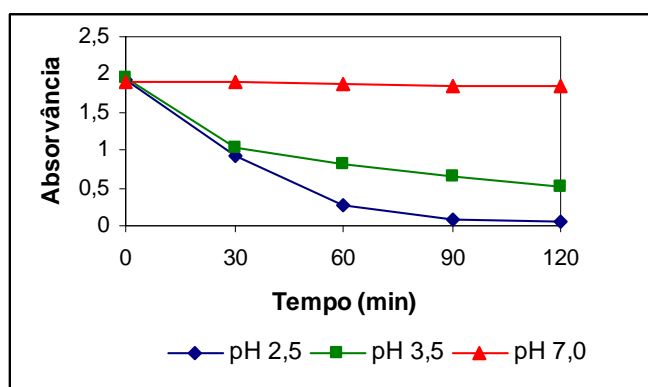


Figura 1: Efeito do pH inicial da reação na descoloração do corante Vermelho Drimaren X-6BN .
Condições: $[\text{Fe}_3\text{O}_4]_0 = 15 \text{ g/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$; pH=2,5; T=42°C; $[\text{corante}]_0 = 100 \text{ mg/L}$.



Tabela 1: Resultados experimentais obtidos na descoloração do corante Vermelho Drimarem X-6BN.
Condições: pH= 2,5; T= 42°C; [corante]₀= 100 mg/L.

Condição	Remoção de Cor (%)
[Fe ₃ O ₄] ₀ = 1 g/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 500 mg/L	30,2
[Fe ₃ O ₄] ₀ = 5 g/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 500 mg/L	47,8
[Fe ₃ O ₄] ₀ = 15 g/L; [H ₂ O ₂] ₀ = 500 mg/L	90,3

Resultados referentes aos ensaios com Hematita (Fe₂O₃)

A hematita também demonstrou ser um mineral efetivo como catalisador no processo Fenton Heterogêneo, os resultados desses ensaios são apresentados a seguir.

A razão de descoloração da solução de corante em função na variação na dosagem de hematita é mostrada na figura 2.

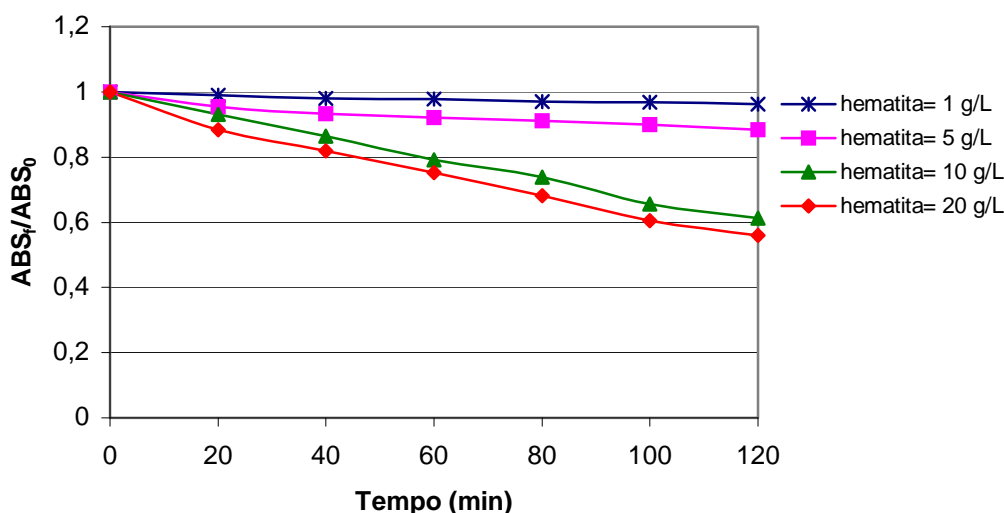


Figura 2: Cinética da reação em diferentes dosagens de hematita em pH 3,5. Condições: [H₂O₂]= 800 mg/L; [corante]₀= 100 mg/L; T= 25°C; Agitação= 240 rpm

O aumento da dosagem de catalisador favoreceu a eficiência de descoloração do corante, devido à maior área superficial de ferro presente no meio, sob forma de catalisador heterogêneo.

