

ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE ÍNDIGO CARMINE POR FOTO-FENTON

Railson de Oliveira Ramos¹
Christian Patrik P. Andriola²
Mário César Ugulino de Araújo³
Wilton Silva Lopes⁴

RESUMO

A degradação do índigo carmine (IC) por foto-Fenton foi investigada. Os ensaios foram realizados em um reator de fluxo de 1,5 L, equipado com lâmpada UV-C (254 nm) de vapor de mercúrio (90 W) e operado com recirculação de 10 L de IC 50 mg L⁻¹. Um DOE full fatorial Box-Behnken 3⁽²⁻⁰⁾ foi utilizado no estudo cinético do processo photo-Fenton. As variáveis independentes foram dosagens de Fe²⁺ (2, 4 e 8 mmol L⁻¹) e proporções Fe²⁺/H₂O₂ (1/3, 1/6 e 1/9), enquanto a variável dependente foi a constante cinética pseudo de 1^o ordem. O parâmetro de resposta para obtenção das constantes foi carbono orgânico total (COT). Superfícies de respostas foram construídas para avaliar a influência dos reagentes precursores nas velocidades de degradação. Verificou-se que o aumento da constante k acompanha o aumento da dosagem de H₂O₂ até próxima proporção H₂O₂:Fe²⁺ 8:1, a partir da qual, fica invariável. O nível máximo de k foi 18,2 (min⁻¹ 10⁻³), com Fe²⁺ 9 mmol L⁻¹ e H₂O₂:Fe²⁺ 9:1. Nenhuma das dosagens de Fe²⁺ gerou excesso em reação, de modo que, todas as variações na concentração de Fe²⁺ influenciaram na velocidade de reação. Nas condições ótimas o processo mineralizou 83% da matéria orgânica.

Palavras-chave:

Processos oxidativos, foto-Fenton, Estudo cinético, Degradação, Índigo Carmine.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre a degradação de corantes por processos de oxidação são sempre recorrentes, tanto por sua extensa área de aplicação no setor produtivo, quanto por seus potenciais de poluição (ALCOCER, et al., 2018). O índigo carmine (IC) é o corante indigoide mais representativo e é amplamente utilizado como corante têxtil (GÜY et al., 2018). Já foi constatado que tal corante é tóxico para a saúde humana, sendo carcinogênico e podendo levar à toxicidade reprodutiva, de desenvolvimento, neuronal e aguda (Wang et al, 2017)

¹Doutorando em Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, railson_uepb@outlook.com;

²Aluno de E. Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, christian.andriola17@hotmail.com

³Professor da Universidade Federal da Paraíba UFPB, mariougulino@gmail.com;

⁴Professor da Universidade Estadual da Paraíba UEPB, christian.andriola17@hotmail.com;

Alguns estudos já citados relatam, de modo simplificado, o comportamento cinético da degradação do IC por processos oxidativos. Outros fazem uma abordagem um pouco mais detalhada, avaliando a influência de alguns fatores na constante cinética. (GEMEAY et al. 2003; RODRÍGUEZ et al., 2007)

Dentre os processos de oxidação avançada, foto-Fenton, está entre os mais citados, contudo, nenhum estudo já desenvolvido apresenta uma abordagem aprofundada do estudo cinético de degradação IC por este processo. Neste trabalho, DOE full fatorial Box-Behnken, um reator PRF fotocatalítico e análises de carbono orgânico total foram empregados para otimização de condições experimentais de degradação do IC por foto-Fenton, incluindo estudo do comportamento da constante cinética por superfícies de resposta.

METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para desenvolvimento deste trabalho foram: Índigo carmine (99%) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO), Sulfato ferroso heptahidratado (95%), peróxido de hidrogênio (35%), hidróxido de sódio (99%) e ácido clorídrico (98%) obtidos a partir de Vetec (S. Paulo, BR). Água ultra-pura tipo 1+ (18.2 MΩ.cm, Master System MS 2000, Gehaka) foi usada no preparo das soluções.

