



Oxidativa avançada do azo corante Acid Red 66 usando processos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Mira Raya Paula de Lima¹, Antônio Hermeson de Sousa Castro¹, Carolina de Oliveira Marinho², Amanda Pontes Maia Pires³, Bruno César Barroso Salgado⁴, Rinaldo dos Santos Araújo⁵

¹ Mestrandos do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE. e-mail: mira.cefetce@yahoo.com.br, hermeson.ifce@gmail.com

² Graduanda em Tecnologia e Gestão Ambiental. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE. email: marinhocarolina@gmail.com

³ Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE. email: amandampires@gmail.com

⁴ Professor Mestre do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/Campus Maracanaú e-mail: brunocesar@ifce.edu.br

⁵ Professor Doutor do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – IFCE. e-mail: rinaldo@ifce.edu.br

Resumo: O desenvolvimento de tecnologias para a realização de um controle ambiental e o tratamento de efluentes industriais tem sido o foco de pesquisa na comunidade científica. Um setor industrial preocupante é o têxtil, o qual pode ser considerado como extremamente poluidor por utilizar grandes volumes de águas em processos como tingimento e fixação dos corantes nos tecidos. Técnicas convencionais de tratamento biológico por vezes são ineficientes frente a moléculas recalcitrantes como os corantes têxteis. Uma alternativa interessante para o tratamento de efluentes têxteis envolve os chamados os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais se baseiam na geração de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que se caracterizam como oxidantes fortes e não-seletivos da matéria orgânica. Com base nestas considerações, neste trabalho realizou-se o tratamento de soluções aquosas do corante Acid Red 66 nas concentrações 25, 50, 100 e 250 mg/L através dos processos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). A concentração de íons Fe^{2+} empregada foi de $3,6 \times 10^{-6}$ mol/L enquanto a concentração de oxidante (H_2O_2) foi de $7,5 \times 10^{-4}$ mol/L. Os resultados obtidos mostraram degradações entre 28 a 89% na faixa de concentração investigada segundo o processo Fenton convencional ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), enquanto que no processo Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) obteve-se percentuais de degradação entre 55 e 97%. Em geral, as reações obedeceram ao modelo não-linear de pseudo-primeira ordem.

Palavras-chave: Acid Red 66, Cinética, Degradação, Processos Oxidativos Avançados,

1. INTRODUÇÃO

Corantes sintéticos são utilizados de forma extensiva nas indústrias têxtil, alimentícia, papel, plásticos e couro por apresentarem uma melhor estabilidade e uma maior variedade quando comparados aos corantes naturais. Anualmente são produzidos cerca de um milhão de toneladas de corante em todo o mundo, sendo mais de 100000 moléculas diferentes (TUNÇ *et al.*, 2012). Os corantes têxteis são basicamente enquadrado em duas classes principais: azo e indigóide. Particularmente a classe azo se caracteriza pela presença da ligação dupla entre nitrogênios ($-\text{N}=\text{N}-$) na sua estrutura (MANU & CHAUDHARI, 2003). Os corantes do tipo azo e indigóide representam cerca de 70% do total dos corantes despejados pelas indústrias têxteis e apresentam alta toxicidade e elevada recalcitrância em sistemas ambientais (VERMA, BALDRIAN & NERUD, 2003).

O desenvolvimento de técnicas para o tratamento de efluentes industriais tem sido foco de trabalho em diversas pesquisas (MADHAVAN *et al.*, 2010, RUIZ *et al.*, 2011). Na realidade diversas indústrias despejam frequentemente efluentes contendo altas cargas de matéria orgânica no meio ambiente, a qual geralmente é tóxica aos seres humanos e aos ecossistemas receptores.

Quando o despejo em questão é oriundo da indústria têxtil, ainda observa-se a presença de coloração acentuada, oriunda da presença de certas quantidades de corantes que comumente não são removidos pelos métodos biológicos convencionais de tratamento (HASSEMER & SENS, 2002).

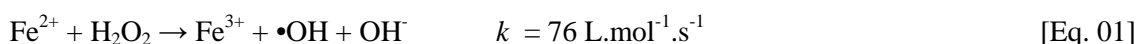
Na literatura, há diversos processos físicos, biológicos e químicos para o tratamento de poluentes presentes em efluentes industriais. Os processos físicos estão comumente restritos à

