



58 - ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO VERMELHO *BORDEAUX* ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Bruno Matheus Favero¹, Ana Carolina Favero¹, Douglas Neri da Silva Varerea¹, Fernanda Siqueira Souza¹, Silvio Roberto Taffarel¹

¹Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais - Universidade La Salle - Canoas/RS

RESUMO

Corantes sintéticos são muito empregados na indústria alimentícia pois, entre outros fatores, tornam os alimentos visualmente atrativos ao consumidor. Entretanto, o uso de corantes na produção de alimentos gera elevado volume de efluentes coloridos, caracterizados por sua baixa biodegradabilidade, tornando obrigatório o seu tratamento. O presente estudo teve como objetivo analisar a degradação do corante alimentício vermelho *Bordeaux* (100 mg/L) através de dois processos oxidativos avançados distintos (ozonização e Fenton). Os ensaios de ozonização foram realizados em pH 3, 7 e 11 e os ensaios de Fenton foram conduzidos em diferentes razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ em pH 3. O ozônio em pH alcalino apresentou 99,79% de remoção de cor e 57,41% de remoção de DQO após 60 minutos de tratamento. Nas condições ótimas observadas no processo Fenton (razão molar 0,25), obteve-se a remoção de 99,69% da cor e 59,30% da DQO da amostra de solução aquosa de corante, após 30 minutos de reação e utilizando-se 0,0026 mol/L de H_2O_2 e 0,0002 mol/L de Fe^{2+} . Os resultados indicam que os processos de ozonização e Fenton foram eficazes na remoção de cor da solução aquosa de vermelho *Bordeaux*, demonstrando que esses processos são alternativas promissoras para a degradação de cor de efluentes coloridos.

PALAVRAS-CHAVE: Corante alimentício, degradação de cor, ozônio e Fenton.

INTRODUÇÃO

A aplicação de corantes sintéticos aos alimentos têm se intensificado, com o objetivo de conferir cor a produtos que não apresentam cor naturalmente, como também para corrigir ou intensificar a cor de produtos que foi alterada ou destruída durante o processamento industrial (Marmitt et al., 2010). Além desses aspectos, o uso de corantes sintéticos na indústria alimentícia apoia-se nas vantagens que estes apresentam, como: alta estabilidade (luz, oxigênio, calor e pH), uniformidade na cor conferida, alto poder tintorial, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo (Constant et al., 2002). Um dos corantes sintéticos amplamente utilizado na preparação de cereais, doces, balas, geleias, xaropes e recheios é o vermelho *Bordeaux*, que é produzido industrialmente a partir da síntese do alcatrão de carvão. No Brasil, seu uso é permitido até um limite de ingestão diária aceitável de 0,5 mg/kg de peso corporal (ANVISA, 1977; Martins, 2014). Entretanto, alguns países (como EUA, Áustria, Noruega e Rússia) aboliram o uso deste corante porque pode causar danos à saúde, sendo considerado altamente mutagênico (Nidheesh et al., 2018).

Corantes sintéticos como o vermelho *Bordeaux* pertencem à família dos azo corantes, caracterizados por apresentar um ou mais grupos -N=N- ligados a sistemas aromáticos (Kunz e Peralta-Zamora, 2002). Corantes azoicos são geralmente resistentes a condições aeróbicas, mas podem ser facilmente reduzidos pela flora intestinal formando aminas aromáticas (Yamjala et al., 2016), que são frequentemente mais tóxicas que as moléculas de corantes intactas (Azbar et al., 2004). Outro problema ambiental relacionado aos corantes alimentícios sintéticos liberados no meio ambiente sob a forma de efluentes diz respeito ao seu efeito bioacumulativo, pois essas substâncias podem acumular-se em vários níveis da cadeia alimentar do ambiente receptor, além de evitar a transmissão de luz devido à coloração forte (Barros et al., 2014). Os efluentes das indústrias alimentícias têm como característica geral o forte caráter ácido ou básico, apresentam alta concentração de sólidos orgânicos em suspensão, alta carga orgânica e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), forte coloração e baixa biodegradabilidade (Kunz e Peralta-Zamora, 2002). Devido à sua composição química complexa e considerando os danos ambientais que podem ocasionar caso sejam indevidamente destinados ao meio ambiente, é fundamental promover o tratamento adequado dessa categoria de efluentes, garantindo, entre outros aspectos, que sua coloração seja totalmente eliminada.



Entre as diversas técnicas de degradação disponíveis atualmente, os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande atenção por degradarem eficientemente corantes (Martínez-Huitl e Brillas, 2009; Oturan e Aaron, 2014). Os POAs compreendem um conjunto de processos químicos caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em quantidade suficiente para oxidar a matéria orgânica do meio (Glaze et al., 1987). Um desses processos é a ozonização, que utiliza gás ozônio (de alto poder oxidante) na degradação de contaminantes. O tratamento de efluentes coloridos através desse processo é considerado atraente visto que o ozônio proporciona uma notável descoloração de compostos orgânicos não-biodegradáveis em água (Preethi et al., 2009). Além disso, a eficiência do ozônio na remoção de cor de efluentes deve-se à capacidade de oxidação dos grupos cromóforos (responsáveis pela cor) das moléculas de corante, permitindo a quebra desses grupos e a formação de moléculas menores e mais simples, que sejam mais facilmente degradadas durante o tratamento.

