

DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS PELO SISTEMA FERRO METÁLICO/PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Cláudio Roberto Lima de Souza e Patrício Peralta-Zamora*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba - PR

Recebido em 27/2/04; aceito em 23/9/04; publicado na web em 28/1/05

DEGRADATION OF REACTIVE DYES BY THE METALLIC IRON/ HYDROGEN PEROXIDE SYSTEM. In this work the degradation of aqueous solutions of reactive azo-dyes is reported using a combined reductive/advanced oxidative process based in the H_2O_2 /zero-valent iron system. At optimized experimental conditions (pH 7, H_2O_2 100 mg L^{-1} , iron 7 g L^{-1}) and using a continuous system containing commercial iron wool, the process afforded almost total discolorization of aqueous solutions of three reactive azo-dyes (reactive orange 16, reactive black 5 and brilliant yellow 3G-P) at a hydraulic retention time of 2.5 min. At these conditions the hydrogen peroxide is almost totally consumed while the released total soluble iron reaches a concentration compatible with the current Brazilian legislation (15 mg L^{-1}).

Keywords: azo-dyes; degradation; H_2O_2 /zero-valent iron system.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria se destaca entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento¹. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciadores, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração².

Normalmente, a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente pelo sistema de lodos ativados²⁻³. Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes ao tratamento biológico, o que necessariamente implica na liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos. Em geral, estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil⁴.

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases⁵. Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico^{5,6}. Uma vez que os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade de novas tecnologias de tratamento é importante.

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para a redução de corantes têxteis, dentre as quais se destacam as fundamentadas na utilização de ferro metálico^{7,8}. Trata-se de um agente de elevado poder redutivo (E^0 Fe^0/Fe^{2+} 0,440V) e baixo custo, que tem sido recen-

temente relatado em vários estudos relacionados com a redução de compostos orgânicos de relevância. Dentro deste contexto, destacam-se os trabalhos que relatam a redução de compostos nitro^{9,10}, haloaromáticos¹¹⁻¹³, além de corantes do tipo azo¹⁴⁻¹⁶.

Nestes processos, o ferro zero-valente reduz substratos orgânicos por transferência de 2 elétrons, com formação concomitante de Fe^{2+} (Equação 1)¹⁶



Normalmente, o sistema permite uma rápida descoloração de corantes do tipo azo, em razão da rápida redução do grupo cromóforo¹⁴. Entretanto, o sistema não permite sua mineralização, o que faz com que sub-produtos de redução se acumulem durante o processo^{7,14}.

Para tornar este sistema mais eficiente para a degradação de matéria orgânica, o presente trabalho propõe a aplicação de um processo oxidativo avançado combinado, de maneira a aproveitar a presença de Fe^{2+} decorrente do processo redutivo. O processo oxidativo fundamenta-se na geração do radical hidroxila, por reação entre Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (reação de Fenton, Equação 2)



A ocorrência de processos Fenton em sistemas que contém ferro metálico e peróxido de hidrogênio tem sido reportada nos últimos quatro anos, com excelentes resultados de degradação de substratos resistentes como metil-terbutil-éter¹⁷, trinitrotolueno¹⁸ e bifenilas policlorinadas¹⁹.

Reporta-se neste trabalho um estudo de degradação de corantes têxteis, utilizando um sistema que combina peróxido de hidrogênio e ferro metálico, empregando-se lã de aço comercial como única fonte de ferro.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Os azo corantes Laranja Reativo 16 (C.I. 17757), Preto Reativo 5 (C.I. 20505) e Amarelo Brilhante 3G-P (C.I. 18972), todos da

*e-mail: zamora@quimica.ufpr.br

Aldrich, foram utilizados em solução aquosa de 100 mg L^{-1} . As suas estruturas químicas são apresentadas na Figura 1.

Como fonte de ferro metálico utilizou-se lã de aço comercial, enquanto que os outros reagentes foram de grau analítico PA.

