

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES ALIMENTÍCIOS AMARELO CREPÚSCULO E ROXO AÇAÍ ATRAVÉS DE DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Fernanda S. Silva¹; Vanessa de O. M. Cavalcanti¹; Alex L. de A. Lucena¹; Ingrid L. da S. Santana¹; Marina G. Silva¹; Daniella C. Napoleão¹.

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Av. dos Economistas, s/n – Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50740-590 - Brasil - Tel: (81) 2126-8238 - e-mail: daniella.napoleão@ufpe.br

Palavras-Chave: Foto-Fenton, Fotoperoxidação, Oxidação anódica.

Introdução

Os corantes de diferentes classes são lançados nos corpos d'água provenientes de atividades industriais de setores como têxtil, farmacêutico e alimentício (Brahim *et al.*, 2021). Aproximadamente, mais de 100.000 corantes foram desenvolvidos, resultando na produção de mais de um milhão de toneladas anualmente (Hassan *et al.*, 2020). Dentre os corantes produzidos, estima-se que cerca de 45 a 47% deles são comprovadamente biodegradáveis e solúveis, tornando a maior parcela com características tóxicas e persistentes nas águas residuais (Iqbal *et al.*, 2023).

Portanto, o aumento da utilização dos corantes causa sérios problemas, não apenas à poluição ambiental, mas relacionado à saúde humana (Bousalah *et al.*, 2020). Alguns desses compostos foram associados a problemas de saúde que incluem alergias, dermatites, distúrbios gastrointestinais, irritação ocular, sensibilidade respiratória, além disso, podem induzir anormalidades genéticas (Vinayagam *et al.*, 2024).

Dentre os corantes pode-se destacar os corantes amarelo crepúsculo e roxo açaí. O amarelo crepúsculo (AC, $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$) é um corante alimentício do tipo azo, de coloração amarelo-alaranjado. É um material biologicamente ativo, com absorção limitada no trato gastrointestinal, enquanto as amins aromáticas sulfonadas livres podem atingir a circulação sistêmica (Leulescu *et al.*, 2022). O roxo açaí é uma mistura composta pelos corantes vermelho bordeaux (VB, $C_{20}H_{15}N_2Na_2O_7S_2$) e azul brilhante (AB, $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$), sendo o VB proibido em países como Estados Unidos da América, Japão, Canadá, Noruega e Finlândia devido sua toxicidade (Ganiyu *et al.*, 2020).

Esses contaminantes, no entanto, são frequentemente tratados usando os processos tradicionais, que não conseguem tratar efetivamente poluentes orgânicos persistentes, sendo necessário a adoção de tecnologias para a degradação dessas substâncias orgânicas (Vinayagam *et al.*, 2024; Iqbal *et al.*, 2023). Um dos tratamentos alternativos mais eficazes são os processos oxidativos avançados (POA), utilizados com a finalidade de degradar esses contaminantes resistentes e promover sua degradação completa ou a transformação destes em produtos inorgânicos e menos nocivos, sendo preferencialmente convertidos a substâncias biodegradáveis (Ameta; Ameta, 2018).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi promover a degradação da mistura dos corantes amarelo crepúsculo e roxo açaí utilizando os processos oxidativos avançados fotoperoxidação, foto-Fenton e oxidação anódica, comparando suas eficiências.

Material e Métodos

Para o estudo da degradação desses poluentes foi preparada uma solução aquosa contendo a mistura dos corantes amarelo crepúsculo (AC) e roxo açaí (RA), fornecidos pela empresa F. Trajano, foram preparados com água destilada a uma concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, foi feita uma varredura espectral de 200 a 800 nm para determinar os comprimentos de onda característicos (λ) para a mistura de corantes. Para isso foi utilizado um espectrofotômetro ultravioleta/visível (Metash, modelo UV-5100).

Com a finalidade de identificar o processo oxidativo mais eficiente para degradação da mistura dos corantes foram testados os processos: fotoperoxidação, foto-Fenton heterogêneo e oxidação anódica. Para os ensaios de fotoperoxidação e foto-Fenton heterogêneo utilizou-se o reator composto por radiação UV-C equipado por três lâmpadas (Philips), dispostas em paralelo, com potência total de 90 W. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: 50 mL da solução, pH natural da solução (igual a 5), concentração do agente oxidante (sendo empregado peróxido de hidrogênio, 30% v/v, Merck) de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração do catalisador (pirita, FeS_2) variando sua concentração em 500, 750 e $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções foram expostas por 60 min à radiação, e alíquotas foram analisadas em 30 e 60 min para quantificação da absorbância da solução.