transferência de fase do contaminante, sendo esse pouco vantajoso em longo prazo. Já os processos biológicos apresentam elevada eficiência diante de diversas moléculas orgânicas tóxicas, mas exigem condições ótimas de pH e temperatura para sua realização, mostrando-se ineficientes frente a compostos recalcitrantes. Por outro lado, processos químicos oxidativos se apresentam como uma alternativa interessante no tratamento de uma extensa variedade de moléculas poluentes tendo em vista que possuem uma alta capacidade de mineralização dos mais diversos poluentes, convertendo moléculas complexas a CO₂ e H₂O (MAHMOUND & FREIRE, 2007).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são caracterizados pela capacidade de oxidação de moléculas orgânicas a gás carbônico, água e ânions inorgânicos, mediante reação das mesmas com espécies oxidantes como os radicais hidroxilos ([•]OH) que apresentam um potencial de oxidação elevado (E^o = 2,8 V), o qual é inferior apenas ao do flúor (E^o = 3,0 V). Radicais [•]OH são considerados agentes oxidantes não-seletivos e limpos, uma vez que degradam as mais diversas moléculas orgânicas sem geração de co-produtos tóxicos. Os POAs podem ser aplicados tanto em meio aquoso quanto gasoso ampliando assim sua área de aplicação (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Entre os POAs, a fotólise direta consiste na exposição do contaminante à luz ultravioleta para sua degradação. Esse arranjo reacional apresenta uma baixa eficiência em comparação aos demais processos que envolvem a formação de radicais hidroxilos. Embora não ocorra uma degradação completa da matéria orgânica, pode-se observar uma desinfecção do efluente (DEZOTTI, 2008). O processo fotoquímico (UV/H₂O₂) apresenta-se mais eficiente quando comparado à utilização de radiação UV e peróxido de hidrogênio individualmente. A proposta de mecanismo reacional defendida por alguns autores para produção de radicais hidroxilos [•]OH é a fotólise do H₂O₂ pela radiação UV com o rendimento de dois radicais [•]OH para cada molécula. É importante destacar que existe a possibilidade de recombinação dos radicais hidroxilos formados, sendo necessária a busca de uma concentração ótima para o peróxido de hidrogênio adicionado ao meio reacional. (HUANG *et al.*, 1993).

Adicionalmente tem crescido o interesse pela aplicação do processo Fenton em processos de remediação de poluentes orgânicos, principalmente pelo seu mecanismo reacional relativamente simples e pela ação coagulante secundária desenvolvida durante a operação. O processo Fenton ocorre predominantemente em meio ácido, onde os íons ferrosos Fe²⁺ permanecem dissolvidos (DEZOTTI, 2008). A reação representativa desse processo está apresentada na Equação 01 a seguir.



Diante deste contexto, o presente trabalho objetiva foi avaliar a eficiência de degradação do azo corante Acid Red 66 usando processos oxidativos do tipo Fenton e Foto-Fenton.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Reagentes

O peróxido de hidrogênio 30% v/v e o sulfato ferroso heptahidratado utilizados nos processos Fenton e Foto-Fenton foram fornecidos pela Isofar e Dinâmica, respectivamente. O azo corante Acid Red 66 (C₂₂H₁₄N₄Na₂O₇S₂, Massa Molar = 556,49 g/mol) com alto grau de pureza, chamado comercialmente de Ponceau BS, foi adquirido a partir da Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer purificação adicional. A estrutura do Acid Red 66 é descrita na Figura 1 a seguir.

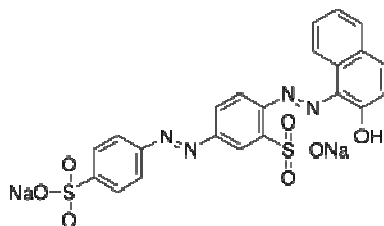


Figura 1 – Estrutura molecular do corante Acid Red 66 (AR 66).

Os experimentos de descoloração (degradação) dos efluentes aquosos sintéticos foram realizados em regime de batelada e à temperatura ambiente (27 °C) segundo os processos Fenton e Foto-Fenton. Experimentalmente foram utilizados erlenmeyers de 125 mL recobertos com papel laminado para evitar exposição à luz ambiente. O volume reacional útil foi de 100 mL, enquanto o pH da solução aquosa do corante foi ajustado a 3,0 com H₂SO₄ 1 mol/L. A reação foi executada sob moderada agitação (150 rpm) a fim de favorecer a homogeneização. Nos estudos Fenton fotoassistidos empregou-se como fonte geradora de radiação UV-C uma lâmpada Philips de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda de 254 nm), a qual foi localizada no interior de um bulbo de quartzo no centro do reator cilíndrico (Figura 2). A intensidade luminosa (I_0) resultante foi de aproximadamente 31,2 mW/cm². Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% foi usado como fonte de radicais hidroxilos e sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) como fonte de íons ferrosos para ambos os processos.