Pode-se observar que houve um ligeiro favorecimento na cinética de descoloração à medida que se aumentou a concentração de catalisador de 1 para 5 g/L, principalmente a partir de 40 minutos de reação. Contudo esse favorecimento foi mais pronunciado quando a dosagem de hematita variou de 5 para 10 g/L. O percentual de cor removida, calculado a partir das absorvâncias final e inicial do corante, após 120 min de reação, foi 3,7; 11,7; 38,8 e 44% para 1; 5; 10 e 20 g/L de hematita, respectivamente.

Esse resultado está de acordo com Kwan e Voelker (2002), que afirmam que a razão da degradação da matéria orgânica é favorecida pelo aumento na concentração de óxido de ferro (ferridrita). Conclusões semelhantes também foram consideradas por Kong *et al.* (1998).

Embora o pH 3,5 tenha apresentado resultados efetivos, considerou-se que os valores de remoção alcançados após 120 min de reação não foram tão expressivos. Desse modo, optou-se por avaliar a remoção em um valor menor de pH.

A figura 3 relaciona a eficiência de descoloração do corante vermelho Drimaren X-6BN com o pH da reação, para os ensaios com hematita.

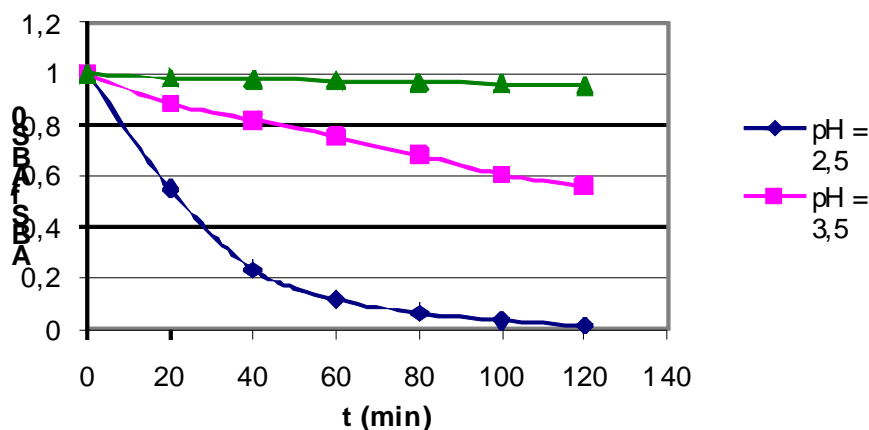


Figura 3: Cinética da reação em diferentes valores de pH. Condições: $[H_2O_2] = 800 \text{ mg/L}$; $[hematita]_0 = 20 \text{ g/L}$; $[corante]_0 = 100 \text{ mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; Agitação = 240 rpm

Nenhuma descoloração significativa foi obtida nos experimentos realizados em pH 5,5 durante 120 min de reação. Em pH 3,5 houve uma ligeira melhora na cinética da reação, entretanto, não foi alcançada uma descoloração efetiva após 120 minutos de reação. Lu *et al* (2002) afirmam que o sistema Fenton com óxido de ferro é menos efetivo em pH acima de 3,0, em função da taxa de dissolução do ferro e que essa razão é favorecida pelo aumento na concentração de íons H^+ . Verificou-se um favorecimento na cinética da reação, quando os experimentos foram realizados em pH 2,5, em função da maior dissolução de ferro para a solução, enquanto que em pH 3,5 essa dissolução é fortemente diminuída.

Com os resultados apresentados até aqui se verificou que as reações *tipo*-Fenton com hematita vão depender, sobretudo, da concentração de H_2O_2 , da área superficial do óxido e do pH da solução. Baseados nestes resultados foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar uma possível dissolução do mineral durante o processo Fenton heterogêneo com hematita como catalisador.

A Figura 4 relaciona a remoção de cor da solução do corante vermelho Drimaren X-6BN com a dissolução do ferro a partir da hematita durante a reação de Fenton Heterogênea.

