

Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H_2O_2 /UV

Decolorization of some azo dyes by direct photolysis and H_2O_2 /UV processes

Lízia Yassumoto¹; Natalia Mariana Monezi²; Keiko Takashima³

Resumo

A descoloração dos azocorantes acid orange 7 (AO7), direct orange 34 (DO34), direct red 23 (DR23) e direct yellow 86 (DY86) foi investigada por fotólise direta e fotodegradação assistida por peróxido de hidrogênio respectivamente em reator fechado e aberto à atmosfera sob irradiação UV em seus pHs naturais a 30 °C. A descoloração dos quatro azocorantes ($1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) não foi significativa, quando se utilizou H_2O_2 em reator fechado em 3 h de irradiação, enquanto que em reator aberto, a descoloração foi respectivamente de 96, 82, 32 e 45% para AO7, DO34, DR23 e DY86. A descoloração por fotólise direta em reator aberto foi significativamente maior em comparação ao fechado.

Palavras-chave: Fotólise. Peróxido de hidrogênio. Descoloração. Azocorante.

Abstract

The decolorization of acid orange 7 (AO7), direct orange 34 (DO 34), direct red 23 (DR23) and direct yellow 86 (DY86) azo dyes was investigated by direct photolysis and hydrogen peroxide-assisted photodegradation respectively in closed and open reactor to the atmosphere under UV radiation at natural pHs and 30 °C. Four azo dyes decolorization ($1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) was not significant in presence of H_2O_2 in closed reactor during 3 h irradiation, whereas in open reactor, the decolorization was respectively 96, 82, 32, and 45% for AO7, DO34, DR23 and DY86. The decolorization by direct photolysis in open reactor was significantly higher in comparison to closed one.

Key words: Photolysis. Hydrogen peroxide. Decolorization. Azo dye.

¹ Pós-graduanda do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina (UEL); E-mail: liziayassumoto@yahoo.com.br

² Aluna de graduação do Curso de Química, Universidade Estadual de Londrina (UEL); E-mail: nataliamonezi@hotmail.com

³ Docente do Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina (UEL); E-mail: keiko@uel.br.

Introdução

Estima-se que aproximadamente 20 % da produção mundial de corantes sejam perdidas ao meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação que, se não tratados convenientemente, podem atingir reservatórios e estações de tratamento de água além dos danos ecológicos (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Os resíduos de indústrias têxteis, constituídos por elevadas concentrações de matéria orgânica, material particulado, pigmentos e corantes podem provocar além da poluição visual, contaminações nos corpos d'água, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente os processos de fotossíntese (MERICI et al., 2004). A estabilidade dos corantes à luz depende não apenas dos fatores relacionados ao material em que são aplicados, mas também da energia da radiação incidente e da facilidade com que os intermediários são formados (KURAMOTO, 1996). Além disso, estudos têm mostrado que os azocorantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002).

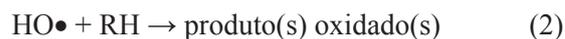
Uma variedade de tratamentos de efluentes tem sido investigada, utilizando-se a adsorção, a precipitação, a degradação química, biológica, fotoquímica, eletroquímica entre outros (GOGATE; PANDIT, 2004; KYZAS; LAZARIDIS, 2004; LEFEBVRE; MOLETTA, 2006; PANDEY et al., 2007). Por outro lado, os processos de oxidação avançados (POAs) têm sido investigados como excelentes alternativas para tratamento de resíduos, principalmente em razão de sua elevada eficiência na degradação e mineralização frente aos substratos tóxicos, refratários e/ou recalcitrantes, incluindo os azocorantes (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; PERA-TITUS et al., 2004; MAKHOTKINA; PREIS; PARKHOMCHUK, 2008).