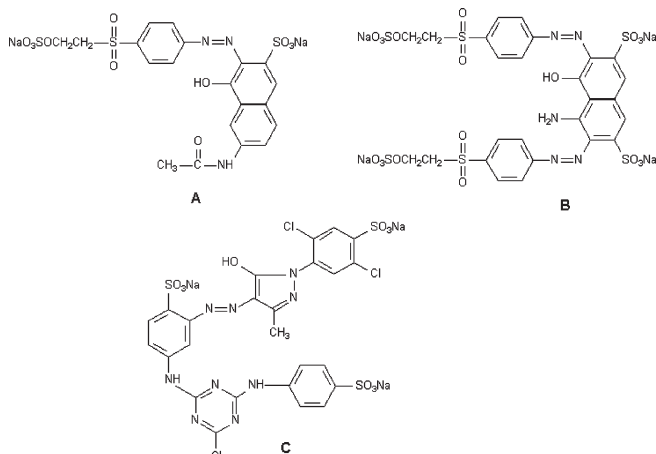


Figura 1. Estruturas químicas dos corantes Laranja Reativo 16 (A), Preto Reativo 5 (B) e Amarelo Brillhante 3G-P (C)

Procedimentos

Todos os processos de degradação foram realizados em modo contínuo, utilizando-se um reator tubular de vidro (26 cm de altura, 5 cm de diâmetro e volume útil de aproximadamente 500 mL) recheado com aproximadamente 14 g de lã de aço (Figura 2). As amostras, tipicamente em volumes de 2 L, em valores otimizados de pH (2,0) e contendo peróxido de hidrogênio em concentração de 100 mg L^{-1} , foram alimentadas com vazões entre 0,2 e $0,5 \text{ L min}^{-1}$. As amostras foram coletadas em intervalos convenientes, filtradas em membrana e submetidas a controle analítico.

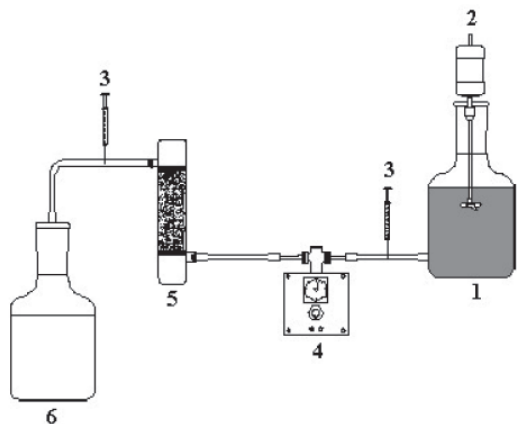


Figura 2. Representação esquemática do reator: 1-recipiente de amostra (2 L); 2-sistema de agitação mecânica; 3-pontos de coleta de amostra; 4-bomba peristáltica; 5-coluna recheada com lã de aço; 6-recipiente de amostra tratada

Os espectros de absorção na região do UV-VIS foram registrados em espectrofotômetro S-1150 SCINCO.

As determinações de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas espectrofotometricamente, por meio de metodologia fundamentada na reação entre Fe^{2+} e o-fenantrolina²⁰.

O peróxido de hidrogênio foi espectrofotometricamente determinado, utilizando-se procedimento fundamentado na reação com vanadato²¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, sistemas em batelada foram empregados para verificar a eficiência do processo redutivo (Fe^0) e combinado ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$), assim como para investigar o efeito do pH das amostras de corante. Os resultados (não apresentados) evidenciaram uma eficiência de degradação significativamente maior do sistema assistido por peróxido de hidrogênio, o que é coerente com a proposta de se utilizar os íons ferrosos resultantes do processo redutivo em reações de Fenton subsequentes. Com relação ao efeito do pH, observou-se que ambos processos são favorecidos em meio ácido (pH 2,0), o que é coerente com os antecedentes relatados na literatura^{7,22}. Condições ácidas favorecem a oxidação de ferro (ver Equação 1) e a concomitante redução de substratos orgânicos, enquanto que a formação de íons ferrosos viabiliza a ocorrência de processos Fenton.

Confirmada a maior eficiência do processo combinado, foram conduzidos estudos de degradação no modo contínuo, utilizando-se uma mistura de três corantes azo (Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5 e Amarelo Brillhante 3G-P, 20 mg L^{-1} cada um). Amostras de 2 L foram inseridas no reator com vazão de $0,2 \text{ L min}^{-1}$, o que implica um tempo de permanência da amostra, no interior do reator de aproximadamente 2,5 min. Aliquotas foram coletadas a cada 2 min e submetidas a controle espectrofotométrico, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 3. Na seqüência de espectros apresentada na Figura 3a observa-se uma completa eliminação dos sinais correspondentes aos grupos cromóforos que caracterizam as moléculas de corante (350-650 nm), assim como uma remoção bastante significativa das estruturas aromáticas que absorvem fortemente na região centrada em 300 nm. Expressando-se os resultados na forma de área espectral integrada (Figura 3b) a capacidade degradativa do sistema fica ainda mais evidente. Monitorando-se entre 350 e 700 nm, região em que absorvem todos os grupos cromóforos, observa-se que todas as amostras foram descoloridas de maneira praticamente completa. Adicionalmente, observa-se que tempos de retenção como os praticados (2,5 min) são suficientes para promover uma eficiente