Além da ozonização, outro POA que têm ganhado destaque é o processo Fenton, que promove a geração de radicais hidroxila a partir da reação entre sais de ferro e peróxido de hidrogênio. Esta técnica tem demonstrado ser muito eficaz em termos de taxa de remoção, bem como em relação às despesas operacionais para o tratamento de efluentes industriais de alimentos contendo compostos tóxicos e/ou refratários (Krzemińska, Neczaj e Borowski, 2015). A reação de Fenton também apresenta como vantagens a baixa toxicidade dos reagentes utilizados (Fe^{2+} e H_2O_2), a simplicidade do processo e a ausência de limitação de transferência de massa devido à sua natureza catalítica homogênea (Wang, 2008; Song et al., 2009).

Neste contexto e considerando os aspectos mencionados, o presente estudo tem como objetivo analisar a eficiência dos processos oxidativos avançados de ozonização e Fenton na degradação do corante alimentício vermelho *Bordeaux*. Nos ensaios de ozonização foi avaliada a influência do pH inicial na degradação de cor e DQO da amostra de solução aquosa de corante, enquanto que nos ensaios envolvendo a reação de Fenton foram investigadas diferentes razões molares de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{DQO}]$, com o intuito de promover a remoção dos parâmetros analisados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Solução aquosa de Vermelho *Bordeaux*

A solução aquosa utilizada nesse estudo foi produzida a partir da diluição do corante alimentício vermelho *Bordeaux* ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, C.I. 16185) em água destilada, com concentração de 100 mg/L. A Figura 1 apresenta a estrutura química do corante empregado nos ensaios.

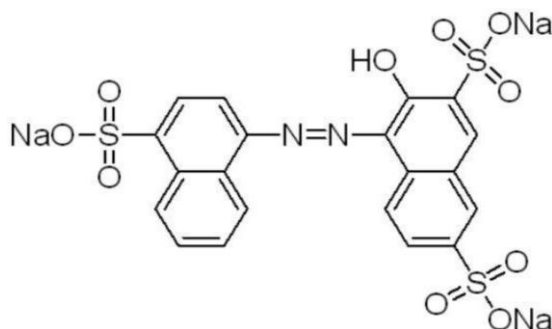


Figura 1: Estrutura química do corante alimentício vermelho *Bordeaux*.
Fonte: Neon (2019).

Reagentes

As análises foram realizadas com corante $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ (Neon), enquanto os ajustes de pH foram efetuados com soluções de H_2SO_4 1M (Synth) e NaOH 1M (Dinâmica). Os ensaios envolvendo a reação de Fenton foram efetuados com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Neon) e H_2O_2 50% (Brenntag), enquanto que para a remoção de

ferro residual nessa etapa de tratamento foi utilizada solução de Ca(OH)_2 1M (Synth) e floculante Superfloc A300 (Matryx). As determinações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) das amostras de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* antes e após os tratamentos analisados foram realizadas com soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01667 M (Vetec), $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (Synth), $\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,10 M (Neon) e indicador ferroína (Dinâmica).

Os ensaios para determinação das dosagens de ozônio consumidos nos ensaios de ozonização foram realizadas com soluções de H_2SO_4 2M (Synth), KI 0,12 M (Dinâmica), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N (Dinâmica), $\text{KH(IO}_3)_2$ 0,10 M (Quimibras), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 M (Dinâmica) e solução indicadora de amido (Synth). Os reagentes empregados nas análises possuem grau analítico (P.A.) e a maioria das soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q®, Millipore), com exceção das soluções de H_2SO_4 2 M e KI 0,12 M (produzidas com água livre de demanda de ozônio, conforme metodologia descrita em APHA (2012)) e das soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M, $\text{KH(IO}_3)_2$ 0,10 M e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 M (que foram preparadas com água destilada).

Equipamentos

A agitação da solução aquosa durante os ajustes de pH e no processo Fenton foi realizada com agitador magnético (Fisatom 752), enquanto que as medições de pH e cor das amostras foram efetuadas com pHmetro (Hanna HI 8424) e medidor de cor (Alfakit), respectivamente. A pesagem dos reagentes empregados nas análises e a digestão das amostras de solução aquosa para determinação da DQO foram realizadas em balança analítica (Bel M214Ai) e em bloco digestor (Cienlab N1040T), respectivamente. Os ensaios de ozonização foram realizados em sistema composto por concentrador de oxigênio (Philips Everflo) e ozonizador (Ecozon DCGO1).

