

ESTUDOS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO OXIDATIVA AVANÇADA DO CORANTE AZUL DE METILENO

Jéssica Elen Costa ALEXANDRE (1); Leonardo Silva de SOUSA (1); Zuleika Bezerra PINHEIRO (2), Marco Antônio BOTELHO (2), Glória Maria Marinho SILVA (2); Rinaldo dos Santos ARAÚJO (2)

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, 60411-220, Fortaleza-CE-Brasil, Fone: (85) 33073611, Fax: (85) 33073711, e-mail: jessica.ifce@yahoo.com.br

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental e-mail: rinaldo@ifce.edu.br

RESUMO

Diversos segmentos de indústrias, tais como as de tintas, papéis e têxteis utilizam corantes para tingir seus produtos e também consomem um volume substancial de água resultando em uma quantidade considerável de resíduos coloridos. Os corantes são compostos de difícil degradação através dos processos tradicionais de tratamento de efluentes provocando efeitos mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos a saúde humana, além de provocar alterações na biota aquática e causar toxicidade aguda e crônica dos ecossistemas. Diante dessa problemática, o presente trabalho se propõe a investigar e otimizar o processo de degradação/descoloração do corante sintético azul de metileno em solução aquosa (20 mg/L), aplicando os processos oxidativos avançados (POAs): fotolítico (UV), fotoquímico ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). A intensidade luminosa para os processos fotoassistidos foi de aproximadamente 29 mW/cm^2 . Os processos fotoquímico e Fenton foram realizados para diferentes concentrações de (H_2O_2) e ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), respectivamente. A Modelagem cinética realizada permitiu caracterizar o processo de descoloração tipicamente como de 1ª ordem. Particularmente, os valores da constante cinética de pseudo-primeira ordem obedeceram a seguinte sequência: ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) > ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) > UV. O processo Fenton destacou-se como o mais efetivo, sendo obtida uma taxa de degradação de 96% do corante em apenas 60 minutos de reação.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, efluentes têxteis, azul de metileno, cinética de degradação

1 INTRODUÇÃO

À medida que ocorre o desenvolvimento tecnológico, torna-se crescente a poluição ambiental por resíduos industriais, com destaque para os efluentes industriais têxteis, o que sucinta um necessário e rigoroso controle visando atingir níveis de contaminação os mais baixos possíveis. Diante desse panorama vem crescendo o número de estudos e a busca por novas formas de tratamento destes poluentes visando a definitiva solução do problema.

O setor têxtil pode ser considerado como extremamente poluidor por utilizar grandes volumes de águas em processos de tingimentos e fixação de corantes em tecidos. Sendo assim, a indústria têxtil se caracteriza por requerer alta demanda de água e por despejar efluentes com altas concentrações de corantes e outros produtos químicos participantes da longa cadeia produtiva. Um parâmetro importante a ser observado é a cor, sendo essa a característica mais notória nesse tipo de efluente. Os corantes sintéticos são moléculas orgânicas complexas de difícil degradação biológica, apresentando, pois, elevada recalcitrância (HASSEMER e SENS, 2002).

Os processos convencionais: coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica, osmose reversa vêm sendo frequentemente empregados no tratamento de efluentes industriais, apesar de não serem destrutivos e exigirem um pós-tratamento para eliminação dos resíduos e co-produtos gerados. Por outro lado, a aplicação dos processos oxidativos avançados (POAs) têm despertado grande interesse na comunidade científica. Esta tecnologia alternativa possibilita que o composto não apenas seja transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial poluente inferior) através de reações de oxidação que envolvem espécies reagentes fortemente oxidantes, os chamados radicais hidroxilos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O corante azul de metileno

O despejo de tintas lançadas em efluentes interfere na transmissão de luz nos corpos d'água que o recebem. O azul de metileno (Figura 1) é um corante orgânico catiônico muito utilizado como traçador de águas contaminadas, desinfetante e anti-séptico (POTGIETER, 1991), e empregado ainda na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos, e também usado como fotossensibilizador (KIRK-OTHMER, 1979).

