

## ESTUDO DE FATORES QUE MODIFICAM A CONSTANTE DA CINÉTICA DE REAÇÃO NO PROCESSO FOTO-FENTON

Railson de Oliveira Ramos (1), Josivandro do Nascimento Silva (2); Maria Virgínia da Conceição Albuquerque (3); Josivaldo Rodrigues Sátiro (4); 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: virginia.albuquerque@yahoo.com.br; 5 - *Universidade Estadual da Paraíba-UEPB-DESA-PPGCTA*, e-mail: wiltonuepb@gmail.com.

A presença de corantes em efluentes industriais representa um grande problema enfrentado pelas indústrias, em função da difícil degradação desses compostos pelos sistemas de tratamento convencional. Os Processos de Oxidação Avançada (POA) representam uma alternativa para a destruição desses contaminantes, uma vez que possibilitam a mineralização de matéria orgânica de maneira eficiente e não seletiva. O Foto-fenton é um dos POA's mais estudados, e combina a presença de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  na geração dos radicais hidroxila. Neste sentido, Este trabalho avaliou a influencias da concentração inicial corante contaminante,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e na lei de velocidade de reação de Foto-fenton aplicado na degradação do corante têxtil Índigo Blue (IB). O sistema experimental consistiu de 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 mim. As dosagens de  $\text{Fe}^{2+}$  empregadas foram 2 e 4 mmol/L, e as de  $\text{H}_2\text{O}_2$  12 e 24 mmol/L, e de IB 25 e 50 ppm. Observou-se que a constante K (peseudo-segunda ordem) de velocidade variou para as diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  de 2 e 4 mmol/L, que foram respectivamente  $0,0047$  e  $0,0058 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{mim})^{-1}$ . A variação de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e IB não modificaram o valor de K. Conclui-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  estava em excesso e fez do  $\text{Fe}^{2+}$  reagente limitante, e que a velocidade de reação Foto-fenton não foi modificada pela mudança de concentração de IB na matriz.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, Foto-fenton, cinética peseudo-segunda ordem, Tratamento de Efluentes.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a presença de poluentes emergentes em efluentes industriais, águas superficiais e subterrâneas tem ganhado uma grande atenção, fato que tem desafiado as indústrias no que compete ao tratamento dos efluentes (ALMEIDA, 2014).

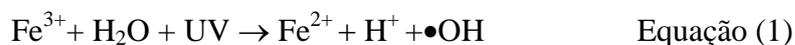
A presença de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados por tais indústrias, devido à elevada estabilidade química dos corantes, que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias. DALLAGO (2005) O Índigo Blue (IB) é uma das substâncias mais antigas conhecidas como corantes e é largamente empregado na indústria têxtil para colorir tecidos de celulose,

principalmente de algodão, sendo encontrado em altas concentrações nos efluentes de lavagem das fabricas de calças jeans. (MEKSI, KECHIDA E MHENNI, 2007).

Assim, é necessário introduzir tecnologias adicionais de tratamento avançado de efluentes em áreas onde um problema de poluição por compostos persistentes tem sido identificado, e alguns tratamentos que tem ganhado bastante destaque são os Processos de Oxidação Avançada (POA) representam uma alternativa promissora para a destruição desses compostos (VERLICCHI et al., 2010; GENENA et al., 2011; RODRIGUEZ et all 2011, ALMEIDA, 2014).

Dentre os POA's, um que tem ganhado bastante destaque é o Foto-fenton. Este processo combina a presença de íons ferro, peróxido de hidrogênio assistido por radiação UV (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) na geração do radical hidroxila (OH·). Esta reação é bastante empregada pois proporciona uma mineralização rápida da matéria orgânica, além de contar com a radiação UV que além de catalisar a reação inativa microrgânicos patógenos.

SANTOS (2009) descreve que 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 A seguir, as Equações (1), (2) e (3) representa a reação de Foto-fenton.



