

II-491 - DEGRADAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS POR FOTOCÁTALISE HOMOGÊNEA UTILIZANDO REAGENTE DE FENTON**A.P.FERREIRA**

Engenheira Química pela UFPE, mestre em engenharia química UFPE, aluna de doutorado da UFPE e professora da secretaria de educação do estado de Pernambuco.

M.BENACHOUR

Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico Industrial 3, Orientador de Mestrado, Orientador de Doutorado, Doutorado em Génie Des Procédés pelo Institut National Polytechnique de Lorraine, França(1990), Professor Associado 2 da Universidade Federal de Pernambuco Brasil.

V.L.SILVA

Bolsista de Produtividade em Pesquisa 2, Orientador de Doutorado, Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil(1991), Sub Chefe do Departamento de Eng Química da Universidade Federal de Pernambuco Brasil.

Endereço: Rua Maria Digna Gameiro, 6869 apt: 104 Edf: Búzios - Candeias - Jaboatão dos Guararapes - PE - CEP: 54450-050 – Brasil – Tel: (081) 9743- 7146 e-mails: andreapacheco14@gmail.com

RESUMO

A temática ambiental vem sendo bastante discutida nos últimos anos pelos países desenvolvidos e em desenvolvimento, notando-se pelas leis que restringem a disposição final de subprodutos industriais nos compartimentos, solo, ar, água e biota.. O tratamento de efluentes contendo corantes é normalmente feito por processos biológicos ou físicos. A remoção desses corantes do meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois os tratamentos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Nos últimos anos tem crescido a busca por novas tecnologias efetivas para o tratamento de corantes. Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que apresentam alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e um custo operacional pequeno. São processos de oxidação que geram radicais hidroxilas (bastante reativos) que interagem com a molécula do poluente, convertendo-a em produtos inertes. Neste trabalho foi proposta a otimização de experimentos que utilizam o processo foto-Fenton utilizando luz artificial branca e negra para a remoção do corante Remazol Amarelo RNL 150% de soluções aquosas sintéticas. Foi aplicado um planejamento fatorial de 2^3 , no qual os fatores são as concentrações da solução de Fe^{+2} , H_2O_2 e o tempo(min) de exposição à luz branca e negra. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, adicionando às respectivas quantidades de Fe^{+2} e H_2O_2 a 60mL de solução aquosa 100ppm do corante (ajustada a pH 3,0) e logo em seguida foi exposta a luz branca e negra, conforme os níveis do planejamento fatorial. A concentração remanescente do corante foi determinada por espectrofotometria UV-Visível em 410 nm. A resposta a ser otimizada foi a taxa de remoção do corante(%). Analisando-se os resultados gerados pelo planejamento fatorial verificou-se que o experimento que permitiu a maior taxa de remoção do corante envolveu as condições operacionais seguintes: concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} de 38,71 mol/L e $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, respectivamente, tempo de irradiação de 40 min no sistema luz branca. A taxa média de remoção nestas condições foi de 99,95%. Para a viabilidade econômica e ambiental do processo, propõe-se utilizar as variáveis em seus menores níveis no sistema de luz branca e luz negra. A proposta de um modelo cinético de primeira ordem permitiu validar corretamente os dados experimentais obtidos em condições ótimas de degradação do corante em sistema de luz negra e luz branca.

PALAVRAS-CHAVE: corantes, processos oxidativos avançados, reação Fenton, Foto-Fenton, planejamentos fatoriais.

INTRODUÇÃO

A grande quantidade de efluentes gerados pela indústria têxtil contém uma variedade de produtos químicos, que podem gerar uma série de problemas quando lançados nos afluentes sem o tratamento adequado. Nos processos de coloração, usa-se substâncias que podem ser tanto inorgânicas como orgânicas, sendo que as substâncias orgânicas os corantes são as empregadas em maior quantidade. Por toda a história os corantes

foram objetos de atividades comerciais, tendo sido intensamente empregados para a coloração de vários substratos tais como: alimentos, cosméticos, plásticos e substratos têxteis e etc.

Os corantes têxteis, principalmente os azo corantes, representam um sério problema ambiental. Uma grande quantidade de resíduos de corante é descartada nos efluentes durante o processo de tingimento na indústria têxtil o problema surge não só devido à cor do efluente, mas também devido aos resíduos dos azos corantes que podem prejudicar potencialmente a jusante de um rio ou manancial.

