

## ESTUDO CINÉTICO DO EFEITO DO AZUL DE METILENO NA DESCOLORAÇÃO DE OUTROS CORANTES POR PROCESSOS FENTON

## KINETIC STUDY OF THE EFFECT OF METHYLENE BLUE ON THE DECOLORIZATION OF OTHER DYES BY FENTON PROCESSES

COSTA, Larissa Teixeira Abreu; AGUIAR, André\*

Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais

\* Autor correspondente

e-mail: andrepiranga@yahoo.com.br

Received 01 June 2019; received in revised form 13 July 2019; accepted 19 July 2019

## RESUMO

A indústria têxtil pode causar graves impactos ambientais devido aos resíduos líquidos gerados em suas operações envolvendo corantes, dos quais muitos apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Os processos oxidativos avançados, principalmente aqueles baseados na reação de Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ ), têm se destacado como alternativa para o tratamento de efluentes têxteis. Esses processos se baseiam na geração e ação de radicais livres, como o radical  $\text{HO}^\bullet$ , para a degradação de poluentes orgânicos. Como esses efluentes podem apresentar mais de um corante, o presente trabalho avaliou a influência do Azul de Metileno (AM) na descoloração de outros corantes por processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os ensaios de descoloração foram realizados ao longo de 60 min e monitorados por espectrofotometria. Com base nos dados de descoloração foram analisados os modelos cinéticos de ordem 0, 1ª e 2ª ordens, além do modelo alternativo BMG, como forma de verificar se o AM apresenta propriedades pro- ou antioxidantes. Constatou-se que o AM promoveu um incremento na descoloração dos corantes Vermelho de Fenol e Safranina T, pouca influência para o Alaranjado de Metila, enquanto para o Cromotrope 2R houve uma diminuição na sua descoloração. Em geral, o modelo cinético que se ajustou melhor aos dados experimentais foi o de 2ª ordem. O modelo BMG se ajustou bem às reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto aquelas contendo inicialmente  $\text{Fe}^{3+}$  os modelos de ordem 0 e 1ª ordem também apresentaram bons ajustes. Exceto para o Cromotrope 2R, foram observados incrementos nos parâmetros cinéticos devido à adição do corante mediador AM. Esses resultados demonstram que um corante pode incrementar, ou até mesmo diminuir, a degradação de outros corantes por processos baseados na reação de Fenton.

**Palavras-chave:** *Reação de Fenton, corante, Azul de Metileno, radical hidroxila.*

## ABSTRACT

The textile industry can cause serious environmental impacts due to the wastewater generated in its operations involving dyes, many of which have carcinogenic and mutagenic properties. The advanced oxidative processes, especially those based on the Fenton reaction ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ ), have been highlighted as an alternative for the treatment of textile effluents. These processes are based on the generation and action of free radicals, such as the radical  $\text{HO}^\bullet$ , for the degradation of organic pollutants. As these effluents can present more than one dye, the present work evaluated the influence of Methylene Blue dye in the decolorization of other dyes by Fenton processes ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). The decolorization tests were carried out over 60 min and monitored by spectrophotometry. With basis on the decolorization data, kinetic models (zero-, first-, second-orders, BMG) were analyzed to verify if the Methylene Blue has pro- or antioxidant properties. It was found that Methylene Blue promoted an increase in the decolorization of Phenol Red and Safranin T, little influence on Methyl Orange, while the decolorization of Cromotrope 2R was diminished. In general, the kinetic model that best fit the experimental data was the 2<sup>nd</sup> order. The BMG model fitted well to  $\text{Fe}^{2+}$ -catalyzed reactions, whereas those containing initially  $\text{Fe}^{3+}$  the zero- and 1<sup>st</sup>-order models also showed good adjustments. Except for Cromotrope 2R, increases in kinetic parameter values were observed due to the addition of AM mediator dye. These results demonstrate that a dye can enhance, or even decrease, the degradation of other dyes by Fenton-based processes.

