

INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE H_2O_2 NA LEI DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO BLUE

Railson de Oliveira Ramos (1); Josivandro do Nascimento Silva (2); José Vanderley do Nascimento Silva (3); (4) Suelly Fernandes da Silva; Wilton Silva Lopes (5)

1- *Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-PPGCTA*, e-mail: railson_uepb@outlook.com; 2- *Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-PPGCTA*, e-mail: josivandro@hotmail.com; 3- *Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-PPGCTA*, e-mail: j-vnsilva@hotmail.com; 4- *Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-DQ*, e-mail: susuelyfernandes@hotmail.com; 5 - *Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-DESA-PPGCTA*, e-mail: wiltonuepb@gmail.com

O Foto-fenton é um Processo Oxidativo Avançado que emprega a combinação de $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ na geração de radicais hidroxila e tem se destacado pela alta capacidade de mineralização da matéria orgânica. Diversas pesquisas envolvendo Foto-fenton na degradação de corantes em efluente têxtil e outros contaminantes aplicam diferentes proporções entre $Fe^{2+}:H_2O_2$ buscando os maiores níveis de degradação. O presente trabalho desenvolveu um estudo sobre a influência da dosagem de H_2O_2 na velocidade de reação de Foto-fenton aplicada à degradação do corante têxtil índigo blue (IB) analisando carbono orgânico total (COT). O sistema experimental envolveu um RFP equipado com lâmpada UV operando em regime batelada. Preparou-se um efluente de estudo contendo IB, e durante as cinéticas de degradação analisou-se o COT nos tempos 0, 5, 15, 30 e 60 min. A dosagem de Fe^{2+} e a concentração de IB foram fixadas em, respectivamente, 2 mmol/L e 25 ppm. Aplicou-se dosagens de H_2O_2 6, 12 e 24 mmol/L, e foi empregando o método diferencial de lei de taxa de reação. Encontrou-se o valor da Constante de velocidade (K), e a ordem de reação (N) para cada dosagem de H_2O_2 . De acordo com os dados obtidos, para estas condições estudadas, a ordem de reação tem uma relação linear ($R^2=0,98$) inversamente proporcional com a dosagem de H_2O_2 empregada, expressa por $N=(-0,6158[H_2O_2]+11,803)$. Em relação ao K, verificou-se que $\ln(K)$ tem uma relação linear ($R^2=1$) inversamente proporcional com o valor de N e expressa pela equação $N=(-1,1155.\ln(K)-2,7796)$, assim, $\ln(K)$ aumenta com o aumento da dosagem de H_2O_2 empregada.

Palavras-chave: Foto-fenton, Degradação de corantes, Processos Oxidativos Avançados, Tratamento de efluentes, blue Índigo.

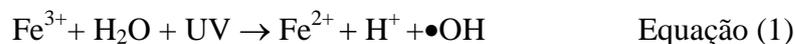
INTRODUÇÃO

Dallago (2005) descreve que do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor industrial, devido à elevada estabilidade química dos corantes, que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias.

Uma alternativa que tem sido bastante estudada para o tratamento de efluentes contendo substâncias orgânicas de difícil degradação são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que consistem na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores como H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), TiO_2 (dióxido de Titânio), O_3 (ozônio), luz UV (ultra-violeta), ultra-som e sais de ferro (KANG, 2002).

A Fotocatálise homogênea com reagente de fenton é um POA que tem sido aplicado nos tratamentos de corantes dos mais diversos efluentes industriais (MARTINS et al. 2011; ZAWADZKI, 2008; FREITAS, 2006) pois tem a capacidade de mineralizar a matéria orgânica em subprodutos simples como H_2O e CO_2 , que minimiza a preocupação dos subprodutos formados pelos corantes, além de apresentar vantagens em relação a outros tratamentos, como alta eficiência, baixo custo de reagentes, e baixa produção de resíduos.

A reação de Foto-fenton causa a dissociação do oxidante e a formação dos reativos radicais hidroxila que oxidam poluentes orgânicos levando-os a mineralização (SANTOS, 2009). A seguir, as Equações (1), (2) e (3) representa a reação de Foto-fenton.



Grande parte das pesquisas que são desenvolvidas empregando fotofenton na degradação de contaminantes avaliam as proporções entre a concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 no meio reacional que apresentem a melhor eficiência nas degradações. KAVITHA et al (2005) descreve que cada sistema requer a aplicação de dosagem ótima de H_2O_2 . Diversas pesquisas também avaliam o comportamento de cinética de degradação pelo processo Fenton, com o objetivo de avaliar a velocidade de desaparecimento da contaminantes aplicando a regressão linear para avaliar a aproximação a cinéticas pseudo de 1º ou 2º ordem (ALMEIDA; 2014).