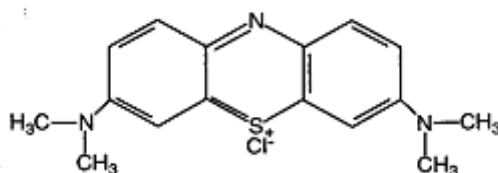


Figura 1 – Estrutura do corante: azul de metileno.

2.2 Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs caracterizam-se por gerarem ao curso da reação radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), espécies cuja capacidade oxidativa é bastante elevada. E, geral, oxidam grande parte dos contaminantes orgânicos à água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (mineralização). Radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser produzidas através de reações envolvendo fortes oxidantes, como o ozônio (O_3); o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores, como o óxido de titânio (TiO_2), o óxido férrico (Fe_2O_3), o óxido de zinco (ZnO), o óxido de alumínio (Al_2O_3), dentre outros. Na presença de catalisadores sólidos, os POAs são comumente denominados de processos heterogêneos, nas demais situações, são designados de homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Neste caso estão enquadrados os processos fotolíticos, fotoquímicos e Fenton. No processo fotolítico, a luz UV é a única fonte degradativa existente no meio e sua eficiência é menor quando comparada aos outros processos. A fotocatalise homogênea ou processo fotoquímico se utiliza da luz UV e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para destruir compostos químicos em água (sistema UV/ H_2O_2). A reação Fenton é baseada na decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do íon ferroso para produzir um radical hidroxilo (FLOTON et al., 2005).

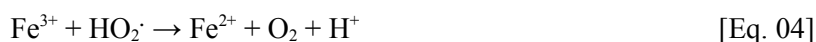
A reação Fenton é geralmente conduzida em meio ácido (pH = 2 a 3) para prevenir a precipitação de sais de ferro.



Íons férricos (Fe^{3+}) também podem reagir com H_2O_2 em uma reação tipo Fenton, regenerando íons ferrosos (Fe^{2+}) e assim suportando o processo (PÉREZ et al., 2002).



Segundo Dantas (2005), os íons ferrosos também podem ser regenerados através da reação dos radicais hidroperóxidos ($\text{HO}_2\cdot$) formados a partir dos íons férricos:



Neste contexto o objetivo deste trabalho é a aplicação de processos oxidativos avançados de fácil implementação e baixo custo operacional (Fenton e foto-assistidos) na degradação de azul de metileno em águas residuárias, melhorando as propriedades biológicas e físico-químicas do efluente para posterior reutilização.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os ensaios foram conduzidos com 100 mL de solução aquosa (20 mg/L) do corante sintético azul de metileno no interior de um reator cilíndrico de vidro recoberto com papel foto-reflexivo, sob agitação magnética constante. Todas as soluções foram preparadas em água deionizada Milli-Q. Como fonte de radiação UV foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda de 200 a 280 nm) protegida por um bulbo de quartzo. A intensidade luminosa (I_0) resultante foi de aproximadamente de 29 mW/cm². Peróxido de hidrogênio (30% v/v) e sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram fornecidos por Cromato Produtos Químicos Ltda e VETEC[®], respectivamente. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente (27°C).

3.2 Ensaios de Descoloração/Degradação

Experimentalmente, foram realizados processos Fotolítico, Fotoquímico e Fenton de oxidação do corante selecionado. O processo Fotoquímico foi realizado com quatro concentrações diferentes de H_2O_2 (0,07; 0,1; 0,15; e 0,2 mM). Na reação Fenton, as soluções sintéticas tiveram seus pHs iniciais ajustados a $3 \pm 0,2$; com adição de H_2SO_4 . Os estudos foram conduzidos em dois grupos utilizando diferentes proporções de concentrações de ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a fim de se obter o processo otimizado. No primeiro grupo, a concentração de H_2O_2 foi mantida fixa (0,05 mM) e variaram-se os níveis de Fe^{2+} : 0,03; 0,05; 0,1; e 0,2 mM. No segundo, adotou-se uma concentração de Fe^{2+} constante (0,05 mM) e variaram-se as concentrações de H_2O_2 : 0,05; 0,1; 0,2; e 0,4 mM.