**Keywords:** *Fenton reaction, dye, Methylene Blue, hydroxyl radical.*

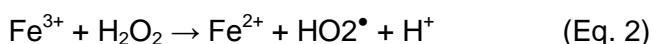
## 1. INTRODUÇÃO

Devido aos resíduos líquidos gerados em operações envolvendo corantes, a indústria têxtil pode causar um elevado impacto ambiental, pois apesar de utilizar corantes de elevada capacidade de fixação, em média 20% deles são perdidos (Guaratini e Zanoni, 2000). Além disso, muitos deles possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas e apresentam baixa taxa de degradação frente aos tratamentos biológicos convencionais (Dos Santos *et al.*, 2007; Khan *et al.*, 2013). Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado como alternativa para o tratamento de efluentes têxteis. Eles se baseiam na geração e ação de radicais livres, principalmente o radical HO<sup>•</sup>, o qual possui um elevado potencial padrão de redução (2,8 V) (Nidheesh *et al.*, 2013). Dentre os diversos tipos de POAs, tem se destacado aqueles baseados na reação de Fenton e suas variações devido à sua simplicidade de operação e baixo custo dos insumos (Aguiar *et al.*, 2007; Nidheesh *et al.*, 2013; De Boni e Camana, 2014).

A reação de Fenton clássica (Equação 1) e a reação tipo Fenton (Equação 2) se baseiam na degradação catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por íons Fe com a geração de radicais hidroxila (HO<sup>•</sup>) e hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), respectivamente. O primeiro é um oxidante mais forte que degrada vários compostos orgânicos indesejáveis, convertendo-os em moléculas mais simples como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos. Além do radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ser mais fraco, a velocidade da reação tipo Fenton é mais lenta (baseada no valor de *k*), o que pode causar um acúmulo de Fe<sup>3+</sup> a partir da primeira reação (Aguiar *et al.*, 2007; Nidheesh *et al.*, 2013). Ambas as reações podem ocorrer simultaneamente (Jiang *et al.*, 2013); porém, é necessário o estudo de cada um desses íons de Fe que são os catalisadores do processo.



$$k = 50\text{-}80 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 0,002\text{-}0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A fim de aumentar a geração de radicais HO<sup>•</sup> e torná-la duradoura em processo baseados na reação de Fenton ou tipo Fenton, compostos fenólicos com propriedades redutoras de Fe<sup>3+</sup> são uma alternativa promissora. Dentre aqueles reportados na literatura, tem-se destacados os di-hidroxibenzenos, principalmente o catecol. Mais recentemente, compostos de origem natural como os fenóis derivados de lignina, além dos

ácidos gálico e 3-hidroxiantranílico, tem também incrementado a degradação de diferentes compostos orgânicos (Chen *et al.*, 2002; Santana e Aguiar, 2015; 2016; Silva e Nogueira, 2016; Barreto *et al.*, 2016; Sousa e Aguiar, 2017; Christoforidis *et al.*, 2018; Santana *et al.*, 2019a; 2019b; 2019c).

Por outro lado, o efeito pro-oxidante de compostos aromáticos não-redutores também tem sido observado, baseado na hidroxilação dos mesmos por radicais HO<sup>•</sup> durante as reações, transformando-os em intermediários redutores de Fe<sup>3+</sup>. Como exemplo, podemos citar os ácido salicílico e 2,4-di-hidroxibenzoico, os quais estimularam a descoloração de diferentes corantes por processos Fenton (Chen *et al.*, 2002; Khataee *et al.*, 2008; Barreto *et al.*, 2016; Sousa e Aguiar, 2017). Um corante sem propriedades redutoras, Alaranjado 2, também estimulou a descoloração por Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de outros dois corantes alvos (Chen *et al.*, 2002; Khataee *et al.*, 2008). Em um trabalho prévio do nosso grupo de pesquisa foi observado um estímulo na descoloração do Pardo de Bismarck Y por Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devido à presença do Azul de Metileno (AM). Foi suposto que, ao ser atacado por radicais livres, este último também foi convertido em intermediários com propriedades redutoras (Sousa e Aguiar, 2017). Como efluentes têxteis podem conter mais de um corante (Ribeiro *et al.*, 2010), é imprescindível verificar o efeito que um pode exercer sobre outro(s) a partir de tratamentos baseados na reação de Fenton e suas variações.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de um corante, AM, sobre a descoloração de outros, considerados aqui corantes alvos, a partir de processos Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os alvos avaliados foram o corante trifenilmetilênico Vermelho de Fenol, o heterocíclico Safranina T, além dos azocorantes Alaranjado de Metila e Cromotrope 2R. O AM é um corante heterocíclico e foi escolhido como o mediador nessas reações, pois ele é o único que não interfere no comprimento de onda máximo dos outros. Os dados de descoloração dos corantes alvos foram avaliados por meio de modelos cinéticos (ordem zero, 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordens e BMG).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados nesse estudo foram de grau analítico: ácido sulfúrico, sulfato ferroso, nitrato férrico, peróxido de hidrogênio e

os corantes AM, Alaranjado de Metila, Cromotrope 2R, Safranina T e Vermelho de Fenol. As estruturas químicas dos cinco corantes estão mostradas na Figura 1.