Este trabalho buscou conduzir experimentos de forma a avaliar a influência das dosagens iniciais de peróxido na ordem de reação, e na constante de velocidade de reação foto-fenton aplicada ao tratamento de água contaminada com corante orgânico. De acordo com Metcalf e Eddy

Inc. (2003), a aplicação do método diferencial permite a obtenção da expressão da taxa para uma determinada reação química. A equação a seguir mostra a lei de velocidade para o método diferencial

$$\ln\left(-\frac{dCa}{dT}\right) = \ln K + N \cdot \ln(Ca) \quad \text{Equação (4)}$$

De onde podemos concluir que a inclinação da reta é a ordem da reação (N), enquanto que o intercepto fornece o logaritmo da constante de velocidade (K). Para se determinar a derivada da concentração com relação ao tempo, pode-se usar a diferenciação de polinômio ajustado que é uma técnica bastante usada atualmente para diferenciar dados experimentais, e consiste em ajustar os dados de concentração-tempo por um polinômio de grau N.

$$Ca = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \dots + a_nT^n \quad \text{Equação (5)}$$

Após a determinação dos coeficientes do polinômio, faz-se a derivada de dCa/dT .

$$\frac{dCa}{dT} = a_1 + 2a_2T + 3a_3T^2 \dots + nanT^{n-1} \quad \text{Equação (6)}$$

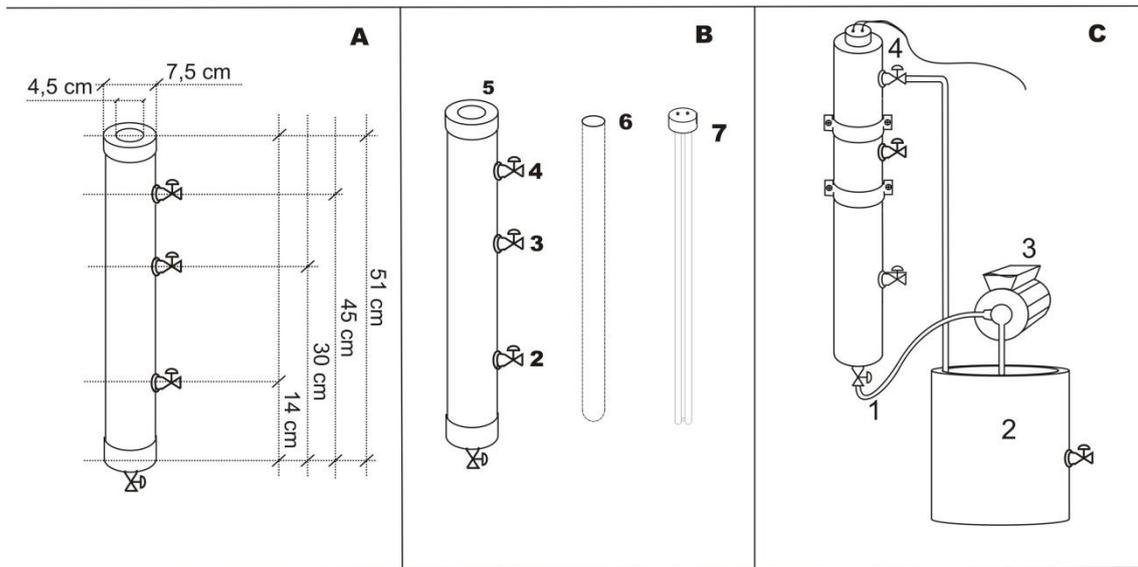
Plotando-se o log neperiano de $-dCa/dT$, em função do log neperiano de Ca, obtém-se a Equação 4.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a influencia da dosagem de H_2O_2 na lei de velocidade de reação do POA Foto-fenton aplicado no tratamento de água contaminada por corante orgânico Índigo Blue.

METODOLOGIA

Para realização das cinéticas de degradação de corante, foi empregado um RFP em regime batelada, constituído de um cilindro externo de PVC, um tubo interno de quartzo e uma lâmpada UV-C de 90W, como descritos na Figura 1 a seguir. O sistema operou com um tanque de 10 L de água de estudo, que tinha seu conteúdo equalizado com o reator por uma bomba.

