

ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO

KINETIC STUDY OF DIRECT PHOTOLYSIS OF FOOD AND TEXTILE COLORS IN FLOW PHOTOREACTOR

ESTUDIO CINÉTICO DE LA FOTOLISIS DIRECTA DE COLORANTES ALIMENTARIOS Y TEXTILES EN FOTOREACTOR DE FLUJO

Ricardo Benites Bertasso¹, Douglas Silva Machado², Fernando Pereira de Sá³, Tatiana Batista⁴

e432928

https://doi.org/10.47820/recima21.v4i3.2928

PUBLICADO: 03/2023

RESUMO

As águas residuais provenientes de indústrias (alimentícias, têxteis e couros) que utilizam corantes em seu processo de produção, são potenciais fontes de poluição de corpos hídricos. Os efluentes contendo corantes modificam as propriedades físico-químicas e biológicas do meio aquático, pois possuem alta carga de matéria orgânica e coloração intensa. A contaminação ambiental é agravada pois esses efluentes coloridos são de difícil remoção através do processo natural de biodegradação. Nesse trabalho o processo de fotólise direta com radiação ultravioleta foi utilizado no tratamento de soluções dos corantes alimentícios, azul indigotina e vermelho ponceau 4 R, e um corante têxtil, o azul de metileno. Os experimentos foram realizados em um fotoreator cilíndrico construído em inox com sistema de recirculação da solução através de eletrobomba. O fotoreator é composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão. As soluções dos corantes foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (Uv-vis) antes do processo de irradiação e em diferentes intervalos de tempo durante a irradiação. Os resultados obtidos indicam que a fotólise direta é eficiente para fotodescoloração dos corantes azul indigotina, vermelho ponceau 4 R e azul de metileno. A eficiência do processo de fotodescoloração foi 96% para o azul de indigotina com 140 minutos de irradiação, 89% para o vermelho ponceau 4 R com 280 minutos de irradiação e 72% para o azul de metileno com 660 minutos de irradiação.

PALAVRAS-CHAVE: Fotodescoloração. Fotólise direta. Radiação ultravioleta. Azul Indigotina, Vermelho Ponceau 4 R, Azul de Metileno.

ABSTRACT

Wastewater from industries (food, textiles and leather) that use dyes in their production process are potential sources of pollution of water bodies. Effluents containing dyes modify the physical-chemical and biological properties of the aquatic environment, as they have a high load of organic matter and intense coloring. Environmental contamination is aggravated because these colored effluents are difficult to remove through the natural process of biodegradation. In this work, the direct photolysis process using ultraviolet radiation was used to treat solutions of food dyes, indigotine blue and ponceau red 4R, and a text dye, methylene blue. The experiments were carried out in a cylindrical photoreactor made of stainless steel with a solution recirculation system using an electropump. The photoreactor consists of a medium pressure mercury vapor lamp. The dye solutions were analyzed by ultraviolet and visible spectroscopy before the irradiation process and at different time intervals during irradiation. The results obtained indicate that direct photolysis is efficient for photobleaching of indigotine blue, ponceau red 4R and methylene blue dyes. The efficiency of the photobleaching process was 96% for indigo carmine blue with 140 minutes of irradiation, 89% for ponceau red 4R with 280 minutes of irradiation and 72% for methylene blue with 660 minutes of irradiation.

KEYWORDS: Photobleaching. Direct photolysis. Ultraviolet Radiation. Indigotine Blue. Ponceau Red 4 R. Methylene Blue.

¹ Universidade Federal de Jataí.

² Universidade Federal de Jataí.

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - Inhumas.

⁴ Universidade Federal de Jataí.



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

RESUMEN

Las aguas residuales de las industrias (alimentarias, textiles y del cuero) que utilizan tintes en su proceso productivo son fuentes potenciales de contaminación de los cuerpos de aqua. Los efluentes que contienen colorantes modifican las propiedades físico-químicas y biológicas del medio acuático, ya que tienen una alta carga de materia orgánica y una intensa coloración. La contaminación ambiental se agrava debido a que estos efluentes coloreados son difíciles de eliminar mediante el proceso natural de biodegradación. En este trabajo se utilizó el proceso de fotólisis directa con radiación ultravioleta en el tratamiento de soluciones de colorantes alimentarios, azul índigotina y rojo ponceau 4 R, y un colorante textil, azul de metileno. Los experimentos se realizaron en un fotorreactor cilíndrico de acero inoxidable con sistema de recirculación de la solución mediante electrobomba. El fotorreactor consta de una lámpara de vapor de mercurio de media presión. Las soluciones de colorantes se analizaron por espectroscopía en la región ultravioleta y visible (Uv-vis) antes del proceso de irradiación y en diferentes intervalos de tiempo durante la irradiación. Los resultados obtenidos indican que la fotólisis directa es eficiente para el fotoblanqueo de los colorantes azul de indigotina, rojo ponceau 4R y azul de metileno. La eficiencia del proceso de fotoblanqueo fue de 96% para azul índigo carmín con 140 minutos de irradiación, 89% para rojo ponceau 4R con 280 minutos de irradiación y 72% para azul de metileno con 660 minutos de irradiación.

