

II-185 - ESTUDO CINÉTICO DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM VIA REAÇÃO FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) E PROCESSOS FOTOASSISTIDOS (UV E UV/ H_2O_2)

Bruno César Barroso Salgado⁽¹⁾

Tecnólogo em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestre em Gestão e Tecnologia Ambiental pelo IFCE. Professor do Eixo de Meio Ambiente pelo IFCE – Campus Maracanaú.

Maria Ionete Chaves Nogueira⁽²⁾

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Química Inorgânica (UFC). Doutora em Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA/UFC).

Kelly de Araújo Rodrigues⁽³⁾

Doutora em Hidráulica e Saneamento Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professora da Área de Química e Meio Ambiente pelo IFCE – Campus Fortaleza.

Glória Maria Marinho Silva Sampaio⁽⁴⁾

Doutora em Hidráulica e Saneamento Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professora da Área de Química e Meio Ambiente pelo IFCE – Campus Fortaleza.

Rinaldo dos Santos Araújo⁽⁵⁾

Doutor em Química Inorgânica pela UFC. Professor da Área de Química e Meio Ambiente pelo IFCE.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Contorno Norte, 10 – Distrito Industrial - Maracanaú - CE - CEP: 61925-315 - Brasil - Tel: (85) 3878-6337 - e-mail: brunocesar@ifce.edu.br

RESUMO

Com a crescente preocupação quanto à manutenção da qualidade ambiental, técnicas alternativas de tratamento de efluentes industriais têm sido desenvolvidas. A aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação de diversas moléculas orgânicas tem sido vastamente estudada. Os POAs se caracterizam pela geração de espécies químicas altamente reativas, os radicais livres hidroxilos, os quais possuem elevado potencial de oxidação, podendo levar substâncias orgânicas ao seu estado mineralizado (CO_2 e H_2O). Este trabalho se propõe a estudar a descoloração/degradação de solução aquosa sintética do corante índigo carmim com a aplicação dos processos oxidativos avançados do tipo reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotólise direta (UV) e sistema oxidativo UV/ H_2O_2 . Os resultados apontaram uma maior eficiência do processo Fenton, descolorindo por completo a solução em apenas 3 minutos. Para os três processos estudados, a ordem de eficiência seguiu a sequência Fenton >> UV/ H_2O_2 > UV. Constata-se ainda uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético proposto. Uma análise espectral demonstrou não haver persistência do pico de absorção na região do visível, apontando sua total descoloração.

PALAVRAS-CHAVE: Corantes, Oxidação Avançada, Fenton, Fotólise, Cinética.

INTRODUÇÃO

As questões relacionadas à manutenção da qualidade ambiental têm recebido relevante atenção da sociedade em geral, seja por conta de fiscalização mais rigorosa dos órgãos governamentais, ou ainda relacionada a uma maior preocupação das próprias indústrias quanto a sua imagem para com a sociedade.

A indústria têxtil aparece como um dos principais setores poluidores, haja vista que demanda uma grande quantidade de água em seu processo fabril, gerando por consequência uma elevada carga de águas residuais ao final de suas operações produtivas. O efluente gerado pela indústria têxtil possui, em geral, altas cargas de sais dissolvidos, elevados teores de sólidos suspensos e surfactantes e consideráveis quantidades de matéria orgânica derivadas, principalmente, das complexas moléculas corantes empregadas [1].

A grande dificuldade em se tratar as águas residuárias têxteis vem do fato das mesmas possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, em geral, compostos orgânicos de estrutura

complexa: corantes, surfactantes e aditivos [2]. A característica fundamental deste efluente é a presença de altas cargas de sais dissolvidos, sólidos suspensos e matéria orgânica [1, 3].