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um reator do tipo PFR tubular de 1,5 L, equipado com lâmpada UV-C (254 nm) de vapor de mercúrio (90 W), com taxa superficial 130,2 mW cm⁻². A lâmina de efluente entre o tubo de quartzo e parede interna do reator foi 1,55 cm. O reator operou acoplado à um tanque de equalização de 10 L, com uma bomba recirculando IC 50 mgL⁻¹ sob vazão de 10 L min⁻¹. Em todos os ensaios o meio reacional foi mantido em pH 3. As análises de TOC foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total com amostrador automático equipado com sistema de detecção NDIR (detector de absorção infravermelho não dispersivo). Os tempos de coleta foram 0, 1, 5, 15, 30, 60 e 90 e 120 minutos. As constantes cinéticas foram obtidas através das curvas decaimento de COT, empregando o modelo cinético pseudo 1^o ordem, descrito na Equação 1.

$$\ln[Ca] = \ln[Ca]_0 - kt \quad \text{Equação (1)}$$

Um design FF Box-Behnken 3⁽²⁻⁰⁾ foi empregado para testar a influência das dosagens de Fe²⁺ e H₂O₂ nas constantes cinéticas. A tabela apresenta os níveis de Fe²⁺ e H₂O₂ testados.

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

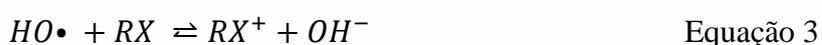
Tabela 1 – Dosagens de Fe^{2+} e proporções $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ para design FF Box-Behnken $3^{(2-0)}$.

	Level		
	Low	Center	High
Fe^{2+} dosage (mmol L^{-1})	2	4	8
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ proportion	3/1	6/1	9/1

DESENVOLVIMENTO

A presença de compostos orgânicos poluentes nos ambientes aquáticos tem sido alvo de inúmeras pesquisas voltadas para avaliação de impactos ambientais e desenvolvimento de tratamentos. Além das alterações provocadas na biota aquática, diversos problemas estão associados a utilização destas de águas para consumo humano. Tais contaminantes adentram no ambiente através do despejo de efluentes de origem industrial e doméstica, da atividade agrícola e outras ações humanas. Contaminantes orgânicos são substâncias que, mesmo estando presentes em pequenas concentrações, são capazes de desencadear efeitos sobre os sistemas em que são introduzidos (FRANCO, 2015).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm aparecido como uma considerável alternativa para tais remediações, principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação, frente a substratos resistentes. O processo, fundamentado na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), fortemente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos. LEGRINI et al. (1993), descreveram que o radical hidroxila é um agente oxidante de curta duração, extremamente potente, capaz de oxidar compostos orgânicos pela captação de hidrogênio (Eq 1). Esta reação gera radicais orgânicos que, por adição de oxigênio molecular, produzem radicais peróxido (Eq 2). Esses intermediários iniciam reações em cadeia de degradação oxidativa, levando principalmente a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.



A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV-C, na presença de íon férrico em meio ácido, foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência

eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de OH^{\bullet} (NOGUEIRA, 2009). Quando complexos de Fe (III) são irradiados (configuração $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$), ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe (III) a Fe (II) (configuração $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$) (NOGUEIRA, 2009).

No Foto Fenton, a redução de Fe (III) a Fe (II) é responsável pelo aumento da taxa de geração de radicais hidroxila, uma vez que, depois de reduzido, o Fe (II) reinicia a reação Foto Fenton. Em um processo cíclico, o Fe (II) regenerado pode reagir com o H_2O_2 , gerando um radical hidroxila adicional (NOGUEIRA et al, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 2** apresenta as curvas de decaimento de COT dos experimentos de degradação do IC, conforme descritos na **Tabela 1**. A análise estatística indicou que não há variação significativa do COT após 60 minutos de oxidação.