Os processos de oxidação avançados são caracterizados pela formação do radical hidroxila,

$\text{HO}\bullet$, de tempo de vida curto, capaz de oxidar e destruir grande variedade de poluentes orgânicos em água e em efluentes devido ao seu elevado potencial padrão de oxidação de 2,8 V (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Este radical pode ser produzido pela combinação da radiação ultravioleta com oxidantes como peróxidos de hidrogênio, ozônio, semicondutores do tipo-n como TiO_2 , ZnO , entre outros, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, este último também na ausência de radiação (PERA-TITUS et al., 2004). Destes, a combinação entre a luz UV e H_2O_2 é um dos processos mais utilizados para tratamento dos diferentes poluentes em água, porque o peróxido de hidrogênio, como oxidante, traz uma série de vantagens em comparação aos outros métodos de tratamento químico ou fotoquímico como a geração de dois radicais hidroxila (1), solubilidade infinita em água, estabilidade térmica, facilidade de armazenagem, ausência de lodos e disponibilidade comercial (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Além disso, o carbono orgânico pode ser transformado em CO_2 sob condições adequadas (BEHNAJADY; MODIRSHAHLA, 2006).



Sabe-se por outro lado que a absorvidade molar de H_2O_2 é baixa na região UV acessível, ou seja, de $191 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm. Uma vez gerado o radical hidroxila, ou por adição eletrofílica ou por reação de transferência de elétrons, há início na degradação do corante, RH (2) (ALEBOYEH; ALEBOYEH; MOUSSA, 2003):

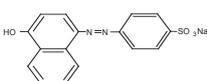
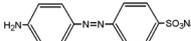
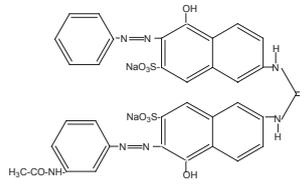
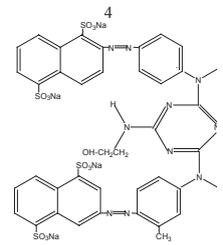


O objetivo deste trabalho foi investigar a descoloração de dois monoazocorantes (acid orange 7, AO7, e direct orange 34, DO34) e dois diazocorantes (direct red 23, DR23, e direct yellow

86, DY 86) em seus pHs naturais, cujas principais características são mostradas na Tabela 1, através

da fotólise direta e fotólise na presença de peróxido de hidrogênio respectivamente em reator fechado e aberto à atmosfera a 30°C.

Tabela 1. Principais características dos quatro azocorantes investigados.

	AO7	DO34	DR23	DY86
nº color index	C.I. 15510	C.I. 40215	C.I. 29160	C.I. 29325
Sinônimo	acid orange 7	direct orange 34	direct red 23	direct yellow 86
Fórmula	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ NaO ₃ S	C ₃₅ H ₂₇ N ₇ Na ₂ O ₁₀ S ₂	C ₃₉ H ₃₄ N ₁₀ Na ₄ O ₁₃ S ₄
Estrutura química				
λ _{máx} /nm	485	410	505	373
ε/10 ⁴ mol ⁻¹ L cm ⁻¹	1,33	1,06	2,24	1,89

Procedimento experimental

Os azocorantes direct orange 34 e direct yellow 86 foram gentilmente fornecidos pela DyStar; enquanto acid orange 7 e direct red 23 pela A Chemical SA. Todos os azocorantes foram usados como recebidos. Os reagentes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ≥ 60%, Nuclear; oxalato de sódio (NaC₂O₄) 99,5%, Vetec; permanganato de potássio (KMnO₄) 99%, Vetec foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água ultrapura obtida através do ultrapurificador Elga modelo USF CE.

Os azocorantes foram preparados em duas concentrações: 2,5x10⁻⁵ e 1,5x10⁻⁴ mol L⁻¹. As soluções foram armazenadas em frasco âmbar a temperatura ambiente. Os pHs naturais foram iguais a 6,2; 6,6; 6,9 e 6,5 para AO7, DO34, DR23 e DY86, respectivamente. A solução de H₂O₂ foi preparada em concentrações equivalentes a 7,5x10⁻³, 3,0x10⁻² e 1,5x10⁻¹ mol L⁻¹.