Os estudos sobre métodos para se remover a cor de afluentes, proveniente da contaminação por corantes são bem antigos. A necessidade em se tratar volumes de efluentes têxteis contendo corantes, acarretou no desenvolvimento de diversas metodologias para tentar solucionar o problema.

Diversos trabalhos sobre o tema em questão foram propostos, utilizando desde processos simples até técnicas combinadas, sendo as mais comuns a adsorção, tratamentos biológicos, ozonização direta ou com luz ultravioleta, luz ultravioleta isoladamente ou associada a agentes oxidantes e catalisadores e, até mesmo, o uso de ultra-som para mineralização de soluções contendo corantes.

Nas duas últimas décadas vem surgindo novas tecnologias que são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que apresentam várias técnicas alternativas, podendo-se citar a reação de Foto-Fenton que geram radicais hidroxilas, com elevado poder de oxidação, pela decomposição de peróxido de hidrogênio.

O presente trabalho teve como objetivo geral a remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% das soluções aquosas sintéticas, utilizando-se o método Foto-Fenton com luz artificial branca e negra sistema reacional operando em batelada. Foram adotados planejamentos fatoriais 2^3 , considerando-se como variáveis: a concentração do ferro, a concentração do peróxido de hidrogênio e o tempo de irradiação.

MATERIAS E MÉTODO

Os reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas foram: Sulfato Ferroso Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) MERCK S. A Ind. Químicas Ltda; Peróxido de Hidrogênio 50% (H_2O_2) Assunção Representações e Com. Ltda; Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) F. Maia – Indústria e Comércio Ltda, Corante Remazol Amarelo Ouro 150% DyStar (Figura 1).

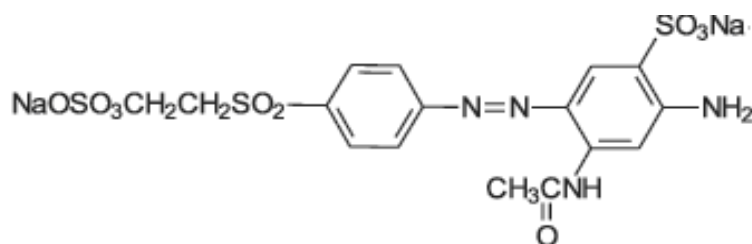


Figura 1: Estrutura molecular do corante Remazol amarelo Ouro RNL 150%.

Fonte: KUNZ *et al.* (2002).

O método utilizado nesse processo foi o Foto-Fenton utilizando luz branca e negra. A otimização de três fatores em um processo multivariável permite realizar os experimentos economizando tempo e reagente. Dessa forma, foram avaliados: a) Concentração de ferro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ b) Concentração de peróxido de hidrogênio e c) Tempo de irradiação, aplicando-se um Planejamento Fatorial 2^3 completo, acrescido de um ponto central em triplicata. A resposta a ser otimizada neste estudo foi a percentagem de descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% em soluções aquosas. Na Tabela 1 estão listadas as variáveis e os níveis estudados neste trabalho.

A cinética no processo de descoloração do corante Remazol amarelo RNL 150% foi feita a partir das melhores condições otimizadas para os sistemas de luz negra e luz branca no sistema reacional e em batelada. Foi

adotado neste trabalho um modelo cinético de primeira-ordem, para o sistema batelada operando com luz negra e branca, permitindo-se o cálculo da constante cinética aparente da reação, a qual engloba numa configuração única o conjunto das contribuições das reações envolvidas no mecanismo complexo de descoloração do Remazol, conhecendo-se as concentrações e os tempos respectivos de ocorrência do processo.

Tabela 1: Variáveis e níveis estudados no processo de remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150%.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Ponto Central (0)	Superior (+)
1 – Concentração da solução de Fe^{2+} (mg/L)	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$
2 – Concentração de H_2O_2 (mg/L)	19,35	29,03	38,71
3 – Tempo de irradiação (min)	20	30	40

RESULTADOS

Os ensaios com luz negra foram compostos por oito experimentos com repetições autênticas (duplicata) dos mesmos e triplicata do ponto central. Todos os experimentos foram realizados de forma aleatória, com a finalidade de minimizar erros sistemáticos. Os resultados da taxa de remoção média do corante são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do planejamento fatorial sistema Luz Negra.

