

ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE SINTÉTICO POR REAÇÃO DE FENTON (Fe/H₂O₂) NA PRESENÇA DE CLORETO DE HIDROXILAMINA

Lívia Mota Nogueira¹ (IC), André Aguiar (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá.

Palavras-chave: Agentes redutores. Cinética. Descoloração. Rodamina B.

Introdução

A maior parte dos corantes presentes em efluentes industriais possui estruturas moleculares complexas e alta resistência a tratamentos biológicos convencionais (Helander et al., 2009 e Daneshvar et al., 2008 apud Cuiping et al., 2011). Neste cenário, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado como uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas por pelo corante rodamina 610 (R610; Rodrigues, 2015). Dentre os POAs, uma tecnologia de grande destaque é a reação de Fenton (Ai et al., 2008), a qual gera radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) de alta reatividade e não-seletividade na degradação de compostos (Rodrigues, 2015).

A reação de Fenton clássica envolve o íon Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$), enquanto a reação do tipo Fenton é realizada com Fe^{3+} e H_2O_2 ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\bullet + \text{H}^+$). Essa segunda reação gera radicais com menor potencial de oxidação que o $\bullet\text{OH}$ (Hammel et al., 2002; Liu et al., 2005), mas o uso Fe^{3+} é mais interessante, devido à sua maior abundância (Goodell et al., 1997) e menor custo (Aguiar et al., 2007). Sendo assim, para promover a regeneração de Fe^{2+} a partir da utilização de Fe^{3+} , vêm sendo realizadas pesquisas a respeito da adição de agentes redutores ao meio reacional (Aguiar et al., 2007; Santana e Aguiar, 2016).

A finalidade do projeto do presente projeto é analisar os efeitos pro-oxidantes de um desses agentes redutores, o cloreto de hidroxilamina (CH), na descoloração oxidativa do corante R610 (simulando um efluente sintético) por meio de reações de Fenton clássica e do tipo Fenton. Isso foi feito a partir da análise cinética das reações, com cálculo das constantes cinéticas, energias de ativação e porcentagens de descoloração.

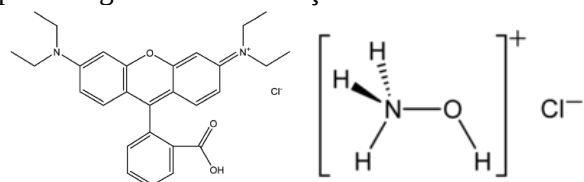


Figura 1 – Representação estrutural da Rodamina 610 (R610) e do cloreto de hidroxilamina (CH).

Metodologia

Para os ensaios de descoloração utilizou-se as seguintes concentrações de reagentes: 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , 1 mmol.L^{-1} de H_2SO_4 , 40 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ do corante R610 e 30 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou FeSO_4 , dependendo da reação de Fenton (tipo Fenton ou clássica, respectivamente). A concentração de CH nas reações realizadas na presença de redutor foi de 10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Esses reagentes foram adicionados em cubetas de quartzo, e completou-se o volume para 2 mL em todos os sistemas reacionais com água destilada.

Cada reação foi conduzida em triplicata a 20, 30, 40 e 50°C, em banho maria, sem agitação e protegidas da luz, juntamente com um branco, que não continha H_2O_2 e íons ferro. Após a adição dos sais de ferro nas cubetas, as reações foram imediatamente iniciadas e acompanhadas por 60 min, com medições periódicas da absorbância em 555 nm por meio de um espectrofotômetro UV/Vis.

Uma curva de calibração foi utilizada para calcular a concentração de R610 a partir das medidas de absorbância, e posteriormente verificar a porcentagem de descoloração, conforme a equação 1:

$$\% \text{ Descoloração} = (1 - \text{Ct}/\text{C}_0) * 100\% \quad (1)$$

onde C_0 e Ct são os valores de concentração de R610 no início da reação e em um tempo t , respectivamente.