PALABRAS CLAVE: Fotoblanqueo. Fotólisis directa. Radiación ultravioleta. Azul de Indigotina. Rojo Ponceau 4 R. Azul de Metileno.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional observado no último século ocasionou um severo aumento de demanda de produtos industrializados, levando ao desenvolvimento de um parque industrial mundial diversificado e altamente competitivo. No entanto, em conjunto com o grande desenvolvimento de produtos e serviços, determinadas atividades industriais produzem resíduos tóxicos, compostos muitas vezes por materiais orgânicos concentrados com coloração intensa. Tais substâncias são denominadas como corantes, sendo utilizados em diversas áreas como: farmacêutica, têxtil, alimentícia, celulose, couro e tintas (BENJELLOUN *et al.*, 2021, CRINI *et al.*, 2019; MITTAL, 2020; PAMULA; HUNG; PAUL, 2020). Além disso, os corantes apresentam uma gama de aplicações de alta tecnologia, a citar: biomédicas, células solares, impressão a laser, terapia fotodinâmica entre outras (GRČIĆ *et al.*, 2014).

Em contraponto ao aumento do valor agregado adicionado pelos corantes aos produtos, são gerados resíduos e efluentes em todas as etapas e processos nas diversas áreas (NAPOLITANO et al., 2022; ZANONI; YANAMAKA, 2016). As unidades de produção industrial demandam alto consumo de água e, nesse sentido, liberam grandes quantidades de efluentes com impactos ambientais negativos se não tratadas previamente (BENINCÁ, 2012; BENKHAYA; M'RABET; EL HARFI, 2020; DE SÁ; CUNHA; NUNES, 2013). Cerca de 10% a 15% desses corantes são descartados em corpos d'água, podendo atingir concentrações de aproximadamente 10 – 200 mg.L-¹ (BENJELLOUN et al., 2021; ELSAYED et al., 2015; GUPTA et al., 2011). As propriedades dos efluentes contendo corantes alteram as propriedades físico-químicas e biológicas dos corpos hídricos, pois possuem características diversas as encontradas naturalmente, podendo ter características ácidas ou alcalinas, alta concentração de sólidos em suspensão, cor intensa, alta solubilidade em meio aquoso, além de possuírem potencial mutagênico e carcinogênico, ainda interferem no bloqueio da luz essencial para fotossíntese, e toxicidade para biota aquática e peixes (DE SÁ; CUNHA; NUNES, 2013; MARMITT; PIROTTA, 2010, BERRADI et al., 2019).



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

O setor de processamento têxtil também utiliza corantes em várias etapas do processo. Na etapa de tingimento são utilizadas altas concentrações de corante para impregnar os fios (Iã, fibras), gerando efluentes em grande quantidade (ALAM; BARI; KAWSARI, 2022). A estimativa é que para cada kg de tecido são produzidos 60 L de efluentes e que aproximadamente 50 % do corante não será incorporado nas fibras, sendo desta forma eliminado no efluente industrial (SCREMIN, 2015). Além disso, o consumo de água neste setor é superior a 200 m³/tonelada de produto (HOSSEIN; MASOUMBEIGI, 2015).

As resoluções Conama nº 357 de 17 de março de 2005 e Resolução CONAMA de nº 430 de 13 de maio de 2011 estabelecem que não é permitido a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas, em qualquer concentração nos corpos hídricos (CONAMA, 2005, 2011). No Brasil, de acordo com as resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, da ANVISA permite-se o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios (ANVISA, 2003, 1999).

Os tratamentos de água convencionais utilizados nas ETAs (estações de tratamento de água) e ETE (estação de tratamento de esgoto) não foram desenvolvidos parar tratar esses contaminantes, demandando novas estratégias para lidar com esse problema. Neste aspecto, os processos fotoquímicos podem ser utilizados para remediação ambiental.

O processo fotoquímico envolvido na fotólise baseia-se na absorção pelas moléculas de fótons de comprimento de onda no ultravioleta (200 a 400 nm) ou da luz visível (400 a 800 nm) ocasionando a ocorrência de reações fotoquímicas que degradam os poluentes. A degradação pode ocorrer por mecanismos de excitação eletrônica de catalisadores (fotocatálise) ou por fotólise direta de espécies ocasionado a degradação (SALES *et al.*, 2014).

Após a absorção de radiação ultravioleta, ocasionalmente proporcionam rompimento das ligações químicas. Promove transição eletrônica no substrato em 10⁻¹⁶ a 10⁻¹⁵ s (PETER; PAULA, 2002). Ao romper as ligações químicas de moléculas, consequentemente contribui para formação de radicais, que se somam ao oxigênio molecular dissolvido resultando em radicais orgânicos peroxil (RO₂) (SÁ, 2013; SOUZA, 2004). Os radicais peroxila, são os principais agentes oxidantes para iniciar a reação em cadeia na degradação de substratos orgânicos (SOUZA, 2004). Assim ocorre a etapa de absorção na equação 1, e a transição eletrônica do composto ocasionando a mineralização do composto irradiado na equação 2.