As reações foram realizadas no interior de uma câmara de madeira com dimensões iguais a 50x50x50 cm (ISHIKI; ISHIKI; TAKASHIMA, 2005). 150 mL da solução de azocorante foi irradiado em reator de vidro borossilicato de 200 mL com parede lateral dupla para circulação de água proveniente do banho termostático com refrigeração a 30,0±0,1° C (Quimis_Q-2142M2), sob agitação constante de 600 rpm (Fisaton 752) respectivamente fechado e aberto à atmosfera. A irradiância de 350±30 μW cm⁻² em 365 nm (Topcon UVR), proveniente da lâmpada de vapor de Hg, foi medida na superfície da solução a aproximadamente 10 cm da parte inferior do filamento. Alíquotas de 1,0 mL foram coletadas em tempos pré-determinados, armazenadas em tubos de reação (1,5 mL), medindo-se o pH (Marte MB-10) com microeletrodo de vidro (Cole-Palmer 05991-61) e registrando-se os espectros UV-Vis (Hitachi U-3000) em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Os coeficientes de absorvidade

molar ϵ (Tabela 1) e as concentrações dos azocorantes foram determinadas em 485, 410, 505 e 373 nm para acid orange 7, direct orange 34, direct red 23 e direct yellow 86 respectivamente.

Resultados e discussão

Descoloração de azocorantes por fotólise direta

Os quatro azocorantes com concentrações de $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ foram inicialmente submetidos à fotólise direta em reator fechado a 30 °C. Após 6 h de irradiação, não se observou praticamente alteração na concentração de DR23, pois a

descoloração foi de 1 %; a remoção de cor de AO7 foi de 3% durante este intervalo de tempo, enquanto que DO34 e DY86 ao redor de 6%. Os pHs naturais se mantiveram constantes durante a irradiação. Ao diminuir a concentração para $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ as absorvâncias apresentaram comportamento similar após 2 h a 30 °C. Em virtude de o vidro borossilicato ser mais transparente às radiações visíveis, conforme apresentado na Figura 1, a energia foi insuficiente para quebrar uma ou mais ligações azo e descolorir o corante, assim como produzir o radical hidroxila através da interação dessa radiação com as moléculas de água para promover a oxidação (COOPER et al., 1988; VAUGHAN; BLOUGH, 1998).

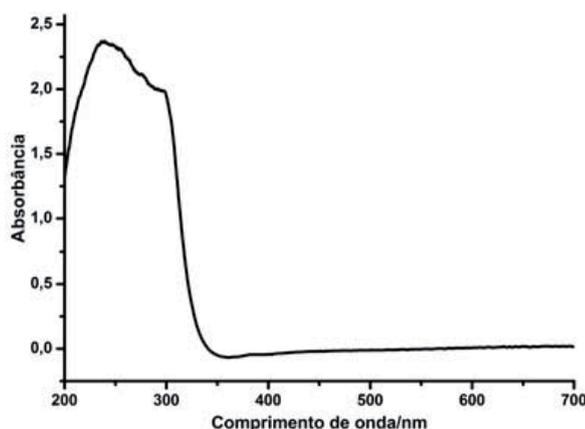


Figura 1. Espectro UV-Vis do vidro borossilicato

Por outro lado, quando estes corantes foram submetidos à fotólise direta em reator aberto à atmosfera, os azocorantes AO7, DO34, DR23 e DY86 descoloriram respectivamente 5,76, 22,1, 8,35 e 3,91% após 2 h a 30 °C como mostrado na Figura 2. Estes resultados sugerem que a descoloração depende além da radiação ultravioleta emitida pela lâmpada de mercúrio, da quantidade de moléculas de oxigênio dissolvida na solução

e sobre a superfície bem como pela natureza e estrutura do corante (PETERNEL; KOPRIVANAC; KUSIC, 2006). Em outras palavras, a descoloração do azocorante depende da capacidade de formação do radical hidroxila através da interação entre a radiação ultravioleta, a molécula de água e o oxigênio presente na solução (COOPER et al., 1988; VAUGHAN; BLOUGH, 1998).