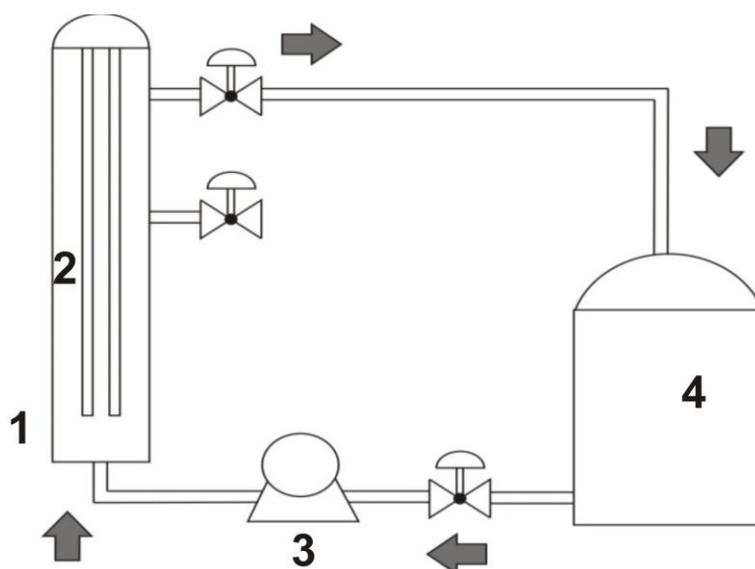
Grande parte das pesquisas desenvolvidas com este POA tem apontado que as cinéticas de degradação tem se enquadrado ao modelo pseudo-segunda ordem. Estes modelos de cinética de reação permitem a compreensão da velocidade de degradação dos contaminantes. Um estudo necessário na aplicação de Foto-fenton, seria a avaliação de como os parâmetros operacionais influenciam na velocidade de reação, e constante K de lei de velocidade. Dentre os parâmetros operacionais mais estudados na reação de foto-fenton são: dosagem de reagente de fenton, proporção entre Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH, taxa de radiação e concentração inicial do contaminante.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influencias das concentrações inicial de reagente de Fenton Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e contaminante na lei de velocidade de reação do POA Foto-fenton aplicado no tratamento de água contaminada por corante orgânico.

## METODOLOGIA

Para o estudo da influência da Concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e COT nas cinética de degradação de corante orgânico, procedeu-se com ensaio Foto-fenton em um reator tubular de fluxo pistonado (RFP) ascendente, com uma lâmpada germicida em seu interior. O reator possuía volume 1.8 L, e tratava 10 L de água de estudo por batelada. Uma bomba promovia a recirculação da água entre o reator e o tanque de armazenamento, como descrito na Figura 1 a seguir.

Figura 1: Reato de fluxo pistonado ascendente (Volume 1,8 L) (1) equipado com lâmpada UV de 90 W (2), operou com recirculação promovida por uma bomba (3) e possui tanque de armazenamento com capacidade para 10 L (4).



Para execução dos ensaios de degradação, o tanque de armazenamento era preenchido com a água de estudo, o pH 3 foi utilizado para reação fenton e ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , então os reagentes de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  eram dosados; a bomba de circulação e a lâmpada UV-C do reator eram ligadas. Os tempos de coleta de amostra para análise foram: 0, 5, 15, 30 e 60 mim. As amostras foram coletadas em volumes de 50 ml, tinham o pH ajustado para 9 (que possibilitava a coagulação pelo ferro). Em seguida as amostras eram centrifugadas à 2500 RPM por 5 mim, e então

submetidas à análise de COT (Analisador de Carbono Orgânico Total por Química Úmida e UV - multi N/C UV HS *Analytik Jena*) para a avaliação da variação na concentração do corante com o tempo.

Assumindo que dentre as reações que ocorrem no processo Fenton, a reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  assistidas por radiação UV geram o radical  $\text{OH}$  que degrada o corante e determinam a taxa de reação, a equação da taxa é dada por (Almeida 2014):

$$R_{\text{COT}} = -K \cdot C_{\text{OH}}^a \cdot C_{\text{COT}}^b \quad \text{Equação (4)}$$

Utilizando o método em excesso (FOGLER, 1999), no qual a reação é conduzida com um excesso de  $\bullet\text{OH}$ , de modo que  $\text{COH}$  mantém-se essencialmente constante durante o andamento da reação, e a Equação 4, pode ser escrita então como:

$$R_{\text{COT}} = \frac{-dC_{\text{COT}}}{dt} = K \cdot C_{\text{COT}}^b \quad \text{Equação (4)}$$

Desta forma, foram desenvolvidas cinéticas de degradação, onde se avaliava apenas a influencia de uma variável por experimento. A Tabela 1 a baixo apresenta o as variáveis e os respectivos níveis (máximo e mínimo), que foram executados.

Tabela 1: Variáveis e os respectivos níveis (máximo e mínimo) de dosagem, que foram empregados.

Parâmetro (concentração)	Mínimo	Máximo
$\text{Fe}^{2+}$ (mmol/L)	2	4
$\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol/L)	12	24
Corante (ppm)	25	50