Ensaio de ozonização

Os ensaios de ozonização foram realizados com amostras da solução aquosa contendo 100 mg/L do corante em três faixas de pH (3, 7 e 11). As amostras foram submetidas ao tratamento com O_3 , em sistema composto por concentrador de oxigênio acoplado a um ozonizador (onde o oxigênio foi convertido em ozônio) e a uma coluna contendo a solução aquosa a ser tratada (conforme Figura 2). O sistema ainda contava com um frasco lavador que continha solução de KI 2%, com a função de receber o ozônio gerado em excesso durante o tratamento.

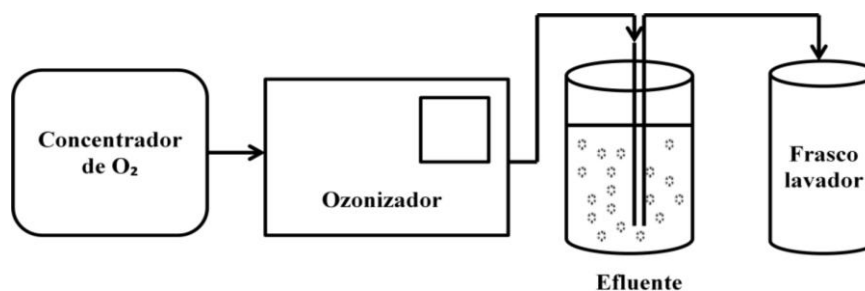


Figura 2: Esquema do sistema de ozonização utilizado nos ensaios.
Fonte: Autoria própria (2019).

Em cada ensaio de ozonização foram tratados 500 mL de solução, considerando cada faixa de pH analisado, pelo período de 1 hora. A dosagem de ozônio aplicada ao sistema variou de 0,80 g/h a 1,23 g/h, ou seja, 13,30 mg/L/min a 20,53 mg/L/min e foi mensurada de acordo com o método 2350 E (Demanda de Ozônio - Método Semi-Batelada), descrito no livro *Standard Methods of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Foram coletadas amostras de solução aquosa de corante tratadas durante o processo (1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos), para determinação dos percentuais de remoção de cor. Realizou-se a determinação da DQO de uma amostra de solução aquosa recolhida ao final do tratamento, para análise da eficiência da ozonização na redução desse parâmetro.



Ensaio de oxidação via Fenton

A determinação dos quantitativos de H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ empregados nos ensaios de oxidação via reação de Fenton foram estabelecidos através do cálculo de diferentes razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$, conforme os estudos de Lucas e Peres (2009) e Zhai et al. (2018). A Tabela 1 apresenta os volumes de H_2O_2 e massas de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ utilizados nos ensaios.

Tabela 1. Razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ e quantitativo dos reagentes utilizados nos ensaios.

Razão molar de $[H_2O_2]:[DQO]$	Volume de H_2O_2 (mL)	Concentração molar de $[H_2O_2]$ (mol/L)	Massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g)	Concentração molar de $[Fe^{2+}]$ (mol/L)
0,25	0,15	0,0026	0,0482	0,0002
0,50	0,30	0,0052	0,0964	0,0003
0,75	0,45	0,0078	0,1447	0,0005
1,00	0,59	0,0104	0,1929	0,0007
1,25	0,74	0,0130	0,2411	0,0009
1,50	0,93	0,0163	0,3014	0,0011
1,75	1,16	0,0203	0,3767	0,0014
2,00	1,45	0,0254	0,4709	0,0017
2,25	1,81	0,0318	0,5886	0,0021
2,50	2,27	0,0397	0,7357	0,0026

Nos cálculos das razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ utilizou-se o valor de DQO da amostra de solução aquosa com pH ajustado em 3 (mesmo valor de pH em que foram desenvolvidos os ensaios de oxidação via Fenton). Os ensaios foram realizados com a adição da quantidade estabelecida de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a 500 mL de solução. Ajustou-se o pH do meio reacional para 3 (utilizando-se solução de H_2SO_4 1M) e adicionou-se H_2O_2 50%. Todos os ensaios foram realizados pelo período de 30 minutos, com agitação constante. O ferro residual presente em solução (resultante da adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em excesso durante o tratamento via Fenton) foi removido com o ajuste de pH das amostras tratadas (até pH 7) utilizando-se solução de $Ca(OH)_2$ 1M, combinado à adição de 0,2 mL de floculante Superfloc A300, conforme adaptação à metodologia utilizada em Favero et al. (2018). As amostras de solução aquosa tratadas foram mantidas sob agitação por 5 minutos, permanecendo em repouso pelos 30 minutos subsequentes, para garantir a sedimentação do ferro residual. Ao final dos ensaios, as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo de diâmetro 7 cm e submetidas a determinações de cor e DQO.

Determinação da cor e da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As determinações de cor das amostras de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* antes e após os tratamentos propostos foram realizadas através de medição direta em medidor de cor (Alfakit) calibrado. Os ensaios para determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) das amostras foram efetuados conforme o método 5220 C (Refluxo Fechado, Método Titulométrico), descrito no livro *Standard Methods of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da solução aquosa de vermelho *Bordeaux*

As amostras de solução aquosa de vermelho *Bordeaux*, com concentração de 100 mg/L e em diferentes valores de pH (3, 7 e 11) foram caracterizadas antes dos ensaios de ozonização e eletrocoagulação, visando a determinação dos parâmetros cor e DQO. A Tabela 2 apresenta os resultados dessas análises.