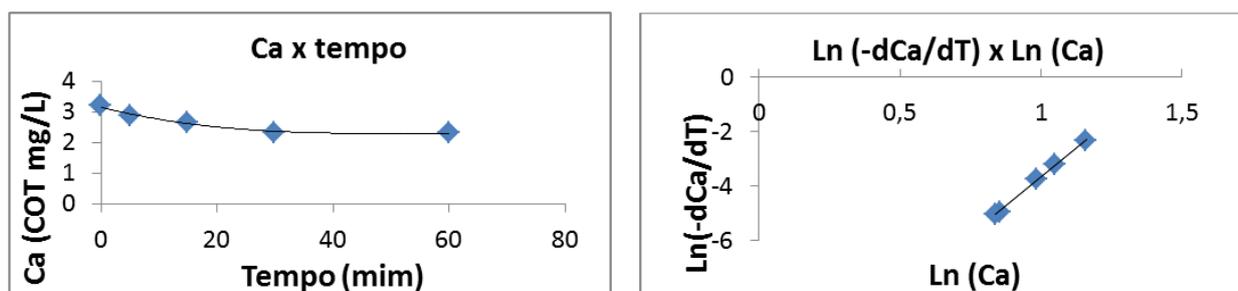
Figura 1: Estrutura de funcionamento do reator.



A água de estudo foi preparada através da adição do corante orgânico Indigo Blue em água do açude Epitácio Pessoa – PB, para uma concentração de 25 ppm. O pH de reação no reato foi pH ajustado com H_2SO_4 . Os tempos de coleta no sistema experimental foram 0, 5, 15, 30 e 60 mim. As amostras eram coletadas em volumes de 50 ml, e no momento da coleta o pH era ajustado para 9 com KOH (para possibilitar a coagulação). Em seguida as amostras eram centrifugadas à 2500 RPM por 5 mim, e então fazia-se a análise de COT.

Para avaliar a influencia da proporção $Fe^{2+}:H_2O_2$, foram testadas as proporções 1:3, 1:6 e 1:9, para uma concentração inicial de Fe^{2+} de 2 mmol/L (utilizou-se $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$). Operando o sistema com concentração inicial de H_2O_2 de 6 mmol/L, foi ajustado um polinômio de 3º, e os gráficos de Ca (COT mg/L) em função do tempo, e $\ln(-dCa/dT)$ em função de $\ln(Ca)$ são apresentados na Figura 2 a seguir.

Figura 2: Gráficos de Ca em função do tempo, e $\ln(-dCa/dT)$ em função de $\ln(Ca)$ para 6mmol/L de H_2O_2 .



- Para Ca em função do tempo obteve-se: $R^2 = 0,974$

$$Ca = -5E - 06T^3 + 0,0009T^2 - 0,0474T + 3,15 \quad \text{Equação (7)}$$

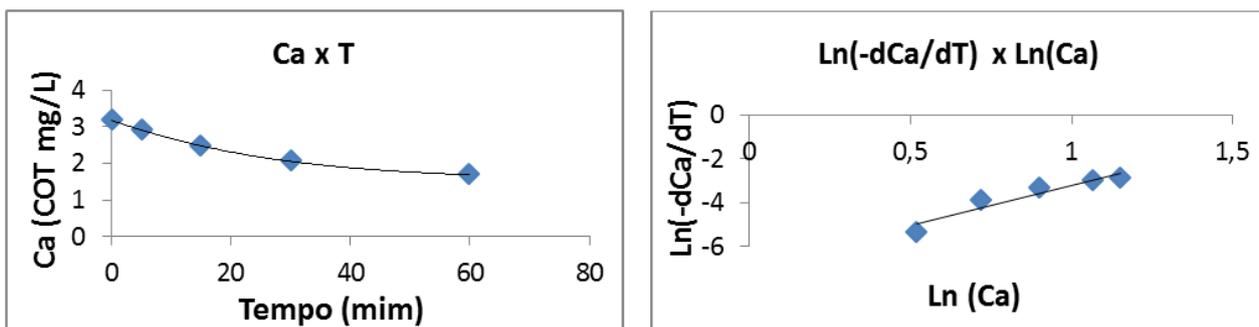
- Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) obteve-se: $R^2 = 0,997$

$$\ln\left(-\frac{dCa}{dT}\right) = 8,45 Ca - 12,1 \quad \text{Equação (8)}$$

- Assim, $K = 5,5 \times 10^{-6}$ e $N = 8,45$

Para concentração inicial de H_2O_2 de 12 mmol/L, foi ajustado um polinômio de 3º, e os gráficos de Ca (COT mg/L) em função do tempo, e Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) são apresentados na Figura 3 a seguir.