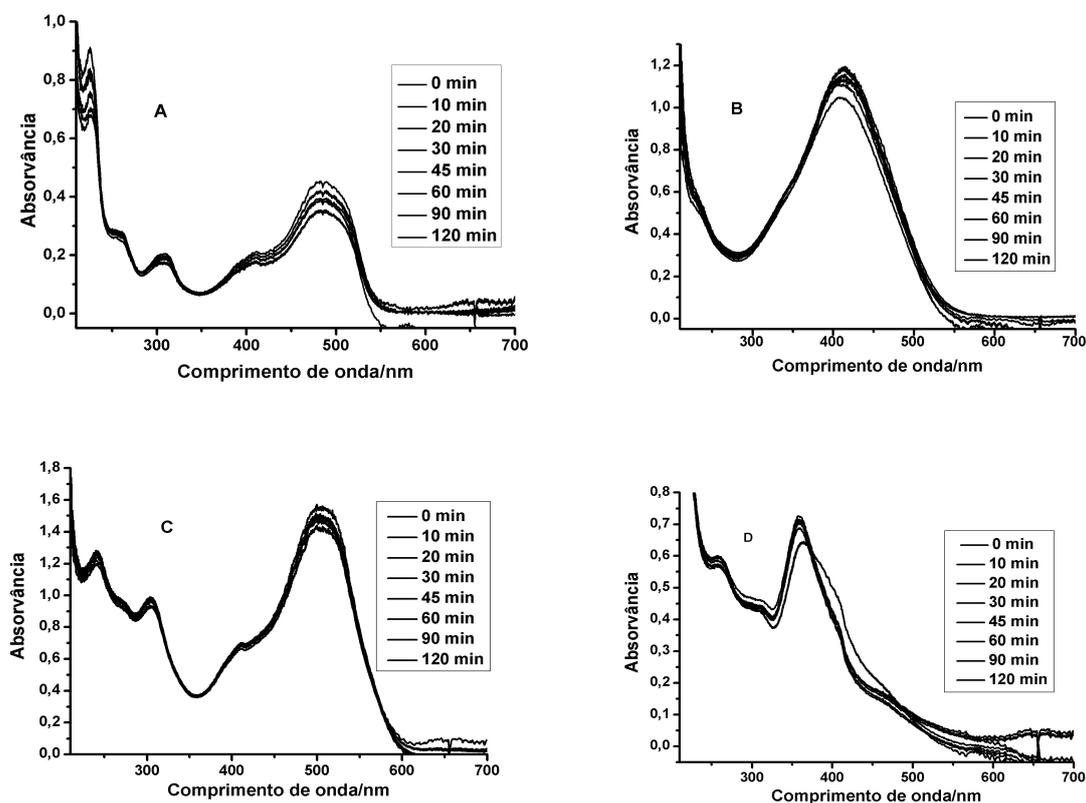


Figura 2. Espectros UV-Vis de decoloração de AO7 (A), DO34 (B), DR23 (C) e DY86 (D) a $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em pH natural a 30°C em reator aberto em função do tempo de irradiação.

Logo, a decoloração dos azocorantes em reator aberto à atmosfera é consequência da interação da radiação ultravioleta com moléculas de oxigênio presentes no ar sobre a superfície e/ou dissolvidas em solução para posterior produção de radical hidroxila. Inúmeras pesquisas têm sido reportadas sobre degradação de compostos orgânicos em água pela incidência de radiação UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) e UV-C (100-280 nm) (VULLIET; EMMELIN; CHOVELON, 2004; CARONNA et al., 2006; TSE; NG; YU, 2006). Estes estudos têm demonstrado de modo geral que há resistência na remoção de contaminantes da água apenas por fotólise direta.

Descoloração do azocorante por fotólise na presença de peróxido de hidrogênio

O efeito da concentração de H_2O_2 na remoção de cor do azocorante ($1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em pH natural foi ainda investigado sob fotólise na presença deste oxidante em reator fechado a 30°C por 3 h, variando-se a concentração de $7,5 \times 10^{-3}$ a $1,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹. O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio aumentou as porcentagens de decoloração dos azocorantes conforme apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Percentagem de descoloração do azocorante ($1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) na presença de H₂O₂ sob irradiação UV por 3 h a 30°C em reator fechado.

[H ₂ O ₂] / mol L ⁻¹	% de descoloração			
	AO7	DO34	DR23	DY86
$7,5 \times 10^{-3}$	0,7	0,7	0,1	0,7
$3,0 \times 10^{-2}$	3,3	1,7	6,5	1,9
$1,5 \times 10^{-1}$	2,5	2,9	0,8	4,3

A partir dos resultados apresentados nesta tabela, pode-se inferir que a quantidade de radical hidroxila produzida por H₂O₂ (1) seja responsável pela descoloração. Os baixos valores encontrados nas percentagens após 3 h de irradiação são indicativos de que, a quantidade de radical hidroxila formada em $7,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂O₂ é insuficiente para descolorir os azocorantes. Ao se elevar H₂O₂ para $3,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, mantendo-se fixa a concentração de azocorante, observou-se aumento na percentagem de descoloração para todos. A descoloração foi máxima para AO7 e DR23 nessa concentração, enquanto para DO34 e DY86 foi maior quanto se utilizou $1,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ de H₂O₂. Este comportamento sugere que, na presença de peróxido de hidrogênio em reator fechado sob fotólise com radiação visível, a capacidade de descoloração do azocorante depende da estrutura química, assim como da concentração do oxidante.

