

Mauricio Ferreira da Rosa¹
Viviane da Silva Lobo²
Fernando Castanho Morini³
Estela Francini Silva⁴

**TRATAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS
GERADOS EM AULAS EXPERIMENTAIS DO
CURSO DE QUÍMICA DA UNIOESTE-TOLEDO:
DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZÓICOS
UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

RESUMO: A crescente preocupação com o lançamento de resíduos no ambiente tem levado o setor produtivo a investir pesadamente em estações para efetuar o tratamento de seus rejeitos e assim adequar-se às legislações ambientais vigentes. Como pólo de desenvolvimento de tecnologia e de conhecimento, a universidade não pode ficar à parte desta tendência. As aulas experimentais do Curso de Química da Unioeste – Campus de Toledo geram pequenos volumes de resíduos sendo que alguns com elevado poder poluente. Estes resíduos, que anteriormente eram indiscriminadamente despejados na pia, são agora segregados, classificados e devem ser tratados antes de serem descartados. Este projeto visa empreender algumas metodologias simples que podem ser empregadas na degradação de contaminantes orgânicos persistentes, como os azocorantes, visando ao posterior descarte desses contaminantes.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos; Azocorantes; Fotodegradação.

Data de recebimento: 10/10/03. Data de aceite para publicação: 09/11/04.

1 Doutor em Química Orgânica. Professor Adjunto do Curso de Química. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Unioeste – Campus de Toledo. Endereço eletrônico: mauriciorosa@unioeste.br.

2 Doutora em Química Inorgânica. Professora Adjunta do Curso de Engenharia de Produção Agroindustrial. Centro de Ciências, Tecnologia e Produção/PUCPR – Campus de Toledo.

3 Acadêmico do Curso de Bacharelado em Química. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Unioeste – Campus de Toledo.

4 Acadêmica do Curso de Bacharelado em Química. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Unioeste – Campus de Toledo.

SUMMARY: The growing concern over environmental waste discarding have led industries to invest strongly in treatment stations in order to treat their chemical effluents and thus to adapt themselves to the country's environmental policy. As a technology development center and a place of knowledge diffusion, the university cannot neglect this tendency. Chemistry experimental classes at Unioeste, in Toledo, generate small amounts of chemical residues, but some of them have high polluting potential. These products, which were previously indiscriminately discarded in sink, are now segregated, classified and treated before discarding. This project aims to introduce some simple photochemical methodologies that could be employed in degradation of persistent organic contaminants, as azodyes, enabling their posterior discarding without environmental risks.

KEYWORDS: Residues; Azodyes; Photodegradation.

1. INTRODUÇÃO

Os azocorantes constituem uma família de compostos que apresentam como característica principal a intensa coloração de seus derivados. Esta característica os torna industrialmente importantes, pois 60 a 70% de todos os corantes comercializados mundialmente pertencem a esta classe de compostos. Os corantes azóicos eram, há até pouco tempo, largamente utilizados na indústria de alimentos, têxteis, domissanearios, etc. Entretanto a descoberta de que tais compostos podiam ter efeitos deletérios ao organismo humano reduziu sensivelmente a sua utilização, principalmente com a finalidade de corante alimentício (STIBORAVÁ et al., 2005). Tal toxicidade está relacionada à liberação no organismo de compostos tóxicos provenientes da hidrólise biológica da ligação azo (-N=N-). Estes compostos liberados, principalmente aminas aromáticas, são suspeitos de carcinogênese e mutagênese (UMBUZEIRO, 2005). Esta reação de hidrólise já é conhecida desde a década de 1930 em virtude dos estudos sobre o medicamento Prontosil® (Figura 1), um corante azóico com propriedades bactericidas. Comprovou-se clinicamente que somente a porção sulfamídica do corante era a responsável pela atividade farmacológica, e que, portanto, ocorria uma hidrólise *in vivo* do corante (BOVET, 1983).