Os corantes são de fácil percepção visual nos cursos de água, mesmo em pequenas concentrações [4]. O olho humano pode detectar concentrações de corantes reativos da ordem de 5 µg/L em águas claras de rios, particularmente nas regiões espectrais entre o vermelho e o púrpuro [5]. Quando presentes em altas concentrações os corantes podem impedir a penetração da luz, prejudicando ou inibindo os processos biológicos. Além dos corantes, auxiliares químicos, tais como sais e surfactantes, contribuem para a toxicidade hídrica, levando à mortandade de peixes e outras formas de vida aquáticas [6].

A pesquisa sobre métodos de tratamento alternativos para degradação de compostos desta natureza tem-se intensificado com o objetivo de buscar soluções eficientes e de menor custo. Dentre as técnicas atualmente estudadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) aparecem como métodos de elevada eficácia quanto à degradação de moléculas orgânicas de caráter recalcitrante.

Os POAs se apresentam como tecnologias promissoras no que diz respeito a solucionar problemas de efluentes industriais com alto teor de matéria orgânica [7]. Sua grande vantagem em relação aos outros tipos de tratamento é o fato de eliminar (mineralização) compostos orgânicos tóxicos, ao invés de simplesmente removê-los para outra fase. Sua ação se dá por meio da geração de radicais extremamente oxidantes (radicais hidroxilos, $\cdot\text{OH}$) [8].

Dentre os diversos POAs, o processo que envolve a reação Fenton é um dos mais atrativos é uma das alternativas mais atraentes, uma vez que muitos trabalhos na literatura reportaram sua cinética de remoção de cor em tempos reacionais bastante curtos, bem como maior eficiência na remoção do teor de matéria orgânica em relação aos outros POA's [9]. A reação Fenton envolve a geração de radicais hidroxilos a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) (equação 1).



O uso individual da radiação da ultravioleta (fotólise direta) na degradação de moléculas orgânicas promove a quebra das ligações e geração de radicais livres orgânicos, promovendo assim, uma reação em cadeia. Entretanto, este método ocorre sob taxas de decomposição muito lentas.

A aplicação de luz UV em conjunto com peróxido de hidrogênio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) aumenta significativamente a cinética de degradação da molécula orgânica por conta da geração de radicais hidroxilos advindos da fotodissociação do H_2O_2 (equação 2).



Este trabalho se propõe a estudar a descoloração/degradação de solução aquosa sintética do corante índigo carmim com a aplicação dos processos oxidativos avançados do tipo reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotólise direta (UV) e sistema oxidativo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Será avaliada a cinética reacional de cada método de tratamento e aplicabilidade de um modelo cinético proposto, bem como uma análise preliminar da formação de produtos de degradação.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

O corante índigo carmim foi utilizado como molécula modelo para os estudos de degradação, possuindo grau analítico, fornecido pela VETEC e utilizado sem processo de purificação prévia. A estrutura molecular do índigo carmim está representada na Figura 1. Os estudos de degradação foram executados em matriz aquosa sintética, sendo preparada solução a uma concentração inicial de 20 mg/L do corante solubilizado em água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQ PS-MK3 Elga.

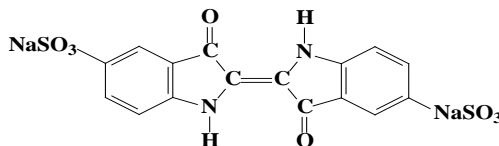


Figura 1. Estrutura molecular do índigo carmim.

Como fonte de radicais hidroxilos foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 % v/v, para o qual foi feita uma solução estoque 1,0 M, e como fonte de íons ferrosos foi utilizado sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), o qual teve sua solução estoque 50 mM preparada em meio ácido (pH 2) a fim de evitar a precipitação de ferro sob a forma de íons férricos (Fe^{3+}). O ajuste de pH das soluções foi realizada mediante adição de HCl 0,5 N ou NaOH 0,5 N; conforme o estudo.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente (27 °C) em modo batelada. O reator no qual os experimentos de descoloração foram executados é constituído de vidro em forma retangular horizontal coberto por uma camada de tinta negra a fim de se evitar a influência da luz solar na reação, possuindo três lâmpadas UV de 8 W alocadas de uma extremidade a outra. O volume útil trabalhado foi de 300 mL, sendo mantido sob constante agitação magnética.

