

II-188 – ESTUDO DE DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO VIA REAÇÃO FENTON EM SOLUÇÃO AQUOSA SINTÉTICA

Thiago Romário Soares Paulino⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Ambiental.

Joanya Pereira de Lima⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental.

Stenia Daniele⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental.

Bruno César Barroso Salgado⁽⁴⁾

Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo IFCE. Professor efetivo do Eixo de Meio Ambiente pelo IFCE-Campus Maracanaú.

Rinaldo dos Santos Araújo⁽⁵⁾

Doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professor do Departamento de Química e Meio Ambiente pelo IFCE-Campus Fortaleza.

Endereço⁽¹⁾: Av. Contorno Norte, 10, Parque Central - Distrito Industrial - Maracanaú - Ceará - CEP: 61925-315 - Brasil - Tel: 55 (85) 3878-6315 - e-mail: brunocesar@ifce.edu.br

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados (POAs) na descoloração de um efluente sintético contendo o corante Azul de Metileno (Basic Blue 9) utilizando o mecanismo reacional do tipo reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Para o estudo, foi preparada uma solução 10 mg/L do corante onde este foi submetido a diferentes dosagens de agente oxidante (H_2O_2) e catalisador (Fe^{2+}). Foram avaliadas as eficiências de remoção de cor, bem como construídas curvas cinéticas de descoloração. Análise de DQO foi realizada para a condição otimizada dos reagentes Fenton. Os resultados obtidos apresentaram altos níveis de remoção de cor em diferentes concentrações, com eficiência máxima da ordem de 96% de remoção de cor. O modelo cinético empregado ajustou-se perfeitamente aos dados obtidos. A avaliação de coprodutos de reação do corante via espectroscopia de absorção molecular mostrou uma significativa diminuição do pico de absorção da região do visível, corroborando com os resultados de descoloração. A análise de DQO demonstrou que a redução deste parâmetro não acompanha em mesmo grau o percentual de descoloração, atingindo-se 40,9% de remoção.

PALAVRAS-CHAVE: Descoloração, Azul de Metileno, Fenton, Oxidação Avançada, Cinética.

INTRODUÇÃO

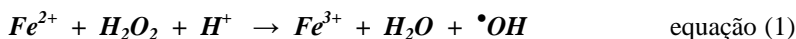
A relação de atividade industrial e poluição ambiental é um tópico sério e assunto de grande preocupação em tempos modernos. As indústrias utilizam corantes em tecidos, impressão, tintura e comida. Os corantes são poluentes industriais que provocam grandes problemas ambientais [1]. O despejo de efluentes contendo estas espécies acarreta em danos aos ambientes aquáticos devido ao fato de alguns corantes serem extremamente tóxicos, não biodegradáveis e possuírem caráter carcinogênico e mutagênico para humanos, além de dificultar os processos fotossintéticos de seres autotróficos por oferecer bloqueio à penetração da luz solar [2].

Diversos estudos foram aplicados para o tratamento de águas residuárias que contenham corantes têxteis, tais como coagulação e floculação, adsorção, tratamento eletroquímico [3]. O desenvolvimento de novas tecnologias como os Processos Oxidativos Avançados (POAs) mostram ser uma grande alternativas para o tratamento de diversos poluentes [4].

Os POAs são baseados na geração radicais hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), espécie química altamente reativa, não seletiva e com elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2.8 \text{ V}$). A grande vantagem dos POAs frente às demais técnicas de tratamento de contaminantes orgânicos é a sua capacidade em degradar o poluente ao invés de simplesmente removê-lo para outra fase, podendo em alguns casos levar à completa mineralização da substância [3-6].

Diferentes metodologias de execução dos POAs têm sido objeto de diversas pesquisas, tais como ozonização, Fenton, foto-Fenton, UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/ZnO [7]. Entre os diferentes POAs, a reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) se apresenta como uma das técnicas mais atrativas devido a sua elevada eficiência e baixo custo, alcançando reduções consideráveis nas concentrações de poluentes orgânicos [4,8].

A reação Fenton se baseia na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por íon ferrosos (Fe²⁺), gerando como produtos o radical hidroxilo e íons férricos (Fe³⁺). A reação é conduzida em meio ácido para evitar a precipitação de sais de ferro pela oxidação de sua forma ferrosa (Fe²⁺) à sua forma férrica (Fe³⁺), garantindo assim solubilização do mesmo e sua consequente disponibilidade para promoção da reação. A reação é apresentada na equação 1 [8-9].