Absorção

$$RX \to R^* + X^* \tag{1}$$

Reação

$$R^* \rightarrow O_2 + RO_2^* + substrato mineralizado$$
 (2)

A formação de fotoprodutos depende da estrutura molecular de cada substrato submetido ao processo fotoquímico, sendo importante verificar quais são os subprodutos originados desta reação, avaliando a toxicidade de acordo com a estrutura molecular de cada corante (SÁ, 2013).



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

No presente trabalho foi avaliado o efeito da fotólise direta na cinética da fotodescoloração dos corantes alimentícios azul indigotina e vermelho ponceau 4 R e em corante têxtil (azul de metileno).

2 MÉTODO

As informações estruturais, principais aplicações e toxicidade dos corantes estudados podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Informação sobre os corantes

Fórmula estrutural	Aplicações
	Gomas de mascar,
	iogurte, caramelos,
	refrescos, indicador de
	pH, reação de oxido-
9	redução, detectores de
NH SU ₃ Na	perda de líquido
NH NH	aminiótico. (COULTATE;
0	BLACKBURN, 2018;
	FALLON; BRONSTEIN,
	2021; FARTODE;
	PARWATE, 2014;
	MARGARETH et al., 2014;
	SÁ, 2013; YAZDI <i>et al.</i> ,
	2018).
	Fórmula estrutural



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

1 -Vermelho ponceau 4 R		
2 - (604,47 g.mol ⁻¹)	ÇH₃	Produtos lácteos, frutas
3 - Brastókio®	N	em caldas, balas, cereais,
4 - C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	NaO ₃ S SO ₃ Na SO ₃ Na	sobremesas e refrescos.
5 - 5 mg por kg de peso		(BENINCÁ, 2012;
corpóreo		LEULESCU et al., 2019;
6 – 19.789 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹		SHARKAWY et al., 2018).
7 – 505 nm		
1 - Azul de metileno		
2 - (373,92 g.mol ⁻¹)	CI	Indústria têxtil, indicadores
3 - Synth®	N	de oxido-redução.
4 - C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI.3H ₂ O	H ₃ C CH ₃	(HOSSEIN
5 - Não se aplica.	H ₃ C CH ₃	MASOUMBEIGI, 2015;
6 – 78.607 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹		KHAN et al., 2022).
7 – 665 nm		

Fonte: Autor

2.1 Preparo das curvas de calibração

Para determinação da concentração em diferentes tempos de fotólise foram efetuadas as curvas de calibração para os três corantes pela técnica de absorção no ultravioleta visível, segundo a Lei de Beer, no máximo de absorção de cada corante.

As massas dos respectivos corantes foram determinadas utilizando balança analítica Sartorius e as soluções preparadas em balão volumétrico de 100 mL com água destilada. A faixa de concentração utilizada na obtenção da curva foi de 0 a 60 mg.L⁻¹ com intervalos de 5 em 5 mg.L⁻¹ para os corantes alimentícios e de 0 a 7,7 mg.L⁻¹ com intervalos aproximadamente de 0,5 em 1,5 mg.L⁻¹ para o corante têxtil. Todos os corantes foram utilizados sem tratamento prévio.

2.2 Preparo das amostras

Para realização do ensaio experimental de fotólise direta foram preparadas diretamente (sem diluições) soluções na concentração nominal de 50 mg.L⁻¹ dos corantes azul indigotina e vermelho ponceau 4 R e de 25 mg.L⁻¹ do corante azul de metileno.

Fotoreator

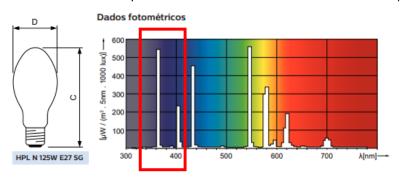
Os experimentos de fotólise direta foram executados de forma separada para cada corante. O equipamento utilizado para fotodegradação foi um fotoreator de fluxo elaborado em nosso grupo de pesquisa. Este reator possui as seguintes características: corpo em inox 316, com capacidade para 5000 mL; recirculação da solução colorida através de uma eletrobomba com capacidade de vazão de 14 L.min⁻¹. O sistema de irradiação é composto por um suporte confeccionado em teflon e tecnil isolando o quartzo e o filamento da lâmpada de mercúrio de média pressão, que são acionados através



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

de um painel. O filamento da lâmpada de mercúrio de média pressão HPL-N 125W E27 SG 1CT/24 - HPL-N |PHILIPS tem potência de 125 Watts, 1,15 Amperes e tensão de 220 Volts, atuando na região do UV-Vis, conforme a Figura 1. O retângulo demarcado na cor vermelha, sobreposta na Figura 1, representa que este modelo de lâmpada tem características de comprimento de onda que se comportam na região ultravioleta, justificando a escolha por este modelo de lâmpada.

Figura 1 - Dados Fotométricos da Lâmpada HPL-N 125W E27 SG 1CT/24 - HPL-N |PHILIPS



Fonte: Autor

2.3 Processo de irradiação

Para a avaliação da fotodegradação dos corantes no fotoreator utilizou-se um volume de 4000 mL. Os ensaios foram realizados sem resfriamento do sistema. Utilizou-se soluções dos corantes azul de indigotina e vermelho ponceau 4R na concentração nominal de 50 mg.L⁻¹ e o azul de metileno na concentração de 25 mg.L⁻¹. Em intervalos de tempo determinados retirou-se alíquotas de 7 mL através da recirculação da bomba, sendo a absorção de radiação UV-vis medida no intervalo de 200 a 700 nm, no espectrofotômetro UV-Vis Lambda 35 da marca PerkinElmer, utilizando-se cubetas de quartzo de 4,5 cm³ (caminho óptico de 1 cm). A eficiência de fotodegradação foi determinada pela equação 3. Para azul de metileno utilizou-se fator de diluição igual 14, na determinação da concentração da solução.