As reações foram realizadas em cubetas de quartzo de 3 mL contendo 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (para ajustar o pH na faixa ideal entre 2,5 e 3,0), 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de AM, 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de corante alvo, 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{FeSO}_4$  para iniciar os tratamentos baseados nas reações tipo Fenton ou Fenton clássica, respectivamente, e  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada para atingir um volume final de 2 mL. Preparou-se o branco na ausência de corantes e sais de ferro. Ressalta-se que sob essas condições todos os reagentes são solúveis e o início das reações foi monitorado ao adicionar-se por último a solução que continha um dos sais de ferro. As reações foram realizadas em triplicata, na ausência de luz e à temperatura ambiente. Leituras de absorbância foram realizadas no comprimento de onda máximo característico de cada corante (435, 508, 513 e 519 nm, para o Vermelho de Fenol, Alaranjado de Metila, Cromotrope 2R e Safranina T, respectivamente) por meio de um espectrofotômetro UV/Vis NI 1800UV (Nova Instruments). As reações foram monitoradas ao longo de 60 min. Os dados coletados foram organizados em uma planilha no programa Excel 2016 e por meio de curvas de calibração encontrou-se as concentrações residuais dos corantes para obter as porcentagens de descoloração conforme a Equação (3):

$$\% \text{ Descoloração} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo  $C_0$  e  $C_t$  as concentrações inicial e no tempo  $t$  do corante alvo, respectivamente.

Para melhor avaliar a influência do corante mediador nas reações de descoloração, realizou-se um estudo cinético por meio dos modelos de ordem zero, 1ª e 2ª ordens, conforme Equações 4, 5 e 6, respectivamente (Levenspiel, 2000):

$$C_t = C_0 - k_0.t \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1.t \quad (\text{Eq. 5})$$

$$1/C_t = 1/C_0 + k_2.t \quad (\text{Eq. 6})$$

sendo  $k_0$ ,  $k_1$  e  $k_2$  as constantes de velocidade obtidas para os modelos de ordem zero, 1ª e 2ª ordens.

Um quarto modelo foi também avaliado, o qual foi desenvolvido por Chan e Chu (2003) e depois usado pela primeira vez para descrever a descoloração por  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de um azocorante por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary. Devido ao estudo destes últimos autores e às iniciais de seus sobrenomes, o modelo ficou mais conhecido pela sigla BMG e sua forma linearizada é representada pela Equação 7 (Behnajady *et al.*, 2007):

$$t/(1-C_t/C_0) = m + b.t \quad (\text{Eq. 7})$$

A partir das duas constantes características desse modelo,  $m$  e  $b$ , pôde-se calcular seus inversos para estimar a velocidade inicial ( $1/m$ ) e a capacidade oxidativa ( $1/b$ ) dos tratamentos, respectivamente (Chan e Chu, 2003; Behnajady *et al.*, 2007).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A descoloração dos corantes em função do tempo pode ser observada na Figura 2. Cromotrope 2R se mostrou o mais suscetível corante, sendo descolorido acima de 80% na ausência do AM. Nas reações com  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  80% do Cromotrope 2R foi descolorido em apenas 30 min, enquanto para os outros corantes foram observados valores entre 35% e 42%. Para as reações  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  essa diferença também pôde ser notada: 60% de descoloração para o Cromotrope 2R em 30 min, enquanto para os outros corantes os valores observados foram entre 2% e 12%.

Conforme esperado, observou-se que os tratamentos por meio de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton clássico) permitiram uma maior descoloração do que  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (tipo Fenton). Esse aspecto é justificado pelo fato da primeira reação gerar radicais  $\text{HO}^\bullet$  diretamente e em maior quantidade em comparação à segunda, a qual depende da redução lenta de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , além de gerar diretamente um radical mais fraco (Aguiar *et al.*, 2007; Nidheesh *et al.*, 2013). Ao comparar os dois estados de oxidação do ferro na degradação de outros compostos orgânicos, além de corantes, também foi possível observar maior eficiência para  $\text{Fe}^{2+}$  (Laat *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2013).