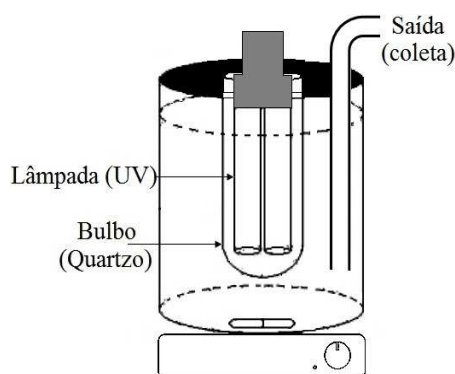


Figura 2 – Desenho esquemático do reator cilíndrico utilizado no processo Foto-Fenton. $I_0 = 31,2$ mW/cm².

Nos sistemas reacionais, as concentrações de FeSO₄·7H₂O e H₂O₂ utilizadas foram respectivamente de $3,6 \times 10^{-6}$ mol/L (0,21 mg/L Fe²⁺) e $7,5 \times 10^{-4}$ mol/L (25,5 mg/L), conforme pré-definido por TUNÇ *et al.*, 2012. Para avaliação do efeito da concentração de corante sobre a eficiência e cinética de degradação, as soluções sintéticas de Acid Red 66 foram submetidas a tratamentos em valores de 25, 50, 100 e 250 mg/L do poluente. No acompanhamento reacional alíquotas foram coletadas nos tempos de 0,5; 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular a 508 nm, máximo comprimento de absorção do corante.

2.1. CINÉTICA DE DESCOLORAÇÃO/DEGRADAÇÃO

Para descrição cinética dos processos oxidativos foi utilizado o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem descrito por Behnajady *et al.* (2007), o qual está apresentado na Equação 02 a seguir:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{m + bt} \quad [\text{Eq.02}]$$

Onde: C_t corresponde à concentração da solução remanescente após tratamento oxidativo, C_0 é a concentração inicial do corante, $1/m$ é uma constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema e $1/b$ está relacionada à cinética reacional de pseudo-primeira ordem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados de degradação do corante Acid Red 66 segundo o processo Fenton.

Tabela 1 – Eficiências de descoloração/degradação a 27 °C do azo corante Acid Red 66 via sistema Fenton. $[Fe^{2+}] = 3,60 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H_2O_2] = 7,5 \times 10^{-4}$ mol/L.

Concentração	Descoloração %
25 mg/L	88,9
50 mg/L	87,4
100 mg/L	50,1
250 mg/L	28,4

Os valores apresentados na Tabela 1 mostram que incremento na concentração do corante Acid Red 66 na faixa de valores investigados implica numa redução na eficiência de descoloração Fenton, sendo este efeito significativo já a partir de 100 mg/L do poluente. Os perfis cinéticos correspondentes estão apresentados na Figura 3 a seguir.

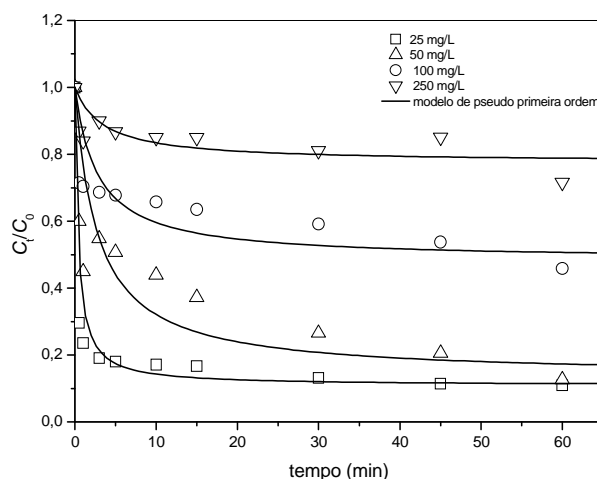


Figura 3 – Cinética de descoloração a 27 °C da solução aquosa de azo corante Acid Red 66 segundo o processo Fenton. $[Fe^{2+}] = 3,6 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H_2O_2] = 7,5 \times 10^{-4}$ mol/L.

As constantes de capacidade oxidativa ($1/b$) do sistema e de cinética ($1/m$) para a descoloração/degradação Fenton estão apresentadas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração/degradação da solução aquosa do azo corante Acid Red 66 segundo o processo Fenton. $[Fe^{2+}] = 3,6 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H_2O_2] = 7,5 \times 10^{-4}$ mol/L.

Concentração	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
25 mg/L	2,23	0,89	0,9997
50 mg/L	0,32	0,86	0,9867
100 mg/L	0,19	0,50	0,9761
250 mg/L	0,06	0,22	0,8568

Na Tabela 2 observa-se uma forte diminuição dos parâmetros cinéticos da reação com o aumento na concentração na faixa de valores estudados. Para uma concentração de 250 mg/L o valor da constante cinética é cerca de 37 vezes menor para o observado a 25 mg/L.

