

CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE PROCESSOS FENTON AUXILIADO POR ÁCIDO 3-HIDROXI-ANTRANÍLICO UTILIZANDO O MODELO CINÉTICO BMG

Rayrine Larissa Tavares Andrade¹ (IC), Márcio Daniel Nicodemos Ramos¹ (PQ), André Aguiar (PQ)¹
¹Universidade Federal de Itajubá.

Palavras-chave: Cinética de reação. Corante. Processo oxidativo avançado. Reação de Fenton.

Introdução

Os processos de oxidação baseados na reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$; $k = 50\text{-}80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) têm sido muito estudados para degradar corantes. Eles baseiam-se no alto potencial padrão de redução do radical hidroxila (HO^\bullet ; $E^\circ = 2,8 \text{ V}$), o qual ataca rapidamente os corantes em solução. Usando Fe^{3+} como catalisador, tem-se a reação tipo Fenton ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$; $k = 0002\text{-}0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$), mas o radical hidroperoxila formado possui um menor potencial padrão de redução (HO_2^\bullet ; $E^\circ = 1,4 \text{ V}$) e consequentemente menor efetividade em comparação ao HO^\bullet (Ramos et al., 2021). Ao ser avaliado o efeito de um redutor de Fe^{3+} a Fe^{2+} , ácido 3-hidroxi-antranílico (AHA), este aumentou a descoloração de um corante por converter mais H_2O_2 em radicais HO^\bullet (Santana et al., 2019). Neste mesmo estudo foi verificado que as reações de descoloração foram mais bem descritas pelo modelo cinético de reação de 1ª ordem e a partir disso foram calculadas as energias de ativação baseadas nos valores de k_1 . Outro modelo alternativo que pode ser usado na análise de degradação de corantes por processos Fenton é o BMG, do qual é possível calcular duas constantes, b e m . Seus inversos correspondem à capacidade máxima de oxidação ($1/b$) e à taxa inicial de remoção do corante ($1/m$) (Behnajady et al., 2007). Baseado nos valores de $1/m$ para diferentes temperaturas, é também possível calcular a energia de ativação. O presente trabalho teve como objetivo calcular a energia de ativação (E_a) de processos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a partir dos dados de descoloração de um estudo prévio (Santana et al., 2019) usando o corante vermelho de fenol na ausência e presença de AHA.

Metodologia

As reações foram realizadas em triplicata, em diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50 °C), por 60 min, no escuro e sem agitação. O meio reacional continha 300 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , 300 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de vermelho de fenol ($\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$), 30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de FeSO_4 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e 300 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de AHA. Os controles não continham o redutor. Com os dados de descoloração,

foram calculados os valores de $1/m$ a partir do modelo BMG (Equação 1) e a energia de ativação por meio da equação de Arrhenius (Equação 2), ambas linearizadas.

$$\frac{t}{\left[1 - \left(\frac{C_t}{C_0}\right)\right]} = m + b \times t \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{1}{m}\right) - \ln(A) - \frac{E_a}{(R \times T)} \quad (2)$$

Resultados e discussão

Verificou-se que os sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AHA}$ foram bem descritos pelo modelo BMG ($R^2 > 0,9$), enquanto as reações com Fe^{3+} apresentaram R^2 mais baixos. A E_a dos sistemas seguiu a ordem $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AHA}$ (28,2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (46,0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AHA}$ (68,6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (65,1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). A barreira energética dos sistemas catalisados por Fe^{3+} foram maiores que com Fe^{2+} , enquanto a adição de AHA diminuiu a E_a para ambos Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Conclusões

O ácido 3-hidroxiantranílico é um promissor redutor em processos Fenton e o modelo de cinética de reação BMG é oportuno para analisar esse tratamento oxidativo.

Agradecimentos

À Unifei e à FAPEMIG (Processos APQ-01898-17 e 39858431) pelo suporte financeiro.

Referências

BEHNAJADY MA, MODIRSHAHLA N, GHANBARY F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *J. Hazard Mater.* 148, 98–102, 2007.
RAMOS MDN, SANTANA CS, VELLOSO CCV, SILVA AHM, MAGALHÃES F, AGUIAR A, A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Saf. Environ. Prot.* 155, 366–386, 2021.
SANTANA CS, RAMOS MDN, VELLOSO CCV, AGUIAR A, Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16, 1602, 2019.