O mediador AM inibiu a descoloração do Cromotrope 2R, independente do estado inicial de oxidação do ferro. Para os outros corantes, ele aumentou a descoloração para os dois

estados de oxidação; no entanto, foi observada uma inibição inicial para  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  em descolorir o Alaranjado de Metila devido à presença do mediador.

Uma forma mais apropriada de verificar o efeito do AM nessas reações consistiu em utilizar diferentes modelos cinéticos e os seus parâmetros. A Tabela 1 apresenta os dados obtidos a partir dos modelos de ordem zero e 1ª ordem, enquanto os dados do modelo de 2ª ordem e BMG estão dispostos na Tabela 2. Os modelos cinéticos que apresentam os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) mais próximos de 1 indicam um melhor ajuste aos dados experimentais. Na sequência do texto serão feitas comparações entre as reações somente quando as mesmas são ajustadas por um mesmo modelo cinético ( $R^2 > 0,9$ ).

Os modelos de ordem zero e 1ª ordem se ajustaram bem à quase todas as reações para descolorir os quatro corantes, com exceção do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Incrementos nos valores de  $k_0$  e  $k_1$  foram observados nas reações contendo  $\text{Fe}^{3+}$  devido à presença do AM, exceto para o Cromotrope 2R. Por exemplo, os valores de  $k_0$  e  $k_1$  foram aumentados aproximadamente 1,25 vezes na presença de mediador para descolorir o Alaranjado de Metila.

De forma geral, o modelo de 2ª ordem foi o mais adequado entre os quatro avaliados na descoloração dos corantes pelos quatro sistemas reacionais ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AM}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AM}$ ), pois os valores de  $R^2$  de todas as reações ajustadas por esse modelo foram maiores que 0,9. Com exceção do Cromotrope 2R, incrementos nos valores de  $k_2$  foram observados devido à presença do corante mediador para os dois estados de oxidação do ferro. Por exemplo, os valores de  $k_2$  para descolorir o Vermelho de Fenol aumentaram em 3,5 e 1,6 vezes para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente, devido à adição do mediador. Com base nos valores de  $k_2$  é possível verificar também que o corante Cromotrope 2R foi o mais suscetível à descoloração.

O modelo cinético de BMG foi desenvolvido anteriormente com o intuito de poder descrever reações de oxidação de compostos orgânicos por processos Fenton que não eram ajustadas por nenhum modelo convencional (Chan e Chu, 2003; Behnajady et

al., 2007). Esse modelo permite estimar a velocidade inicial de reação, baseada no inverso do coeficiente linear  $m$  ( $1/m$ ), assim como a capacidade oxidativa máxima, estimada por meio do inverso do coeficiente angular da reta,  $b$  ( $1/b$ ), conforme a Equação 7. Esse modelo se ajustou bem a todas as reações de descoloração dos quatro corantes catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$ , independente da presença do mediador. Para  $\text{Fe}^{3+}$ , todos os valores de  $R^2$  foram abaixo de 0,9, indicando a falta de ajuste desse modelo para descrevê-las. Além disso, na descoloração do Cromotrope 2R por  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AM}$  foi observado valor negativo de  $1/m$ , corroborando a falta de ajuste desse modelo (Xu et al., 2018; Santana et al., 2019a; 2019b).

Os valores de  $1/m$  e  $1/b$  diminuíram na presença do corante mediador na descoloração do Cromotrope 2R, ou seja, houve uma diminuição na velocidade inicial de reação e na capacidade oxidativa, respectivamente. Para os corantes Safranina T e Vermelho de Fenol, foi possível observar incrementos para esses parâmetros devido ao AM. Por exemplo, os valores de  $1/m$  e  $1/b$  foram aumentados em 1,14 e 1,38 vezes na presença do AM para descolorir a Safranina T. Para o Alaranjado de metila a capacidade oxidativa foi aumentada, enquanto a velocidade inicial foi reduzida na presença do mediador. Esse último aspecto pode ser facilmente observado na Figura 2.