A reação Fenton tem apresentado uma elevada aplicabilidade quanto à degradação de uma grande variedade de corantes devido ao duplo estágio operacional envolvido neste processo: primeiramente ocorre a oxidação do poluente (corante) pela ação dos radicais hidroxilos gerados. Em uma etapa posterior ocorre uma coagulação química decorrente da neutralização do ambiente, convertendo os íons ferrosos em férricos [10,11].

O presente trabalho objetiva estudar a cinética de descoloração de uma solução aquosa sintética do corante Azul de Metileno por meio da aplicação do sistema catalítico homogêneo que faz uso da reação Fenton. Foram avaliados os efeitos cinéticos de descoloração da reação a partir da variação dos parâmetros de concentração do catalisador (Fe²⁺) e agente oxidante (H₂O₂). Serão verificados, de maneira preliminar, a formação de coprodutos por meio de variações espectrais.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

O corante Azul de Metileno (Basic Blue 9, C₁₆H₁₈N₃SCl·2H₂O, MM = 355,89 g/mol, CI: 52015) foi fornecido pelo fabricante ISOFAR, possuindo grau analítico e utilizado sem qualquer processo de purificação prévia. A estrutura molecular deste corante está representada na Figura 1. Experimentalmente, foi preparada uma solução sintética desta substância com uma concentração inicial de 10 mg L⁻¹ solubilizada em água destilada. Peróxido de hidrogênio (35% v/v) foi utilizado como espécie química oxidante e fonte de radicais hidroxilos, sendo preparada uma solução estoque de 150 mM, enquanto que o sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) foi utilizado como única fonte de íons ferrosos (Fe²⁺), tendo-se feita sua solução estoque com uma concentração de 30 mM. Para garantir uma total disponibilidade de espécies cataliticamente ativas, a solução ferrosa teve seu pH reduzido a 2 com o objetivo de se evitar a oxidação do ferro à espécie férrica (Fe³⁺). Para ajuste de pH, soluções 0,5 N de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio foram adicionadas, conforme o caso.

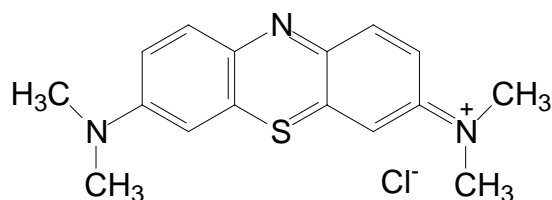


Figura 1. Estrutura molecular do corante Azul de Metileno (Basic Blue 9)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos para descoloração do corante foram conduzidos à temperatura ambiente (25°C). O reator utilizado nos estudos de descoloração possui forma retangular horizontal, sendo constituído de vidro e com um volume reacional de 300 mL. A reação Fenton se processou ao adicionar, primeiramente, volumes específicos da solução estoque de Fe²⁺ para se obter concentrações finais no reator de 0,01; 0,03 e 0,05 mM. O pH da solução foi então devidamente ajustado para 3±0,5 com solução 0,5 N de H₂SO₄, sendo este valor reportado na literatura como o ótimo para promoção da reação Fenton [5,11]. A reação foi iniciada pela adição do H₂O₂ à solução corante no reator. Alíquotas de 5 mL foram coletadas em tempos pré-determinados e imediatamente

alcalinizadas com NaOH 0,5 N afim de precipitar o ferro sob a forma de íons férricos (Fe^{3+}), inativando o catalisador e cessando a reação. Após 1 hora de repouso, as alíquotas foram centrifugadas a 3000 rpm e a fase sobrenadante foi submetida à análise.

MÉTODOS DE ANÁLISE

Para a avaliação do tratamento de descoloração do corante foram coletadas alíquotas até 60 minutos de reação. Todas as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Evolution 100). Uma varredura espectral do Azul de Metileno foi realizada de 200 a 800 nm, sendo identificado 665 nm com o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$).

As eficiências de descoloração foram definidas de acordo com a Equação 2:

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - a_f/a_0) \times 100\% \quad \text{equação (2)}$$

Onde a_0 é a absorbância inicial das soluções a serem degradadas e a_f é a absorbância final das mesmas em certo tempo reacional.