Experimento	H_2O_2 (μL)	Fe^{2+} (μL)	Tempo de exposição à luz Negra (min)	Concentração remanescente do corante (mg/L)	Remoção do cor (%)
1	4 (-)	2 (-)	20 (-)	33,71	66,29
2	8 (+)	2 (-)	20 (-)	31,52	68,48
3	4 (-)	4 (+)	20 (-)	12,27	87,73
4	8 (+)	4 (+)	20 (-)	6,73	93,27
5	4 (-)	2 (-)	40 (+)	18,84	81,16
6	8 (+)	2 (-)	40 (+)	12,83	87,17
7	4 (-)	4 (+)	40 (+)	5,05	94,95
8	8 (+)	4 (+)	40 (+)	2,05	97,95*
9	6 (0)	3 (0)	30 (0)	5,84	94,16
10	6 (0)	3 (0)	30 (0)	5,59	94,41
11	6 (0)	3 (0)	30 (0)	5,12	94,88

Pode-se observar que nesse sistema a maior taxa de remoção do corante foi nos níveis máximos do planejamento chegando com uma taxa de 97,95%.

Na Tabela 4 está apresentada a matriz de planejamento do fatorial 2^3 , juntamente com os resultados dos ensaios, expressos como remoção do composto Remazol Amarelo Ouro RNL 150% para o sistema em batelada com Luz Branca. Nos ensaios 1 a 8 os valores mostrados são a média das duplicatas. Observa-se que a descoloração do corante variou de 70,29% a 99,95%

Tabela 4: Resultados do planejamento fatorial sistema luz branca.

Experimento	H ₂ O ₂ (μL)	Fe ²⁺ (μL)	Tempo de exposição à luz branca (min)	Concentração remanescente do corante (mg/L)	Remoção de cor (%)
1	4 (-)	2 (-)	20 (-)	20,71	79,29
2	8 (+)	2 (-)	20 (-)	15,52	84,48
3	4 (-)	4 (+)	20 (-)	10,91	89,09
4	8 (+)	4 (+)	20 (-)	9,88	90,12
5	4 (-)	2 (-)	40 (+)	12,13	87,87
6	8 (+)	2 (-)	40 (+)	3,79	96,21
7	4 (-)	4 (+)	40 (+)	1,65	98,35
8	8 (+)	4 (+)	40 (+)	0,05	99,95*
9	6 (0)	3 (0)	30 (0)	4,23	95,77
10	6 (0)	3 (0)	30 (0)	2,95	97,05
11	6 (0)	3 (0)	30 (0)	4,82	95,18

Quanto ao aspecto visual das amostras, nos dois sistemas houve ausência total de coloração em todos os ensaios estudados, porém as concentrações residuais variaram de forma imperceptível a olho nu (Figura 3 e 4).



Figura 3: Ensaios antes da exposição da radiação.



Figura 4: Ensaios depois de 40 minutos exposto a radiação.

Utilizando-se as repetições realizadas nos ensaios do planejamento fatorial, foram calculados os erros padrão e os intervalos de 95% de confiança para o valor de um efeito. O efeito cujo valor absoluto excede 1,56 (erro padrão x t_{student}) é considerado estatisticamente significativo.

Para o sistema de luz negra, todos os efeitos principais e os de interação Fe²⁺ x tempo e H₂O₂ x Fe²⁺ x Tempo foram estatisticamente significativos, porém a quantidade de Fe²⁺ foi o que apresentou o maior efeito (positivo), de 17,69, favorecendo a elevação da taxa de remoção do corante (Tabela 5).

Tabela 5: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do Sistema Luz Negra.

Efeitos	Variáveis	Valor dos Efeitos	Erro Padrão
Efeitos Principais	H ₂ O ₂ (μL)	4,18	+/- 0,69
	Fe ²⁺ (μL)	17,69	+/- 0,69
	Tempo	11,36	+/- 0,69
Efeito de interações entre as variáveis	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL)	0,83	+/- 0,69
	H ₂ O ₂ (μL) x Tempo	0,32	+/- 0,69
	Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-5,41	+/- 0,69
	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-1,58	+/- 0,69

No sistema de luz negra houve uma variação significativa da taxa de remoção do corante em relação aos níveis dos três fatores, ou seja, com o aumento de peróxido, ferro e tempo, aumenta a porcentagem de remoção do corante.

No sistema de luz branca como se pode observar na (Tabela 5), o aumento do nível de H₂O₂ aumenta a descoloração do corante em 4,03%, enquanto que o aumento do tempo a eleva em 9,85%.

Tabela 5: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do sistema luz branca.