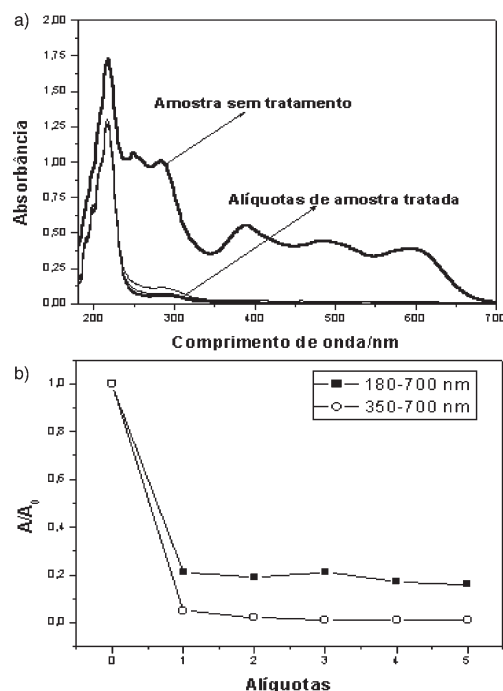


Figura 3. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação em pH 2. Corantes Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5 e Amarelo Brillhante 3G-P, 20 mg L^{-1} cada um

degradação das espécies químicas responsáveis por aproximadamente 80% do sinal espectroscópico registrado entre 180-700 nm. Admitindo-se que o sinal espectroscópico representa grande parte da matriz orgânica em estudo, a sua redução em valores próximos a 80% sugere uma eficiente degradação de grande parte das funções que lhe são características. Trata-se de um resultado relevante, principalmente levando-se em consideração a resistência destes substratos frente aos processos de remediação convencionais.

Uma vez que o processo envolve a liberação de íons ferrosos (processo redutivo) e sua transformação em íons férricos (processo oxidativo), o monitoramento do teor de ferro em solução mostra-se bastante relevante. Nas condições experimentais praticadas, aproximadamente 100 mg L⁻¹ de ferro total são liberados na solução, valor bastante superior ao limite imposto pela resolução CONAMA 20 para descartes em corpos d'água (15 mg L⁻¹). Obviamente que a correção de pH, que se faz necessária para cumprir com estes padrões de lançamento, permitiria remover de maneira praticamente completa o ferro solúvel. Entretanto, a produção de lodos não é uma alternativa atrativa, em razão do elevado custo de sua disposição final.

Para contornar este problema, o processo foi aplicado em pH próximo à neutralidade (7 ± 0,5). Mesmo sacrificando-se a eficiência do processo, esta modificação poderia trazer vantagens adicionais, representadas pela diminuição do teor de ferro solúvel e pela não necessidade de correção de pH no final do processo. Nestas condições o processo se deu de maneira satisfatória, permitindo a obtenção de resultados bastante similares (Figura 4) aos observados em pH 2. Desta vez, a concentração de íons ferrosos não ultrapassou o valor de 12 mg L⁻¹, enquanto que o teor de íons férricos se manteve em valores próximos a 4 mg L⁻¹. A redução do teor de ferro solúvel total para níveis compatíveis com a legislação vigente, junto com a completa ausência de peróxido de hidrogênio residual são fatores de extrema relevância, uma vez que garantem a não inclusão de substratos de natureza poluente. Adicionalmente, é importante salientar

que a presença de íons ferrosos em concentrações da ordem de 10 mg L⁻¹ permitiriam a aplicação de um processo Fenton adicional, caso a degradação de outros substratos resistentes seja necessária.

A manutenção de uma elevada eficiência de degradação em elevados valores de pH pode parecer contraditória. Entretanto, antecedentes da literatura sugerem que a reação é favorecida em uma ampla faixa de pH, uma vez que Fe²⁺ é continuamente formado a partir de ferro metálico, reagindo com peróxido de hidrogênio antes de qualquer processo de precipitação¹⁷.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados atestam a capacidade da lâ de aço comercial como fonte de ferro metálico, passível de utilização em processos redutivos de degradação. Como grande parte dos trabalhos citados na literatura utiliza reagentes de grau analítico^{14,23}, a presente proposta representa uma nova e simples alternativa, que pode contribuir com o desenvolvimento de sistemas orientados ao tratamento de grandes volumes de resíduos.