MODELAGEM CINÉTICA

Curvas cinéticas de descoloração foram levantadas a partir da aplicação do modelo cinético proposto por Chan e Chu [12], o qual é devidamente representado na Equação 3.

$$C/C_0 = 1 - t/(\rho + \sigma \cdot t) \quad \text{equação (3)}$$

Onde C é a concentração (absorbância) do produto remanescente no sistema após um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração (absorbância) inicial do poluente orgânico. Os parâmetros ρ e σ são duas constantes experimentais relacionadas à cinética reacional (min^{-1}) e à capacidade de oxidação (adimensional) das moléculas oxidadas, respectivamente.

Os valores destas constantes podem ser obtidos a partir da linearização da Equação 3, a qual assume a seguinte forma:

$$t/(1 - C/C_0) = \rho + \sigma \cdot t \quad \text{equação (4)}$$

Ao traçarmos um gráfico $t/(1 - C/C_0)$ versus t , obtêm-se os valores de ρ e σ , sendo o primeiro relacionado ao coeficiente angular da reta e o segundo ao intercepto da reta no eixo y. A tangente da curva de decréscimo em um determinado tempo pode ser matematicamente obtida através da derivação da Equação 3:

$$(dC/C_0)/dt = -\rho/(\rho + \sigma \cdot t)^2 \quad \text{equação (5)}$$

Desta forma, quanto maior for a razão $1/\rho$, mais rápida será a razão de decréscimo do composto estudado. Quando t é longo e tende ao infinito o valor da constante σ nos mostra a fração máxima teórica de remoção, a qual é equivalente à capacidade máxima de oxidação do processo ao final da reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de absorbância obtidos das alíquotas coletadas no decorrer dos experimentos de descoloração do corante azul de metileno foram modelados segundo o modelo cinético proposto por Chan e Chu [12]. As curvas cinéticas de descoloração construídas para cada concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 estão apresentadas na Figura 2.

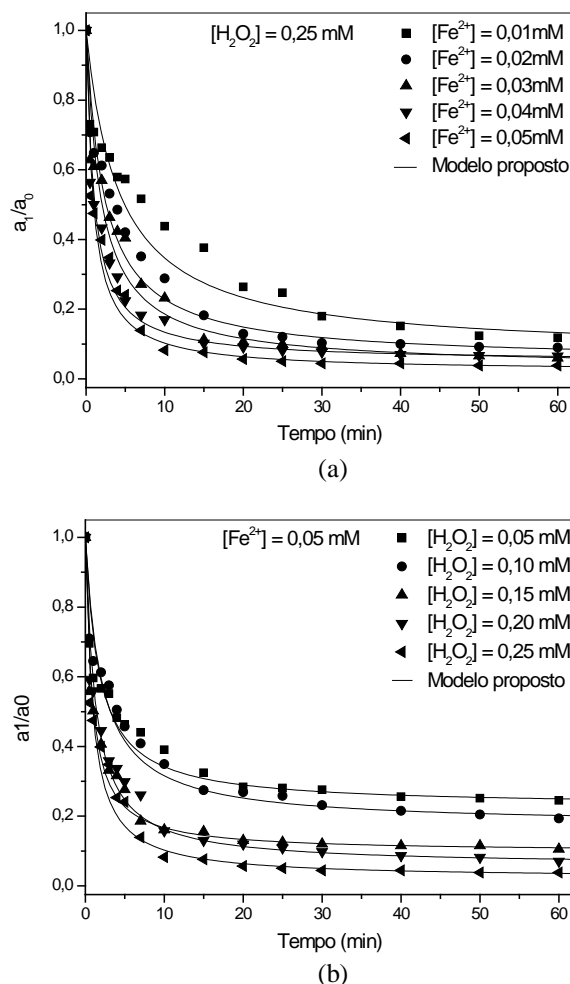


Figura 2. Modelagem cinética de descoloração da solução do Azul de Metileno frente à reação Fenton, variando-se a concentração de Fe^{2+} (a) e H_2O_2 (b). $C_0 = 10$ mg/L. pH = 3.

Observa-se claramente que existe uma relação de proporcionalidade entre as concentrações de agente oxidante e catalisador com a taxa de descoloração. Sun et. al [8] encontraram resultados semelhantes na aplicação da reação Fenton na descoloração do corante Amido Black 10B.

