



DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZO CONGO RED EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DO PROCESSO OXIDATIVO FENTON

Damille Gondim Leite¹, Francisco Bruno Monte Gomes¹, Paulo Igor Milen Firmino², Sarah Abreu Moreira Araújo³, Michael Barbosa Viana³, Marcos Erick Rodrigues da Silva⁴

¹Graduandos do curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental – IFCE-Campus Sobral. e-mail: damillegondim@hotmail.com

²Doutorando em Saneamento Ambiental pela UFC. e-mail: igorfirmينو@yahoo.com.br

³Prof. IFCE – Campus Sobral, Doutorando em Saneamento Ambiental pela UFC. e-mail: sarahbreu@yahoo.com.br

⁴Prof. IFCE – Campus Sobral, Doutor em Saneamento Ambiental pela UFC. e-mail: marcoserick@ifce.edu.br

Resumo: A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador (Fe^{+2}), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais importantes na descoloração da solução contendo o corante azo *Congo red* (50mg/L) utilizando o processo fenton. Os experimentos foram realizados em reatores com volume útil de 250mL operados em batelada. Os resultados mostram que, em geral, a remoção de cor aumentou continuamente com a concentração do Fe^{2+} até a concentração de 5mM. O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio expressa pela relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ proporcionou maiores remoções do corante CR (50mg/L), com destaque para as remoções superiores a 98% atingidas pelas concentrações 5 e 15mM de Fe^{2+} para a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 100. Os melhores resultados de remoção do corante foram obtidas para pH igual a 3. Finalmente, a descoloração do corante CR mostrou-se melhor ajustado ao modelo cinético de segunda ordem.

Palavras-chave: processo fenton, congo red, otimização, oxidação avançada

1. INTRODUÇÃO

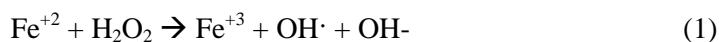
A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,7% das exportações mundiais em 2007, o que correspondeu ao montante de US\$ 238,1 bilhões (WTO, 2008). No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis (VIANA, 2005).

Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais.

O descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (WEISBURGER, 2002).

Os corantes azo representam a maior fração dos corantes produzidos atualmente no mundo, representando cerca de 60 a 70% de todos os corantes produzidos. Nos últimos anos tem sido muito investigado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los). Entre os POAs, o reagente Fenton tem sido considerado uma tecnologia de tratamento atraente para descoloração e mineralização de corantes têxteis. Além disso, o reagente Fenton vem sendo aplicado em uma grande faixa de poluentes orgânicos, devido a sua simplicidade e fácil implantação (VANDERVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

A oxidação com o reagente Fenton pode ser descrito como um processo de catálise homogênea (embora ocorra também de forma heterogênea) que é baseado na geração de radicais hidroxila a partir da dissociação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido, catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}). O processo é bastante complexo, entretanto pode ser representada de forma resumida pela reação mostrada abaixo.



A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador (Fe^{+2}), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente. Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais importantes na descoloração da solução contendo o corante azo *Congo red* (CR) utilizando o processo fenton.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

O efluente têxtil sintético utilizado nesse trabalho foi obtido a partir da dissolução do corante azo *Congo red* (Vetec) em água destilada com concentração de 50mg/L. Os reagentes utilizados no processo fenton foram $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e H_2O_2 (30% Dinâmica). O pH da solução era ajustado para o valor desejado usando uma solução de H_2SO_4 (5M) ou uma solução de NaOH (5M). Para interromper a reação nas amostras coletadas ao longo do tempo elevava-se o pH para próximo de 10 e adicionava-se Na_2SO_3 (Vetec) para remover o residual de H_2O_2 .

2.2 Procedimento Experimental

Os ensaios de oxidação química das soluções de corante CR (50mg/L) foram realizados em bateladas utilizando béqueres com capacidade de 600 mL. Os béqueres eram acoplados a hastes com paletas que eram responsáveis pela agitação da solução. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, em torno de 26°C.