Adicionalmente os valores de eficiências degradativa para o processo de Foto-Fenton estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Eficiências de descoloração/degradação a 27 °C do azo corante Acid Red 66 via sistema Foto-Fenton. $[Fe^{2+}] = 3,60 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H_2O_2] = 7,5 \times 10^{-4}$ mol/L, $I_0 = 31,2$ mW/cm².

Concentração	Descoloração %
25 mg/L	97,7
50 mg/L	98,6
100 mg/L	91,4
250 mg/L	55,1

Os valores apresentados na Tabela 3 mostram que a inserção no sistema de uma fonte de luz UV-C promove uma melhoria na eficiência do processo quando comparado ao sistema Fenton convencional. As modelagens cinéticas para o processo Foto-Fenton estão apresentados na Figura 4.

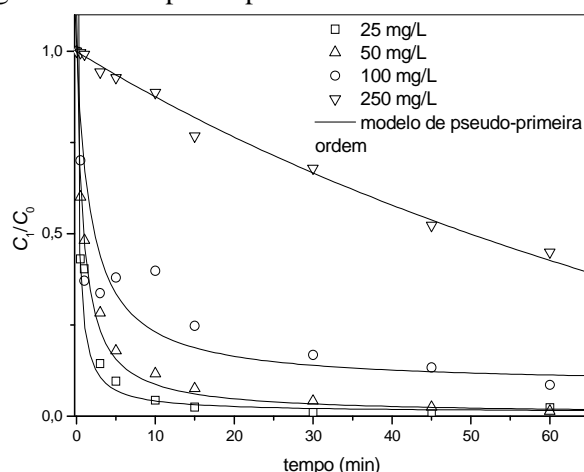


Figura 4 – Cinéticas de descoloração a 27 °C da solução aquosa de azo corante Acid Red 66 segundo o processo Foto-Fenton. $[Fe^{2+}] = 3,60 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H_2O_2] = 7,5 \times 10^{-4}$ mol/L; $I_0 = 31,2$ mW/cm².

As constantes de capacidade oxidativa ($1/b$) do sistema e de cinética reacional ($1/m$) para o processo Foto-Fenton estão apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração/degradação da solução aquosa de azo corante Acid Red 66 segundo o processo Foto-Fenton. $[Fe^{2+}] = 3,6 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H_2O_2] = 7,5 \times 10^{-4}$ mol/L, $I_0 = 31,2$ mW/cm².

Concentração	$1/m$ (min ⁻¹)	$1/b$	R ²
25 mg/L	3,04	0,99	0,9998
50 mg/L	1,10	1,00	0,9997
100 mg/L	0,48	0,91	0,9938
250 mg/L	0,01	0,49	0,8676

Na Tabela 4 observam-se valores mais elevados da constante cinética (min⁻¹) para o processo Foto-Fenton, o que mostra a contribuição significativa da radiação UV para descoloração do Acid Red 66 mesmo frente a altas concentrações do corante.



6. CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados se mostraram promissores para a remoção de corante do tipo azo em baixas concentrações. O aumento de concentração do corante Acid Red 66 acarreta uma diminuição de eficiência para ambos os processos Fenton estudados, sendo este efeito mais intenso para o processo sistema Fenton Convencional (UV/Fe²⁺). As eficiências máximas de degradação para uma concentração de 100 mg/L de azo corante foram de 50,1% para o sistema Fenton e 91,4 % para o sistema Foto-Fenton.

Em geral o modelo de pseudo primeira ordem mostrou-se adequado para a descrição cinética dos processos em estudo, sendo observados valores de R² superiores a 0,85.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido durante a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 148, p. 98-102, 2007.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305-311, 2003.

DEZOTTI, M. C. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. 2008. **Série Escola Piloto de Engenharia Química**, v. 5, p. 360.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, 2002.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**. v. 13, p. 361-377, 1993.

MADHAVAN, J.; KUMAR, P.S.S.; ANANDAN, S.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocataysis. **Separation and Purification Technology**. v. 74, p. 336-341, 2010.

MAHMOUND, A.; FREIRE, R.S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANU, B.; CHAUDHARI, S. Decolorization Of Indigo And Azo Dyes In Semicontinuous Reactors With Long Hydraulic Retention Time. **Process Biochemistry**. v. 38, p. 1213-1221, 2003.

RUIZ, E.J.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; PERALTA-HERNANDEZ, J.M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: effect of current density, Fe²⁺ and dye concentrations. **Chemical Engineering Journal**.. v. 171, p. 385-392, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W.F. Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos. **Caderno Temático 3**, p.1-83, 2004.

TUNÇ, S.; GURKANA, T.; DUMANB, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**. v. 181-182, p. 431- 442, 2012.



VERMA, P.; BALDRIAN, P.; NERUD, F. Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt(II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system. **Chemosphere**. v. 50, p. 975–979, 2003.