Os ensaios de degradação empregando POA eletroquímico foram conduzidos utilizando os eletrodos de grafite e cobre a uma distância de 3 cm e NaCl como eletrólito a uma concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A fonte de energia (Minipa – MPC 3003) empregada teve a em 5, 10 e 15 V, sendo as soluções de corantes expostas ao sistema por 30 min. Foram coletadas alíquotas em 30 e 45 min e quantificadas via espectrofotômetro ultravioleta/visível. Por fim, os dados experimentais foram avaliados por meio do percentual de degradação obtido.

Resultados e Discussão

Inicialmente, para determinar os comprimentos de onda (λ) característicos da mistura dos corantes AC e RA, foi realizado uma varredura espectral de 200 a 800 nm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 1.

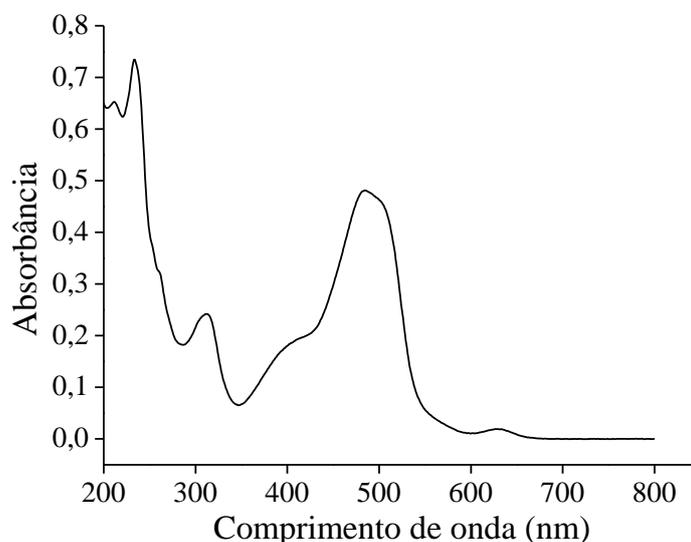


Figura 1 – Espectro de absorção dos corantes alimentícios amarelo crepúsculo e roxo açaí

A partir da Figura 1, observa-se que os picos de maiores absorvência para a mistura de corantes apresentaram um pico na região visível no λ de 485 nm, juntamente com dois picos na região ultravioleta em 233 e 312 nm. O pico na região do visível é responsável pela cor e pode ser atribuído à transição $n-\pi^*$ dos grupos cromóforos presentes nas moléculas dos corantes. Os picos na região do ultravioleta relacionada aos anéis aromáticos ligados ao corante (Nascimento *et al.*, 2020). O acompanhamento desses picos é importante para verificar a quebra dos grupos aromáticos na molécula dos corantes e, conseqüentemente, a degradação desses compostos.

Após determinar os λ dos contaminantes, foram avaliados diferentes tratamentos para degradação da mistura de corantes. Primeiramente, foi testado o processo de Fotoperoxidação em que os resultados estão apresentados na Figura 2.