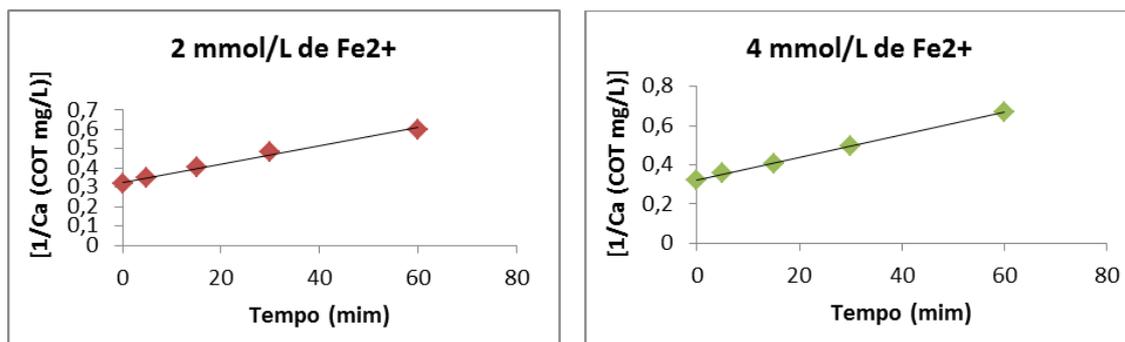
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o teste da influencia da concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  na Lei de velocidade de reação, a proporção  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$  foi fixada em 1:6 (que equivale a 12 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), e a concentração inicial de corante inicial foi de 25 ppm. Os dados experimentais para os dois experimentos foram mais bem ajustados ao modelo pseudo-segunda ordem, e foi este o modelo adotado para este estudo. Desta forma, a equação a seguir é a lei de velocidade para este modelo.

$$\frac{1}{c_a} = K' T + \frac{1}{c_{a_0}} \quad \text{Equação (5)}$$

As Figura 2 a seguir apresentam os ajustes pseudo-segunda ordem para as cinéticas de degradação com concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  de 2 e 4 mmol/L, respectivamente.

Figura 2: Ajuste pseudo-segunda ordem para cinéticas de degradação de indigro blue por foto-fenton para concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  de 2 e 4 mmol/L, respectivamente (aplicando-se  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:6, e 25 ppm de IB).



$(R^2 = 0,98)$ (para 2 mmol/L)

$$\frac{1}{[Ca]} = 0,0047.T + 0,3264 \quad \text{Equação (6)}$$

$(R^2 = 0,99)$  (Para e 4 mmol/L)

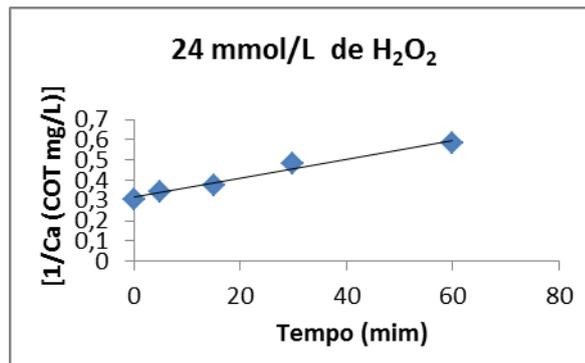
$$\frac{1}{[Ca]} = 0,0058.T + 0,3237 \quad \text{Equação (7)}$$

A determinação da constante K é obtida pelo cálculo de inclinação da reta obtida, como apresentado pela Equação 5. Os valores de coeficiente de determinação mostram que a reação de Foto-fenton obedeceu ao modelo pseudo-segunda ordem, com  $R^2 = 0,98$  para 2 mmol/L e  $R^2 = 0,99$  para 4 mmol/L. É possível verificar que o aumento da concentração de íons de ferro proveu o aumento do valor da constante K, isto pode ser explicado pois o aumento da concentração de ferro confere ao sistema um aumento na concentração de radicais Hidroxila, que aceleram a velocidade de consumo carbono orgânico total. Para 2 e 4 mmol/L de  $\text{Fe}^{2+}$  as constantes foram, respectivamente, 0,0047 e 0,0058  $\text{L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ .

No teste da influencia da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na Lei de velocidade de reação, a proporção  $\text{Fe}^{2+}$  foi fixada em 2 mmol/L e a concentração inicial de IB foi de 25 ppm. Os dados experimentais para os dois experimentos foram mais bem ajustados ao modelo pseudo-segunda ordem, e aplicou-se dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 12 e 24 mmol/L. A cinética equivalente a 12 e mmol/L é

a apresentada na Figura 2 para a concentração de 2 mmol/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . A cinética para dosagem de 24 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  está apresentado na Figura 3 a seguir.

Figura 3: Ajuste pseudo-segunda ordem para cinéticas de degradação de indigo blue por foto-fenton para concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 24 mmol/L (aplicando-se  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:6, e 25 ppm de IB).