O AM também pode ser alvo dos radicais  $\text{HO}^\bullet$  nesses tratamentos. Esse aspecto é corroborado pela descoloração inibida do Cromotrope 2R, assim como os estágios iniciais de descoloração do Alaranjado de Metila. De certa forma essa competição entre os corantes pode transformar o AM em intermediários com propriedades redutoras. Seu efeito pro-oxidante tanto para reação de Fenton clássica como para tipo Fenton, sugere que ele diminuiu o acúmulo de  $\text{Fe}^{3+}$  devido à suposta redução desse íon por seus intermediários hidroxilados gerando uma quantidade maior de radicais  $\text{HO}^\bullet$  que, conseqüentemente, aumentaram a descoloração dos corantes alvos. A literatura reporta diversos produtos de degradação do AM por radicais  $\text{HO}^\bullet$ , dos quais alguns supostamente possuem propriedades redutoras com base nas suas estruturas químicas (Oliveira et al., 2007; Huang et al., 2010; Wang et al., 2014).

Embora vários trabalhos publicados usem majoritariamente o modelo de 1ª ordem para descrever a degradação de corantes por processos Fenton, conforme comenta Nidheesh *et al.* (2013), o presente trabalho observou que o modelo de 2ª ordem foi o mais adequado para descrever as reações de descoloração dos quatro corantes alvos, independente do estado inicial de oxidação do ferro. Esse mesmo modelo foi o mais apropriado em um estudo prévio do grupo para descolorir os mesmos corantes, porém com a adição de um mediador redutor de  $\text{Fe}^{3+}$ , o ácido 3-hidroxiantranílico (Santana *et al.*, 2019c). Ao avaliar o efeito de diferentes di-hidroxibenzenos e ácido gálico como mediadores redutores, geralmente esse modelo também foi o mais apropriado (Santana *et al.*, 2019b). Assim como nos resultados do presente estudo, o modelo BMG tem sido muitas vezes o mais adequado para descrever a degradação por  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  de corantes do tipo azo, além de corantes de outras classes como a Rodamina B e o próprio AM (Behnajady *et al.*, 2007; Paulino *et al.*, 2015; Santana *et al.*, 2019a; 2019b; 2019c) e também os herbicidas atrazina (Chan e Chu, 2003) e paraquat (Santos *et al.*, 2011).

Para as reações contendo  $\text{Fe}^{3+}$  os modelos de ordem zero, 1ª e 2ª ordens se adequaram melhor na descoloração dos quatro corantes, o que também foi observado por Santana *et al.* (2019c) ao analisar a descoloração destes mesmos corantes, em que o modelo de 2ª ordem se ajustou melhor aos sistemas contendo  $\text{Fe}^{3+}$  seguido do modelo de 1ª ordem. Dessa forma, a adequação de certos dados experimentais para mais de um modelo cinético também foi observada no presente estudo.

#### 4. CONCLUSÕES

O presente estudo verificou que o Azul de Metileno aumentou a descoloração por reagentes Fenton dos corantes Vermelho de Fenol, Safranina T e Alaranjado de Metila, enquanto para o mais suscetível corante, Cromotrope 2R, foi observada uma diminuição na sua descoloração, independente do estado de oxidação inicial do ferro. Com base nos coeficientes de correlação, o modelo de 2ª ordem geralmente se ajustou melhor aos dados experimentais. O modelo cinético BMG somente se ajustou às reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto os modelos de ordem zero e 1ª ordem somente não se ajustaram para o sistema reacional  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Esses quatro modelos cinéticos permitiram verificar propriedades pro-

oxidantes do Azul de Metileno, exceto para o Cromotrope 2R, podendo ser positivo o efeito de um corante em aumentar a capacidade oxidativa e acelerar a descoloração de outros por processos Fenton. Esse aspecto é relevante quando estes processos forem aplicados para efluentes têxteis, os quais podem apresentar mais de um corante.

