



II-066 - MODELAGEM DA CINÉTICA DE FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS

Erik Henrique de Oliveira Marques⁽¹⁾; Ramon Vinícius Santos de Aquino⁽²⁾; Rafaela Ferreira de Carvalho⁽³⁾; Jeferson Botelho Rodrigues⁽⁴⁾; Otidene Rossiter Sá da Rocha⁽⁵⁾

¹Graduando em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

²Doutorando em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

³Graduanda em Química Industrial. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

⁴Doutorando em Ciências da Engenharia Ambiental. Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo (USP)

⁵Professora Associada. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Endereço⁽¹⁾: Avenida dos Economistas, s/n - Cidade Universitária – Recife – PE – CEP: 50740-590 – Brasil – Tel: (81) 99222-5742 – e-mail: erik.marques@ufpe.br

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo cinético da degradação de três diferentes corantes alimentícios (índigo carmim, eritrosina e tartrazina) por meio de processos de fotólise e fotocatalise heterogênea. Os estudos foram feitos em reator em batelada utilizando radiação UVC como fonte luminosa. No processo utilizando fotocatalisador, o material aplicado foi o TiO₂ P25 comercial. A degradação seguiu a ordem de índigo carmim > eritrosina > tartrazina tanto para fotólise quanto para fotocatalise. Foram feitos ajustes em modelos cinéticos de ordem zero (para fotólise) e pseudo-primeira ordem (para fotocatalise), em que os ajustes lineares foram adequados para ambos os casos ($R^2 > 0,98$). O TiO₂ como fotocatalisador mostrou-se como um material eficiente para remoção desses compostos.

PALAVRAS-CHAVE: Modelos Lineares, Processos Oxidativos Avançados, Radiação Ultravioleta.

INTRODUÇÃO

Corantes sintéticos causam preocupação ambiental por gerar acumulação nos seres aquáticos presentes nas águas naturais. Além disso, o excesso de coloração na água pode dificultar a incidência de luz solar, prejudicando processos fotossintéticos e, assim, alterando toda a cadeia alimentar (HISAINDEE; MEETANI, RAUF, 2013). O despejo inadequado de corantes sintéticos nos corpos hídricos tem sido um problema recorrente, pois essas substâncias apresentam alta estabilidade à luz e a altas temperaturas, o que torna difícil sua remoção em processos convencionais de tratamento e os caracteriza como persistentes no meio ambiente (ALCOCER *et al.* 2018).

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs) podem ser considerados uma excelente opção para a degradação desses contaminantes orgânicos pela sua alta eficiência e não geração de lodo residual. A fotocatalise, um dos segmentos dos POAs, tem sido abordada em diversos estudos na degradação de corantes alimentícios. Esta se baseia no uso de materiais semicondutores que, ao serem ativados por uma fonte de radiação (em geral luminosa), geram radicais potencialmente oxidantes (prioritariamente o radical hidroxila, •OH) buscando a transformação dos contaminantes em H₂O, CO₂ e íons inorgânicos (NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LÓPEZ, 2017).

Diversos materiais já foram testados como fotocatalisadores, como dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de zinco (ZnS). Entre eles, o TiO₂ vem se mostrando um material bastante promissor para remediação de corantes sintéticos pelo baixo custo, ausência de toxicidade e excelentes propriedades fotocatalíticas. O TiO₂ P25, produto comercial de alta disponibilidade, apresenta vantagens por causa do



sinergismo entre as fases cristalográficas anatase e rutilo, gerando uma maior quantidade de radicais oxidantes do que as fases em sua forma pura. A energia de banda do TiO₂ P25 é de 3,2 eV, sendo a energia da radiação ultravioleta suficiente para a fotoativação do catalisador (TOPKAYA *et al.* 2014). Por conta da sua alta eficiência, diversos trabalhos relatam a degradação de corantes alimentícios por esse fotocatalisador.

Neste trabalho, realizou-se o tratamento de soluções aquosas de três corantes alimentícios de vasto uso na indústria (índigo carmim, eritrosina e tartrazina) a partir do uso de TiO₂ P25 sob radiação UVC em sistemas em batelada. A avaliação do processo foi feita por meio de modelos cinéticos de degradação.