Por outro lado, a irradiação dos quatro azocorantes ($1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) na presença de $1,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹

de H₂O₂ em reator aberto à atmosfera sob agitação constante, apresentou 96% de degradação para AO7, seguido por DO34 com 82%, DY86 com 45% e por último, DR23 com 32% em 3 h de irradiação a 30°C como apresentado na Figura 3. Estes resultados mostraram que o processo UV/H₂O₂ em reator aberto, ou seja, em condições aeradas descoloriu com muito maior eficiência o monoazocorante AO7, seguido pelos diazocorantes DR23 e DY86 e por último, o monoazocorante DO34. Este comportamento é atribuído à produção em reator aberto e sob radiação UV de radicais hidroxila, HO• (1, 4) e de hidroperoxila, HOO• (3) a partir do peróxido de hidrogênio que, por sua vez, reagem com os azocorantes para remover a coloração (2).



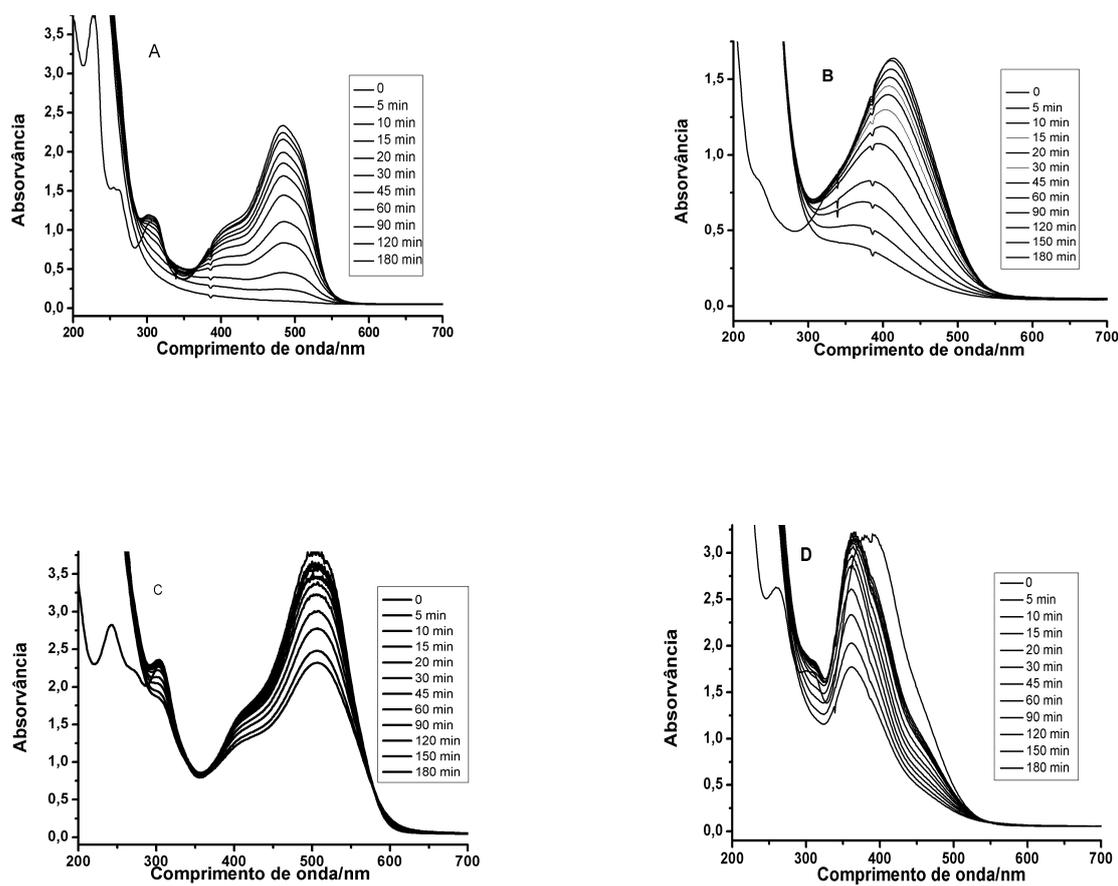


Figura 3. Espectros UV-Vis de decoloração de AO7 (A), DO34 (B), DR23 (C) e DY86 (D) a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em pH natural a 30°C em reator aberto na presença de H_2O_2 $1,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ em função do tempo de irradiação.