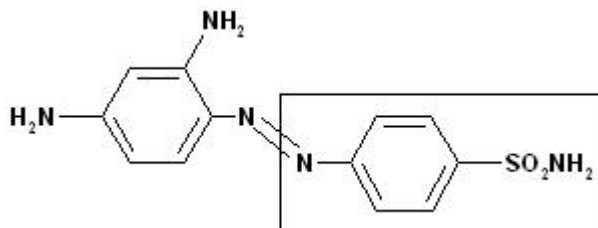


FIGURA 1 – Fórmula estrutural do Prontosil®, com a porção sulfamídica em destaque.

Dessa forma, a liberação destes compostos no ambiente acarreta em potencial risco à saúde do ser humano, pois, quando em ambiente aquático, os microorganismos presentes podem degradá-lo liberando espécies ainda mais tóxicas. A transição eletrônica em qualquer composto orgânico se dá pela absorção de luz de comprimento de onda adequado, devido à quantização das transições. A transição eletrônica é a promoção de um elétron de um orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) para um orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre esses dois estados (HOMO-LUMO) depende, em grande parte, da extensão da conjugação do sistema (McMURRY, 2005), ou seja, quanto maior for a conjugação do sistema menor será a diferença de energia HOMO-LUMO e, portanto, menor será a energia necessária para promover a transição eletrônica. Um exemplo clássico deste fato é o licopeno, pigmento extraído de alimentos como o tomate.

Por ser um sistema altamente conjugado, o caroteno possui máximo de absorção dentro da região do visível (505 nm), enquanto que no etileno este máximo está na região do ultravioleta distante (170 nm) (CAREY, 2003). A ponte azóica (-N=N-) possibilita a deslocalização dos elétrons pi (p) de um sistema insaturado, diminuindo assim a diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO. Por exemplo, o composto azometano (CH₃-N=N-CH₃) possui máximos de absorção em 235 nm (p-p*) e 355 nm (n-p*) (KORTUM & RAU, 1967), enquanto que o composto azobenzeno (Figura 2) possui máximos de absorção em 320 nm (p-p*) e 440 nm (n-p*) (DEN HERTOOG et al., 1952). Verifica-se, portanto um deslocamento batocrômico do máximo de absorção de 85 nm para ambas as transições devido ao aumento da extensão da conjugação do sistema. Esta fácil absorção de energia na região do visível ou ultravioleta próximo facilita o tratamento deste poluente por métodos fotodegradativos.

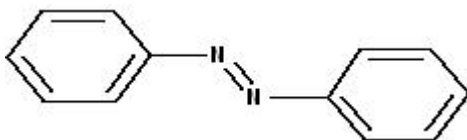


FIGURA 2 – Fórmula estrutural do azobenzeno.

Nesse projeto, o corante azóico estudado foi o 1-fenilazo-2-naftol (1-[(*E/Z*)-fenildiazenil]-2-naftol) (Figura 3), também conhecido como Sudan I (SDI). Este composto é facilmente obtido, como o são a maioria dos corantes azóicos, por uma simples reação de acoplamento de um sal de fenildiazônio e o b-naftol, daí a sua preparação nas aulas experimentais de Química Orgânica, sempre carentes de tempo e reagentes.

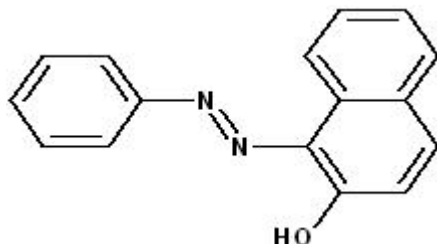


FIGURA 3 – Fórmula estrutural do SDI.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O corante SDI foi sintetizado nas aulas práticas de Química Orgânica pelo método descrito na literatura (VOGEL, 1973). Resumidamente o procedimento se baseia na reação de acoplamento de cloreto de fenildiazônio com o 2-naftol em meio alcalino (Figura 4). O precipitado formado, um sólido de coloração vermelha intensa, foi lavado com água em abundância e recristalizado em metanol.