MATERIAIS E MÉTODOS

O dióxido de titânio P25 utilizado foi obtido de Evonik Degussa (Brasil). Os corantes índigo carmim (CI 73015), eritrosina (CI 45430) e tartrazina (CI 19140) foram obtidos de Dinâmica Contemporânea LTDA, Brasil. Os experimentos de degradação foram realizados em reatores fotocatalíticos em batelada (68 x 14 x 26 cm), contendo uma lâmpada germicida UVC (ILUMISAMPA T8, 20 W) e agitadores magnéticos (FISATOM, 752A). Foram utilizadas soluções aquosas dos corantes a concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ e dose de catalisador de 0,33 g.L⁻¹. Antes dos testes fotocatalíticos, os sistemas ficaram sob agitação magnética no escuro por 30 minutos para equilíbrio de adsorção.

As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm para retenção do catalisador a fim de evitar interferências posteriores. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Spectroquant Pharo, 300), nos comprimentos de onda de absorção máxima dos grupos cromóforos dos corantes, sendo $\lambda = 610$ nm para o índigo carmim, $\lambda = 524$ nm para o eritrosina e $\lambda = 426$ nm para o tartrazina. O equipamento foi utilizado na função scanner, de 200-800 nm.

Ajustou-se um modelo de ordem zero para o sistema de fotólise e de pseudo-primeira ordem para o sistema UVC/TiO₂, baseando-se em trabalhos anteriores que comprovaram o ajuste adequado desses modelos nos respectivos sistemas para a degradação de corantes orgânicos. A partir do ajuste, foram obtidos a constante de velocidade (k), o coeficiente de determinação (R²) e o erro residual (ER). Os modelos de ordem zero (Equação 1) e de pseudo-primeira ordem (Equação 2) estão mostrados abaixo.

$$C - C_0 = -kt \quad (1)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (2)$$

Em que C₀ é a concentração inicial de corante (mg.L⁻¹), k é a constante aparente de velocidade (min⁻¹) e t é o tempo de reação.

RESULTADOS

Os resultados estão presentes na Figura 1. A partir das Figuras 1 (a) e 1 (b), pode-se observar que a ordem de degradação ocorre da mesma forma: índigo carmim > eritrosina > amarelo tartrazina. O processo de fotólise atingiu cerca de 80% de degradação para o corante índigo carmim, porém, apesar da alta eficiência, a cinética foi lenta. A degradação foi superior na fotocatalise para os três corantes, sendo para índigo carmim e eritrosina de 100% em 120 minutos e para tartrazina de 52% em 180 minutos. Pela Figura 1 (c) e 1 (d), observa-se que os ajustes lineares para ambos os processos foram satisfatórios.