Tabela 2: Caracterização da solução aquosa contendo vermelho *Bordeaux*, com relação aos parâmetros cor e DQO.

Parâmetro	Solução aquosa de vermelho <i>Bordeaux</i>		
	pH 3	pH 7	pH 11
Cor aparente (mg/L)	18437,00	17695,00	17646,00
DQO (mg O ₂ /L)	333,98	320,39	314,56

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, verificou-se que a solução aquosa preparada apresentava elevadas concentrações de cor em todos os valores de pH analisados, sendo a concentração mais elevada desse parâmetro verificada na amostra com pH 3 (18437,00 mg/L) e a mais baixa obtida em pH 11 (17646,00 mg/L). Com relação ao parâmetro DQO, observou-se que as amostras de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* com pH ajustado em 3, 7 e 11 apresentaram concentrações de DQO similares (333,98 mg O₂/L em pH 3; 320,39 mg O₂/L em pH 7 e 314,56 mg O₂/L em pH 11).

Degradação de cor via ozonização

Os ensaios de ozonização foram realizados em três faixas de pH distintos (3, 7 e 11) de modo que fosse possível analisar a influência do pH inicial da solução aquosa de corante vermelho *Bordeaux* na remoção de cor durante o tratamento proposto. A Figura 3 apresenta a relação entre os percentuais de remoção de cor das amostras de solução aquosa e o tempo de tratamento via ozonização, considerando os valores de pH inicial analisados.

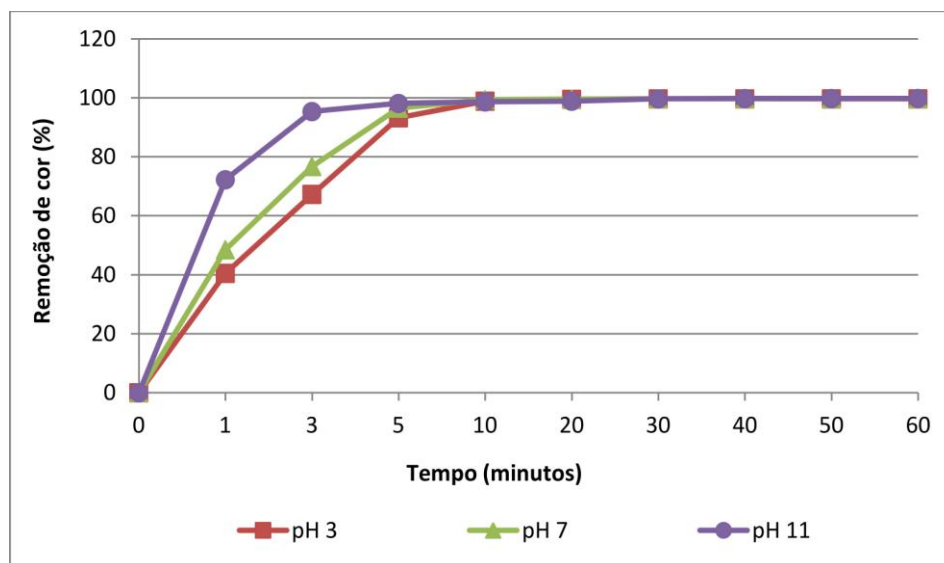


Figura 3: Remoção de cor das amostras de solução aquosa contendo o corante vermelho *Bordeaux* (pH inicial 3, 7 e 11) em função do tempo de tratamento.

A partir da Figura 3 verifica-se que nos primeiros minutos de reação, a amostra de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* com pH ajustado em 11 apresentou percentuais de remoção de cor mais elevados em comparação com as amostras referentes aos outros valores de pH analisados, com percentuais de remoção de cor de 72,24%, 95,35% e 98,10% após 1, 3 e 5 minutos de reação, respectivamente. Esse comportamento permaneceu praticamente constante até o final do tratamento, obtendo-se a remoção de 99,79% da cor da amostra de solução aquosa após 60 minutos de ozonização. Nos outros dois valores de pH inicial analisados, foram verificadas remoções inferiores de cor nos primeiros minutos de reação: em pH 7 foram removidos 48,49%, 76,73% e 96,54% de cor após 1, 3 e 5 minutos de ozonização, enquanto que em pH 3 foram observadas remoções de 40,49%, 67,28% e 93,27% nesse mesmo período, respectivamente. Ao final do processo de ozonização foram removidos 99,74% e 99,66% de cor das amostras com pH inicial 7 e 3, respectivamente. Comparando-se as concentrações de DQO das amostras de solução aquosa de corante em diferentes valores de pH inicial (apresentadas na Tabela 2), com os percentuais de remoção de DQO das amostras submetidas ao



processo de ozonização, foram verificadas remoções de DQO na ordem de 49,42% (pH 3), 53,94% (pH 7) e 57,41% (pH 11).