Antes de cada batelada, 250mL da solução de corante era adicionada aos béqueres, após a correção do pH para o valor desejado, adicionava-se o catalisador (Fe^{+2}) e o peróxido de hidrogênio, a partir de soluções estoques. Depois da adição do peróxido de hidrogênio, iniciava-se a contagem do tempo de reação. Ao final do tempo de cada ciclo, cerca de 20mL de amostra era coletada e a reação era interrompida pela elevação do pH e adição, em excesso, da solução de sulfito de sódio para garantir o consumo instantâneo do peróxido de hidrogênio residual. Esperava-se a decantação do lodo gerado e o sobrenadante era coletado e filtrado antes de ser feito a leitura da absorbância para o comprimento de onda igual a 496nm.

2.3 Análises

Para avaliar a remoção do corante (cor) ao longo do processo oxidativo a cor era determinada fotometricamente (Thermo – Nicolet Evolution 100). As amostras eram previamente filtradas e as absorbâncias eram lidas no comprimento de onda (λ) de 496 nm, ou seja, no comprimento de onda de máxima absorbância. Construiu-se uma curva de concentração do corante em função da absorbância lida em 496nm, a partir da qual era obtida a concentração inicial (C_0) e final (C) do corante na solução. A eficiência remoção do corante foi obtida através da Equação 1.

$$E(\%) = 100 \cdot \frac{(C_0 - C)}{C_0} \quad \text{Equação 1}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da concentração de Fe^{2+} na descoloração do CR

A influência da concentração o íon ferroso (Fe^{2+}) e do tempo de reação na eficiência de descoloração da solução contendo 50mg/L de corante *Congo Red* através do processo oxidativo avançado do tipo fenton é mostrado na Figura 1. Nesses experimentos a concentração de Fe^{2+} variou

de 0,1 até 20 mM para tempos de reação de 30 e 60 min. Adotou-se para esses ensaios uma relação molar H_2O_2/Fe^{2+} constante de 25, e pH inicial igual a 3. A concentração de Fe^{2+} é um dos principais parâmetros do processo Fenton uma vez que atua como catalizador na geração de radicais hidroxila $\cdot OH$.

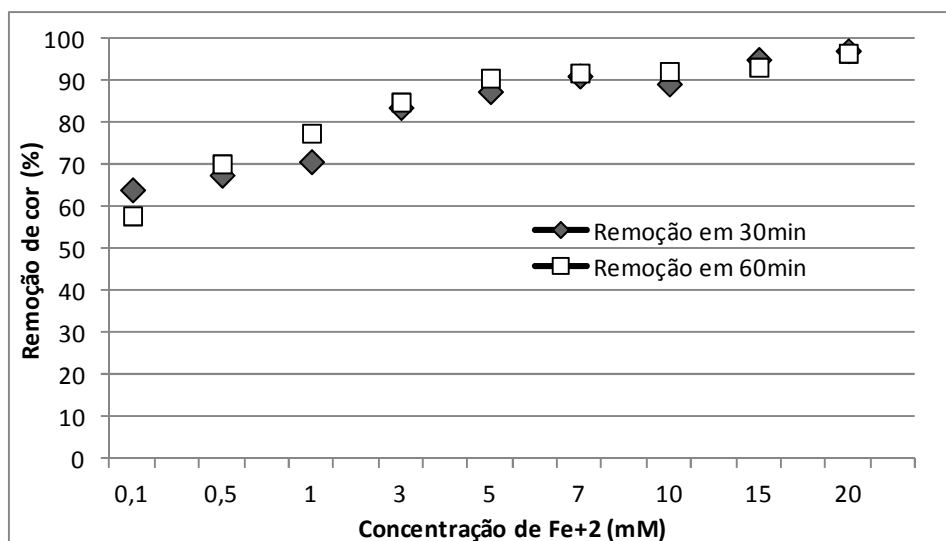


Figura 1: Efeito da concentração de Fe^{2+} na remoção do corante *Congo red* em 30 e 60 minutos (pH = 3, $H_2O_2/Fe^{2+} = 25$, [CR] = 50mg/L).