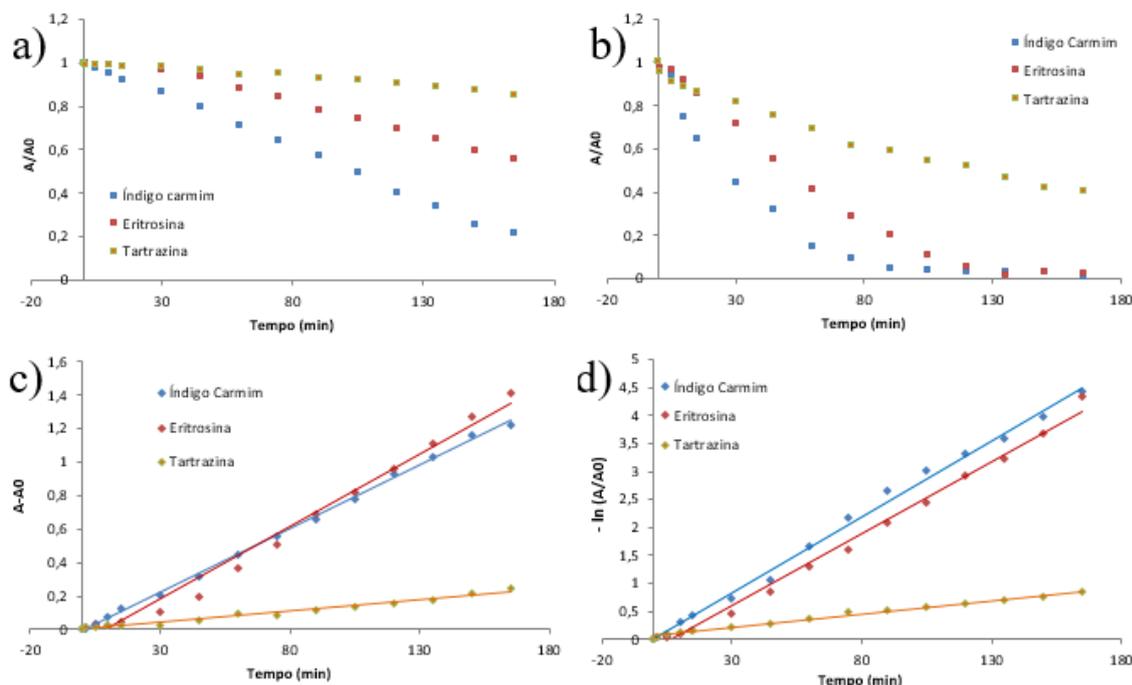


Figura 1: Curvas cinéticas de degradação de corantes em processos de (a) fotólise e (b) fotocatalise. Ajustes cinéticos em (a) ordem zero para fotólise e (b) pseudo-primeira ordem para fotocatalise.

Na avaliação cinética, os modelos de ordem zero e de pseudo-primeira ordem atingiram altos coeficientes de determinação para os experimentos processos de fotólise e fotocatalise, respectivamente, com valor acima de 0,98 em todos os casos (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros cinéticos obtidos para os processos de fotólise e fotocatalise.

Fotólise (ordem zero)								
Índigo carmim			Eritrosina			Tartrazina		
k	R ²	residual	k	R ²	residual	k	R ²	residual
0,007	0,997	0,001	0,008	0,986	0,087	0,001	0,980	0,001
Fotocatalise (pseudo-primeira ordem)								
k	R ²	residual	k	R ²	residual	k	R ²	residual
0,027	0,995	0,003	0,025	0,992	0,179	0,004	0,989	0,066

Os três corantes possuem estruturas bastante complexas, portanto, uma provável justificativa para a diferença na degradação é a posição do grupo cromóforo, que no caso do tartrazina, por ser um corante azo, possui ligação N=N centrada na molécula, o que dificulta a aproximação da radiação de radicais oxidantes. Assim, a descoloração é menos eficiente nesse caso.

O modelo de ordem zero descreve adequadamente a cinética de fotólise porque esse processo não envolve mecanismos reacionais complexos e transformações efetivas do contaminante, sendo portanto mais adequado um modelo também menos complexo e com características que predizem curvas cinéticas mais lineares. Já o caso da fotocatalise é oposto, pois nesse processo são formados radicais altamente oxidantes capazes de degradar a molécula em diversos subprodutos, o que justifica o uso de um modelo mais complexo de forma logarítmica. Segundo Teixeira; Jardim (2004), a reação de moléculas orgânicas mais complexas, como fármacos e corantes, tende a seguir o modelo de primeira ordem ao serem submetidas POAs fotocatalíticos.



CONCLUSÕES

Neste estudo, a cinética de degradação de diferentes corantes alimentícios foi estudada. A degradação de índigo carmim e eritrosina foi completa aos 120 minutos de reação, enquanto que tartrazina apresentou uma maior resistência com 52% em 180 minutos. Todos os modelos ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais propostos obtendo coeficientes de determinação acima de 0,98. O processo fotocatalítico heterogêneo apresentou-se como o melhor dos processos testados em relação à eficiência de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C ALCO CER, S.; PICOS, A.; URIBE, A. R.; PÉREZ, T.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor. *Chemosphere*, v. 205, p. 682–689, 2018.
2. HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A., RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, v. 49, p. 31–44, 2013.
3. NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. *Dyes and Pigments*, v. 136, p. 887–892, 2017.
4. TEIXEIRA, C. P. D. A. B., JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v. 3. Campinas, 2004.
5. TOPKAYA, E.; KONYAR, M.; YATMAZ, H. C.; OZTURK, K. Pure ZnO and composite ZnO/TiO₂ catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 430, p. 6-11, 2014.