Na reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), a solução aquosa do corante teve seu pH previamente ajustado para 3 mediante adição de HCl 0,5 N. Volumes definidos da solução estoque do catalisador foram adicionados aos 300 mL da amostra contida no reator, de modo a se obter concentrações de íons ferrosos para uma faixa de 0,06 a 0,1 mM, enquanto que o peróxido de hidrogênio foi adicionado em dosagens específicas de sua solução estoque para se obter concentrações finais entre 0,1 e 0,2 mM. Alíquotas de 5 mL eram coletadas em tempos pré-estabelecidos e imediatamente alcalinizadas (pH 10) com NaOH 0,5 N para precipitação do ferro sob a forma íons férricos (Fe^{3+}). Após a adição de base, as alíquotas permaneceram em repouso por 30 minutos e foram posteriormente centrifugadas, sendo a fase sobrenadante analisada.

Para os processos fotoassistidos, o valor de pH da solução corante foi inalterado (pH = 7,3). No processo de fotólise direta, fez-se uso somente da radiação UV para descoloração do corante indigóide, variando-se a taxa de radiação pelo acionamento de uma, duas ou três lâmpadas UV, gerando intensidades luminosas (I_0) da ordem de 15, 30 e 45 mW/cm^2 , respectivamente. O sistema oxidativo UV/ H_2O_2 foi executado de maneira semelhante ao de fotólise direta, entretanto volumes definidos da solução estoque de H_2O_2 foram adicionados para se obter concentrações finais de 0,1 a 0,2 mM. Em ambos os processos fotooxidativos, alíquotas de 5 mL foram coletadas em tempos pré-estabelecidos e submetidas à análise.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Os dados de absorbância para avaliação dos tratamentos de descoloração do corante índigo carmim foram obtidos por análise espectrofotométrica das alíquotas coletadas no decorrer dos experimentos, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 100. Previamente, realizou-se uma varredura espectral da solução corante de 200 a 800 nm, constatando-se que o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do índigo carmim localiza-se em 610 nm. As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a equação 3.

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - a_t/a_0) \times 100\%$$

equação (3)

Onde: a_0 representa a absorvância inicial da solução, enquanto que a_t é a absorvância a um dado tempo (min) de tratamento.

MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem cinética dos dados de descoloração do corante índigo carmim frente aos diferentes processos oxidativos empregados foi realizada pela aplicação do modelo de pseudo-primeira-ordem proposto por Chan e Chu [10], conforme a Equação 4:

$$C/C_0 = 1 - t/(\rho + \sigma t)$$

equação 4

Onde: C é a concentração (absorvância) residual do composto no sistema após um dado tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração (absorvância) inicial do corante. Os parâmetros $1/\rho$ (min^{-1}) e $1/\sigma$ (adimensional) são as constantes do modelo relacionadas à cinética de oxidação e à capacidade oxidativa do sistema, respectivamente.

RESULTADOS

Na Figura 2 estão apresentadas as curvas cinéticas de descoloração da solução aquosa do índigo carmim.