Os resultados mostram que, em geral a remoção de cor aumentou continuamente com a concentração do Fe^{2+} até a concentração de 5mM, a partir desse ponto uma leve tendência de estabilidade é observada. Para as concentrações de 5 até 10 mM observa-se remoções praticamente semelhantes. Ressalta-se que para a concentração de 0,1mM apenas 60% do corante CR foi removido, já com 5mM de Fe^{2+} a remoção chegou a 90%. Os melhores resultados foram 97,2% e 96,6% obtidos com a concentração máxima estudada (20mM) para tempos de reação de 30 e 60min, respectivamente. Observa-se, também, que para todas as concentrações testadas não houve diferenças significativas entre as remoções obtidas em 30 e 60 minutos de reação.

3.2 Efeito da relação molar H_2O_2/Fe^{2+} na descoloração do CR

Na Figura 2 são mostrados os resultados referentes à influência da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção do corante CR para diferentes concentrações do íon ferroso. Observa-se que apesar do efeito da relação molar H_2O_2/Fe^{2+} não ter sido semelhante para todas as concentrações de Fe^{2+} testadas, visto que para $Fe^{2+} = 0,1mM$ quando a relação molar foi elevada de 5 para 10 e de 20 para 30 a remoção de cor decresceu, fato também observado para $Fe^{2+} = 1mM$ quando a relação molar H_2O_2/Fe^{2+} foi elevada de 30 para 50. Com exceção desses casos, observou-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio expressa pela relação molar H_2O_2/Fe^{2+} proporcionou maiores remoções do corante CR (50mg/L), com destaque para as remoções superiores a 98% atingidas pelas concentrações 5 e 15mM de Fe^{2+} para a H_2O_2/Fe^{2+} igual a 100.

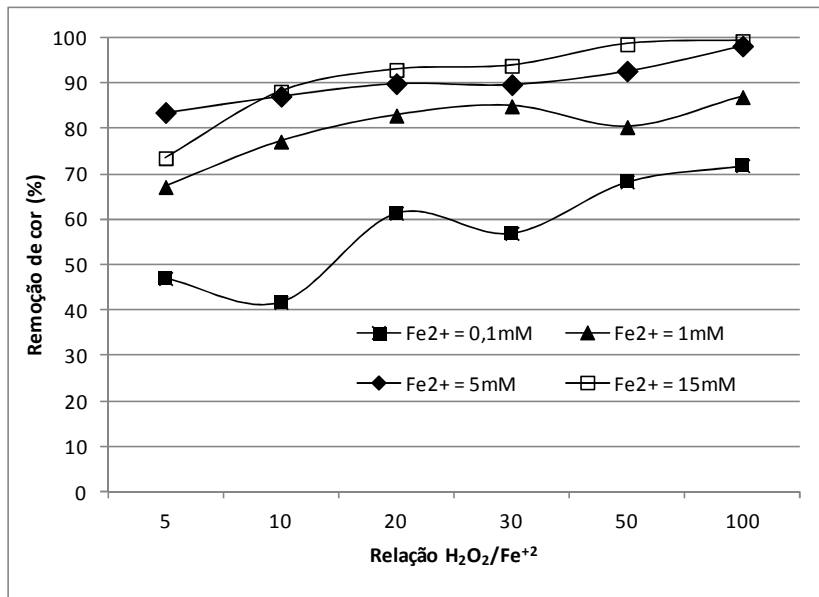


Figura 2: Efeito da relação molar H_2O_2/Fe^{2+} na remoção do corante *Congo red* (pH = 3, [CR] = 50mg/L).

3.3 Efeito no pH inicial

Na Figura 3 são mostrados os resultados referentes à influência do pH inicial da solução na remoção do corante CR para diferentes concentrações do íon ferroso. Verifica-se que tanto para a concentração de 1mM quanto para 5mM os melhores resultados foram obtidas para pH igual a 3. Vale destacar que a influência do pH foi mais evidente para os experimentos realizados com concentração de 1mM do íon ferroso. Possivelmente a elevada concentração de ferro mascarou o efeito do pH no processo fenton.