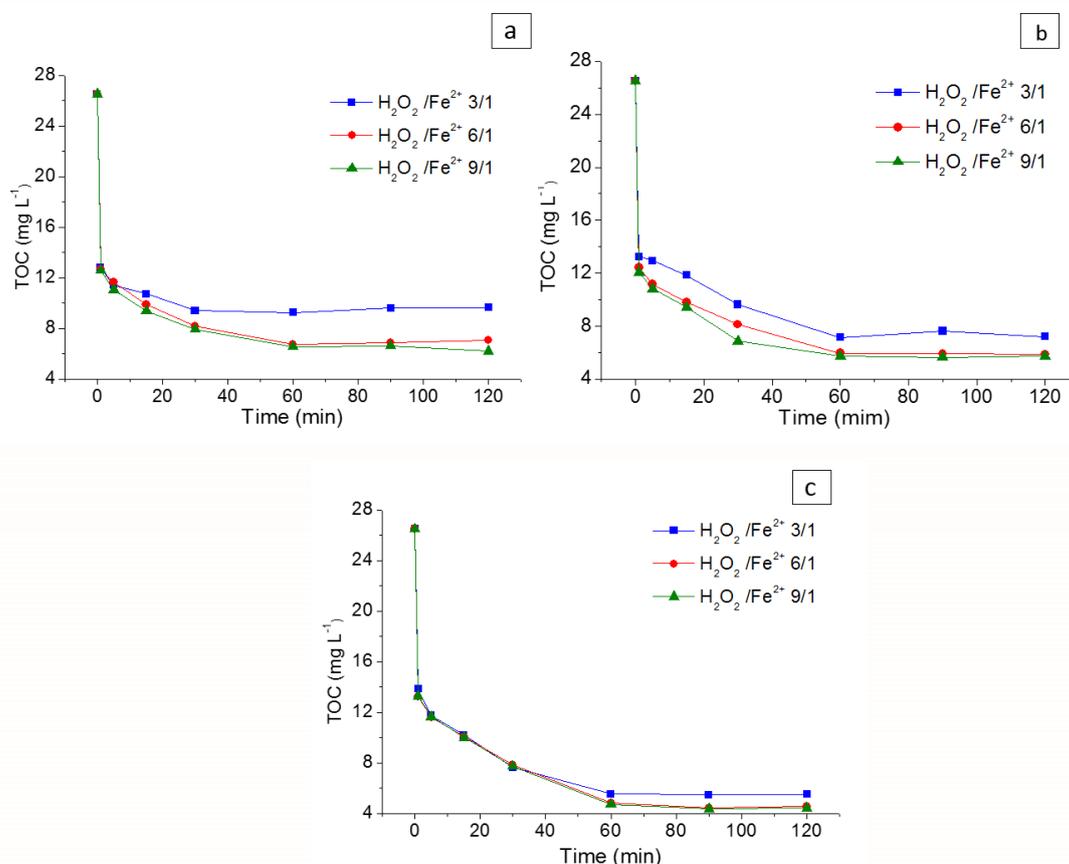


Figura 2 – Variação de COT ao longo do tempo do design FF Box-Behnken $3^{(2-0)}$ em pH 3. (a) $\text{Fe}^{2+} 2 \text{ mmol L}^{-1}$, (b) $\text{Fe}^{2+} 4 \text{ mmol L}^{-1}$ e (c) $\text{Fe}^{2+} 8 \text{ mmol L}^{-1}$.

As curvas de decaimento de COT indicam que os processos de oxidação ocorreram em duas etapas, uma rápida (de zero a 1 minuto) e outra lenta (de 1 a 60 minutos). Neste sentido, no estudo cinético avaliou-se a degradação do IC no intervalo de 1 a 60 minutos. As constantes cinéticas (k) para de 1º ordem foram obtidas para cada curva de decaimento de COT através da Equação 1. A **Tabela 2** apresenta as constantes cinéticas obtidas em cada condição de oxidação. A **Tabela 3** apresenta os dados da ANOVA do DOE FF Box-Behnken $3^{(2-0)}$ para a constante cinética (k).

Tabela 2 - Valores de k e R² para o modelo pseudo 1º ordem.