As absorbâncias das alíquotas retiradas nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 45 e 60 min, foram obtidas em um espectrofotômetro UV – Visível (GENESIS 10UV) a 610 nm, após precipitação do ferro residual em meio alcalino.

As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a equação 05 a seguir.

$$\text{Eficiência}(\%) = \left(1 - \frac{a_f}{a_0} \right) \times 100\% \quad [\text{Eq. 05}]$$

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

A modelagem cinética de degradação para os processos oxidativos em estudo foi realizada para o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem (equação 06) de Chan e Chu (2003), apresentado a seguir.

$$\frac{a_i}{a_o} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad [\text{Eq. 06}]$$

Onde: a_i corresponde a absorvância da solução remanescente após tratamento oxidativo, a_o é a absorção inicial do corante índigo, $1/\sigma$ (adimensional) é uma constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema e $1/\rho$ é a constante cinética da reação de oxidação em estudo (min^{-1}).

4 RESULTADOS

Para o processo fotoquímico a influência das concentrações do agente oxidativo foi avaliada a partir dos perfis cinéticos da degradação do corante. A Figura 2 mostra os resultados cinéticos obtidos nesta etapa da investigação experimental.

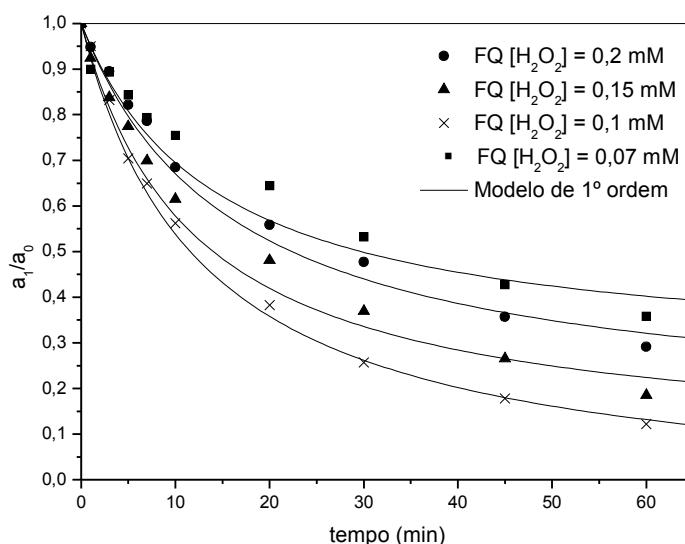


Figura 2 – Cinética de degradação do corante azul de metileno ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$) segundo o processo fotoquímico para diferentes concentrações de H_2O_2 . $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 29 \text{ mW/cm}^2$.

Na Figura 2 pode-se observar que para a concentração de H_2O_2 0,1 mM em 60 minutos de reação foi possível alcançar a degradação mais significativa do corante, correspondente a 88% de descoloração. A degradação foi inversamente proporcional ao aumento da concentração quando utilizadas as concentrações de 0,15 e 0,2 mM. Os parâmetros cinéticos do experimento fotoquímico estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos segundo modelo não-linear para a degradação da solução aquosa de azul de metileno segundo o processo oxidativo fotoquímico. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 29 \text{ mW/cm}^2$.

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mM	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	Degradação %
A	0,07	0,051	0,739	64,2
B	0,1	0,082	1,054	87,8
C	0,15	0,076	0,933	81,5
D	0,2	0,053	0,862	70,9

Do ponto de vista cinético pode-se observar que o experimento para a concentração de 0,1 mM de peróxido mostrou-se mais eficiente, apresentando a mais promissora constante cinética de reação ($0,082 \text{ min}^{-1}$) e uma maior capacidade oxidativa (1,054). Para valores superiores de oxidante (0,15 e 0,20mM) a degradação diminui em função dos mecanismos secundários de consumo de radicais hidroxilos que ocorrem quando o peróxido se encontra em excesso no meio (Huang et al., 1993)

Para o processo Fenton a influência das concentrações do agente oxidativo e do catalisador foi avaliada individualmente para a construção do modelo cinético mais representativo de degradação do corante. A Figura 3 mostra os resultados cinéticos obtidos nesta etapa da investigação experimental.