Os dados de descoloração do corante foram avaliados segundo os modelos cinéticos de ordem zero, 1ª e 2ª ordens, apresentados nas equações 2, 3 e 4 (Levenspiel, 2000), além do modelo BGM (equação 5) proposto por Behnajady et al. (2007). Todas as equações estão em suas formas linearizadas.

$$\text{Ct} = \text{C}_0 - k_0 * t \quad (2)$$

$$\ln \text{Ct} = \ln \text{C}_0 - k_1 * t \quad (3)$$

$$1/\text{Ct} = 1/\text{C}_0 - k_2 * t \quad (4)$$

$$t/[1 - (\text{Ct}/\text{C}_0)] = m + b * t \quad (5)$$

Nas equações acima, Ct e C_0 são, respectivamente, as concentrações no tempo t e no início das reações. k_0 , k_1 e k_2 são as constantes cinéticas aparentes para os modelos de ordem zero, 1ª e 2ª ordens (Levenspiel, 2000). Já “ m ” e “ b ” são constantes específicas do modelo BGM, e seus inversos correspondem, respectivamente, à taxa inicial de reação e à capacidade máxima de oxidação (Behnajady et

al., 2007).

Após verificar qual modelo cinético melhor se ajustou à cada sistema de reação, foram determinadas suas energias de ativação aparentes (E_a). Para tanto, considerou-se como melhor ajuste aquele modelo cuja média dos valores de coeficiente de determinação (R^2) é mais próximo de 1,0. A equação de Arrhenius foi utilizada para esse fim, e está apresentada em sua forma linearizada na equação 6:

$$\ln k = \ln A - E_a / (R.T) \quad (6)$$

em que k é a constante cinética para cada temperatura, A é o fator de Arrhenius, E_a é a energia de ativação aparente (J.mol^{-1}), R corresponde à constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K) (Levenspiel, 2000).

Por fim, destaca-se que todos os cálculos e gráficos foram gerados com o auxílio do software Excel 2016.

Resultados e discussão

O corante R610 foi submetido a 4 meios reacionais diferentes: $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}$. Para as reações com Fe^{2+} , tivemos que a descoloração na presença de CH apresentou um aumento de 17,4% em relação ao sistema sem o redutor para a temperatura de 20°C, 13,1% para 30°C, 9,3% para 40°C e 10% para 50°C. Já para os sistemas reacionais com Fe^{3+} , o efeito do CH foi mais significativo, a partir de 30°C: a presença do agente redutor fez com que a descoloração aumentasse 10,9% na temperatura de 20°C, 17% em 30°C, 25,7% em 40°C e 13% em 50°C. Independente do meio de reação, observou-se que a descoloração foi mais eficaz à medida que a temperatura aumentou. Esse aumento de temperatura ocasiona um crescimento no número de colisões entre as moléculas reagentes, gerando mais radicais livres que irão degradar o corante (Levenspiel, 2000).

Para os meios reacionais contendo $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o modelo de segunda ordem ajustou-se bem, com R^2 médio de 0,97 para ambos. O modelo BMG apresentou o melhor ajuste para o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}$ (R^2 médio = 0,97), assim como descrito por Yu et al. (2021), enquanto o de 2ª ordem, com R^2 médio de 0,96, ajustou-se bem ao meio contendo $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}$.

De maneira geral, foi observado um aumento dos valores das constantes de velocidade em função da elevação da temperatura do meio, para os 4 sistemas reacionais avaliados. Além disso, foi possível verificar que os valores de k_0 , k_1 e k_2 foram substancialmente maiores para as reações com Fe^{2+} em relação às aquelas com Fe^{3+} , tanto na presença quanto na ausência de CH. Por fim, conseguiu-se constatar a influência desse agente redutor na descoloração do corante R610: ele promoveu um

aumento nas constantes de velocidade das reações de Fenton clássica e do tipo Fenton.