A aplicação da reação Fenton sobre o corante Azul de Metileno apresentou elevados níveis de eficiência de descoloração, obtendo-se resultados da ordem de aproximadamente 96% com as concentrações máximas de agente oxidante (0,25 mM) e catalisador (0,05 mM). Os valores dos níveis de eficiência e das constantes obtidas pela aplicação do modelo cinético proposto estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas de descoloração do azul de metileno frente à reação Fenton pela aplicação do modelo de Chan e Chu [12]. $C_0 = 10$ mg/L. pH = 3

$[Fe^{2+}]$ mM	$[H_2O_2]$ mM	% Descoloração	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R^2
0,01	0,25	88,2	0,220	0,928	0,994
0,02	0,25	91,0	0,413	0,949	0,998
0,03	0,25	94,0	0,510	0,968	0,998
0,04	0,25	94,0	0,973	0,969	0,999
0,05	0,05	75,5	0,399	0,772	0,998
0,05	0,10	80,6	0,446	0,825	0,998
0,05	0,15	89,4	0,752	0,942	0,999
0,05	0,20	92,9	1,074	0,943	0,999
0,05	0,25	96,2	1,085	0,978	0,999

Os valores da constante cinética reacional ($1/\rho$) corroboram com os resultados apresentados na Figura 2, onde um aumento da concentração dos reagentes da reação Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2) proporcionou uma maior taxa de descoloração da solução corante. Ao se realizar uma análise comparativa, a aplicação das concentrações máximas do agente oxidante e do catalisador demonstram uma velocidade reacional aproximadamente 5 vezes maior em relação às dosagens trabalhadas no experimento com 0,01 mM de Fe^{2+} e 0,25 mM de H_2O_2 . Tal fato também pode ser observado na variação da concentração de agente oxidante, porém de maneira menos sensível, uma vez que o aumento da concentração de H_2O_2 elevou em aproximadamente 2,7 vezes a velocidade reacional.

Com relação a constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$), os resultados obtidos comprovam novamente a relação de direta proporcionalidade entre a taxa de descoloração com a dosagem dos reagentes Fenton e apresentam uma maior sensibilidade em relação à variação da concentração de H_2O_2 , tendo-se em vista que o aumento da $[\text{Fe}^{2+}]$ pouco influenciou nos valores de $1/\sigma$, enquanto que o acréscimo da concentração de agente oxidante proporcionou resultados desde 0,772 a 0,979.

O modelo cinético proposto por Chan e Chu [12] mostrou elevada aplicabilidade, apresentando coeficiente de regressão linear superior a 0,99 em todos os experimentos.

AValiação DOS COPRODUTOS DE REAÇÃO

Uma avaliação preliminar da formação de coprodutos reacionais foi executada através da varredura espectral da amostra em sua concentração inicial (10 mg/L) e em cada tempo pré-estabelecido de coleta. A faixa de comprimento de onda da varredura foi 200 até 800 nm, estando disposta na Figura 3.

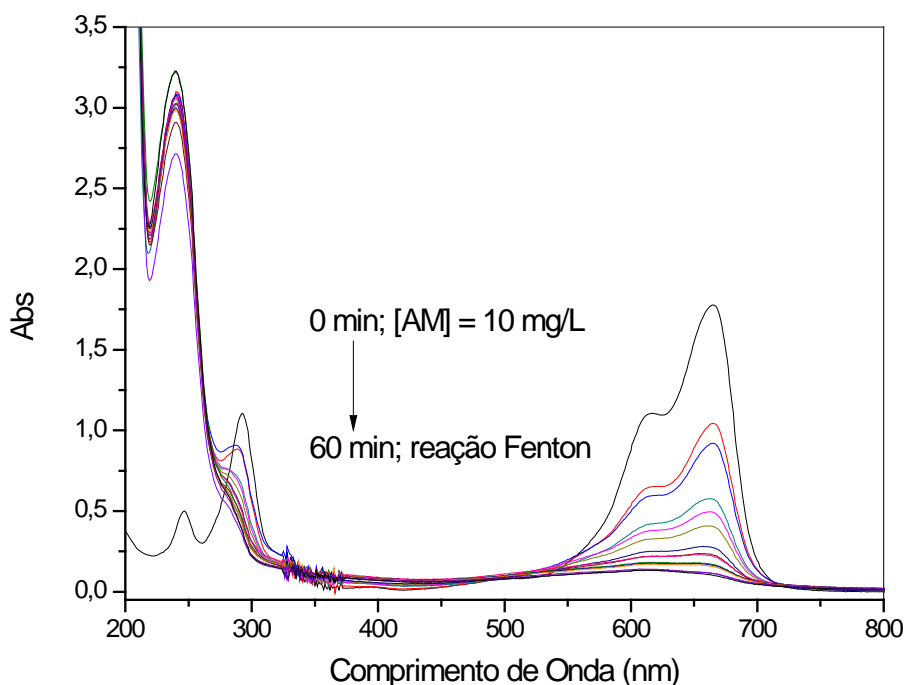


Figura 3. Varredura espectral do Azul de Metileno (AM) antes e após aplicação da reação Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,25 \text{ mM}$. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3$