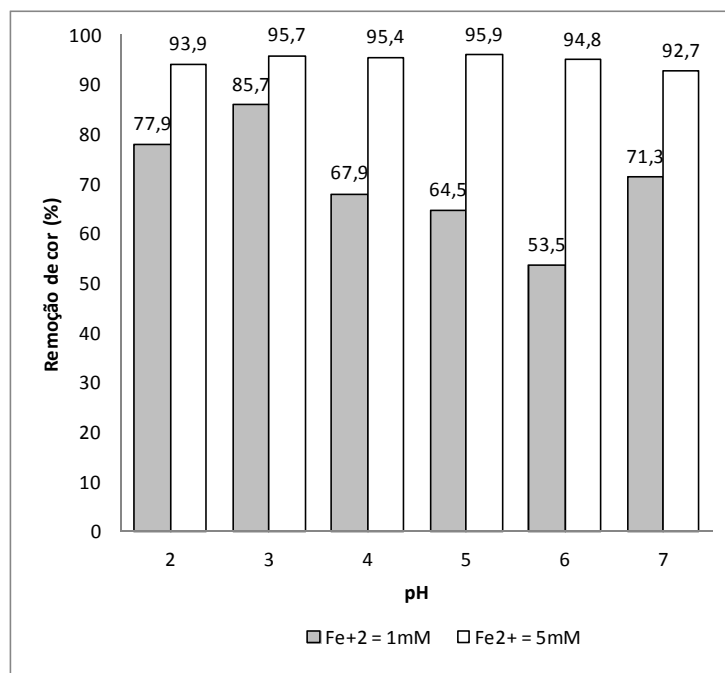




Figura 3: Efeito do pH inicial na eficiência do processo fenton na remoção do corante *Congo red* com $[Fe^{2+}]$ de 1 e 5mM ($H_2O_2/Fe^{2+} = 100$, $[CR] = 50mg/L$) e $t = 30min$.

3.4 Estudo cinético da descoloração do *Congo red* como o processo fenton

A cinética do processo Fenton pode ser bastante complexa devido à grande quantidade de etapas envolvidas. Os modelos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são usados para descrever a cinética de degradação dos compostos orgânicos. Os modelos cinéticos de zero, primeira e segunda ordem são apresentados nas Equações 2, 3 e 4 respectivamente (SUN *et al.*, 2009).

$$C_t = C_o - k_0 \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

$$C_t = C_o \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + k_2 \cdot t \quad \text{Equação 4}$$

Onde C_t e C_o são as concentrações de corante final e inicial submetido à degradação pelo processo Fenton, k_0 , k_1 e k_2 representam as constantes cinéticas aparentes de zero, primeira e segunda ordem, respectivamente e t é o tempo de reação.

De acordo como a Figura 4, verifica-se que a remoção de cor variou de cerca de 70% para um tempo de reação de 1min até 98% para 60 minutos de reação. Ressalta-se que em 30 minutos de reação a eficiência de remoção de cor atingiu o patamar de 95%, e, a partir desse ponto, percebe-se que o sistema apresenta certa estabilidade, ou baixo incremento de eficiência durante os últimos 30 minutos de reação.

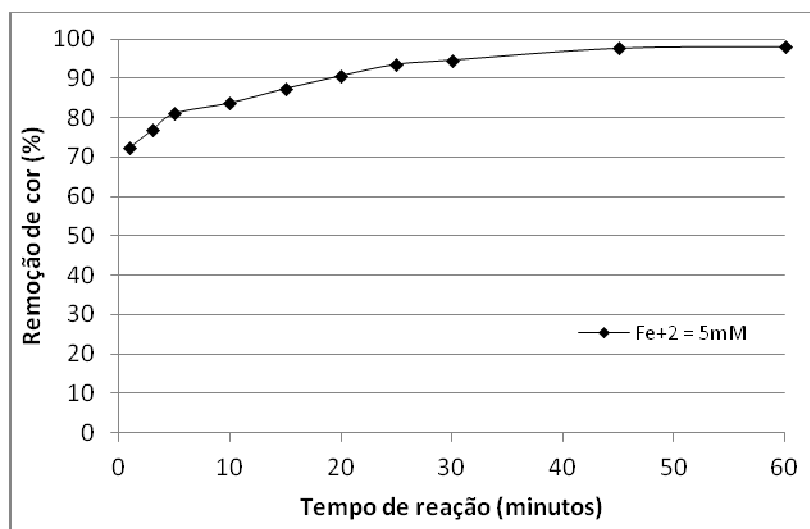


Figura 4. Descoloração do corante *Congo red* ao longo de 60 minutos de reação do processo fenton com $[Fe^{2+}] = 5mM$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 100$, $[CR] = 50mg/L$ e $pH = 3$.