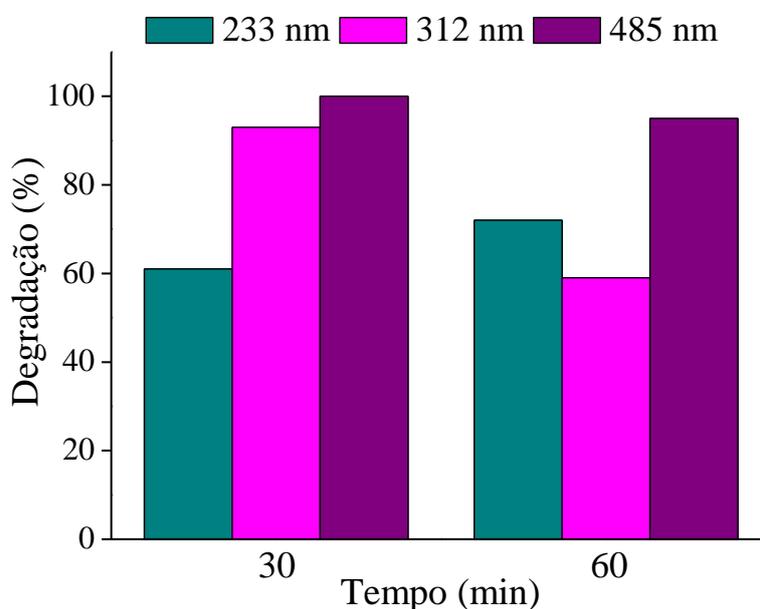


Figura 2 – Degradação da mistura de corantes alimentícios amarelo crepúsculo e roxo açai pelo processo de UV/H₂O₂. Condições: [H₂O₂] = 100 mg·L⁻¹ e radiação UV-C

A partir da Figura 2, observa-se que a fotoperoxidação apresentou eficiências de degradação em torno de 64, 95 e 100%, respectivamente, para os λ de 233, 312 e 485 nm, após 30 min. A menor degradação associada ao pico de 233 nm ocorre devido à maior dificuldade em quebrar as ligações dos anéis aromáticos em relação aos grupamentos cromóforos monitorados em 312 e 485 nm. Gorozabel-Mendonza *et al.*, (2021) também constataram que os picos identificados entre 215 e 240 nm, são relacionados aos grupos dos aromáticos, e que os picos nos λ de 481 e 628 são referentes aos grupos cromóforos. Ademais, ao avaliar os mesmos picos em diferentes tempos de degradação, é possível notar que após 60 min de experimento houve uma diminuição de 36% na eficiência de degradação no λ de 312 nm. Esse resultado pode estar relacionado com a formação de compostos intermediários que absorvem nesta região do espectro, aumentando assim o pico de absorção em 312 nm.

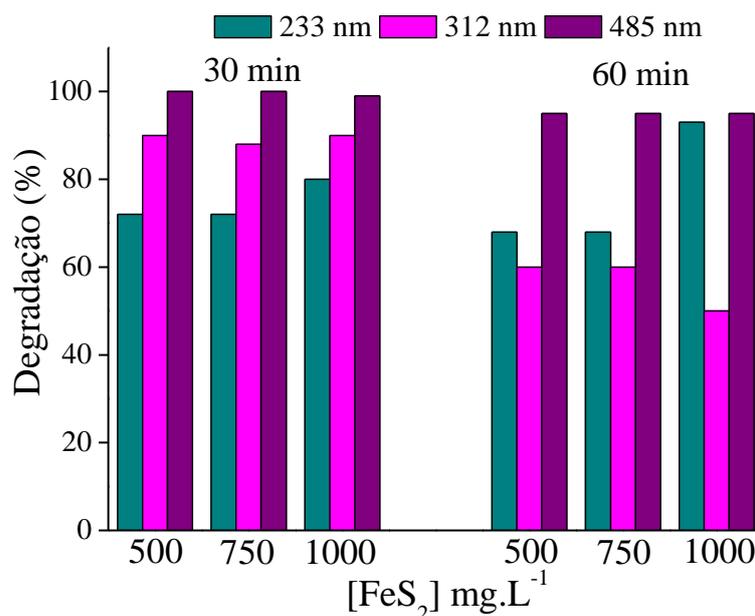


Figura 3 – Avaliação da degradação da mistura de corante alimentício a partir do processo foto-Fenton heterogêneo empregando diferentes concentrações do catalisador (pirita). Condições: [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹ e radiação UV-C

A partir da Figura 3, observa-se os resultados obtidos a partir do emprego do foto-Fenton heterogêneo (UV/H₂O₂/FeS₂). Após 30 min, para o λ de 233 nm a maior concentração promoveu a maior eficiência de degradação (80%), no entanto para os λ de 312 e 485 nm não foram observadas diferenças significativas, apresentando uma diferença inferior a 2%. Ao final do tratamento as maiores porcentagens de degradação foram obtidas para os grupamentos monitorados em 233 e 485 nm usando os maiores níveis de concentração do catalisador (FeS₂), enquanto para o λ de 312 nm observou-se uma diminuição dos percentuais de degradação para todos os níveis de FeS₂ utilizados, obtendo uma degradação final de 60, 50 e 51% para as concentrações de 500, 750 e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente. Machado *et al.*, (2023) afirmam que a depender do poluente, dosagens dos reagentes podem contribuir com a geração de intermediários concomitante a degradação. Os autores Gayathri *et al.*, (2023) salientam que alguns intermediários podem ser mais resilientes e persistentes ao processo, logo serão necessárias melhorias ao procedimento para degradação total. Por fim, foi empregado o processo de oxidação anódica, utilizando diferentes voltagens, para degradação dos contaminantes. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.