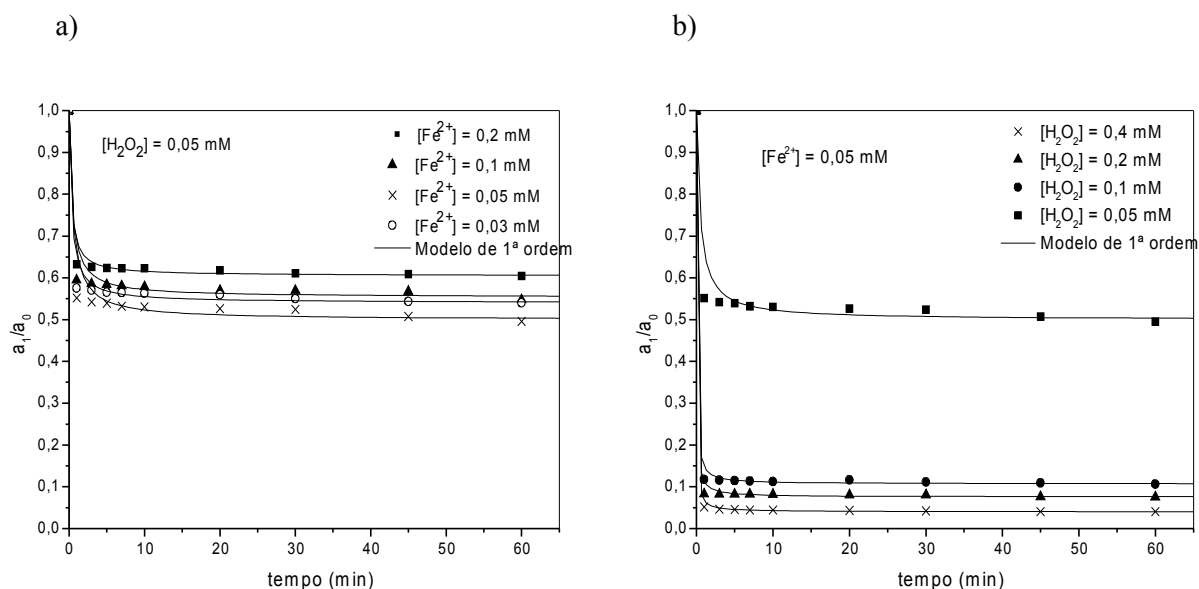


Figura 3 – Efeito dos íons Fe^{2+} e do H_2O_2 na degradação Fenton do corante azul de metileno.

Na Figura 3a pode-se observar que para a concentração do H_2O_2 fixa em 0,05 mM, o aumento da concentração de íons Fe^{2+} a partir de 0,1M tem efeito negativo sobre a eficiência de degradação, como já observado no processo fotoquímico. Por outro lado, na figura 3b observa-se que para uma concentração fixa do Fe^{2+} em 0,05mM, o aumento da concentração do H_2O_2 é acompanhado do aumento do % de degradação. A remoção máxima do corante azul de metileno ($\sim 96\%$) é atingida para concentrações de Fe^{2+} de 0,05 mM e H_2O_2 de 0,4 mM após 60 minutos de reação.

Os parâmetros cinéticos para os experimentos de degradação Fenton estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos segundo modelo não-linear para a degradação da solução aquosa de azul de metileno segundo o processo oxidativo Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Experimento	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	Degradação %
A	0,03	0,05	1,393	0,459	45,99
B	0,05	0,05	0,998	0,500	50,43
C	0,1	0,05	1,045	0,446	45,27
D	0,2	0,05	1,422	0,395	39,58
E	0,05	0,1	17,76	0,893	89,41
F	0,05	0,2	21,05	0,924	92,46
G	0,05	0,4	33,22	0,959	95,98

Assim, a partir da Tabela 2, pode-se observar que na reação Fenton o experimento para concentrações de 0,05 mM de íons ferrosos e 0,4 mM de peróxido mostrou-se mais eficiente, apresentando a mais promissora constante cinética de reação (33,22 min⁻¹) e a maior capacidade oxidativa (0,959).