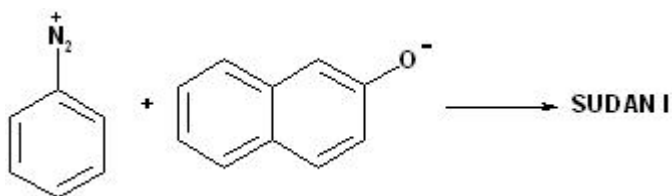


FIGURA 4 – Esquema da síntese do Sudan I.

Como o produto é pouco solúvel em água, foi empregada uma mistura etanol-acetona (3:1) para a preparação da solução-mãe de concentração $8,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Desta solução foi retirada uma alíquota de 0,1 mL que foi diluída à 25 mL com o solvente de estudo, obtendo-se uma solução de concentração $3,48 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram preparadas duas amostras para irradiação, uma foi colocada em um tubo de quartzo e outra em tubo de vidro. Para a irradiação foi utilizado um reator fotoquímico RAYONET RPR-100 equipado com 8 lâmpadas com máximo de emissão em 300 nm (aproximadamente 21W/lâmpada) e 8 lâmpadas com máximo de emissão em 350 nm (aproximadamente 24W/lâmpada). Todos os solventes utilizados eram de grau analítico e foram utilizados como recebidos, não recebendo qualquer tipo de tratamento para remoção de água ou gás dissolvido.

A evolução dos experimentos foi acompanhada por meio dos espectros de absorção, obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU UV1601-PC e os resultados foram correlacionados com o tempo de irradiação necessário para a descolorização do corante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os espectros de absorção do corante em acetona em função do tempo de irradiação na região de 300-350 nm quando a amostra foi colocada em tubos de quartzo e de vidro, respectivamente. Os espectros de absorção caracterizam-se pela presença de duas bandas, a primeira com máximo em 380 nm correspondente à transição p-p* e a segunda com máximo em 490 nm correspondente à transição n-p*. Observa-se claramente que, em tubo de quartzo, a degradação do corante ocorre mais rapidamente do que quando é empregado tubo de vidro nas mesmas condições experimentais. O vidro comum ou Pyrex® atua como um filtro óptico

absorvendo a radiação luminosa abaixo de 300 nm. Desta forma toda luz nesta faixa de energia é absorvida pelo vidro, não atingindo assim a amostra. Por outro lado, o quartzo é transparente até abaixo de 200 nm, logo a amostra contida neste tubo recebe radiação de toda a faixa espectral utilizada na irradiação. Assim, pelos resultados expostos, pode-se concluir que o principal comprimento de onda envolvido na fotodegradação do corante situa-se na região de 300 nm.

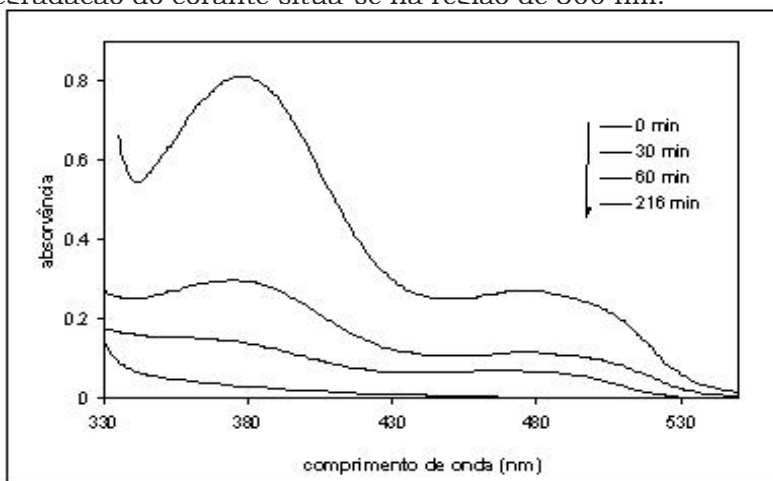


FIGURA 5 – Espectros de absorção do SDI em acetona ($3,48 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) empregando-se tubo de quartzo e irradiado com lâmpadas nas regiões de 300 nm e 350 nm