Utilizando o modo contínuo e na presença de peróxido de hidrogênio, o sistema permite uma eficiente degradação dos corantes estudados, em tempos de retenção da ordem de 2,5 min. Trata-se de um resultado bastante promissor, principalmente levando-se em consideração a extrema resistência destes substratos frente aos processos biológicos convencionais.

Até onde foi investigado, a proposta de processos fundamentados na utilização de ferro metálico e peróxido de hidrogênio e sua aplicação na degradação de corantes reativos data de 1996²². Entretanto, a proposta de um sistema contínuo, operado com lâ de aço representa uma alternativa nova, cuja elevada eficiência foi aqui demonstrada.

REFERÊNCIAS

- Conchon, J. A.; *Base Têxtil* **1999**, *123*, 1.
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 78.
- Kang, S. F.; Liao, C. H.; Po, S. T.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 1287.
- Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 71.
- Zanoni, M. V.; Carneiro, P. A.; *Ciência Hoje* **2001**, *29*, 61.
- Nam, S.; Renganathan, V.; Tratnyek, P. G.; *Chemosphere* **2001**, *45*, 59.
- Deng, N.; Luo, F.; Wu, F.; Xiao, M.; Wu, X.; *Water Res.* **2000**, *34*, 2408.
- Ma, L. M.; Ding, Z. G.; Gao, T. Y.; Zhou, R. F.; Xu, W. Y.; Liu, J.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 1207.
- Liao, C. H.; Kang, S. F.; Hsu, Y. W.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4109.
- Dombek, T.; Davis, D.; Stine, J.; Klarup, D.; *Environ. Pollut.* **2004**, *129*, 267.
- Slater, G. F.; Lollar, B. S.; King, R. A.; O'Hannesin, S.; *Chemosphere* **2002**, *49*, 587.
- Chen, J. L.; Al-Abed, S. R.; Ryan, J. A.; Li, Z.; *J. Hazard. Mater.* **2001**, *B83*, 243.
- Dombek, T.; Dolan, E.; Schultz, J.; Klarup, D.; *Environ. Pollut.* **2001**, *111*, 21.
- Nam, S.; Tratnyek, P. G.; *Water Res.* **2000**, *34*, 1837.
- Feng, W.; Nansheng, D.; Helin, H.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 1233.
- Cao, J.; Wei, L.; Huang, Q.; Wang, L.; Han, S.; *Chemosphere* **1999**, *38*, 565.
- Bergendahl, J. A.; Thies, T. P.; *Water Res.* **2004**, *38*, 327.
- Oh, S. Y.; Chiu, P. C.; Kim, B. J.; Cha, D. K.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4275.
- Arienzo, M.; Chiarenzelli, J.; Scudato, R.; Pagano, J.; Falanga, L.; Connor, B.; *Chemosphere* **2001**, *44*, 1339.
- APHA; *Standart Methods for Examination of Water and Wastewater*, 19th ed., Amer. Publ. Ass: Washington, 1995, p. 3-67.
- Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Gomes Neto, J. A.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 188.
- Tang, W. Z.; Chen, R. Z.; *Chemosphere* **1996**, *32*, 947.
- Mu, Y.; Yu, H. Q.; Zheng, J. C.; Zhang, S. J.; Sheng, G. P.; *Chemosphere* **2004**, *54*, 789.

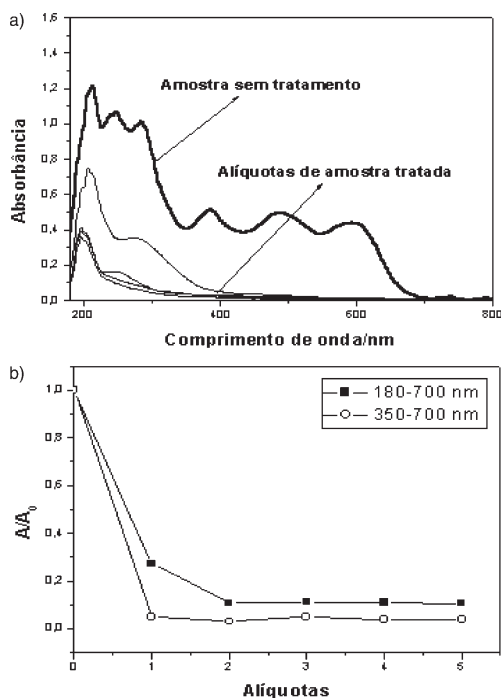


Figura 4. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação em pH 7. Corantes Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5 e Amarelo Brilhante 3G-P, 20 mg L⁻¹ cada um