Eficiência na Fotodegradação (%) =
$$\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100$$
 (3)

Sendo $C_{0\,a}$ concentração inicial do corante em mg.L-1, C_t concentração final após o processo de fotodegradação em mg/L.

Cinética de reação

Após a obtenção dos espectros de UV-vis das alíquotas dos corantes com diferentes tempos de irradiação os dados de absorbância em função do tempo foram submetidos a tratamento matemático para obter a lei cinética de cada sistema.

A lei cinética de velocidade de uma reação é a equação diferencial que fornece a velocidade em função da concentração das espécies presentes em um determinado instante de tempo (equação 4). A partir da lei cinética é possível obter a ordem da reação e os valores das constantes de velocidade.



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

Reações de ordem 0, 1 e 2 obedecem às leis de velocidade apresentadas nas equações 5 a 7, respectivamente. Onde, C_t é a concentração de corante em um tempo qualquer; C_0 é a concentração inicial de corante; k, k_1 e k_2 representam as constantes cinética de velocidade de ordem zero, um e dois. (REHMAN; FAIZA *et al.*, 2018; SOLTANI; ENTEZARI, 2013).

$$\frac{dC_A}{dt} = -k. [C_A]^n \tag{4}$$

$$[C_t] = [C_0] - kt \tag{5}$$

$$\ln\left(\frac{C_{t}}{C_{0}}\right) = -k_{1}t$$
(6)

$$\frac{1}{\left[\mathsf{C}_{\mathsf{t}}\right]} - \frac{1}{\left[\mathsf{C}_{\mathsf{0}}\right]} = k_{\mathsf{2}}\mathsf{t} \tag{7}$$

3 RESULTADOS

As curvas de calibração foram construídas com base nas soluções de corante sem controle de pH. Os dados de absorbância versus concentração permitem a obtenção da equação da reta, conforme utilização das equações 8, 9 e 10.

$$y = bx + a \tag{8}$$

$$Abs = b. C + a (9)$$

$$C = \left(\frac{Abs + a}{b}\right) \tag{10}$$

Onde a é coeficiente linear, b é coeficiente angular, Abs é absorbância, C é a concentração em mg.L⁻¹. Através da Tabela 2 abaixo é possível visualizar a equação da reta para cada corante.

Tabela 2 - Equação da reta os corantes alimentícios e têxtil

Equação	Coeficiente R ²
Abs = 0,21220.C + 0,01840	0,99915
Abs = 0.0292.C + 0.0036	0,99943
Abs = 0,21220.C + 0,01840	0,99915
	Abs = 0,21220.C + 0,01840 Abs = 0,0292.C + 0,0036

Fonte: Autor



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

A partir das equações da curva de calibração para cada corante, foi possível estimar a concentração real das soluções iniciais dos corantes, obtendo-se os valores de 47,01 mg.L⁻¹, 56,41 mg.L⁻¹ e 21,58 mg.L⁻¹, para o azul indigotina, vermelho ponceau 4 R e azul de metileno, respectivamente.

Fotodegradação - azul indigotina

A solução do corante azul de indigotina na concentração inicial de 47,01 mg L⁻¹ foi submetida a fotólise direta utilizando-se o fotoreator projetado no presente trabalho durante 160 minutos. Em intervalos de tempo pré-determinados foram retiradas alíquotas as quais foram analisadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível na região de 200 a 800 nm. A região do ultravioleta foi avaliada com o objetivo de avaliar a formação de possíveis fotoprodutos.

Os valores de concentração em função do tempo foram determinados a partir da equação da reta do corante azul indigotina na Tabela 2, e dados obtidos foram ajustados as equações de velocidade de ordem 0, 1 e 2 apresentados na Tabela 3.

A Figura 2 apresenta os espectros obtidos para o azul de indigotina em função do tempo de irradiação.

2,8 0 min 20 min 2,4 60 min Absorbância (u.a) 80 1, 0,1 8 2,1 0,1 120 min 150 min 160 min 0,4 0,0 200 300 400 500 600 700 800 Comprimento de onda (nm)

Figura 2 - Espectro UV-Vis do Azul Indigotina em Função do Tempo de Irradiação

Fonte: Autor

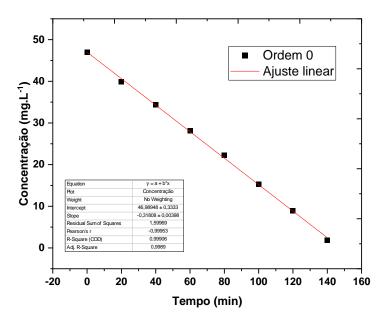
Através do espectro UV-Vis do azul indigotina em função do tempo de irradiação, Figura 2, pode-se observar a redução da absorbância no comprimento de onda máximo de 610 nm com o aumento do tempo de irradiação, indicando o processo de descoloração da solução. Observa-se também, na região abaixo de 300 nm um aumento da absorbância em função do tempo de irradiação, indicando a possível formação de fotoprodutos.