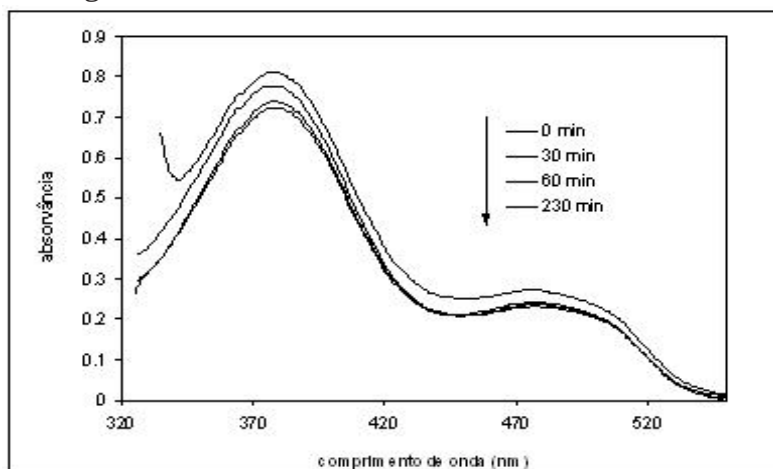


FIGURA 6 – Espectros de absorção do SDI em acetona ($3,48 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) empregando-se tubo de vidro e irradiado com lâmpadas nas regiões de 300 nm e 350 nm

As amostras irradiadas não foram analisadas para se verificar os produtos formados. Turro (1991) cita que a principal reação fotoquímica que ocorre com azocompostos é a eliminação de nitrogênio gasoso. Vinodgopal et al. (1996) irradiaram o corante Acid Orange 7, que é estruturalmente semelhante ao corante objeto deste estudo, e observaram a formação de ácido benzenossulfônico, nitrogênio gasoso e do ácido ftálico como produtos da fotorreação mediada por dióxido de titânio (Figura 7).

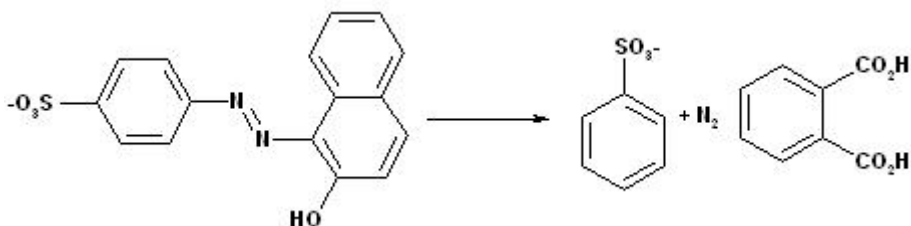


FIGURA 7 – Produtos da fotodegradação do *Acid Orange 7* (Vinodgopal et al., 1996)

Para se verificar a influência do solvente na cinética de fotodegradação do corante foi repetido o experimento em tubo de quartzo utilizando-se hexano e isopropanol como solventes. Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os espectros de absorção em hexano e isopropanol, respectivamente, onde se verifica que, em ambos os casos, a degradação do corante ocorre mais rapidamente do que quando é empregada acetona como solvente. Isto pode estar relacionado ao efeito de supressor do estado triplete do azocorante exercido pelo solvente. A ainda maior velocidade de degradação quando se utiliza isopropanol deve-se ao fato que este solvente também atua como doador de hidrogênio (TURRO, 1989).

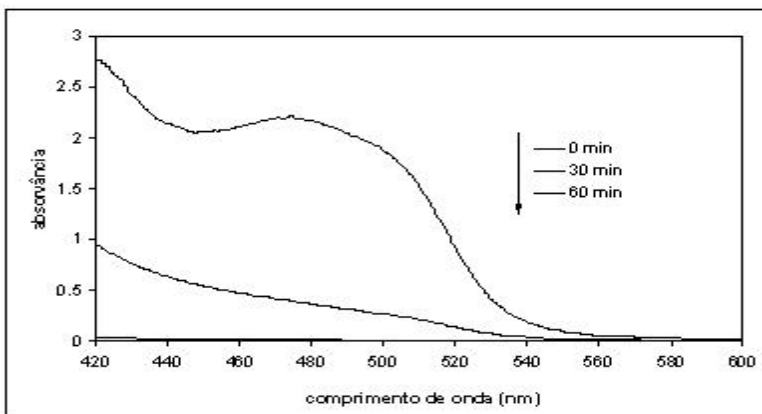


FIGURA 8 – Espectros de absorção do SDI em hexano ($3,48 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) empregando-se tubo de quartzo e irradiado com lâmpadas nas regiões de 300 nm e 350 nm