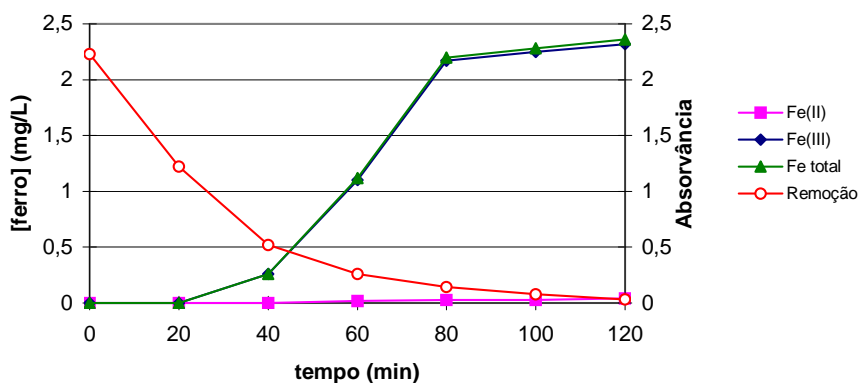


Figura 4: Relação entre a concentração de ferro dissolvido na solução e a absorvância da solução do corante vermelho Drimaren X-6BN durante o tratamento com hematita e peróxido de hidrogênio. Condições: $[corante]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[hematita]_0 = 20 \text{ g/L}$, $[H_2O_2]_0 = 800 \text{ mg/L}$ e $pH = 2,5$.



Verifica-se que a maior quantidade de ferro dissolvido foi detectada a partir de 40 minutos de reação. Nesse período, mais da metade da cor do corante já havia sido removida. Pela curva de redução da absorvância da solução de corante pode-se observar uma rápida descoloração já no início da reação, período no qual ainda não havia ocorrido a liberação de íons ferro da superfície do mineral para a solução. Esse fato é um indicativo de que no início da reação a remoção de cor esteja ocorrendo, predominantemente, pela reação heterogênea entre o peróxido de hidrogênio e a superfície da hematita, que produz radicais hidroxila disponíveis para degradar a molécula do corante. Após a primeira hora de reação, foi detectada uma maior quantidade de ferro dissolvido no meio reacional, o que indica que também pode estar ocorrendo reação de Fenton homogênea, uma vez que ainda há peróxido de hidrogênio disponível na solução. Entretanto, nesse período, a velocidade de descoloração é diminuída, o que pode ser atribuído à ocorrência de reações paralelas devido à presença de íons ferro na solução.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado concluiu-se que o uso de minerais de ferro como catalisadores na reação de Fenton heterogênea mostrou-se efetivo para degradar a cor de soluções do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN.

O uso da magnetita (Fe_3O_4) como fonte de ferro no processo Fenton mostrou-se mais efetivo em condições extremamente ácidas (pH 2,5) e a elevadas temperaturas ($T = 42^\circ\text{C}$), sendo atingido uma degradação pouco superior à 90%.

O mineral hematita (Fe_2O_3) também se mostrou efetivo para degradar o corante reativo. Verificou-se que as reações foram favorecidas pelo aumento da dosagem de mineral e peróxido de hidrogênio e pela diminuição do pH do meio reacional. Também foi observado a presença de ferro dissolvido na solução após início do processo oxidativo, indicando a ocorrência de dissolução do mineral. Entretanto, essa dissolução foi mais acentuada após os 40 minutos iniciais de reação, indicando a predominância do processo degradativo na fase heterogênea, sem, entretanto, descartar a possibilidade de reações na fase homogênea, devido à presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOZZI, R., D'APUZZO, A. MAROTTA, A.. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide, *Water Res.* 36 (2002) 4691-4698
2. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.
3. CHOU, S., HUANG, C., Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 38(1999) 2719-2731.
4. HERRERA, F., LOPEZ, A. MASCOLO, *Get al.* Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface, *Water Res.* 35 (2001) 750-760.
5. KWAN, W.P., VOELKER, B.M.M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environ. Sci. Technol.* 37(2003) 1150-1158.
6. LIN, S.S.; GUROL, M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication, *Environ. Sci. Technol.* 32(1998) 1417-1423.
7. LU, M. C., CHEN, J.N., HUANG, H.H., Role of goethite in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v.46, pp.131-136, 2002.
8. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. B98, p. 33-50, 2003.
9. OLIVEIRA, M.C., NOGUEIRA, R.F.P., NETO, J.A.G. *et al.* Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton, *Quim. Nova* 24 (2001) 188 – 190.