A energia de ativação foi calculada com base no modelo de 2ª ordem, ao qual a maioria dos dados experimentais se ajustou. Como esperado, os valores de E_a para o sistema reacional $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ são menores que aqueles referentes ao meio $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, uma vez que o primeiro gera mais radicais hidroxila (Araújo et al., 2016). No caso dos experimentos descritos no presente relatório, a E_a para $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi de 55,0 kJ.mol^{-1} , e para $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o valor obtido foi cerca de 212% maior (116,9 kJ.mol^{-1}). Com a adição do agente redutor CH, houve redução da energia de ativação tanto para o sistema com Fe^{2+} (48,4 kJ.mol^{-1}) quanto para aquele com Fe^{3+} (64,6 kJ.mol^{-1}). Observa-se que essa diminuição de E_a foi mais considerável no sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}$.

Conclusões

O projeto analisou a descoloração de Rodamina 610 por reações de Fenton e tipo Fenton, com e sem a adição de cloreto de hidroxilamina. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o de 2ª ordem, com bom ajuste do modelo BMG para o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{hidroxilamina}$. Verificou-se que o aumento da temperatura acelerou a descoloração, e as reações com Fe^{2+} apresentaram constantes cinéticas maiores do que as com Fe^{3+} . A presença de hidroxilamina aumentou a descoloração, reduziu a energia de ativação e acelerou as reações em ambos os sistemas.

Desse modo, observa-se a importância desse projeto para compreender o efeito do agente redutor hidroxilamina na descoloração de um corante a partir de reações de Fenton, contribuindo na busca por compostos redutores cada vez mais eficientes no tratamento de resíduos industriais.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de Iniciação Científica concedida; aos técnicos do laboratório, que sempre se mostraram presentes e dispostos a colaborar; à UNIFEI, pela disponibilização de um espaço adequado, limpo e organizado para a condução da pesquisa; ao Luiz, meu parceiro de laboratório e projeto, pela dedicação e constante disposição em ajudar; e ao meu orientador, professor Dr. André Aguiar Mendes, por me conceder a oportunidade de participar do projeto.

Referências

- AI, Z. et al. Electro-Fenton degradation of rhodamine B based on a composite cathode of Cu₂O nanocubes and carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 31, p. 11929-11935, 2008.
- AGUIAR, A. et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*, v. 30, p. 623-628, 2007.
- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of hazardous materials*, v. 148, n. 1-2, p. 98-102, 2007.
- CUIPING, B. et al. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination*, v. 278, n. 1-3, p. 84-90, 2011.
- DANESHVAR, N. et al. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. *Desalination*, v. 230, n. 1-3, p. 16-26, 2008.
- GOODELL, B. et al. Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. *Journal of Biotechnology*, v. 53, n. 2-3, p. 133-162, 1997.
- HAMMEL, K. E. et al. Reactive oxygen species as agents of wood decay by fungi. *Enzyme and microbial technology*, v. 30, n. 4, p. 445-453, 2002.
- HELANDER, M. G. et al. The effect of UV ozone treatment on poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate). *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 17, 2009.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. Editora Blucher, 2000.
- LIU, R. et al. Electrochemical study of 2, 3-dihydroxybenzoic acid and its interaction with Cu (II) and H₂O₂ in aqueous solutions: implications for wood decay. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 1, p. 175-180, 2005.
- RODRIGUES, C. A. Tratamento de efluente do tingimento de ágatas por processo oxidativo avançado – técnica Fenton para degradação de Rodamina B. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Ambiental – Instituto de Pesquisas Hidráulicas e Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- SANTANA, C. S.; AGUIAR, A. Effect of lignin-derived methoxyphenols in dye decolorization by Fenton systems. *Water Air Soil Pollut.*, v. 227, p. 48-57, 2016.
- YU, H. et al. Hydroxylamine facilitated heterogeneous fenton-like reaction by nano micro-electrolysis material for rhodamine B degradation. *Journal of Cleaner Production*, v. 316, p. 128136, 2021.