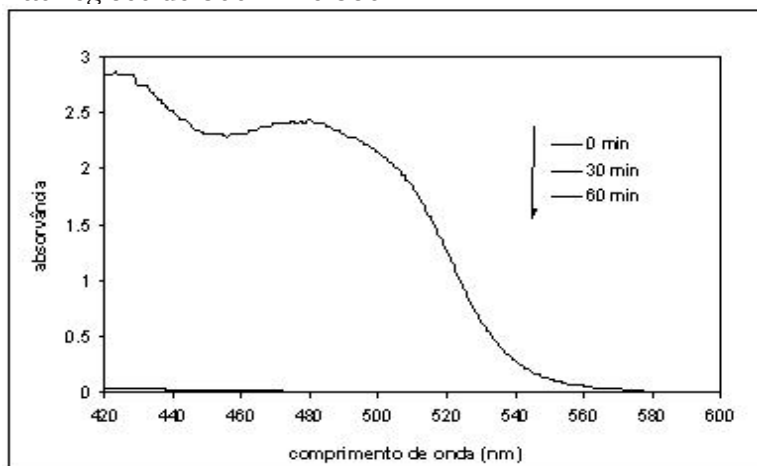


FIGURA 9 – Espectros de absorção do SDI em isopropanol ($3,48 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) empregando-se tubo de quartzo e irradiado com lâmpadas nas regiões de 300 nm e 350 nm

Foi realizado também um experimento buscando-se verificar a participação de outros processos degradativos. Para tanto foi adicionado à solução o corante Rosa de Bengala. Este corante apresenta um alto rendimento quântico de formação de oxigênio singlete (1O_2), uma espécie altamente reativa do oxigênio molecular envolvido em diversos processos fotodegradativos (HIRAHARA et al., 2003; BONINI et al., 2002; THOMAS & ALLEN, 2002; MILLER, 2005), por transferência de energia (TURRO, 1989). O rendimento quântico é definido como o número de eventos específicos que ocorrem por fóton absorvido ou a quantidade de reagente consumido ou produto formado por fóton absorvido

(SERPONE & SALINARO, 1999). No caso do oxigênio singlete, este rendimento pode ser acompanhado por meio de uma reação deste com um reagente específico. Ding et al. (2005) mediram o rendimento quântico de formação de $^1\text{O}_2$ por meio da reação com 1,3-difenilisobenzofurano – DFBF (Figura 10). O consumo de DFBF foi acompanhado pelo decréscimo da intensidade de fluorescência no máximo de emissão para diferentes tempos de irradiação.

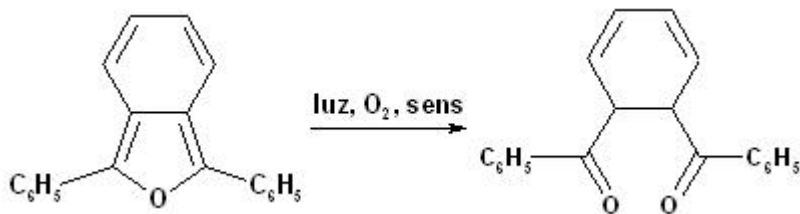


FIGURA 10 – Reação do DFBF com oxigênio singlete (DING et al., 2005)

Na Figura 11 observa-se que a Rosa de Bengala acelera consideravelmente a fotodecolorização do corante, levando à conclusão de que o oxigênio singlete pode ser um dos coadjuvantes do processo degradativo.