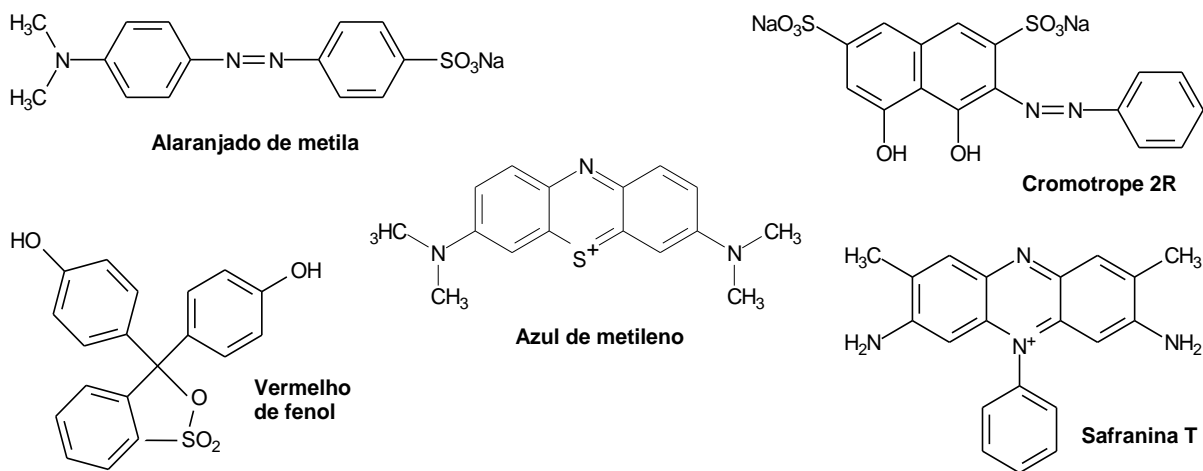
#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida.