Modelo pseudo de 1º ordem (k: min ⁻¹)								
2 mM Fe ²⁺			4 mM Fe ²⁺			8 mM Fe ²⁺		
	k	R ²		k	R ²		k	R ²
T1 H ₂ O ₂ 1:3	0,005	0,879	T4 H ₂ O ₂ 1:3	0,0107	0,997	T7 H ₂ O ₂ 1:3	0,0149	0,98
T2 H ₂ O ₂ 1:6	0,0106	0,975	T5 H ₂ O ₂ 1:6	0,0121	0,993	T8 H ₂ O ₂ 1:6	0,0166	0,998
T3 H ₂ O ₂ 1:9	0,0104	0,963	T6 H ₂ O ₂ 1:9	0,0127	0,965	T9 H ₂ O ₂ 1:9	0,017	0,998

Tabela 3 - ANOVA do design FF Box-Behnken $3^{(2-0)}$ para constante cinética (k).

Pseudo 1º ordem (k: min ⁻¹ 10 ⁻³)			
	Effect	Std.Err.	P
Mean/Interc.	12,94074	0,412392	0,000006
Fe ²⁺ dosage (L)	7,73333	1,000925	0,001511
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (L)	4,03333	1,000925	0,015739

*Linear (L); quadrático (Q); R² = 0.95; MS residual = 1.51.

Como apresentado na **Tabela 2**, sob dosagem 2 mM [Fe²⁺], o aumento da proporção (Fe²⁺: H₂O₂) de 1:3 para 1:6, aumentou a velocidade de reação em 2,47 vezes. Em relação à dosagem 4 mM [Fe²⁺], o aumento da proporção de 1:3 para 1:6 aumentou a velocidade de reação em 1,3 vezes. Na dosagem 8 mM [Fe²⁺], esta variação aumentou a velocidade de reação 1,2 vezes. Contudo, nos três níveis de dosagens de ferro, o aumento da proporção Fe²⁺: H₂O₂ de 1:6 para 1:9 não modificou significativamente a velocidade de reação.

Estas informações também foram confirmadas pela análise de variância, **Tabela 3**, que indicou que as dosagens de Fe²⁺ tiveram o maior efeito na constante cinética, enquanto as interações entre os fatores (ferro e peróxido) não tiveram efeito significativo. A **Figura 5**

apresenta a superfície de resposta do design FF Box-Behnken $3^{(2-0)}$, para a constante cinética (k) pseudo 1^o ordem.

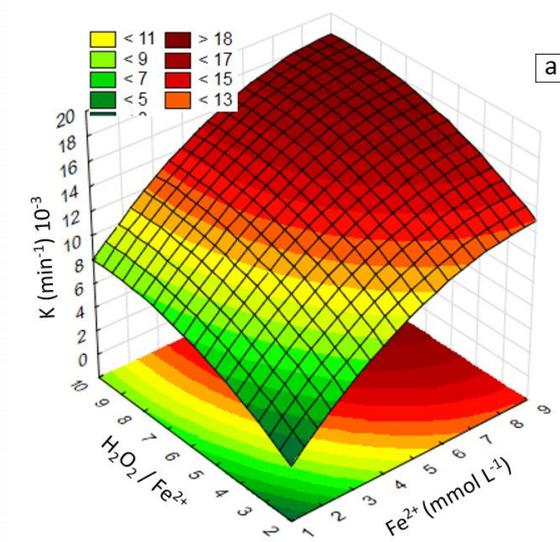
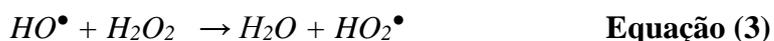


Figura 5 - Superfície de resposta do design FF Box-Behnken $3^{(2-0)}$, para a constante cinética (k) pseudo 1^o (a).

A superfície indica que o aumento de k acompanha o aumento de H_2O_2 até próximo proporção H_2O_2/Fe^{2+} 8 (8/1), a partir da qual, fica praticamente invariável (1^o ordem). Este fato está relacionado ao excesso de H_2O_2 no meio reacional, que passa a reagir com os radicais OH^\bullet , conforme descrito na **Equação 3**.