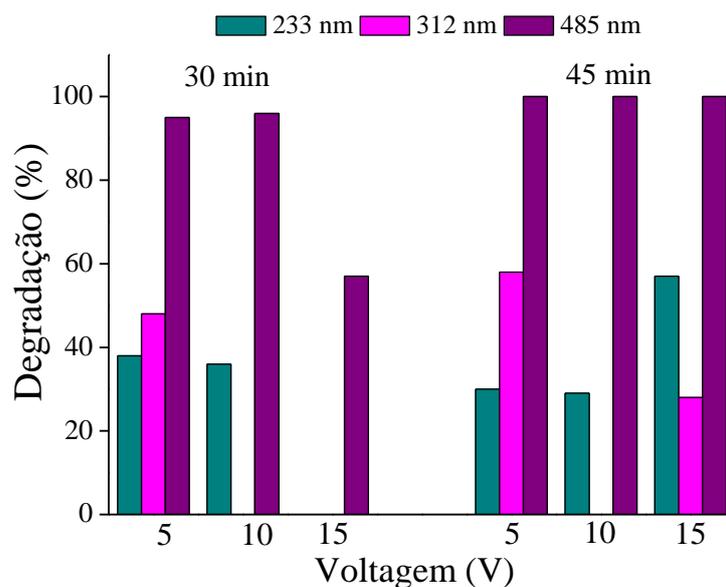


Figura 4 – Degradação da mistura de corantes alimentícios a partir da oxidação anódica em diferentes voltagens. Condições: grafite e cobre como cátodo e anodo, $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Diante da Figura 4, é possível observar que o λ de 485 nm, referente ao grupamento cromóforo, apresentou quase que 100% de degradação para todas as voltagens testadas, após 45 min de reação. Além disso, para 233 e 312 nm o aumento da voltagem conduziu a uma diminuição da eficiência. Esse fato pode estar relacionado a geração de intermediários que absorvem no mesmo λ , interferindo na eficiência de tratamento para o comprimento em questão. Por outro lado, a redução da eficiência para 312 nm também pode estar associado ao maior desgaste de eletrodo de grafite, verificado experimentalmente, que interferiu na coloração da solução da mistura de corantes. Ademais, o aumento da tensão promove o fornecimento de correntes maiores, logo, é indicado limitar a densidade de corrente para evitar efeitos como a geração de calor e maior consumo de energia (Nidheesh; Gandhimathi, 2012, Gumus; Akbal, 2016).

Conclusões

A aplicação de diferentes tipos de processos oxidativos avançados para degradação da mistura de corantes alimentícios amarelo crepúsculo e roxo açai apresentou resultados satisfatórios, porém distintos a partir do tipo de POA. Para o processo de foto-peroxidação foram observadas degradações respectivamente de 72, 59 e 95% para os comprimentos de onda de 233, 312 e 485 nm após 60 min de processo. Estes valores apresentaram diferenças daqueles observados em 30 min de processo em especial para o comprimento de onda de 312 nm, onde ocorreu redução de 36%, um indicativo da formação de intermediários durante a degradação e que absorvem na mesma faixa. Este mesmo comportamento foi observado para o processo foto-Fenton heterogêneo e na oxidação anódica. No primeiro, observou-se degradações superiores a 90% nos comprimentos de onda de 233 nm e 485 nm após 60 min de tratamento, porém um decréscimo de 41% para 312 nm, mais uma vez indicando a formação de intermediários de forma concomitante ao processo de degradação. Já para a oxidação anódica o efeito citado pode estar tanto relacionado a formação de intermediários quanto ao desgaste dos eletrodos utilizados no processo, esta última observada por uma leve alteração na coloração da mistura de corantes avaliadas, causando interferência nos resultados obtidos durante o processo.