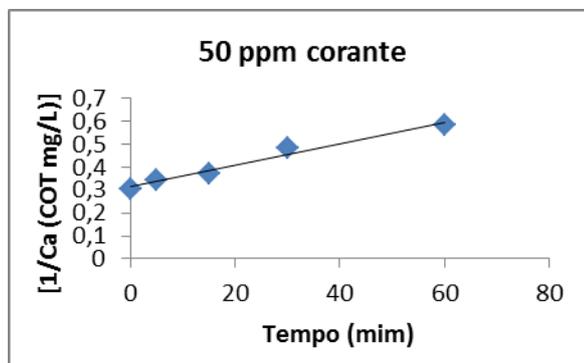
$$(R^2 = 0,98) \left( \text{para } 6 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ H}_2\text{O}_2 \right)$$

$$\frac{1}{[Ca]} = 0,0047.T + 0,3152 \text{ Equação (8)}$$

O valor de  $R^2 = 0,98$  indica que esta cinética de degradação também se adequou ao modelo pseudo-segunda ordem. Pela Equação 8 de velocidade obtém-se o valor da constante  $K = 0,0047 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ , que foi o mesmo valor encontrado para a dosagem de 12 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta informação levar a conclusão que a quantidade de peróxido estava em excesso, (seis vezes e 12 vezes a mais que  $\text{Fe}^{2+}$ ), e por isso não influenciou na mudança do valor da constante K. Desta forma, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ficou como limitante de reação, e sua variação modifica a lei de velocidade, o que não ocorreu para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  nestas condições experimentais.

No estudo da influencia da concentração inicial de contaminante (corante índigo blue) na lei de velocidade de reação, a proporção  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  foi fixada em 1:6, e a concentração inicial de corante inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  foi de 2 mmol/L. Os dados experimentais para os dois experimentos foram mais bem ajustados ao modelo pseudo-segunda ordem, e aplicou-se uma concentração inicial de 25 e 50 ppm de corante. A cinética equivalente a 25 ppm é a apresentada na Figura 2 (2 mmol/L de  $\text{Fe}^{2+}$ ) e a cinética para dosagem de 50 ppm está apresentado na Figura 4 a seguir.

Figura 4: Ajuste pseudo-segunda ordem para cinéticas de degradação de índigo blue por foto-fenton para concentrações inicial de corante de 50 ppm (aplicando-se concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 2 mmol/L 2  $\text{Fe}^{2+}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:6)



$$R^2 = 0,98 \text{ (para 50 ppm de corante)}$$

$$\frac{1}{[Ca]} = 0,0047x + 0,3152 \quad \text{Equação (9)}$$

O valor de  $R^2 = 0,98$  indica que a cinética de degradação par 50 ppm de concentração de corante também se adequou ao modelo pseudo-segunda ordem. Pela Equação 9 de velocidade obtém-se o valor da constante  $K = 0,0047 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ , que foi o mesmo valor encontrado para a dosagem de corante de 25 ppm. De forma análoga a discussão anterior, pode-se inferir que a concentração inicial de corante não altera a velocidade de reação. Uma das hipóteses levantadas era que com o aumento da cor provocado pelo aumento na concentração inicial de corante afetaria a taxa de radiação emitida pela lâmpada UV no interior do reator, porém, por esta análise foi possível constatar que e mudança de contração, neste nível de magnitude, não afetou a velocidade de reação.

## CONCLUSÕES

Foi possível constatar que os dados experimentais para degradação de corante orgânico com Foto-fenton obedeceram ao modelo pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação  $R^2$  entre 0,98 e 0,99. De forma similar, este modelo também se ajustou nos estudos realizados por Almeida (2014) para reação Fenton na degradação de contaminante orgânico. Os valores de constante K para o modelo pseudo-segunda ordem, nas condições estudadas, indicaram quem entre os fatores: Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , proporção de dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e concentração inicial de contaminante, apenas variações na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  promoveram variações no valor da constante. As possibilidades levantadas foram que o  $\text{Fe}^{2+}$  foi o reagente limitante de reação, estando

o  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso, e que o aumento da concentração de corante, mesmo promovendo aumento significativo da cor, não impediu que a radiação UV catalisasse a reação.

## REFERENCIAS

ALMEIDA, C. S. F., investigação do uso do processo fenton no tratamento terciário de efluente agroindustrial e na degradação do antibiótico norfloxacina, UTFPR. 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.

FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.

GENENA, A. K.; LUIZ, D. B.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSE, H. J.; SCHRÖDER, H. Fr. Imazalil Degradation upon Applying Ozone — Transformation Products, Kinetics, and Toxicity of Treated Aqueous Solutions. Ozone: Science & Engineering, v. 33, n. 4, p. 308–328, 2011.

RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. Desalination, v. 280, p. 108 - 113, 2011.

SANTOS, F. P. A., estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurómetil a partir de processos fenton, foto-fenton e  $\text{TiO}_2$ , CNPq – PIBIC 2008/09, Departamento de Química, UFMS- Cidade Universitária – MS, 2009.

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. Journal of Hydrology, v. 389, p. 416 - 428, 2010.

Meksi, N.; Kechida, M.; Mhenni, F. (2007) Cotton dyeing by indigo with borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality. Chemical Engineering Journal, 131, 187-193.