A eficiência na remoção de cor da amostra de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* com pH inicial 11 justifica-se em razão de que em valores de pH superiores a 7 ocorre o aumento da taxa de decomposição do ozônio molecular em meio aquoso, favorecendo a formação de radicais, especialmente o radical hidroxila, que é fortemente oxidante ($E^\circ = 2.80V$) (Beltrán, 2003). A decomposição do ozônio em meio alcalino ocorre segundo as Equações (1) a (7), propostas por Tomiyasu et al. (1985):



A presença de radicais hidroxila em solução possibilita a degradação das moléculas de corante principalmente por reações radiculares (através do mecanismo indireto), com o radical $\bullet OH$ reagindo de modo não seletivo, promovendo o ataque ao grupo cromóforo e a quebra da ligação azo ($-N=N-$) presente na moléculas de corante vermelho *Bordeaux*, originando moléculas orgânicas menores, que podem ser mais facilmente degradadas. No caso da amostra com pH inicial 3, observou-se uma redução nos percentuais de remoção de cor nos minutos iniciais, em razão de que em meio ácido ($pH \leq 4$) a degradação de cor ocorre preferencialmente através do mecanismo direto (Mahmoud e Freire, 2007), que emprega moléculas de O_3 molecular na quebra de ligações azo. Em razão do ozônio molecular ser mais seletivo que os radicais hidroxila, a oxidação via mecanismo direto geralmente apresenta constantes cinéticas mais lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e 10^3 L/mol/s, dependendo das espécies envolvidas (Mahmoud e Freire, 2007; Gottschalk et al., 2010), o que explica a redução nos percentuais de remoção de cor obtidos nesse pH inicial. Em pH neutro, a degradação das moléculas de cor pode se desenvolver tanto via ozônio molecular, quanto através de reações radiculares (envolvendo o radical hidroxila), justificando os percentuais de remoção de cor intermediários verificados na amostra de solução aquosa de corante com pH inicial 7.

A geração e perda de ozônio foi monitorada durante o tratamento de ozonização, de modo que fosse possível determinar a taxa de consumo de ozônio durante o processo. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos a partir desse monitoramento.

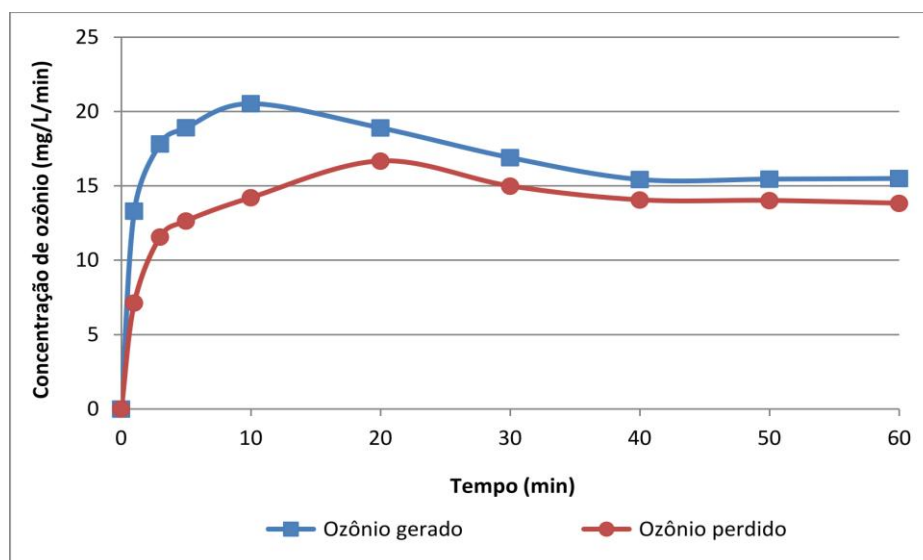


Figura 4: Geração e perda de ozônio observada durante o processo de ozonização da solução aquosa de corante vermelho *Bordeaux*.

A partir da Figura 4 verifica-se que nos primeiros minutos do tratamento de ozonização ocorre um aumento significativo na taxa de ozônio gerado (de 13,31 mg/L/min para 20,53 mg/L/min após 1 e 10 minutos de reação, respectivamente), acompanhado pelo aumento na taxa de ozônio perdido (de 7,13 mg/L/min para 14,21 mg/L/min entre 1 e 10 minutos de tratamento). Após 10 minutos de reação, ambas as taxas de geração e perda de ozônio apresentam leve queda, até permanecerem constantes. As taxas de ozônio consumido (calculadas pela diferença entre o ozônio gerado e perdido) apresentaram um aumento nos primeiros minutos de ozonização (de 6,18 mg/L/min a 6,32 mg/L/min após 1 e 10 minutos de reação), mantendo-se constantes após os 40 minutos de tratamento. Esses resultados corroboram o comportamento de remoção de cor identificado na Figura 3, visto que nos primeiros minutos de reação a concentração de moléculas de corante disponíveis para a degradação via ozonização é alta (o que justifica os elevados percentuais de remoção de cor no início do tratamento, em todos os valores de pH analisados). A medida que a oxidação dessas moléculas ocorre, a concentração de corante em solução é reduzida, provocando a diminuição do consumo de ozônio (e, conseqüentemente, tornando os valores de geração e perda de ozônio muito similares). Os experimentos para monitoramento da geração e perda de ozônio foram realizados com a aplicação de ozônio em excesso ao sistema, o que fica evidenciado pelas elevadas taxas de ozônio perdido (não consumido) identificadas nos primeiros dez minutos de reação, período no qual ainda havia uma alta concentração de moléculas de corante disponíveis para degradação.