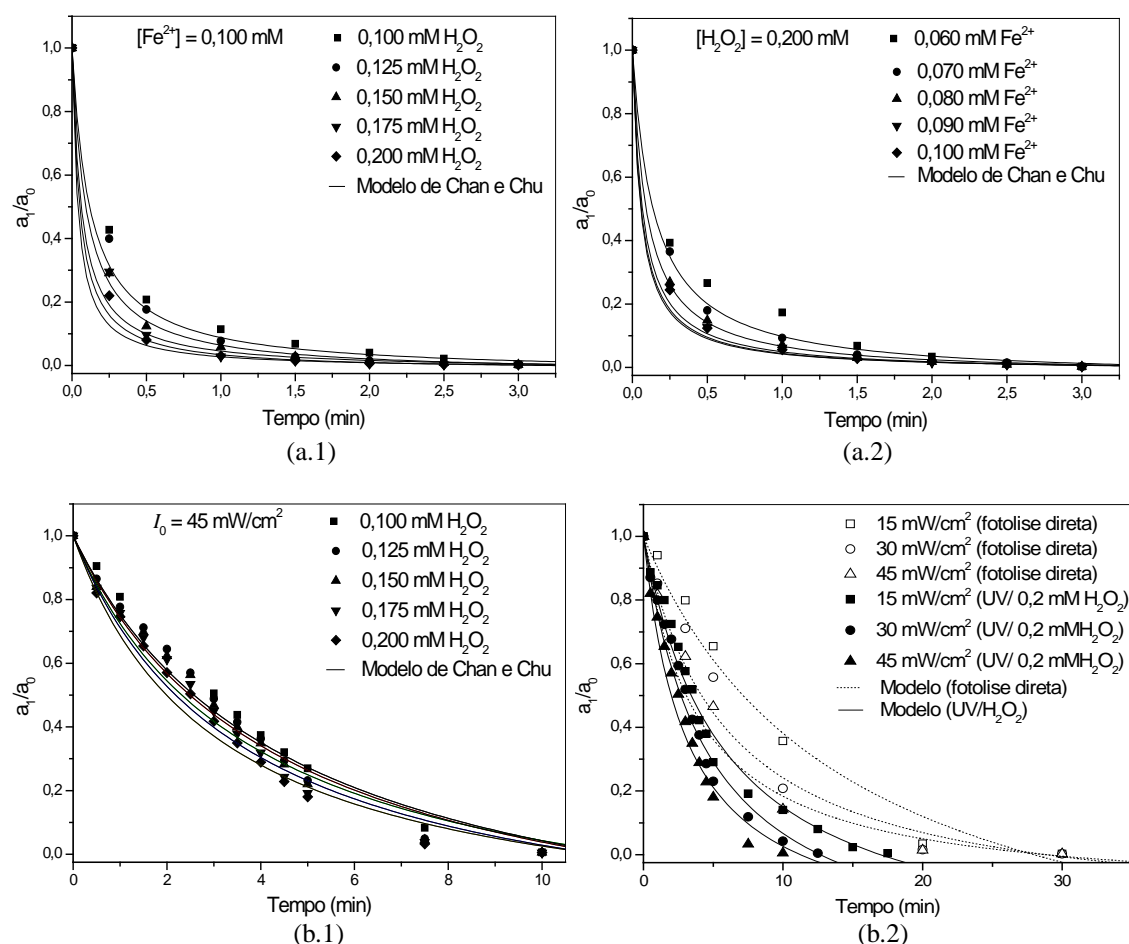


Figura 2. Cinéticas de descoloração da solução de índigo carmim via reação Fenton (a) e processos fotoassistidos (b) para diferentes concentrações de H_2O_2 (a.1, b.1), Fe^{2+} (a.2) e I_0 (b.2).

Pode-se constatar que todos os processos aplicados na degradação do corante se comportam de maneira semelhante, apresentando uma relação de direta proporcionalidade entre os valores dos parâmetros reacionais estudados (concentração do agente oxidante e do catalisador e intensidade luminosa) com a taxa de descoloração.

O processo que faz uso da reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) mostrou ser o mais eficiente quanto à descoloração da solução corante, removendo por total a cor da solução em um tempo reacional de apenas 3 minutos e utilizando-se das concentrações máximas de agente oxidante (0,2 mM H_2O_2) e catalisador (0,1 mM Fe^{2+}).