Nas Figuras 5, 6 e 7 são apresentados os estudos de regressão em que é avaliado o melhor modelo da cinética de descoloração do corante *Congo red*. De acordo com os valores dos coeficientes de determinação (R^2) para os modelos cinéticos avaliados, verifica-se que a descoloração do corante

CR mostrou-se melhor ajustado ao modelo cinético de segunda ordem ($R^2 = 0,94$), seguido da cinética de primeira ordem ($R^2 = 0,87$) e finalmente de ordem zero ($R^2 = 0,34$).

Muito embora vários estudos apontem que o modelo linear que melhor representa a degradação de compostos orgânicos seja a cinética de pseudo-primeira ordem, tal fato não foi observado nesse estudo.

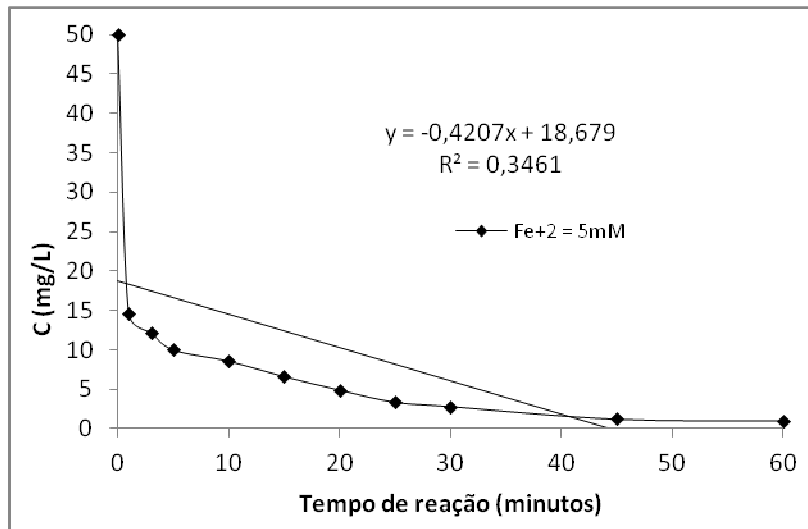


Figura 5. Estudo da regressão para cinética de ordem zero para a descoloração do corante *Congo red* ao longo de 60 minutos de reação do processo fenton com $[Fe^{2+}] = 5mM$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 100$, $[CR] = 50mg/L$ e $pH = 3$.

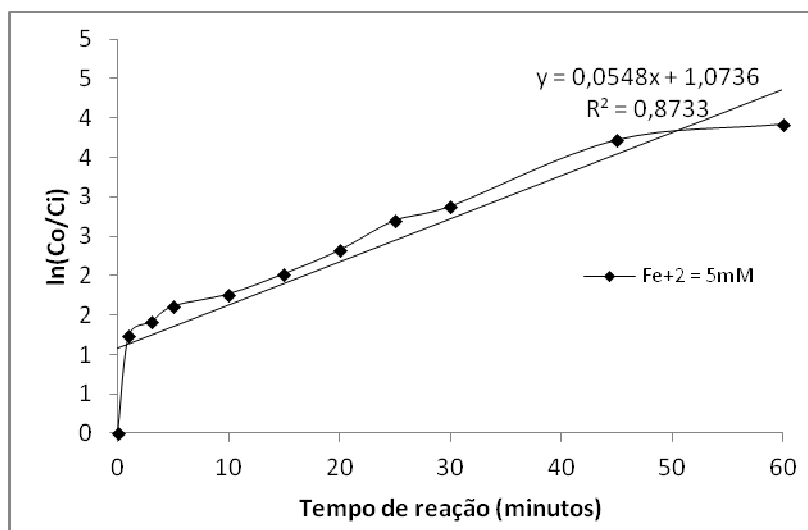


Figura 6. Estudo da regressão para cinética de primeira ordem para a descoloração do corante *Congo red* ao longo de 60 minutos de reação do processo fenton com $[Fe^{2+}] = 5mM$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 100$, $[CR] = 50mg/L$ e $pH = 3$.