Degradação de cor via Fenton

Nessa etapa do estudo foi avaliada a eficiência do processo oxidativo avançado Fenton na degradação da cor e DQO da solução aquosa analisada. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma amostra de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* com pH inicial 3. A análise de diferentes razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ foi efetuada, permitindo a determinação do volume de H_2O_2 e da massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ideais para a remoção dos parâmetros em estudo. A Figura 5 apresenta as variações nas concentrações de cor observadas após 30 minutos de tratamento via reação de Fenton, considerando razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ de 0,25 a 2,50.

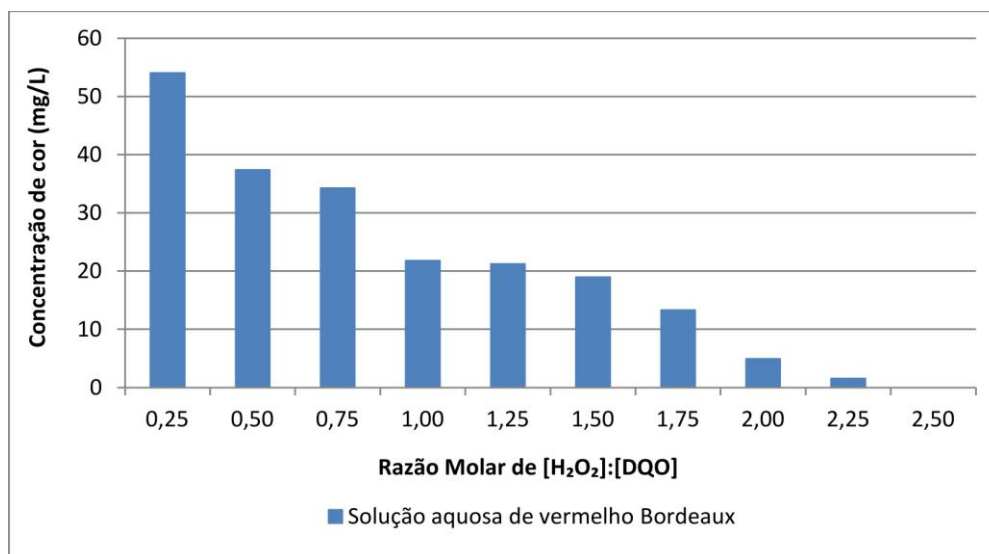


Figura 5: Concentrações de cor da amostra de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* tratada via Fenton (após 30 minutos de tratamento), considerando razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ de 0,25 a 2,50.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram uma leve diminuição das concentrações de cor da amostra de solução aquosa de vermelho *Bordeaux* a medida que as razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ aumentam. Em razão disso, os percentuais de remoção de cor observados em todas as razões molares avaliadas foram muito similares, obtendo-se remoções de 99,69% (correspondente a 54 mg/L de cor) a 100% nas razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ de 0,25 a 2,50. Por conta da similaridade observada nos percentuais de remoção de cor após os ensaios, considerou-se a razão molar 0,25 como a condição ótima de remoção de cor verificada. Nessa condição experimental, foram empregados 0,0026 mol/L de H_2O_2 e 0,0002 mol/L de Fe^{2+} . A eficiência da oxidação via reação de Fenton na redução dos níveis de DQO também foi avaliada nesse estudo. A Figura 6

apresenta as concentrações de DQO observadas após 30 minutos de tratamento, em diferentes razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$.

