INFLUÊNCIA DO ÁCIDO ASCÓRBICO NA DESCOLORAÇÃO DE RODAMINA 610 POR PROCESSOS FENTON (Fe/H_2O_2)

Luiz Felipe Junqueira Ferraz[1] (IC), André Aguiar Mendes (PQ)[1]
[1]*Universidade Federal de Itajubá.*

Palavras-chave: Corantes. Processos oxidativos avançados. Ácido ascórbico. Rodamina 610.

Introdução

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo corantes como a coagulação/floculação apenas transferem de fase os poluentes de águas residuárias, gerando lodo e resultando em problemas de descarte (MEHRDAD, et al., 2011), enquanto a adsorção com carvão ativado é bastante ineficaz para a descoloração dos efluentes, uma vez que os corantes são difíceis de remover devido ao seu baixo peso molecular e alta solubilidade em água. A partir desta problemática iniciaram-se estudos em processos de oxidação avançada (POAs) como uma alternativa promissora para a degradação de poluentes presentes em águas residuárias e industriais (KIM et al., 2019; DENG & ZHAO, 2015), sendo o processo Fenton uma alternativa bastante promissora. A reação de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + HO_-$; k =50 − 80 $mol^{-1}.L.s^{-1}$) baseia-se na oxidação de Fe^{2+} por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para produzir radicais hidroxila (HO•). Esse radical possui um elevado potencial padrão de redução, Eº = 2,80V, é altamente reativo, podendo atacar moléculas de modo rápido e indistinto no meio reacional. Os íons Fe^{3+} podem substituir os íons Fe^{2+} e essa reação é conhecida como reação tipo-Fenton ($Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+$; k = 0,002 − 0,01 $mol^{-1}.L.\ s^{-1}$) que produz o radical hidroperoxila (HO_2•) que tem um menor potencial padrão de redução (Eº = 1,42V). Por esse motivo a degradação por reação de Fenton clássica é mais rápida e efetiva do que por reação tipo-Fenton, mas a segunda cumpre o papel importante de reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} para potencializar a geração futura de HO• pela primeira (AGUIAR et al., 2007). Estudos têm adicionado compostos que reduzem Fe^{3+} a Fe^{2+} gerando mais radicais HO• para potencializar os tratamentos com base nas reações de Fenton e tipo-Fenton (AGUIAR et al., 2007) e um exemplo destes é o ácido ascórbico (AA) (RAMOS et al., 2022). O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo cinético por meio dos modelos de ordem zero, 1ª e 2ª ordem e BMG sobre a descoloração do corante Rodamina 610 (R610) na presença do redutor AA em processos Fenton. A Figura 1 mostra as estruturas moleculares dos compostos orgânicos utilizados.

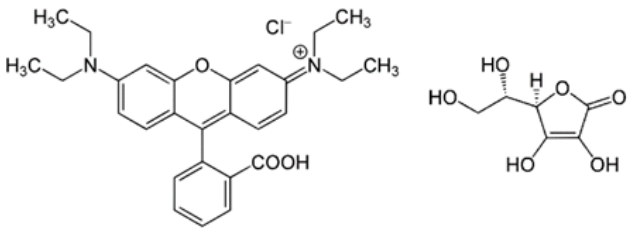

Figura 1 – Representações estruturais dos compostos utilizados.

Metodologia

As reações de descoloração foram realizadas em cubetas de quartzo contendo 300 µmol.L^{-1} de H_2O_2, 1 mmol.L^{-1} de ácido sulfúrico (H_2SO_4), usado para manter o pH entre 2,5 e 3,0, 40 µmol.L^{-1} do corante, 30 µmol.L^{-1} do sal de ferro a ser usado, sendo o nitrato de ferro III ($Fe(NO_3)_3$) para reação do tipo-Fenton e sulfato de ferro II ($FeSO_4$) para reação de Fenton clássica. Nas reações contendo o redutor, sua concentração foi de 10 µmol.L^{-1}. Em todas as reações foi adicionada água deionizada até a solução atingir o volume de 2 ml. Cada reação foi realizada nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 ºC, em triplicata, sem agitação e protegidas da luz. A descoloração do corante foi monitorada em 555 nm com o auxílio de um espectrofotômetro ao longo de 60 min, com início imediato da medição após a adição do sal de Fe. Os experimentos foram acompanhados de um branco, este não continha H_2O_2, nem soluções de Fe. Os dados de descoloração calculados pela equação 1 foram analisados pelos modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordens, apresentados nas equações 2, 3 e 4, previamente linearizados (LEVENSPIEL, 2000), além do modelo BGM (equação 4) proposto por Behnajady et al. (2007).

$$\%\text{Descolorização} = (1 - C_t/C_0)*100 \quad (1)$$

$$C_t = C_0 - k_0*t \quad (2)$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1*t \quad (3)$$

$$1/C_t = 1/C_0 - k_2*t \quad (4)$$

$$t/[1-(C_t/C_0)] = m + b*t \quad (5)$$

Nas equações acima, C_t 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. Já m e b são constantes específicas do modelo BMG e seus inversos correspondem, respectivamente, à taxa inicial de reação e à capacidade máxima de oxidação. Por fim, foi-se utilizado o modelo que melhor se ajustou à maioria dos dados para determinar a energia de ativação aparente. A equação de Arrhenius foi utilizada para esse fim, e está apresentada em sua forma linearizada na equação 6:

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

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

Resultados e discussão

A partir dos ensaios, pode-se obter valores de descoloração para os meios reacionais. No sistema Fe^{3+}/H_2O_2 ao longo das temperaturas a descoloração obtida foi de 1,7%, 4,2%, 10,7%, e 52,5%. Já para o sistema Fe^{2+}/H_2O_2 os dados obtidos foram 41,6%, 55,4%, 68,4% e 82,5%. É possível deduzir que 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). Também foram obtidos os dados dos ensaios de descoloração para os meios com o redutor AA. No sistema Fe^{3+}/H_2O_2/AA, ao longo das temperaturas foram obtidos os valores de descoloração: 29%, 36,1%, 62,5% e 80%. Para o sistema Fe^{3+}/H_2O_2/AA os valores foram: 83,6%, 91%, 95% e 98,2%. Os meios reacionais Fe^{2+}/H_2O_2/AA e Fe^{3+}/H_2O_2/AA promoveram um aumento na descoloração em todas as temperaturas, quando comparados com as reações sem redutor. No entanto, em temperaturas mais elevadas, como no caso do experimento a 50°C do Fe^{2+}/AA, o efeito do redutor é menor, tendo seu comportamento similar ao experimento de 40°C. Em relação a descoloração com Fe^{3+}, esta foi mais lenta quando comparada ao Fe^{2+}, situação já observada em um trabalho anterior realizado por Ramos, Santana e Aguiar (2022). Os dados obtidos nos sistemas reacionais Fe^{3+}/H_2O_2 e Fe^{2+}/H_2O_2 mostraram um bom ajuste ao modelo cinético de segunda ordem, com coeficiente de determinação (R^2) médio de 0,97 para ambos os sistemas. No entanto, quando o AA foi adicionado, o modelo BMG apresentou o melhor ajuste, com R^2 médio de 0,99, em conformidade com estudos anteriores de Yu et al. (2021). A adição de AA e o aumento da temperatura elevaram os valores de 1/b e 1/m, aspecto também observado por Ramos et al. (2022) ao testar a cisteína como redutor. Já para o sistema Fe^{3+}/H_2O_2/AA, o modelo de segunda ordem também se ajustou bem, com R^2 médio de 0,99, embora os ajustes para modelos de ordem zero e primeira ordem tenham sido inferiores a 0,95, o que contradiz Ramos, Santana e Aguiar (2022). Quanto à energia de ativação (Ea), os valores médios de R^2 para o modelo de segunda ordem foram superiores aos do modelo de primeira ordem, sendo os cálculos de Ea baseados em k_2. Conforme esperado, o sistema Fe^{2+}/H_2O_2 apresentou valores de Ea menores (72 kJ/mol) em comparação com o sistema Fe^{3+}/H_2O_2 (111 kJ/mol), devido à maior geração de radicais hidroxila (HO•), como relatado por Araújo et al. (2016). A introdução de AA nos sistemas reduziu consideravelmente a Ea, para 69 kJ/mol no sistema Fe^{2+}/H_2O_2/AA e 82 kJ/mol no sistema Fe^{3+}/H_2O_2/AA, sugerindo que o AA intensifica a geração de radicais livres e melhora a eficiência dos processos de oxidação.

Conclusões

Verificou-se que o modelo cinético de segunda ordem foi o que melhor descreveu a maioria dos dados obtidos, enquanto o modelo BMG apresentou um ajuste excelente para o sistema Fe^{2+}/H_2O_2/AA e Fe^{3+}/H_2O_2/AA. A adição de AA ao meio reacional proporcionou um aumento na eficiência de descoloração, ao mesmo tempo em que reduziu a energia de ativação tanto no sistema com Fe^{2+} quanto com Fe^{3+}. Esse estudo contribuiu significativamente para a preservação dos recursos hídricos e à minimização dos impactos ambientais associados aos efluentes industriais contendo corantes.

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Dr. André Aguiar Mendes, por sanar todas as frequentes dúvidas. Aos técnicos do laboratório que sempre se demonstraram ativos e dispostos a ajudar. À FAPEMIG pela bolsa de pesquisa concedida. À Lívia, parceira de laboratório e projeto. À UNIFEI por ceder um espaço limpo e organizado.

Referências

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J.; Quim. Nova 2007, 30, 623.

ARAÚJO, K. L. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Rev. Ambient. Água,

11, p. 387, 2016.

DENG Y; ZHAOR. Advanced Oxidation Process (AOPs) in Wastewater Treatment. Current Pollution Reports1, 167–176, 2015.

HASANI, K.; MORADI, M.; MOKHTARI, S.; SADEGHI, H.; DARGAHI, A.; VOSOUGHI, M. Degradation of basic violet 16 dye by electro-activated persulfate process from aqueous solutions and toxicity assessment using microorganisms: determination of by-products, reaction kinetic and optimization using Box–Behnken design. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 19, n. 3, p. 261-275, 2021.

KIM J; ZHANG T; LIU W; DU P; DOBSON JT; HUANGCH. Advanced Oxidation Process with Peracetic Acid and Fe(II) for Contaminant Degradation. Environmental Science & Technology53, 13312-13322, 2019.

MEHRDAD, Abbas; MASSOUMI, Bakhshali; HASHEMZADEH, Robab. Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. Chemical engineering journal, v. 168, n. 3, p. 1073-1078, 2011.

RAMOS, Márcio Daniel Nicodemos; SOUSA, Larissa Aquino; AGUIAR, André. Effect of cysteine using Fenton processes on decolorizing different dyes: a kinetic study. Environmental Technology, v. 43, n. 1, p. 70-82, 2022.

RAMOS, N.; SOUSA, L. A.; AGUIAR, A. Effect of cysteine using Fenton processes on decolorizing different dyes: a kinetic study. Environmental Technology, v. 43, n. 1, p. 70-82, 2020.

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.