Na Figura 3 constata-se uma redução significativa do pico de absorção localizado na região do visível em 665 nm, relativo ao grupo cromóforo do Azul de Metileno ($\lambda_{\text{máx}}$), ao passo em que a reação se processa. Este decréscimo mostra que existe um alto nível de eficiência quanto à remoção de cor da solução corante pela aplicação do mecanismo reacional do tipo Fenton.

Com relação à região do UV, observa-se uma redução do pico situado em 292 nm com o decorrer da reação. Entretanto, o mesmo não ocorre para o pico localizado em 240 nm, o qual tem sua amplitude elevada com o tempo reacional, demonstrando que há formação de intermediários reacionais provindos da fração aromática do corante [12].

A partir da observação destes dados foi avaliada a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) antes e após aplicação do processo de tratamento nas concentrações máximas de H_2O_2 e Fe^{2+} , obtendo-se uma remoção da ordem de 40,9%. Este resultado não acompanha o grau de decaimento da amostra em estudo, podendo-se afirmar que os intermediários reacionais oferecem uma maior resistência ao processo que a substância corante inicial. Resultados desta ordem foram reportados por MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS [13].

CONCLUSÕES

O processo oxidativo catalítico de reação Fenton apresentou elevada eficiência quanto à descoloração de solução aquosa do corante Azul de Metileno. Remoções de cor da ordem de 96% foram atingidas pela aplicação das dosagens máximas de concentração de agente oxidante (H_2O_2) e catalisador (Fe^{2+}). O modelo cinético proposto se ajustou bem aos dados experimentais, mostrando boa correlação entre os resultados reais e teóricos.

A análise de formação de coprodutos mostrou que o processo foi bastante eficiente na remoção de cor com uma grande redução no pico localizado na região visível, porém houve um aumento da amplitude do pico da região do UV, demonstrando formação de produtos aromáticos ao final da reação a formação de produtos foi confirmada a partir da análise de DQO que atingido 40,9% de remoção do mesmo.

Os resultados mostram que para esta faixa de concentração ocorre uma maior remoção de cor frente à remoção de matéria orgânica (DQO), o que demonstra uma maior persistência dos produtos de degradação em relação à molécula inicial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WANG, C. C.; LEE, C. K.; LYU, M. D.; JUANG, L. C. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO_2 catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. *Dyes and Pigments*, v.76, p.817-824, Feb. 2007.
2. ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M. A.; SALMAN ASHRAF, S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/ H_2O_2 . *Desalination*, v.239, p.159-166, Mar. 2008.
3. FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, p.17-22, Sep. 2009.
4. ElShafei, G.M.S.; Yehia, F.Z.; Dimitry, O.I.H.; Badawi, A.M.; Eshaq, G. Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe^{2+} -glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, p.242-247, Jun. 2010.
5. HSING, H. J.; CHIANG, P. C.; CHANG, E. E.; CHEN, M. Y. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p.8-16, Nov. 2006.
6. KHATAEEA, A.R.; KASIRI, M.B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.328, p.8-26, Jun. 2010.
7. WANG, J.; JIANG, Z.; ZHANG, Z.; XIE, Y.; WANG, X.; XING, Z.; XU, R.; ZHANG, X. Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.15, p.768-774, Feb. 2008.

8. SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G. L.; QIAO, L. P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, v.74, p.647-652, Jun. 2006.
9. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v.8, p.501–551, Apr. 2003.
10. HERNEY-RAMIREZA, J.; VICENTEB, M. A.; MADEIRAC, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.98, p.10–26, Apr. 2010.
11. BADAWEY, M.I.; ALI, M.E.M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v.B136, p.961–966, Mar. 2006.
12. CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, Nov. 2002.
13. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.87, p.105–145, Sep. 2008.