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

A partir dos valores de absorbância para a solução de azul de indigotina em função do tempo de irradiação e das curvas de calibração verifica-se que a lei cinética de ordem 0 apresentou o melhor ajuste, conforme observado na Figura 3.

Figura 3 - Cinética de Fotodegradação - Azul Indigotina - 47,01 mg.L⁻¹



Fonte: Autor

A Tabela 3 apresenta os dados cinéticos obtidos para o corante azul de indigotina, a partir da qual pode-se observar que o modelo com melhor ajuste para a fotólise direta é representado pela Lei cinética de ordem 0, com coeficiente de determinação R^2 0,9989 com uma constante de velocidade de $k = 0,31808 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.$

Tabela 3 - Cinética de foto descoloração do Azul Indigotina - 47,01 mg.L⁻¹

Azul Indigotina			
Ordem	Equação	Coeficiente R ²	k
0	Abs = -0,31808.C + 46,989	0,9989	0,31808(mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
1	Abs = -0.1966.C + 0.40271	0,77175	0,0804 (min ⁻¹)
2	Abs = 0,00257.C - 0,06849	0,38326	0,00257 (mg ⁻¹ .L.min ⁻¹)

Fonte: Autor

A eficiência na fotodescoloração do azul indigotina, estimada de acordo com a equação 3, foi de 96,20%, em 140 minutos de irradiação. Um estudo de descoloração do azul de indigotina na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ utilizando-se um fotoreator com vazão de 90 L.h⁻¹, e lâmpada de



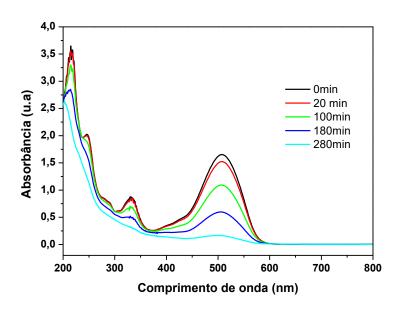
ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

mercúrio de 250 W, com adição de peróxido de hidrogênio foi de 98,09 % após 30 minutos de irradiação (KLEIN; SCHARDONG; STULP, 2010). Em outro trabalho, o azul de indigotina na concentração de 50 mg L⁻¹ foi irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de 12 W na presença de 175 mMol de H₂O₂ e obteve-se 100 % de descoloração em 20 minutos (FARTODE; PARWATE, 2014). Pode-se verificar que a eficiência de fotodescoloração do azul de indigotina obtida no presente trabalho está próxima a dos estudos descritos, porém o tempo de irradiação foi maior, esta observação pode ser justificada considerando-se que no presente trabalho utilizou-se somente a fotólise e os estudos citados envolveram processos fotocatalíticos.

3.1 Fotodegradação - vermelho ponceau 4 r

A solução do corante vermelho ponceau 4 R na concentração inicial de 56,41 mg L⁻¹ foi submetida a fotólise direta utilizando-se o fotoreator por 280 minutos. Em intervalos de tempo prédeterminados foram retiradas alíquotas as quais foram analisadas por espectroscopia de absorção UV-vis na região de 200 a 800 nm. A região do ultravioleta foi analisada com o objetivo de avaliar a formação de possíveis fotoprodutos. A Figura 4 mostra o espectro UV-Vis da solução de vermelho ponceau 4R em função do tempo de irradiação.

Figura 4 - Espectro UV-Vis de Vermelho Ponceau 4 R em Função do Tempo de Irradiação



Fonte: Autor

A partir da Figura 4, pode-se observar a redução da absorbância no comprimento de onda máximo de 505 nm, indicando a fotodescoloração da solução de corante. Na região de 200 a 400 nm não se observa a formação de novas bandas de absorção, sendo possível ainda verificar uma gradual redução das absorbâncias nesta região, indicando que possivelmente não ocorre a formação de fotoprodutos que absorvam na região do ultravioleta.



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

A partir da equação da reta apresentada na Tabela 2, pode-se obter os valores de concentração das alíquotas analisadas em função do tempo de irradiação.

Os dados de concentração em função do tempo foram ajustados as Leis de velocidade de ordem 0, 1e 2, conforme apresentado na Tabela 4.

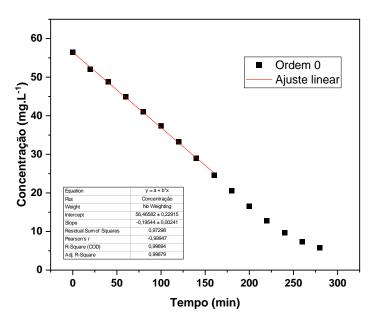
Tabela 4 - Cinética de fotodegradação - Vermelho Ponceau 4 R 56,41 mg.L⁻¹

Vermelho Ponceau 4 R			
Ordem	Equação	Coeficiente R ²	K
0	Abs = -0,19544.C + 56,4658	0,99879	0,19544 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
1	Abs = -0.0804.C + 0.25876	0,94056	0,0804 (min ⁻¹)
2	Abs = 0,00046.C - 0,00903	0,7443	0,00046 (mg ⁻¹ .L.min ⁻¹)

Fonte: Autor

A Figura 5 apresenta o gráfico de concentração versus tempo de irradiação correspondente ao ajuste para a equação de velocidade de ordem 0.