Os dados comparativos de degradação do corante azul de metileno (20 mg/L) em solução aquosa utilizando os processos oxidativos fotolítico, fotoquímico (otimizado) e Fenton (otimizado) podem ser visualizados na Tabela 3 e Figura 4 apresentadas a seguir.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos, segundo modelo não-linear para a degradação da solução aquosa de azul de metileno para os processos oxidativos estudados. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 27^\circ\text{C}$.

Processo	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	I_0 (mW/cm ²)	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$	Degradação %
Fotolítico	-	-	29	0,028	0,141	14,2
Fotoquímico	0	0,1	29	0,082	1,054	87,8
Fenton	0,05	0,4	-	33,22	0,959	95,9

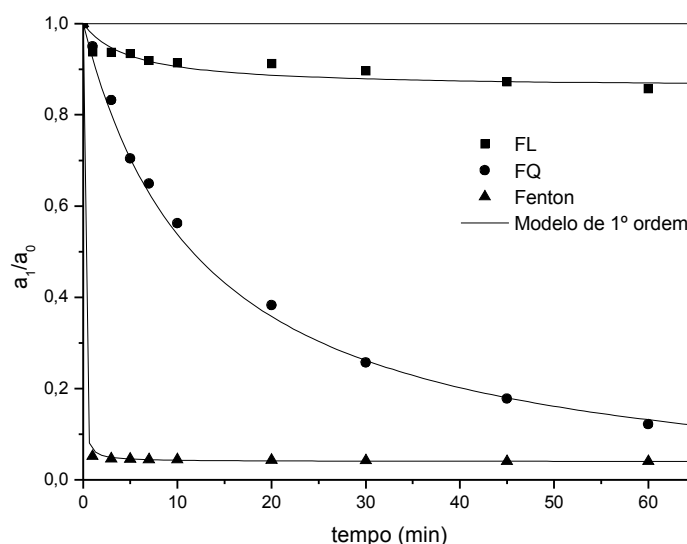


Figura 4 – Cinética de degradação do corante azul de metileno segundo os processos fotolítico (FL), fotoquímico (FQ) e Fenton. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 27^\circ\text{C}$.

A partir dos resultados anteriores podemos observar que os processos oxidativos fotoquímico e Fenton se mostraram bastante eficientes quanto à degradação do corante azul de metileno. Tanto do ponto de vista cinético, quanto de capacidade oxidativa, o processo mais favorável foi o sistema Fenton, mostrando-se o mais efetivo quando combinamos os contextos de otimização e *scale up*.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, em geral, os processos oxidativos avançados fotoquímico e Fenton apresentaram-se bastante eficientes na degradação/descoloração do corante sintético azul de metileno em solução aquosa à temperatura ambiente, com degradações entre 87 e 96%.

No processo Fenton, a partir de quantidades mínimas utilizadas de (Fe²⁺) e do agente oxidante (H₂O₂), 0,05 mM e 0,4mM, respectivamente, obteve-se uma degradação correspondente a cerca de 96% do corante em apenas 60 min, obtendo-se ainda a maior constante cinética reacional (33,22 min⁻¹), cerca de 405 vezes superior a do processo fotoquímico otimizado.

6 AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido durante a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

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

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

FLOTON V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere** 59, 1427-1437, 2005.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental** 7, 1, 2002.

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

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**; Jonh Wiley & Sons, New York, 1979, 1-24, 742.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research** 36, 2703-2710, 2002.

POTGIETER, J. H. **J. Chem. Educ.**, 1991, 68, 349.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, UNICAMP-SP, 3, 2004.