Para os processos fotoassistidos, pôde-se observar a significativa influência da presença de radicais hidroxilos na degradação do corante. A adição de H_2O_2 para uma concentração final de 0,2 mM ao sistema, em conjunto com uma intensidade luminosa de 45 mW/cm², proporcionou uma redução de 30 minutos para 10 minutos no que condiz à descoloração total da solução. Galindo, Jacques e Kalt [11] encontraram resultados similares ao comparar a eficiência de degradação do índigo carmim via processos de fotólise direta e UV/ H_2O_2 , reportando que a aplicação simultânea de peróxido de hidrogênio e radiação UV aumenta drasticamente a taxa de remoção do corante quando comparada às taxas de degradação alcançadas através do uso de somente uma das aplicações (UV ou H_2O_2).

Observa-se ainda na Figura 2 que houve uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético proposto. Na Tabela 1 estão apresentadas as constantes cinéticas obtidas pela aplicação do modelo proposto por Chan e Chu [10].

Tabela 1. Constantes cinéticas de descoloração do índigo carmim segundo o modelo de pseudo-primeira-ordem.

POA	Condições reacionais	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	R ²
Fenton [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂], mM	[0,100 : 0,100]	8,237	1,025	0,99
	[0,100 : 0,125]	10,55	1,027	0,99
	[0,100 : 0,150]	15,95	1,015	0,99
	[0,100 : 0,175]	19,49	1,016	0,99
	[0,100 : 0,200]	25,51	1,011	0,99
	[0,060 : 0,200]	6,998	1,036	0,99
	[0,070 : 0,200]	10,67	1,023	0,99
	[0,080 : 0,200]	14,90	1,015	0,99
	[0,090 : 0,200]	16,92	1,013	0,99
Fotólise direta I_0 , mW/cm ²	15	0,196	1,175	0,88
	30	0,232	1,178	0,94
	45	0,291	1,136	0,96
UV/H₂O₂ [I_0 : H ₂ O ₂] mW/cm ² : mM	[15 : 0,200]	0,233	1,339	0,89
	[30 : 0,200]	0,294	1,368	0,85
	[45 : 0,200]	0,413	1,276	0,88
	[45 : 0,100]	0,302	1,404	0,74
	[45 : 0,125]	0,314	1,387	0,78
	[45 : 0,150]	0,347	1,321	0,82
	[45 : 0,175]	0,368	1,319	0,84

Uma análise comparativa dos resultados das constantes cinéticas dispostos na Tabela 1 revela que o processo catalítico homogêneo que faz uso da reação Fenton foi o que apresentou melhores resultados quanto à velocidade de descoloração da solução de índigo carmim, mostrando uma cinética reacional ($1/\rho$) cerca de 62 vezes mais rápida que o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 , enquanto que em relação ao processo de fotólise direta esta velocidade é de aproximadamente 88 vezes maior. Para a constante relacionada à capacidade oxidativa do processo ($1/\sigma$), não se observa uma variação significativa dentre os POAs e suas dosagens de reagentes, o que pode ser explicado pelas semelhantes eficiências de descoloração para os tempos finais de reação dos respectivos processos aplicados.

O modelo cinético proposto apresentou boa correlação com os dados experimentais da reação Fenton, obtendo-se valores de R² superiores a 0,99. Entretanto, nos processos fotoassistidos houve uma leve

divergência entre os valores reais e teóricos, tendo-se uma variação do coeficiente de regressão linear entre 0,74 e 0,96.

Na Figura 3 estão apresentados os espectros de absorção molecular do corante índigo carmim antes e após cada tratamento oxidativo aplicado.