Figura 5 - Cinética de Fotodegradação do Vermelho Ponceau 4 R - Ordem 0



Fonte: Autor

De acordo com a Tabela 4, o ajuste de ordem 0 apresentou um valor de R² de 0,99879 e constante de velocidade (k) de 0,19544 mg⁻¹.L⁻¹.min⁻¹, dentro do intervalo de tempo 0 a 140 minutos.

A descoloração do Ponceau 4R, estimada de acordo com equação 3, foi de 89% após 280 minutos de irradiação. Em outro trabalho a fotólise direta do vermelho ponceau 4 R 60 mg.L⁻¹, 200mL, apresentou descoloração total após 30 minutos de irradiação (BENINCÁ, 2012). Um outro estudo



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

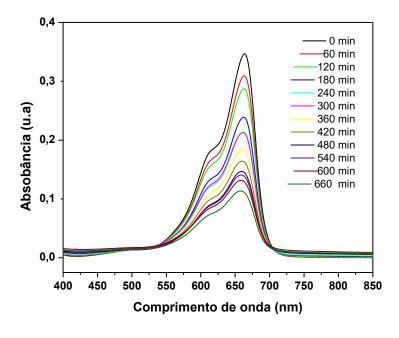
apresentou eficiência de fotodescoloração de apenas 11 % após 300 minutos de irradiação para o vermelho ponceau 4R a 100 ppm (CASTILHOS, 2018). A comparação entre a eficiência obtida no presente trabalho com valores da literatura demonstra que a eficiência de fotodescoloração é dependente de vários fatores, como tempo de uso da lâmpada, posição, formato do reator, a presença de outros reagentes e a concentração do corante. No presente estudo a concentração inicial do corante foi aproximadamente 10 vezes superior aos trabalhos citados e a potência da lâmpada utilizada foi equivalente.

3.2 Fotodegradação - azul de metileno

A solução do corante azul de metileno na concentração inicial de 21,58 mg L⁻¹ foi submetida a fotólise direta utilizando-se o fotoreator por 660 minutos. Em intervalos de tempo pré-determinados foram retiradas alíquotas as quais foram analisadas por espectroscopia de absorção UV-vis na região de 200 a 800 nm. A região do ultravioleta foi avaliada com o objetivo de detectar a formação de possíveis fotoprodutos.

A Figura 6 apresenta o espectro UV-Vis do Azul de Metileno a partir do qual pode-se observar uma gradual redução da absorbância na região de 665 nm em função do tempo de irradiação, evidenciando a descoloração da solução de corante causada pela irradiação. Na região de 200 a 400 nm não se observa formação de novas bandas de absorção e de forma geral ocorre a redução das absorbâncias das bandas observadas nesta região, indicando que provavelmente não ocorre a formação de fotoprodutos que absorvem na região de 200 a 400 nm.

Figura 6 - Espectro UV-Vis de Azul de Metileno em função do tempo de irradiação



Fonte: Autor

RECIMA21 - Ciências Exatas e da Terra, Sociais, da Saúde, Humanas e Engenharia/Tecnologia



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

Os valores de concentração em função do tempo foram determinados partir da equação da reta apresentada na Tabela 2 e os dados obtidos foram ajustados as equações de velocidade de ordem 0, 1 e 2 apresentas na Tabela 5.

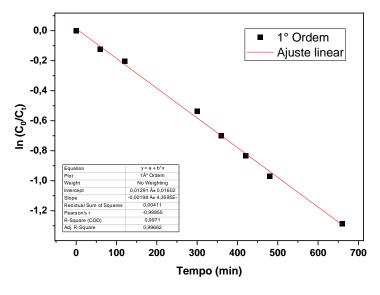
Tabela 5 - Cinética de fotodegradação - Azul de Metileno - 21,58 mg.L⁻¹

Azul de Metileno			
Ordem	Equação	Coeficiente R ²	К
0	Abs = -0,02454.C + 20,50603	0,96816	0,02454 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
1	Abs = -0,00198.C + 0,01291	0,99662	0,00198 (min ⁻¹)
2	Abs = 0,000177.C - 0,03723	0,95185	0,000177 (mg ^{-1.} L.min ⁻¹)

Fonte: Autor

O melhor ajuste obtido para fotólise direta para o azul de metileno foi a Lei Cinética de Ordem 1, conforme pode-se observar na Tabela 5, apresentando R² de 0,99662 e constante de velocidade (k₁) de 0,00198 min⁻¹ A figura 7 apresenta o ajuste dos dados ao modelo cinético de ordem 1. Em relação aos outros corantes utilizados neste trabalho, este processo apresentou-se ser no mínimo 7 vezes mais lento, devido a ótima estabilidade do corante (KHAN *et al.*, 2022).

