

ESTUDO CINÉTICO DA INFLUÊNCIA DA HIDROXILAMINA NA DESCOLORAÇÃO DE VIOLETA BÁSICO 10 POR PROCESSOS FENTON.

Ana Daura C. A. Fernandes¹ (IC), André Aguiar (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Cinética de reação, reação de Fenton, efluentes têxteis.

Introdução

A preocupação do uso consciente de recursos hídricos e do descarte de resíduos vem aumentando ao longo dos anos. Apesar disso, os corpos hídricos ainda são contaminados por rejeitos industriais, como os efluentes têxteis que possuem corantes (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013). O corante violeta Básico 10 faz parte da classe xanteno com intensa utilização na indústria têxtil, de papel e couro (GOLIN, BARBOSA, LOPES, et al., 2022).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são formas de tratamento alternativo para a degradação de poluentes orgânicos, baseados na ação de radicais livres. A reação de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + HO^-$; $k = 50 - 80 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$) baseia-se na oxidação de Fe^{2+} por peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila ($HO\cdot$). Esse radical possui um elevado potencial padrão de redução, $E^\circ = 2,80V$, 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 ($Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$; $k = 0,002 - 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$) que produz o radical hidropoxila ($HO_2\cdot$) que tem um menor potencial padrão de redução ($E^\circ = 1,42V$). 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 $HO\cdot$ pela primeira (AGUIAR et al., 2007).

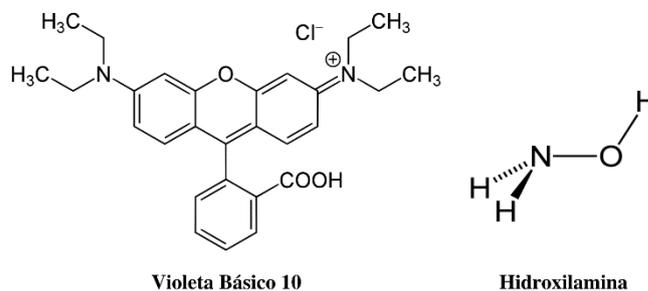
Estudos têm adicionado compostos que reduzem Fe^{3+} a Fe^{2+} gerando mais radicais $HO\cdot$ para potencializar os tratamentos com base nas reações de Fenton e tipo Fenton (AGUIAR et al., 2007) e um bom exemplo é o composto hidroxilamina (CHEN, et al.2011).

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo cinético por meio dos modelos de 1ª e 2ª ordem sobre a descoloração do corante Violeta Básico 10 na presença do redutor hidroxilamina. O intuito desse trabalho foi verificar as propriedades pro-oxidantes desse redutor em processos Fenton Fe^{2+}/H_2O_2 e Fe^{3+}/H_2O_2 .

Metodologia

A descoloração de Violeta Básico 10 foi realizada segundo a metodologia descrita por RAMOS, SOUZA e AGUIAR (2022). As reações foram realizadas em cubetas de quartzo contendo $300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 (usado para manter o pH entre 2,5 e 3,0), $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante, $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do sal de ferro a ser usado $Fe(NO_3)_3$ para reação do tipo Fenton e $FeSO_4$ para reação de Fenton clássica. Nas reações contendo o redutor, sua concentração foi de $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em todas as reações foi adicionada água desionizada até a solução atingir o volume de 2 mL. A figura 1 mostra as estruturas moleculares dos compostos orgânicos utilizados.

Figura 1- Estrutura molecular dos compostos usados no trabalho.



Fonte: Autor

Cada reação foi realizada nas temperaturas de 20, 30,40 e 50 °C, em triplicata, sem agitação e protegidas da luz. A descoloração do corante foi monitorada em 555 nm ao longo de 60 min, após a adição do sal de Fe. Cada triplicata foi acompanhada de um branco que não continha peróxido de hidrogênio, nem soluções de Fe.

Os dados de descoloração foram analisados pelos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem segundo as Equações 1 e 2 linearizadas (LEVENSPIEL,2000).

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 \cdot t \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t \quad (2)$$

Para as equações acima C_0 indica a concentração inicial e C_t a concentração num determinado tempo t ; k_1 e k_2 são as constantes cinéticas obtidas para os modelos de 1ª e 2ª ordem, respectivamente.

Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra as porcentagens de descoloração obtidas por meio das reações ao longo de 60 min e as constantes cinéticas dos modelos de 1ª e 2ª ordem acompanhados de seus respectivos coeficientes de correlação linear.

Tabela 1 - Porcentagens de descoloração e parâmetros cinéticos de 1ª e 2ª ordem para cada temperatura do sistema reacional.

Meio Reacional	Temperatura (°C)	1ª Ordem		2ª Ordem	
		k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (L·μmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	20	0,0003	0,9629	0,00001	
	30	0,0006	0,9318	0,00002	0,9637
	40	0,0017	0,9830	0,00005	0,9348
	50	0,0070	0,9733	0,00022	0,9850
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /Hidroxilamina	20	0,0021	0,9429	0,00006	0,9518
	30	0,0040	0,9118	0,00012	0,9505
	40	0,0074	0,9952	0,00024	0,9262
	50	0,0156	0,9715	0,00073	0,9982
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	20	0,0081	0,9091	0,00031	0,9667
	30	0,0119	0,9320	0,00051	0,9492
	40	0,0178	0,9594	0,00089	0,9691
	50	0,0279	0,9489	0,00212	0,9894
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Hidroxilamina	20	0,0135	0,9346	0,00060	0,9787
	30	0,0174	0,9002	0,00090	0,9734
	40	0,0228	0,9260	0,00139	0,9891
	50	0,0357	0,9464	0,00407	0,7385
R² médio			0,9456		0,9409

Fonte: Autor

Em uma análise cinética quanto mais o coeficiente de correlação (R²) se aproximar de 1 mais adequado é o modelo utilizado. Os valores de R² médio obtidos foram similares entre os modelos estudados, mas um pouco superior para 1ª ordem. Dessa forma, os resultados foram interpretados por este modelo. Houve um aumento da descoloração e nos valores de k_1 em função do aumento da temperatura de reação. Independentemente do redutor, o sistema Fe²⁺/H₂O₂ promoveu maiores percentuais de descoloração e valores de k_1 em comparação ao sistema Fe³⁺/H₂O₂.

A descoloração do corante foi quase total apenas no sistema de reação Fe²⁺/H₂O₂/hidroxilamina na temperatura de 50°C. Em relação a reação de Fenton clássica a adição do redutor resultou em um aumento de 6,2% na descoloração enquanto para a reação tipo Fenton foi de 42,4%. A adição do redutor favoreceu mais as reações envolvendo Fe³⁺ como catalisador.

É importante salientar que a descoloração de Violeta Básico 10 foi mais favorecida entre as temperaturas de 40 e 50°C. Como os efluentes têxteis apresentam temperatura na faixa de 35 a 45 °C (GHALY et al, 2014) seu tratamento pode ser realizado por processos Fenton com melhor performance na temperatura do próprio efluente.

Por meio de processos Fenton a hidroxilamina foi eficaz no aumento das constantes cinéticas e na descoloração do corante Violeta Básico 10. O modelo cinético de 1ª ordem se adequou melhor aos sistemas reacionais estudados. A adição do redutor apresentou melhor efeito pro-oxidante nas reações contendo inicialmente Fe³⁺ como catalisador.

Agradecimento

Agradecimentos ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de Iniciação Científica concedida (Processo 133858/2021-9).

Referências

AGUIAR, A. et al. Mechanism and applications of the Fenton reaction assisted by iron reducing phenolic compounds. *Quim. Nova.*, 30, p. 623-628, 2007.

CHEN, L. et al. Strong Enhancement on Fenton Oxidation by Addition of Hydroxylamine to Accelerate the Ferric and Ferrous Iron Cycles. *Environmental Science & Technology*, 45, p. 3925-3930, 2011.

GHALY, A., et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, v. 5, n.1, 1000182, 2014.

GOLIN, R.; BARBOSA, A.G.; LOPES, V.C.P., et al. Descoloração de Rodamina B via reação Fenton usando nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil. *Matéria*, v. 27, n.03, e20220039, 2022.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas, 3ª ed., São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2000.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO. *Holos*, v. 5, p. 98-106, 2013.

RAMOS, N. D. M.; SOUZA, A. L.; AGUIAR, A. Effect of cysteine using Fenton processes on decolorizing different dyes: a kinetic study. *Environmental Technology*, v. 43, p 70-82, 2022.

Conclusões