Efeitos	Variáveis	Valor dos Efeitos	Erro dos Efeitos
Efeitos Principais	H ₂ O ₂ (μL)	4,03	+/- 0,49
	Fe ²⁺ (μL) □	7,42	+/- 0,49
	Tempo	9,85	+/- 0,49
Efeito de interações entre as variáveis	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL)	-2,71	+/- 0,49
	H ₂ O ₂ (μL) x Tempo	0,93	+/- 0,49
	Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-0,30	+/- 0,49
	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL) x Tempo	0,64	+/- 0,49

Para os dois sistemas pode-se ser mais bem evidenciados pela elaboração dos cubos apresentados nas Figuras 5 para o sistema de luz negra e na Figura 6 para o sistema de luz branca.

No sistema de luz negra como se pode observar no gráfico das respostas médias em função dos fatores: H₂O₂, Fe²⁺ e tempo, as maiores variações da taxa de remoção do corante (22 e 25,14 e 11) ocorrem quando Fe²⁺ passa do nível mínimo para o máximo. Em média, tem-se 17,69% quando isso ocorre. As variáveis tempo e H₂O₂, também, apresentam efeitos positivos consideráveis sobre a resposta, 11,36% e 4,18%, respectivamente. Deste modo, como mostra a Figura 5, com o passar do tempo de exposição à radiação de 20 para 40 min, a taxa de remoção média cresceu de 5% a 19%.

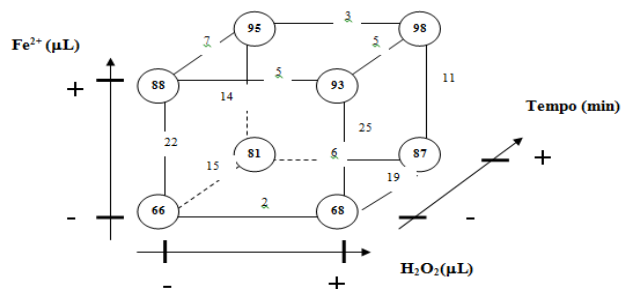


Figura 5: Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, H₂O₂(μL), Fe²⁺(μL) e tempo. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%).

No sistema de luz branca como pode se ver no gráfico da Figura 6 das respostas médias em função dos fatores: H₂O₂, Fe²⁺ e tempo, as maiores variações da taxa de remoção do corante (8,9,10 e 12) ocorrem quando o tempo passa de 20 min para 40 min. Em média, tem-se um aumento de 9,85% na taxa de remoção do corante quando isso acontece. As variáveis H₂O₂ e Fe²⁺ também apresentam efeitos positivos consideráveis sobre a resposta (4,03% e 7,42%, respectivamente). Deste modo, como mostra a Figura 6, com aumento da quantidade de H₂O₂ de do nível mínimo para o máximo a taxa de remoção aumentou de 1% a 9%. Ao aumentar a quantidade de Fe²⁺ do nível mínimo para o máximo a taxa de remoção aumentou de 4% a 11%.

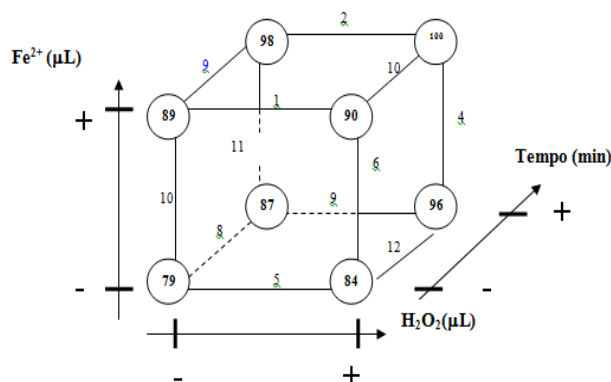


Figura 6: Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, H₂O₂(μL), Fe²⁺(μL) e tempo. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%).