Figura 7 - Cinética de fotodegradação do Azul de Metileno - Ordem 1



Fonte: Autor

A irradiação do azul de metileno em diferentes concentrações com uma lâmpada de 8 W na presença de H₂O₂ apresentou uma cinética de primeira ordem com coeficiente de determinação R² 0,988 (SARTAJ *et al.*, 2020). Em outro estudo a fotólise do azul de metileno 3x10⁻⁵ mol L⁻¹ e na presença



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

de 0,5 mL de H₂O₂ apresentou cinética de primeira ordem com constante de velocidade de 0.006302 min⁻¹ com R² de 0.996091 após 110 minutos de irradiação. (REHMAN; ABBAS; MITU, 2019). A fotólise do azul de metileno pela radiação solar também apresentou cinética de primeira ordem com valor de constante de velocidade de 0,0025 min⁻¹, valor muito próximo ao obtido no presente trabalho. Os autores também observaram que a presença de catalisadores a base de óxidos de titânio e zinco aumentam a constante de velocidade da reação e que este aumento é ainda mais significativo quando os catalisadores estão suportados em partículas de argila. (LEMOS; BATISTA; MACHADO, 2018).

A eficiência de fotodescoloração do azul de metileno, obtida de acordo com a equação 3, foi de 72% após 660 minutos de irradiação. Em um estudo relatado na literatura foi avaliada a eficiência de fotodescoloração do corante AM na presença de TiO₂ em função do pH do meio, os valores obtidos foram de 73, 93 e 97% para valores de pH de 1,6, 7 e 10, respectivamente, indicando uma dependência entre o pH do meio a eficiência de fotodeslocaração, obtendo-se maiores eficiências em pHs básicos. A cinética de fotodescoloração obtida na melhor condição (pH 10) foi de 0,018 min⁻¹ (AZZEZ *et al.*, 2018).

4 CONSIDERAÇÕES

O processo de fotólise direta foi aplicado nos 3 corantes: azul indigotina com concentração inicial real de 47,01 mg.L⁻¹, vermelho ponceau 4 R com concentração inicial real de 56,85 mg.L⁻¹, e azul de metileno com concentração real inicial de 21,58 mg.L⁻¹. Para o azul indigotina, houve a formação de fotoprodutos na região entre 200 a 275 nm, para os demais corantes não se observou aumento ou surgimento de novas bandas na região de 200 a 400 nm. A fotólise direta apresentou eficiência de 96,2% após 140 minutos de irradiação para o azul de indigotina, 89% após 280 minutos para o vermelho ponceau 4 R e 72% após 660 minutos para o azul de metileno.

Os corantes azuis de indigotina e vermelho ponceau 4 R apresentaram cinética de fotodescoloração de ordem 0 com valores de constante de velocidade de 0,31808 mg.L⁻¹.min⁻¹ e 0,1896 mg⁻¹.L⁻¹.min⁻¹, respectivamente. A fotólise do azul de metileno apresentou cinética de primeira ordem com constante de velocidade de 0,00198 min⁻¹.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio 2003. **Diário Oficial da União**, p. 1–22, 2003. https://www20.anvisa.gov.br/coifa/pdf/rdc166.pdf.

ANVISA. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 388, de 05 de agosto de 1999. **Diário Oficial da União.** p. 1–9, 1999.

AZZEZ, F.; AL-HETLANI, E.; ARAFA, M.; ABDELMONEM, Y.; ABDEL NAZEER, A.; AMIN, O. M.; MADKOUR, M. The efect of surface charge photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. **Scientific Reports**, p. 9, 2018. https://doi.org/10.1038/s441598-018-25673-5.

BENINCÁ, C. Degradação do corante alimentício ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados. 2012. 125 f. Tese



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

(Dissertação) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

BENJELLOUN, M.; MIYAH, Y.; AKDEMIR EVRENDILEK, G.; ZERROUQ, F.; LAIRINI, S. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103031, 2021. DOI 10.1016/j.arabjc.2021.103031. Available at: https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031.

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271.

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUAG, M.; CHERKAOUI, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, p. 11, 2019. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heiyon.2019.e02711.

CASTILHOS, S. Catalisadores óxidos, suportados e sol-gel aplicados na fotodescoloração do corante vermelho ponceau 4 R e na fotodegradação da cafeína. 2018. 203 f. Disserytação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.

CONAMA. **Resolução Conama n° 357, de 17 de março de 2005**. Brasilia: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf.

CONAMA. Resolução nº 430, 13 de maio de 2011. Brasilia: Ministério do Meio Ambiente, 2011. p. 6.

CRINI, G.; TORRI, G.; LICHTFOUSE, E.; KYZAS, G. Z.; WILSON, L. D.; MORIN, N. Dye removal by biosorption using cross - linked chitosan - based hydrogels. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 1645–1666, 2019. https://doi.org/doi.org/10.1007/s10311-019-00903-y

ELSAYED, B. A.; MOHAMED, W.; EL-SAYED, B. A.; IBRAHIM, I. A.; MOHAMED, W. A. A.; AHMED, M. A. M. Synthesis and Characterization of Crystalline Nano TiO 2 and ZnO and their Effects on the Photodegradation of Indigo Carmine Dye Both of them View project Hydrogen production by reforming processes of oxygenates compunds View project Synthesis and Charact. **International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology (IJAENT)**, n. 2, p. 2347–6389, 2015. https://www.researchgate.net/publication/291166349.