Agradecimentos

À FACEPE pela concessão das bolsas e pela disponibilidade de recursos através do projeto APQ 0947-3.06/22, à CAPES e à FADE/UFPE.

Referências

- Ameta, S. C.; Ameta, R. Introduction AOP for Wastewater Treatment Advanced dalam Oxidation Processes for Wastewater Treatment 1st edition Emerging Green Chemical Technology (hlm. 1–12). **Rajasthan: Elsevier**, 2018.
- Böck, F. C.; Helfer, G. A.; Costa, A. B.; Dessuy, M. B.; Ferrão, M. F. Rapid Determination of Ethanol in Sugarcane Spirit Using Partial Least Squares Regression Embedded in Smartphone. **Food Analytical Methods**, 11, 4, 1951-1957, 2018.
- Bousalah, D.; Zazoua, H.; Boudjemaa, A.; Benmounah, A.; Bachari, K. Degradation of Indigotine food dye by Fenton and photo-Fenton processes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 102, 16, 4609-4622, 2022.
- Ganiyu, S. O.; Araujo Costa, E. C.; Martinez-Huitle, C. A.; Santos, E. V. Electro-Fenton catalyzed by Fe-rich lateritic soil for the treatment of food colorant Bordeaux Red (E123): Catalyst characterization, optimization of operating conditions and mechanism of oxidation. **Separation and Purification Technology**, 242, 116776, 2022.
- Gayathri, P. V.; Joseph, S.; Yesodharan, S.; Yesodharan, E. P. Fenton and solar Fenton processes: inexpensive green technologies for the decontamination of wastewater from toxic Rhodamine B dye pollutant. **Water Practice & Technology**, 18, 8, 1938-1958, 2023.
- Gorozabel-Mendonza, M. L.; Filho, O. A. E.; Zambrano-Intriago, L. A.; Baquerizo-Crespo, R. J.; Giler-Molina, J. M.; Rodríguez-Díaz, J. M. Degradation of Blue 1 and Yellow 6 Dyes in Binary Mixture Using Photo-Fenton/Sunlight System: Optimization by Factorial Designs. **Water Air Soil Pollution**, 232, 500, 2021.
- Gümüş, D.; Akbal, F. Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. **Process Safety and Environmental Protection**, 103, 252-258, 2016.
- Hassaan, M. A.; El Nemr, A.; Madkour, F. F.; Idris, A. M.; Said, T. O.; Sahlabji, T.; El-Zahhar, A. A. Advanced oxidation of acid yellow 11 dye; detoxification and degradation mechanism. **Toxin reviews**, 40, 4, 1472-1480, 2021.
- Iqbal, A.; Yusaf, A.; Usman, M.; Hussain Bokhari, T.; Mansha, A. Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 1-35, 2023.
- Leulescu, M.; Pălărie, I.; Rotaru, A.; Moanță, A.; Cioateră, N.; Popescu, M.; Rotaru, P. Sunset Yellow: physical, thermal and bioactive properties of the widely employed food, pharmaceutical and cosmetic orange azo-dye material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 148, 4, 1265-1287, 2023.
- Machado, F.; Teixeira, A. C. S. C.; Ruotolo, L. A. M. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 20, 12, 13995-14032, 2023.
- Nascimento, G. E.; Cavalcanti, V. O. M.; Santana, R. M. R.; Sales, D. C. S.; Rodríguez-Díaz, J. M.; Napoleão, D. C.; Duarte, M. M. M. B. Degradation of a sunset yellow and tartrazine dye mixture: optimization using statistical design and empirical mathematical modeling. **Water, Air, & Soil Pollution**, 231, 1-17, 2020
- Nidheesh, P. V.; Gandhimathi, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299, 1-15, 2012.
- Nidheesh, P. V.; Zhou, M.; Oturan, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, 197, 210-227, 2018.
- Passos, L. M. L.; Souza-Sartori, J. A.; Bergamin-Lima, R.; Zocca, T. N.; Baptista, A. S.; Aguiar, C. L. Extração de proteína total e atividade antioxidante de torta de filtro de cana de açúcar. **Revista de Química Industrial**, 741, 22-28, 2013.
- Vinayagam, V.; Palani, K. N.; Ganesh, S.; Rajesh, S.; Akula, V. V.; Avoodaiappan, R.; Pugazhendhi, A. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes. **Environmental Research**, 117500, 2023.