Figura 3: Gráficos de Ca em função do tempo, e Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) para 18 mmol/L de H_2O_2 .



- Para Ca em função do tempo obteve-se: $R^2 = 1$

$$Ca = -4E - 06T^3 + 0,0008T^2 - 0,0576T + 3,1729 \quad \text{Equação (9)}$$

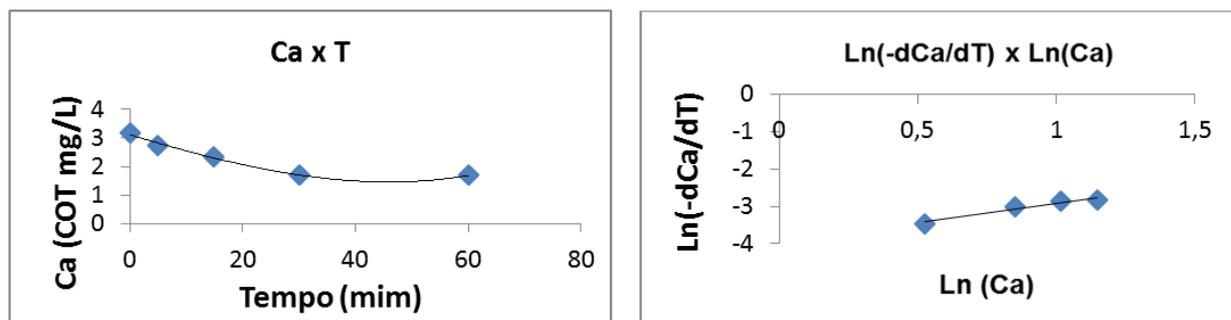
- Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) obteve-se: $R^2 = 0,91$

$$\ln\left(-\frac{dCa}{dT}\right) = 3,72 Ca - 6,93 \quad \text{Equação (10)}$$

- Assim, $K = 9,7 \times 10^{-4}$ e $N = 3,72$

Para concentração inicial de H₂O₂ de 18 mmol/L, foi ajustado um polinômio de 3º, e os gráficos de Ca (COT mg/L) em função do tempo, e Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) são apresentados na Figura 4 a seguir.

Figura 4: Gráficos de Ca em função do tempo, e Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) para 18 mmol/L de H₂O₂.



- Para Ca em função do tempo obteve-se: $R^2 = 0,99$

$$Ca = 6E - 06 T^3 + 0,0002T^2 - 0,0597T + 3,1168 \quad \text{Equação (11)}$$

- Ln (-dCa/dT) em função de Ln (Ca) obteve-se: $R^2 = 0,96$

$$\ln \left(-\frac{dCa}{dT} \right) = 1,06Ca - 3,97 \quad \text{Equação (12)}$$

- Assim, $K = 0,019$ e $N = 1,06$

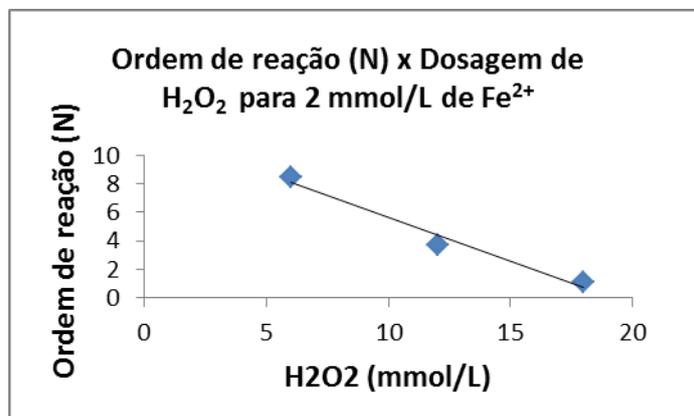
Observando os valores da constante de velocidade para cada dosagem de peróxido, foi possível verificar que o aumento na concentração de H₂O₂ promoveu um aumento no valor da constante. Já em relação à ordem de reação, os valores de N diminuíram com o aumento da dosagem de peróxido. Na tabela 1 a seguir, é possível observar estes valores para cada proporção.

Tabela 1: Valores experimentais de K, Ln K e N.

Dosagem de H ₂ O ₂	Valor de K	Ln K	Valor de N
1:3	0,000005	- 12,2	8,45
1:6	0,00097	- 6,93	3,72
1:9	0,019	-3,96	1,06

Na figura 5 a seguir, a ordem de reação N , em função da dosagem de peróxido, para uma concentração inicial de Fe^{2+} de 2 mmol/l e de IB de 25 ppm.