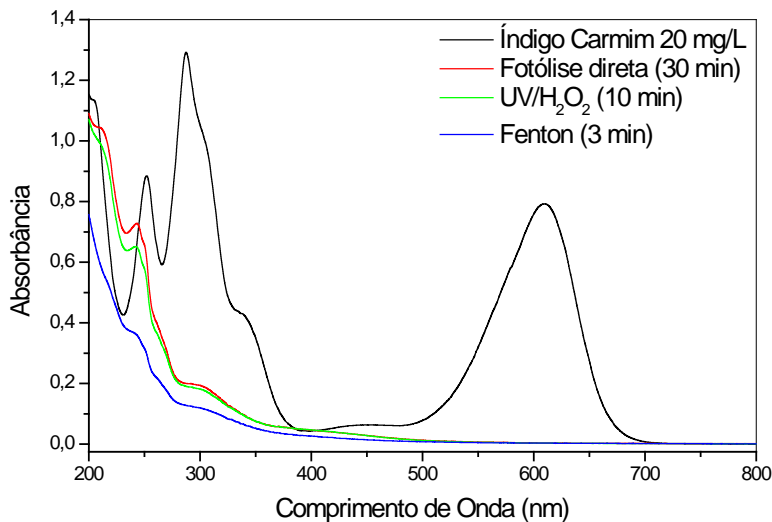


Figura 3. Análise comparativa da variação espectral do índigo carmim frente aos processos oxidativos empregados.

Pode-se constatar da Figura 3 que a aplicação dos POAs estudados neste trabalho levou à total descoloração da solução do corante índigo carmim, havendo o desaparecimento do pico de absorção na região do visível a 610 nm relativo ao grupo cromóforo do referido corante. Observa-se ainda uma redução dos picos de absorção na região do ultravioleta (252 e 287 nm) relativos às frações aromáticas da substância.

Em tempo, a descoloração da solução aquosa se deve à clivagem das ligações do grupamento cromóforo do corante através da energia radiante provida da luz UV e/ou a partir dos radicais hidroxilos gerados pela dissociação do H_2O_2 no meio [12, 13].

CONCLUSÕES

Os processos oxidativos estudados neste trabalho apresentaram elevada eficiência quanto à descoloração do índigo carmim. Dentre os POAs empregados, o tratamento em fase homogênea que faz uso da reação Fenton foi o que proporcionou os melhores resultados, tendo-se total remoção de cor em 3 minutos de reação.

Para os processos fotoassistidos por luz UV, pode-se constatar a significativa influência da presença de radicais hidroxilos, reduzindo-se o tempo para total descoloração de 30 para 10 minutos nos processos de fotólise direta e UV/ H_2O_2 , respectivamente.

O modelo cinético proposto apresentou elevada aplicabilidade, tendo-se uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos.

As elevadas degradações do corante foram demonstradas a partir da drástica diminuição dos picos de absorção molecular na região do ultravioleta-visível característicos do índigo carmim, não se observando formação de intermediários ao final dos processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 53, p. 93-99, May. 2002.
2. SCHRANK, S. G.; SANTOS, J. N. R.; SOUZA, D. S.; SOUZA, E. E. S. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 186, p. 125-129, Feb. 2007.
3. ROTT, U.; MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Water Science Technology*, v. 40, n. 1, p. 137-144, 1999.
4. LOPES, C.N. Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 1999.
5. PIERCE, J. Colour in textile effluents – the origins of the problems. *Journal of the Society of Dyers Colourist*, v. 110, p. 131-133, 1994.
6. JIRARATANANON, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*, v. 130, p.177-183, Nov. 2000.
7. FORGACS, E.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, v. 30, p. 953-971, Sep. 2004.
8. POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 129, p. 64-68, Feb. 2006.
9. 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, n. 1, p. 8-16, Mar. 2007.
10. CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, Apr. 2003.
11. GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141, n. 1, p. 47-56, Jun. 2001.
12. ERDEMOĞLU, S.; AKSU, S.; SAIYILKAN, F.; IZGI, B.; ASILTÜRK, M.; SAYILKAN H.; FRIMMEL, F.; GÜÇER, Ş. Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 469-476, Jul. 2008.
13. FLOX, C.; AMMAR, S.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; VARGAS-ZAVALA, A. V.; ABDELHEDI, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, p. 93-104, Sep. 2006.