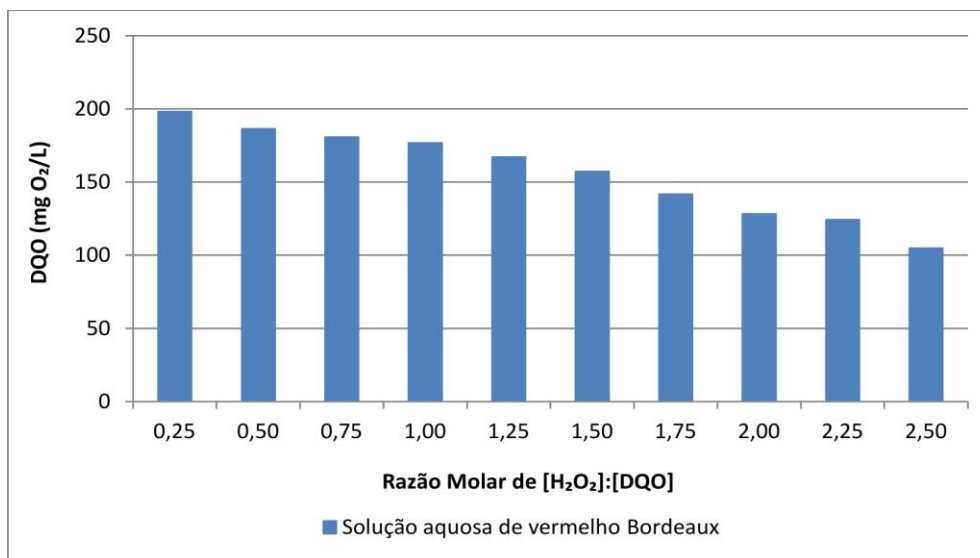
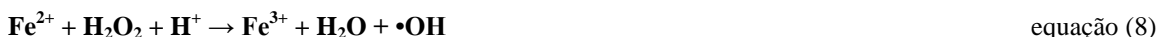


Figura 6: Valores de DQO da amostra de solução aquosa de corante vermelho *Bordeaux* tratada via Fenton (após 30 minutos de tratamento), considerando razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ de 0,25 a 2,50.

A partir da Figura 6 verifica-se que a medida que as razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ aumentam, a concentração de DQO da amostra de solução aquosa de corante vermelho *Bordeaux* diminui, com percentuais de remoção de DQO variando entre 59,30% (correspondente à DQO de 198,06 mg O_2/L e à razão molar igual a 0,25) e 66,67% (DQO de 104,85 mg O_2/L e razão molar 2,50). As remoções de cor e DQO obtidas após o tratamento podem ser explicadas em razão de que na reação de Fenton, o Fe^{2+} atua como catalisador na decomposição de H_2O_2 , originando radicais hidroxila conforme pode ser verificado nas Equações (8) a (10), propostas por Tunç et al. (2012).



Com o aumento de íons Fe^{2+} em solução há o aumento de radicais hidroxila no meio aquoso, favorecendo a degradação das moléculas de corante presentes na solução aquosa de vermelho *Bordeaux*. Assim como ocorre durante o processo de ozonização, os radicais hidroxila gerados a partir da reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 são extremamente reativos, permitindo a quebra das ligações azo das moléculas de corante, promovendo assim sua descoloração.

CONCLUSÕES

Os experimentos realizados nesse estudo mostraram que os processos de ozonização e Fenton foram efetivos na remoção de cor da amostra de solução aquosa preparada a partir da diluição do corante vermelho *Bordeaux*. No tratamento via ozonização foram observados elevados percentuais de remoção de cor em todos os valores de pH analisados, com remoções de 99,66% em pH 3, 99,74% em pH 7 e 99,79% em pH 11 após 60 minutos de reação. O pH 11 também foi o mais promissor na remoção de cor nos primeiros minutos de tratamento via O_3 (com remoções de 72,24%, 95,35% e 98,10%, empregando-se doses de ozônio de 6,18, 6,25 e 6,27 mg/L/min, respectivamente). A remoção significativa da cor em pH alcalino deve-se à ação dos radicais $\bullet OH$ gerados via mecanismo indireto, que são altamente oxidantes e capazes de promover a quebra de ligações azo, responsáveis pela cor da solução aquosa.

No processo oxidativo avançado Fenton foram observadas remoções de cor de 99,69% a 100,00% após 30 minutos de tratamento e considerando razões molares de $[H_2O_2]:[DQO]$ de 0,25 a 2,50. Em razão da



similaridade nos percentuais de remoção de cor obtidos nas diferentes razões molares analisadas, considerou-se nesse estudo a razão molar de $[H_2O_2]:[DQO]$ igual a 0,25 como a ideal para a degradação do corante vermelho *Bordeaux*. Nessa razão molar foram empregados 0,0026 mol/L de H_2O_2 e 0,0002 mol/L de Fe^{2+} . Com relação ao parâmetro DQO, as determinações realizadas no final de cada tratamento (considerando as condições experimentais ótimas observadas) mostraram reduções de 57,41% (133,98 mg O_2/L) e 59,30% (198,06 mg O_2/L) após tratamento com O_3 e Fenton, respectivamente.