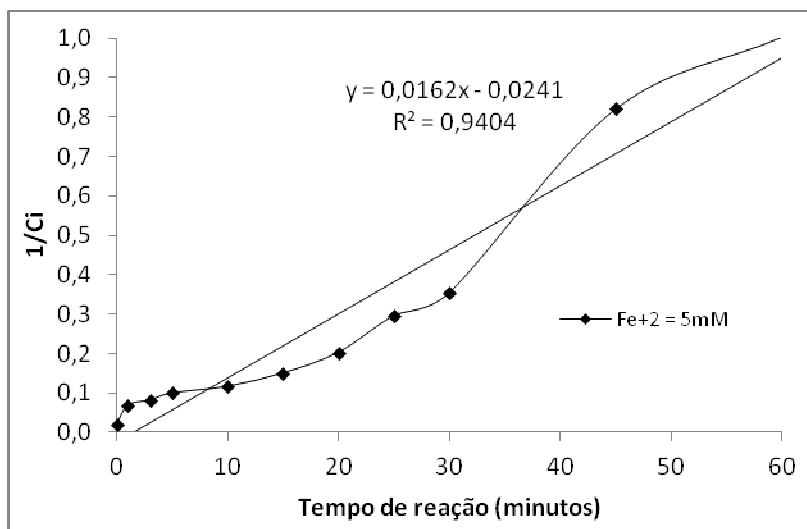


Figura 7. Estudo da regressão para cinética de segunda ordem para a descoloração do corante *Congo red* ao longo de 60 minutos de reação do processo fenton com $[Fe^{2+}] = 5mM$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 100$, $[CR] = 50mg/L$ e $pH = 3$.

6. CONCLUSÕES

Dentre as principais conclusões destaca-se:

O estudo de otimização do processo fenton na descoloração do corante CR utilizando uma variável por vez mostrou que, quanto ao efeito da concentração do íon ferroso, a remoção de cor aumentou continuamente até a concentração de 5mM, a partir desse ponto uma leve tendência de estabilidade foi observada. Os melhores resultados foram 97,2% e 96,6% obtidos com a concentração máxima estudada (20mM) para tempos de reação de 30 e 60min, respectivamente

Para todas as concentrações testadas não houve diferenças significativas entre as remoções obtidas em 30 e 60 minutos de reação.

O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio expressa pela relação molar H_2O_2/Fe^{2+} proporcionou maiores remoções do corante CR (50mg/L), com destaque as remoções superiores a 98% atingidas pelas concentrações 5 e 15mM de Fe^{2+} para a H_2O_2/Fe^{2+} igual a 100.

Quanto ao efeito do pH inicial, os melhores resultados foram obtidas para pH igual a 3. Vale destacar que a influência do pH foi mais evidente para os experimentos realizados com 1mM do íon ferroso. Possivelmente a elevada concentração de ferro mascarou o efeito do pH.

A descoloração do corante CR mostrou-se melhor ajustado ao modelo cinético de segunda ordem ($R^2 = 0,94$), seguido da cinética de primeira ordem ($R^2 = 0,87$) e finalmente de ordem zero ($R^2 = 0,34$).

REFERÊNCIAS

SUN, S.; LI, C.; SUN, J.; SHI, S.; FAN, M.; ZHOU, Q. Decolorization of na azo dye orange G in aqueous solution by fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1052-1057, 2009.

WORLD TRADE ORGANIZATION. International Trade Statistics 2008. Geneva, 2008. 255 p.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research**, v. 506-507, p. 9-20, 2002.



VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, p. 289-302, 1998.