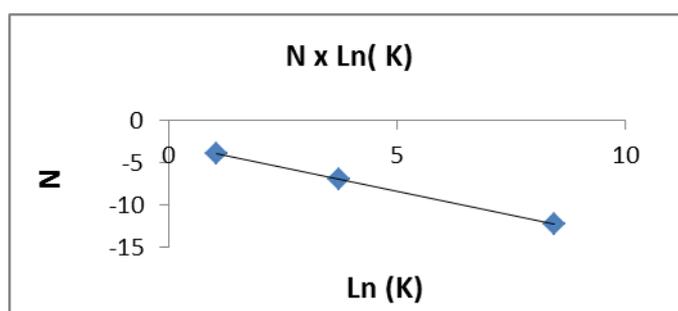
Figura 5: Ordem de reação (N) em função da dosagem de peróxido $R^2 = 0,98$



$$N = -0,6158x[\text{H}_2\text{O}_2] + 11,803 \quad \text{Equação (13)}$$

Desta forma pode-se dizer que para um valor de $R^2 = 0,98$, existe uma relação diretamente proporcional entre a dosagem de peróxido aplicada e a ordem de reação, expressa pela Equação 13, para a reação de Foto-fenton em estudo. A Figura 6 a seguir apresenta a relação entre a Ordem de reação N , e a constante K .

Figura 6: Relação entre a Ordem de reação N , e a constante K .



$$N = -1,1155 \text{Ln}(K) - 2,7796 \quad (R^2 = 1) \quad \text{Equação (14)}$$

Observando a relação entre o valor de ordem de reação (N) e a constante K , com $R^2 = 1$, expressa pela Equação 14, também pode-se dizer que existe uma relação direta entre o valor da

dosagem de peróxido, e o valor do $\ln(K)$, uma vez que, existe uma relação direta entre N e K expressa pela equação 13, porém, a como observado, se a relação é inversa entre K e N , a relação entre K e concentração de H_2O_2 será diretamente proporcional, uma vez que N decresce com o aumento de H_2O_2 .

Verificou-se que o aumento no valor da constante K representa o aumento de remoção de COT encontrado nas cinéticas de degradação, onde o aumento na proporção de H_2O_2 de 1:3, 1:6 e 1:12 representou uma remoção percentual de COT de, respectivamente, 64, 74 e 76 %.

CONCLUSÕES

A aplicação do método diferencial permitiu a obtenção da expressão da taxa para a reação de foto-fenton aplicado ao tratamento de água contaminada com o corante orgânico índigo blue. A obtenção dos valores de ordem de reação e constante de velocidade permitiu concluir que a dosagem de peróxido de hidrogênio a aplicado no tratamento de foto-fenton, nas condições estudadas, tem relação direta com a lei de velocidade de reação, e que é possível obter uma relação qualitativa para esta relação. Também se verificou que nas condições estudadas, o valor da constante de velocidade tem uma relação direta com o valor de ordem de reação.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. S. F., investigação do uso do processo fenton no tratamento terciário de efluente agroindustrial e na degradação do antibiótico norfloxacin, UTFP. PPGTA-2014.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO; OLIVEIRA, L. C. Resíduos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. Química nova, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 432-437, maio/jun. 2005.

FREITAS, K. B.; SILVA, L. V.; OLIVEIRA, S. B., tratamento de efluente têxtil através do reagente de fenton, XLVI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, ABQ, SALVADOR, BA, 2006.

MARTINS, M. L., SILVA, E. C., NETO, M. M. J., MOREIRA, M. P. R. F., Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC, Eng Sanit Ambient, v.16 n.3, 261-270, 2011.

METCALF E EDDY INC. Wastewater engineering, 4th ed, Boston: McGraw Hill, 2003

KANG, K.-H.; SHIN, H. S.; PARK, H. *Characterization of humic substances present in a landfill leachate with different landfill ages and its applications*. Water Research. n. 26, p. 4023 – 4032, 2002.

KAVITHA, V., PALANIVELU, K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process. Water Research. v. 39,p. 3062–3072, 2005.

SANTOS, F. P. A., estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurômetro a partir de processos fenton, foto-fenton e tio₂, CNPq – PIBIC 2008/09, Departamento de Química, UFMS-Cidade Univercitaria – MS, 2009.

ZAWADZKI, S. F., ZAMORA, P. P., SOUZA, W. K., Imobilização de ferro (ii) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton, *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 5, 1145-1149, 2008.