FARTODE, A. P.; PARWATE, D. V. UV Photolytic Decolorization Study of Synthetic Waste Water Containing Indigo Carmine Dye in Presence of H 2 O 2. **International Journal of Chemical and Physical Sciences UV**, v. 3, n. 3, p. 22–31, 2014.

GRČIĆ, I.; PAPIĆ, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49–58, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.09.009.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering**, v. 31, n. 5, p. 1062–1067, 2011. DOI 10.1016/j.msec.2011.03.006. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2011.03.006

HOSSEIN MASOUMBEIGI, A. R. Removal of Methylene Blue (MB) dye from synthetic wastewater using UV / H2O2 advanced oxidation process. **Journal of Health Policy an Sustainable Health**, v. 2, n. 1, p. 160–166, 2015.

KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A. *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, p. 242, 2022.

KLEIN, F.; SCHARDONG, G.; STULP, S. Degradação de corantes por UV/H202-Aplicações de fotodegradação no estudo de tratamento de efuentes. **Resvita Destaques Acadêmicos**, v. 2, p. 33–**RECIMA21 - Ciências Exatas e da Terra, Sociais, da Saúde, Humanas e Engenharia/Tecnologia**



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

38, 2010.

LEMOS, P. J. H. C.; BATISTA, T.; MACHADO, D. S. Fotodegradação de Azul de Metileno por Óxidos Incorporados em Argila Sintética. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 23, p. 145–148, 2018. https://doi.org/10.19142/rpq.v12i23.448

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V. APLICAÇÃO DE FOTÓLISE DIRETA E UV/H2 O2 A EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO DIFERENTES CORANTES ALIMENTÍCIOS. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 2, p. 384–388, 2010.

MITTAL, J. Permissible Synthetic Food Dyes in India *. Resonance, v. 25, n. 4, p. 567–577, 2020.

NAPOLITANO, G.; MOTTA, C. M.; AGNISOLA, C.; VENDITTI, P.; FASCIOLO, G.; FERRANDINO, I.; CAPRIELLO, T.; VITALE, E.; COSTANZO, G.; AVALLONE, B.; SIMONIELLO, P.; ARENA, C. Commercial Red Food Dyes Preparations Modulate the Oxidative State in Three Model Organisms (Cucumis sativus, Artemia salina, and Danio rerio). **Environments - MDPI**, v. 9, n. 5, p. 1–18, 2022. https://doi.org/10.3390/environments9050063

PAMULA, A. S. P.; HUNG, Y. T.; PAUL, H. H. Treatment of combined acid black 48 and coffee wastewater by low-cost adsorbents. **Environmental Research, Engineering and Management**, v. 76, n. 3, p. 47–61, 2020. https://doi.org/10.5755/j01.erem.76.3.25338

REHMAN, F.; SAYED, M.; ALI, J.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M. Oxidative removal of brilliant green by UV / S 2 O 82 – , UV / HSO 5 – and UV / H 2 O 2 processes in aqueous media: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials journal**, v. 357, n. June, p. 506–514, 2018.

REHMAN, R.; ABBAS, A.; MITU, L. Rapid photocatalytic degradation of methylene blue, tartrazine and brilliant green dyes by high-flux UV irradiation photolysis reactor. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 51, n. 3, p. 337–341, 2019. https://doi.org/10.34049/bcc.51.3.4683.

- SÁ, F. P. de. Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias. 2013. 109 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Goiás, Goiânia Goiás, 2013.
- SÁ, F. P. de.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO3). **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 122–127, 2013. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.024
- SALES, H. B.; BOUQUET, V.; DÉPUTIER, S.; OLLIVIER, S.; GOUTTEFANGEAS, F.; GUILLOUX-VIRY, M.; DORCET, V.; WEBER, I. T.; DE SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, I. M. G. Sr1-xBaxSnO3 system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences**, v. 28, p. 67–73, 2014. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.12.007
- SARTAJ, S.; ALI, N.; KHAN, A.; MALIK, S.; BILAL, M.; KHAN, M.; ALI, N.; HUSSAIN, S.; KHAN, H. Performance evaluation of photolytic and electrochemical oxidation processes for enhanced degradation of food dyes laden wastewater. **Water Science & Technology** |, v. 1, p. 1–14, 2020. https://doi.org/10.2166/wst.2020.182
- SCREMIN, L. B. Adsorção de corantes têxteis aniônicos e catiônicos em resíduos do processamento de fios de algodão modificados quimicamente. 2015. 107 f. Dissertação (Metrado) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2015.
- SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, n. 3, p. 197–203, 2013.
- SOUZA, D. R. de. Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de



ESTUDO CINÉTICO DA FOTÓLISE DIRETA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS E TÊXTEIS EM FOTOREATOR DE FLUXO Ricardo Benites Bertasso, Douglas Silva Machado, Fernando Pereira de Sá, Tatiana Batista

madeira, empregando fotocatálise e radiação solar. 2004. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2004.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. CORANTES Caracterização Química, Toxicológica, métodos de Detecção e Tratamento. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.