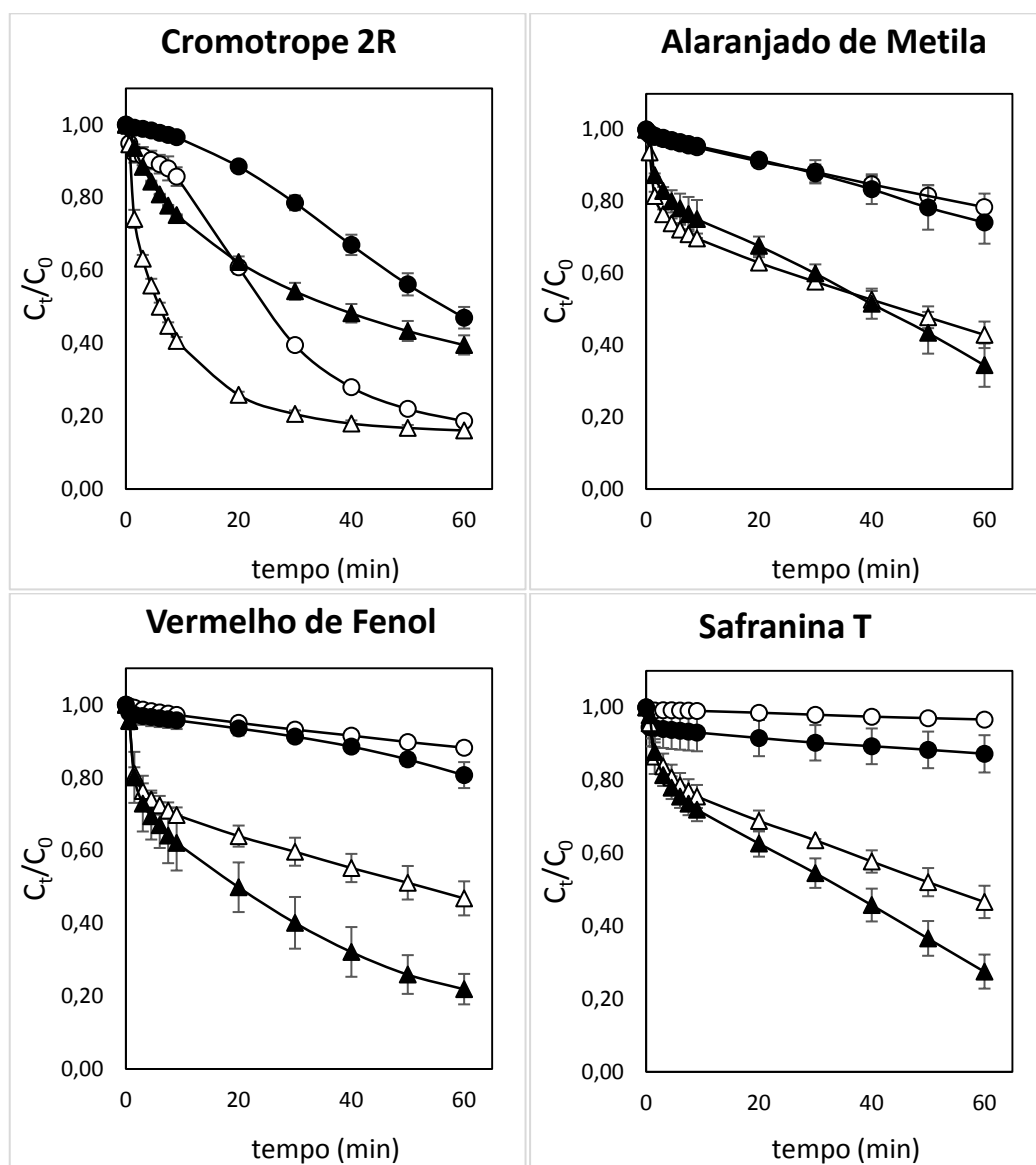
#### 6. REFERÊNCIAS

1. Aguiar, A., Ferraz, A., Contreras, D., Rodríguez, J. *Quím. Nova*, **2007**, 30, 623.
2. Barreto, F., Santana, C. S., Aguiar, A. *Desalin. Water Treat.*, **2016**, 57, 431.
3. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Ghanbary, F. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 148, 98.
4. Chan, K. H., Chu, W. *Chemosphere*, **2003**, 51, 305.
5. Chen, F., Ma, W., He, J., Zhao, J. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 9485.
6. Christoforidis, K. C., Vasiliadou, I. A., Louloudi, M., Deligiannakis, Y. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2018**, 93, 1601.
7. De Boni, L. A. B., Camana, J. *Periódico Tchê Quím.*, **2014**, 11, 79.
8. Dos Santos, A., Cervantes F. J., Van Lier, J. B. *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 2369.
9. Guaratini, C. C. I., Zanoni, M. V. B. *Quím. Nova*, **2000**, 23, 71.
10. Huang, F., Chen L., Wang H., Yan, Z. *Chem. Eng. J.*, **2010**, 162, 250.
11. Jiang, C., Gao, Z., Qu, H., Li, J., Wang, X., Li, P., Liu, H. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 250-251, 76.
12. Khan, R., Bhawana, P., Fulekar, M. H. *Rev. Environ. Sci. Bio.*, **2013**, 12, 75.
13. Khataee, A., Vatanpour, V., Farajzadeh, M. R. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, **2008**, 32, 367.
14. Laat, J. D., Le, G. T., Legube, B.

- Chemosphere*, **2004**, 55, 715.
15. Levenspiel, O. Engenharia das reações químicas, 3<sup>a</sup> ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher, **2000**.
  16. Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, 20, 2099.
  17. Oliveira, L. C. A., Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., Ramalho, T. C., Fabris, J. D., Pereira, M. C., Sapag, K. *Appl. Catal. A: General*, **2007**, 316, 117.
  18. Paulino, T. R. S., Araujo, R. S., Salgado, B. C. B. *Eng. Sanit. Ambient.*, **2015**, 20, 347.
  19. Ribeiro, J. P., Araújo, D. S., Sousa, F. W., Correia, L. M., Machado Filho, N. S., Nascimento, R. F. *Rev. DAE*, **2010**, 182, 4.
  20. Santana, C. S., Aguiar, A. *Int. Biodeter. Biodegrad.*, **2015**, 104, 1.
  21. Santana, C. S., Aguiar, A. *Water Air Soil Pollut.*, **2016**, 227, 48.
  22. Santana, C. S., Velloso, C. C. V., Aguiar, A. *Rev. Virtual Quim.*, **2019a**, 11, 104.
  23. Santana, C. S., Velloso, C. C. V., Aguiar, A. *Quim. Nova*, **2019b**, 42, 149.
  24. Santana, C. S., Ramos, M. D. N., Velloso, C. C. V., Aguiar, A. *Int. J. Environ. Res. Public Heal.*, **2019c**, 16, 1602.
  25. Santos, M. S. F., Alves, A., Madeira, L. M. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 175, 279.
  26. Silva, B. C., Nogueira, R. F. P. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2016**, 27, 1195.
  27. Sousa, J. L., Aguiar, A. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2017**, 24, 26734.
  28. Wang, Q., Tian, S., Ning, P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 643.
  29. Xu, H.-Y., Wang, Y., Shi, T.-N., Zhao, H., Tan, Q., Zhao, B.-C., He, X.-L., Qi, S.-Y. *Front. Mater. Sci.*, **2018**, 12, 34.