Conclusão

Os azocorantes mostraram estabilidade à radiação ultravioleta em reator de vidro borossilicato fechado, pois a absorvância diminuiu ao redor de 3% para AO7, 6% para DO34, 1% para DR23 e 6% para DY86, quando foram submetidos à fotólise direta por 6 h a 30 °C, enquanto que em reator aberto à atmosfera os azocorantes AO7, DO34, DR23 e DY86 descoloriram respectivamente 5,76; 22,1; 8,35 e 3,91% após 2 h a 30 °C. Na presença de H_2O_2 $1,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ em reator fechado sob radiação UV, a percentagem de decoloração continuou baixa,

por outro lado em reator aberto a 30° C, a eficiência foi bem maior, ou seja, 96 e 82%, respectivamente para AO7 e DO34 e para DR23 e DY86 de 32 e 45% em seus pHs naturais após 3 h de irradiação a 30°C, mostrando a relevância da presença de oxigênio molecular na formação do radical hidroxila.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Fundação Araucária pelo apoio financeiro. L.Y. agradece à CAPES/DS pela concessão da bolsa de estudo e N.M.M. pela bolsa de IC/CNPq.

Referências

- ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H.; MOUSSA, Y. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*, London, v. 57, n. 1, p. 67-75, 2003.
- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N. Kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. *Chemosphere*, Oxford, v. 62, n. 9, p. 1543-1548, 2006.
- CARONNA, T.; COLLEONI, C.; DOTTI, S.; FONTANA, F.; ROSACE, G. Decomposition of a phthalocyanine dye in various conditions under UV or visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Lausanne, v. 184, n. 1/2, p. 135-140, 2006.
- COOPER, W. J.; ZIKA, R. O.; PETASNE, R. G.; PLANE, J. M. C. Photochemical formation of H₂O₂ in natural waters exposed to sunlight. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 22, n. 10, p. 1156-1160, 1988.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, Cambridge, v. 8, n. 3/4, p. 501-505, 2004.
- ISHIKI, R. R.; ISHIKI, H. M.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. *Chemosphere*, Oxford, v. 58, n. 10, p. 1461-1469, 2005.
- KONSTANTINOY, I. K., ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- KURAMOTO, N. The photodegradation of synthetic colorants. In: PETERS, A. T.; FREEMAN, H. S. *Physico-chemical Principles of Color Chemistry*. London: Blackie Academic and Professional Publishers, 1996, p. 196-253.
- KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K. Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivative. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Lausanne, v. 163, n. 3, p. 419-424, 2004.
- LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Research*, New York, v. 40, n. 20, p. 3671-3682, 2006.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical process for water treatment. *Chemical Reviews*, Washington, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- MAKHOTKINA, O. A.; PREIS, S. V.; PARKHOMCHUK, E. V. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions. *Applied Catalysis B*, Amsterdam, v. 84, n. 3/4, p. 821-826, 2008.
- MERİÇ, S.; KAPTAN, D.; OLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* v. 54, n. 3, p. 435-441, 2004.
- PANDEY, A.; SINGH, P.; IYENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Barking, v. 59, n. 2, p. 73-84, 2007.
- PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidations processes: a general review. *Applied Catalysis B*, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.
- PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, New York, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.
- TSE, K. C. C.; NG, F. M. F.; YU, K. N. Photodegradation of PADC by UV radiation at various wavelengths. *Polymer Degradation and Stability*, London, v. 91, n. 10, p. 2380-2388, 2006.
- VAUGHAN, P. P.; BLOUGH, N. V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 32, n. 19, p. 2947-2953, 1998.
- VULLIET, E.; EMMELIN, C.; CHOVELON, J. M. Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonyleureas. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Lausanne, v. 163, n. 1, p. 69-75, 2004.