A cinética pra o sistema de luz negra foi feita a partir das variações das concentrações com o tempo e admitindo-se uma cinética aparente de primeira-ordem, plotou-se a curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ em função do tempo t,

sendo o resultado apresentado na Figura 7. Adotando uma regressão linear, a aproximação da curva por uma reta passando pela origem se mostrou satisfatória ($R^2 = 0,96$), validando assim o modelo cinético proposto, com coeficiente angular da reta representando a constante aparente da velocidade da reação $k_E = 0,0842 \pm 0,0044 \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

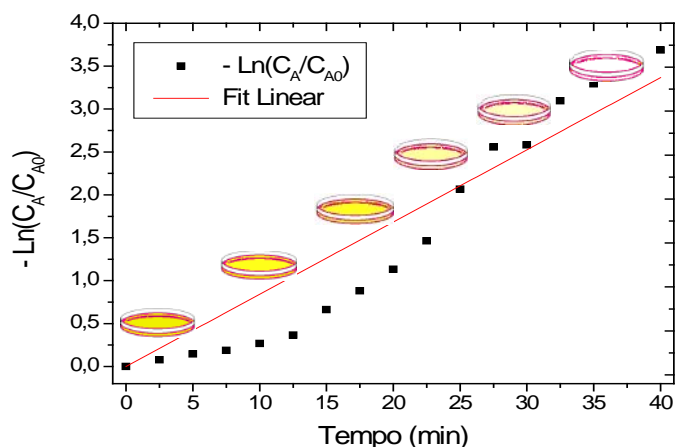


Figura 7: Curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus t, para sistema Luz Negra.

Um procedimento análogo foi aplicado na validação da cinética de primeira ordem proposta para a degradação do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% no sistema de luz branca. Plotou-se a curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ em função do tempo t, procedendo com uma regressão linear, obteve-se uma reta passando pela origem ($R^2 = 0,98$), conforme apresentado pela Figura 8. Conclui-se então que a reação pode ser aproximada realmente por uma cinética de primeira e que avaliação do coeficiente angular da reta permitiu quantificar uma constante de velocidade aparente $k = 0,1056 \pm 0,0044 \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

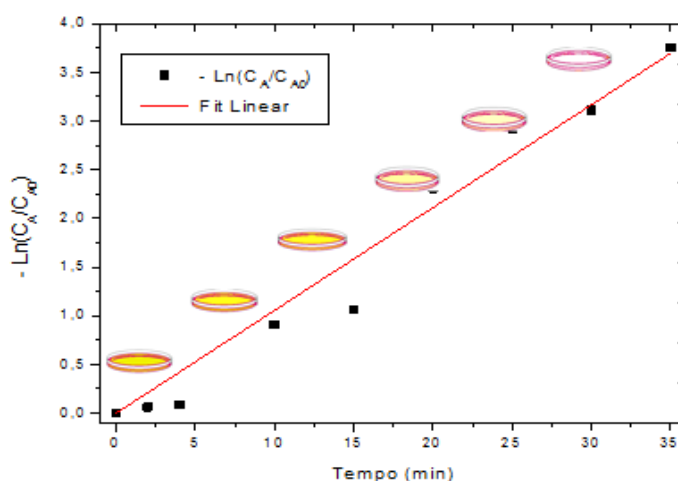


Figura 8: Curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus t, para sistema Luz Branca.

Vale ressaltar também que a constante de velocidade da reação obtida com uso da luz branca é maior que a da luz negra, resultado esperado, visto que com luz branca houve maior eficiência na degradação do Remazol Amarelo Ouro RNL 150%, em comparação com a luz negra, em condições operacionais idênticas.

CONCLUSÃO

No sistema Foto-Fenton luz negra, a taxa da remoção do corante variou de 66,29% para os níveis mínimos até 97,95% para os níveis máximos, uma taxa satisfatória para degradação de corantes;

No sistema Foto-Fenton luz branca, em todas as amostras foram obtidas taxas de descoloração superior a 79%. Nas concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} de 38,71 mol/L e $2,4 \times 10^{-5}$ mol/L, respectivamente, referente ao oitavo experimento, obteve-se a maior taxa de remoção do corante, com um valor médio de 99,95%;

A reação de descoloração em sistema luz branca e luz negra, na condição ótima de degradação do corante, pode ser aproximada por uma cinética de primeira ordem, com uma constante de velocidade aparente k igual a 0,1056 (min^{-1}) e 0,0824 (min^{-1}), respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSALEN, I.A.; MONTEIRO, R.T.R.; DELLAMATRICE, P.M.; KAMIDA, H.M. Biodegradação de Efluente Têxtil e Nove Corantes Técnicos Utilizando Fungos Basidiomicetos. Revista *Química Têxtil*, nº 76, p.44-52, 2004.
2. OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003
3. SAQUIB, M.; MUNEEB, M.; - Semicondutor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*. v.53. 237-249. 2002.
4. TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. – Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. *Caderno Temático*. v. 3. 2004.