Também se verificou que nenhuma das dosagens de Fe^{2+} gerou excesso em reação, de modo que, todas as variações na concentração de Fe^{2+} influenciaram na velocidade de reação. Este efeito também foi observado: i) para o processo foto-Fenton por Pery & Lucas (2006), na degradação do Reactive Black 5, ii) por Li et al. (2015), na degradação do Orange II e iii) por Romero et al. (2016) na degradação do b-bloqueador metoprolol. O nível máximo obtido para k foi $18,2 \text{ (min}^{-1} 10^{-3})$, com $Fe^{2+} 9 \text{ mmol L}^{-1}$ e $H_2O_2/Fe^{2+} 9/1$, resultando em uma mineralização de 83% da matéria orgânica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo cinético apontou que a degradação do corante ocorreu em duas etapas, uma lenta e outra rápida. A etapa lenta (de 1 a 60 min) adequou-se ao modelo cinético pseudo 1º ordem. A análise de variância indicou que a influência da dosagem de Fe^{2+} na constante k é maior que a da dosagem de H_2O_2 . Este fato é explicado pelo fato de o nível máximo de Fe^{2+} utilizado (8 mmol L^{-1}) não ter configurado um excesso de reagente no meio reacional. O mesmo não foi constatado para as dosagens de H_2O_2 acima da proporção ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$) 1:6. Estas evidências sugerem que, no processo foto-Fenton, a formação dos radicais OH^\bullet por fotólise direta do H_2O_2 é menos significativa que a formação destes radicais pelas reações diretamente catalisadas pelas espécies de ferro.

REFERÊNCIAS

ALCOCER, S., PICOS, A., URIBE, A. R., PÉREZ, T., & PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M., Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor, **Chemosphere**, v.205, 682–689, 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.155

FRANCO, S. M., Utilização de técnicas compatíveis com o conceito de química verde na determinação de micropoluentes orgânicos em matrizes ambientais, Tese Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

GÜY, N., & ÖZACAR, M., Visible light-induced degradation of indigo carmine over ZnFe_2O_4 /Tannin/ ZnO : Role of tannin as a modifier and its degradation mechanism, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.43(18), 8779–8793, 2018. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.114

GEMEAY, A. H., MANSOUR, I. A., EL-SHARKAWY, R. G., & ZAKI, A. B., Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 193(1-2), 109–120, 2003. doi:10.1016/s1381-1169(02)00477-6

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M., Photochemical processes for water treatment, **Chemical Reviews**, v. 93, 671-698, 1993.

Lucas, M., & Peres, J. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v.71(3), 236–244, 2006. doi:10.1016/j.dyepig.2005.07.007.

Li, H., Li, Y., Xiang, L., Huang, Q., Qiu, J., Zhang, H., ... Valange, S. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, 287, v.32–41, 2015. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.01.023

NOGUEIRA, R. F. P., SILVA, M. R. A., TROVO, A. G., Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds, **Solar Energy**, v. 79, 384-392, 2009.

RODRÍGUEZ, E., PECHE, R., MERINO, J. M., & CAMARERO, L. M., Decoloring of Aqueous Solutions of Indigocarmine Dye in An Acid Medium by H₂O₂/UV Advanced Oxidation, **Environmental Engineering Science**, v.24(3), 363–371, 2007. doi:10.1089/ees.2006.0023

Romero, V., Acevedo, S., Marco, P., Giménez, J., & Esplugas, S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the β -blocker metoprolol, **Water Research**, v.88, 449–457, 2016. doi:10.1016/j.watres.2015.10.035.

WANG, J., LU, L., & FENG, F. Improving the Indigo Carmine Decolorization Ability of a *Bacillus amyloliquefaciens* Laccase by Site-Directed Mutagenesis, **Catalysts**, v.7(9), 275-285, 2017. doi:10.3390/catal7090275