Dessa forma, os resultados obtidos após os ensaios de ozonização e Fenton demonstram que embora esses processos não sejam tão eficazes na redução dos níveis de DQO da solução aquosa analisada, são tratamentos viáveis e promissores na degradação do corante vermelho *Bordeaux*, pois promovem a quebra das ligações azo das moléculas de corante em poucos minutos. Além desse aspecto, os processos oxidativos avançados de ozonização e Fenton podem ser considerados economicamente atraentes a longo prazo, pois apesar da necessidade de investimento em equipamentos em um primeiro momento (especialmente no caso da ozonização), são processos que não demandam o uso de grandes quantidades de reagentes durante o tratamento (pois na ozonização o próprio ozônio gerado *in situ* atua como oxidante e no processo Fenton o presente estudo mostrou que elevadas remoções de cor podem ser obtidas com o emprego de baixas quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+}), evidenciando a eficiência desses tratamentos na degradação do corante vermelho *Bordeaux*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo benefício CAPES/PROSUC (taxas escolares) concedido à aluna Ana Carolina Favero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA/CNNPA (Comissão Nacional de Padrões Alimentares). *Resolução nº 44/1977*. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/b8d43a0d-5c1b-4be1-ba69-67f69cf55446. Acesso em: 05 Abr. 2019.
2. APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington (DC): APHA, AWWA, WPCF, 2012.
3. AZBAR, N., YONAR, T., KESTIOGLU, K. *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent*. *Chemosphere*, v. 55, n.1, p. 35-43, Apr. 2004.
4. BARROS, W.R.P., FRANCO, P.C., STETER, J.R., ROCHA, R.S., LANZA, M.R.V. *Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.722-723, n.1, p.46-53, May. 2014.
5. BELTRÁN, F.J. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Florida (FL): Crc Press, 2003.
6. CONSTANT, P.B.L., STRINGHETA, P.C., SANDI, D. *Corantes alimentícios*. *Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos (B.CEPPA)*, v.20, n.2, p. 203-220, Jul/Dez. 2002.
7. FAVERO, B.M., FAVERO, A.C., TAFFAREL, S.R., SOUZA, F.S. *Evaluation of the efficiency of coagulation/flocculation and Fenton process in reduction of colour, turbidity and COD of a textile effluent*. *Environmental Technology*, p. 1-10, DOI: 10.1080/09593330.2018.1542035, Oct. 2018.
8. GLAZE, W.H., KANG, J.W., CHAPIN, D.H. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. *Ozone: Science & Engineering*, v.9, n.4, p. 335–352, Sep. 1987.
9. GOTTSCHALK, C., LIBRA, A.J., SAUPE, A. *Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application*. Weinheim (BW): Wiley-Vch, 2010.
10. KRZEMIŃSKA, D., NECZAJ, E., BOROWSKI, G. *Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination*. *Journal of Ecological Engineering*, v.16, n.2, p.61–71, Apr. 2015.
11. KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. *Química Nova*, v. 25, n.1, p. 78-82, Jan-Fev. 2002.



12. LUCAS, M.S., PERES, J.A. *Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation. Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, v. 44, n. 2, p. 198-205, Jan. 2009.
13. MAHMOUD, A., Freire, R.S. *Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. Química Nova*, v.30, n.1, p. 198-205, Jan/Fev. 2007.
14. MARMITT, S., PIROTTA, L.V., STÜLP, S. *Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. Química Nova*, v.33, n.2, p. 384-388, Jan. 2010.
15. MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., BRILLAS, E. *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Applied Catalysis B: Environmental*, v.87, n.3-4, p.105-145, Apr. 2009.
16. MARTINS, M. S. *Uso de corantes artificiais em alimentos: legislação brasileira*. 2014. Disponível em: http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201604/2016040360969001461681111.pdf. Acesso em: 04 Abr. 2019.
17. NEON. *Vermelho Bordeaux*. Disponível em: <http://www.neoncomercial.com.br/>. Acesso em: 03 Abr. 2019.
18. NIDHEESH, P., ZHOU, M., OTURAN, M.A. *An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere*, v.197, n.1, p. 210-227, Apr. 2018.
19. OTURAN, M.A., AARON, J.J. *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.44, n.23, p.2577-2641, Dec. 2014.
20. PREETHI, V., PARAMA KALYANI, K.S., IYAPPAN, K., SRINIVASAKANNAN, C., BALASUBRAMANIAM, N., VEDARAMAN, N. *Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color, Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p.150-154, Jul. 2009.
21. SONG, Y.L., LI, J.T., CHEN H. *Degradation of C.I. Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.84, n.4, p. 578-583, Apr. 2009.
22. TOMIYASU, H., FUKUTOMI, H., GORDON, G. *Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorganic Chemistry*, v.24, n.19, p.2962-2966, Sep. 1985.
23. TUNÇ, S., GÜRKAN, T., DUMAN, O. *On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. Chemical Engineering Journal*, v.181-182, n.1, p. 431-442, Feb. 2012.
24. WANG, S. *A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolorization of wastewater. Dyes and Pigments*, v.76, n.3, p. 714-720, Feb. 2008.
25. YAMJALA, K., NAINAR, M.S., RAMISETTI, N.R. *Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry - A review. Food Chemistry*, v.192, n. 1, p.813-824, Feb. 2016.
26. ZHAI, J., MA, H., LIAO, J., RAHAMAN, M.H., YANG, Z., CHEN, Z. *Comparison of Fenton, ultraviolet-Fenton and ultrasonic-Fenton processes on organics and colour removal from pre-treated natural gas produced water." International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 15, n. 11, p. 2411-2422, Nov. 2018.