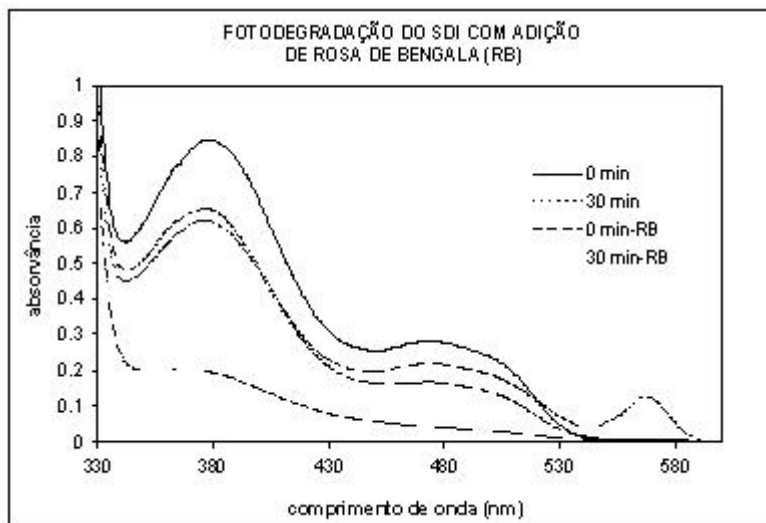


FIGURA 11 – Espectros de absorção do SDI em acetona ($3,84 \times 10^{-5} \text{M}$) com e sem adição de Rosa de Bengala (RB)

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho mostrou a viabilidade do tratamento fotodegradativo para os resíduos de corantes azóicos produzidos nas aulas experimentais de química orgânica, de forma rápida e eficiente. Além disso, foi possível demonstrar que a utilização de sensibilizadores pode melhorar ainda mais este processo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de registrar o agradecimento pelo apoio obtido junto ao Fundo Paraná (Convênio 04/01).

6. REFERÊNCIAS

- BONINI, C.; D'AURIA, M.; EMANUELE, L.; FERRI, R. **J. Photochem. Photobiol. A** (2002), 147(2), 153.
- BOVET, D. **Vitórias da química**: a conquista do direito à saúde. Trad. Ivo Martinazzo. Brasília: Editora da UnB, 1983.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 2003.
- DEN HERTOOG, H. J.; HENKENS, C. H.; VAN ROON, J. H.** *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, (1952), 71, 1145. Disponível em: <webbook.nist.gov>. Acesso em: 09 nov. 2005.
- DING, H. Y.; WANG, X. S.; SONG, L. Q.; CHEN, J. R.; YU, J. H.; LI, C.; ZHANG, B. W., *J. Photochem. Photobiol. A* (2005). Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 nov. 2005.
- HIRAHARA, Y.; UENO, H.; NAKAMURO, K. **Water Res.** (2003), 37(2), 468-476.
- KORTUM, G.; RAU, H.** *UV atlas of organic compounds*. (1967), 3, C7/1. Disponível em: <webbook.nist.gov>. Acesso em: 09 nov. 2005.
- McMURRY, J. **Química orgânica 1**. 6. ed. São Paulo: Thomsom, 2005.
- MILLER, J. S. **Water Res.** (2005), 39 (2-3), 412.
- SERPONE, N.; SALINARO, A. **Pure appl. chem.** (1999), 71(2), 303.

STIBORAVÁ, M.; MARTÍNEK, V.; RÝDLOVÁ, H.; KOBLAS, T.; HODEK, P. **Cancer Lett.** (2005), 220, 145.

THOMAS, J. L.; ALLEN, N. S. **Dyes & pigm.** (2002), 53(3), 195.

TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry.** University Science Books, Sausalito, California, EEUU. 1991.

UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S.H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAQ, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. **Chemosphere** (2005), 60(1), 55.

VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D. E.; KAMAT, P. V. **Environ. Sci. Technol.** (1996), 30, 1660.

VOGEL, A. I. **Química orgânica: análise orgânica qualitativa (Vol. 2).** 3. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A., 1981.

Unioeste
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
— www.unioeste.br —
REVISTA VARIA SCIENTIA
Versão eletrônica disponível na internet:
www.unioeste.br/saber

VARIA
SCIENTIA