**Figura 1.** Estrutura química dos corantes avaliados no presente estudo.



**Figura 2.** Descoloração dos corantes em função do tempo por  $Fe^{2+}/H_2O_2$  ( $\Delta$ ),  $Fe^{2+}/H_2O_2/Azul$  de Metileno ( $\blacktriangle$ ),  $Fe^{3+}/H_2O_2$  ( $\circ$ ) e  $Fe^{3+}/H_2O_2/Azul$  de Metileno ( $\bullet$ ).

**Tabela 1** - Porcentagem de descoloração, constantes cinéticas ( $k_0$ ,  $k_1$ ) e coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os modelos de ordens 0 e 1ª para diferentes sistemas reacionais.

Sistema Reacional	Descoloração após 60 min (%)	Ordem zero		1ª ordem	
		$k_0$ ( $\mu\text{mol}^{-1} \text{L min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Cromotrope 2R</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83,9 ± 0,8	0,4517	0,6633	0,0295	0,8500
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	60,4 ± 1,9	0,4566	0,9097	0,0153	0,9651
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80,9 ± 0,5	0,6024	0,9640	0,0298	0,9880
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	52,9 ± 2,3	0,3979	0,9863	0,0120	0,9660
<b>Safranina T</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52,1 ± 3,6	0,2830	0,8980	0,0107	0,9490
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	71,8 ± 4,6	0,3572	0,9256	0,0182	0,9719
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,4 ± 0,9	0,0162	0,9381	0,0005	0,9397
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	8,5 ± 0,3	0,0461	0,9813	0,0014	0,9840
<b>Vermelho de Fenol</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53,1 ± 4,4	0,2416	0,7594	0,0101	0,8531
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	78,0 ± 3,7	0,4391	0,8571	0,0232	0,9663
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,8 ± 1,4	0,0806	0,9919	0,0020	0,9942
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	18,3 ± 3,7	0,1145	0,9838	0,0030	0,9780
<b>Alaranjado de Metila</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56,9 ± 2,9	0,3247	0,8081	0,0114	0,8970
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	65,3 ± 4,5	0,4346	0,9212	0,0151	0,9650
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	21,4 ± 3,0	0,1425	0,9945	0,0038	0,9967
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	25,7 ± 4,6	0,1816	0,9968	0,0047	0,9933

Fonte: Dados da pesquisa.



**Tabela 2** - Parâmetros cinéticos ( $k_2$ ,  $1/m$  e  $1/b$ ) e coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os modelos de 2ª ordem e BMG para diferentes sistemas reacionais.

Sistema reacional	2ª ordem		BMG		
	$k_2$ ( $\mu\text{mol}^{-1} \text{L min}^{-1}$ )	$R^2$	$1/m$	$1/b$	$R^2$
<b>Cromotrope 2R</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0024	0,9556	0,2410	0,8895	0,9963
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,0005	0,9945	0,0494	0,7158	0,9465
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0018	0,9683	2,0551	0,0228	0,1889
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,0004	0,9301	-0,3970	0,0040	0,2367
<b>Safranina T</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0004	0,9751	0,0575	0,5395	0,9457
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,0010	0,9434	0,0655	0,7460	0,9182
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,00001	0,9414	0,0357	0,0030	0,8559
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,00004	0,9863	0,0055	0,0957	0,8438
<b>Vermelho de Fenol</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0004	0,9221	0,1054	0,5308	0,9776
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,0014	0,9864	0,1092	0,8271	0,9695
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,00005	0,9960	0,0051	0,1573	0,7469
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,00008	0,9706	0,0062	0,2154	0,5301
<b>Alaranjado de Metila</b>					
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0004	0,9526	0,0981	0,5713	0,9713
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,0006	0,9527	0,0592	0,6690	0,9070
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0001	0,9971	0,0101	0,3136	0,7282
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AM	0,0001	0,9870	0,0083	0,3662	0,5132

Fonte: Dados da pesquisa.