

Adaptação Metodológica de Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação de corantes para aulas experimentais de Ensino Médio

Ângelo F. Pitanga, Bárbara L. S. dos R. Santos, Letícia B. da Rocha, Lenalda D. dos Santos e Wendel M. Ferreira

O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma adaptação de metodologias com materiais de fácil aquisição e baixo custo para degradação dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina, utilizando Processos Oxidativos Avançados de Fenton e Foto-Fenton, respectivamente. Este trabalho foi desenvolvido como uma das etapas da pesquisa de um trabalho de conclusão de curso, que tinha os corantes como tema gerador e as atividades experimentais como referencial teórico. Os resultados obtidos com a adaptação aqui proposta são consistentes com as taxas de degradação descritas na literatura de referência, e permitem que os experimentos sejam reproduzidos em aula de Química para o Ensino Médio.

► processos oxidativos avançados; corantes; atividades experimentais ◀

373

Recebido em 28/10/2016, aceito em 10/03/2017

Corantes são amplamente utilizados em alimentos e bebidas, devido à sua grande importância no aumento da aceitação dos produtos. Alimentos coloridos e vistosos aumentam nosso prazer em consumi-los (Prado; Godoy, 2003). São também empregados na produção de tintas e vernizes para construção civil, e no tingimento dos tecidos. No entanto, atividades como o tingimento, por exemplo, produzem grande quantidade de efluentes provenientes da fixação incompleta dos corantes, sendo responsáveis pela contaminação de águas naturais (Cervantes; Zaia; Santana, 2009).

A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais (Araujo; Yokoyama; Teixeira, 2006). Quando são lançados em rios, sem tratamentos prévios eficientes, podem causar problemas, tais como: dificultar a realização da fotossíntese de plantas aquáticas e, conseqüentemente, diminuir a oferta de alimentos aos peixes; poluir a água e o solo dos mananciais, com conseqüências para as culturas agrícolas (Cervantes; Zaia; Santana, 2009).

A versatilidade dos corantes, e sobretudo os problemas socioambientais que podem ser gerados por sua produção e

usos, foi responsável por despertar o interesse em desenvolver um Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), com alunos da 3ª série do ensino médio, que envolvesse os corantes como tema gerador. Durante os debates para a construção da pesquisa do TCC e a confecção da intervenção didática, fez-se a opção pela utilização das atividades experimentais como um método de ensino adequado para aulas no ensino médio.

O crescente número de publicações sobre Processos Oxidativos Avançados (POAs) evidencia a existência de preocupação por parte da comunidade científica sobre o seu desenvolvimento (Araújo *et al.*, 2016). Os POAs são tecnologias de saneamento ambiental empregadas em processos de produções mais limpas, mostrando-se eficientes na degradação de contaminantes refratários, oriundos das atividades industriais e domésticas, tais como: fármacos, corantes, tintas, herbicidas, hormônios, etc. (Fioreze *et al.*, 2014; Hasan *et al.*, 2014; Paulino *et al.*, 2015).

Porém, é incipiente o número de publicações que envolvem a utilização dos POAs em aulas de Química em todos os níveis de ensino. Uma busca em *sites* e bancos de teses nos indicou a publicação de um artigo e dois resumos em congressos referentes a aulas de graduação, cuja estrutura é diferente da realidade das escolas brasileiras de ensino médio.

De posse dessas informações, buscou-se projetar uma atividade experimental sobre os POAs. As discussões sobre

A seção "Experimentação no ensino de Química" descreve experimentos cuja implementação e interpretação contribuem para a construção de conceitos científicos por parte dos alunos. Os materiais e reagentes usados são facilmente encontráveis, permitindo a realização dos experimentos em qualquer escola.

essa temática permitem abordar conteúdos como: reações redox, funções e reações orgânicas de oxidação, cinética química, catálise, cálculo de concentrações, radicais livres, azo compostos, grupos cromóforos, solubilidade, etc. A abordagem contextualizada desses conteúdos, porém, situa-se além do escopo do presente artigo. Assim, este artigo tem como objetivo apresentar adaptações metodológicas de POAs para a degradação dos corantes azul de metileno (AM) e amarelo de tartrazina (AT), voltadas para aulas do ensino médio.

Referencial Teórico

As atividades experimentais representam poderosas ferramentas didáticas para auxiliar os professores nas aulas de Química. É sabido que este tipo de atividade facilita, sobremaneira, os processos de ensino-aprendizagem, ainda mais se tratando da Química, uma ciência com forte tradição empírica. A palavra experimentação pode ser entendida como um ensaio, uma análise de propriedades características de um determinado sistema.

A experimentação tem sido defendida como um recurso pedagógico importante para auxiliar na construção de conceitos (Ferreira *et al.*, 2010). Deve ser encarada como um processo de questionamento, discussão e validação de argumentos, por meio do diálogo oral e escrito, com uma comunidade argumentativa que começa e transcende a sala de aula. Aliada ao uso de temas geradores, motiva e ajuda os alunos a compreender e a elaborar tanto os pensamentos quanto os conhecimentos científicos, principalmente, por conta de seu caráter investigativo (Silva *et al.*, 2009).

Para a adaptação de metodologias, a partir do uso de materiais de fácil aquisição ou alternativos, partilhamos da compreensão de Gonçalves e Marques (2006), os quais afirmam que seu uso está além da superação das dificuldades materiais, rompendo com o estereótipo da necessidade de um espaço físico laboratorial para o desenvolvimento desse tipo de atividade, se apresenta como um fator contributivo para a criatividade e deve levar em consideração os cuidados com a integridade física dos participantes e os resíduos químicos gerados.

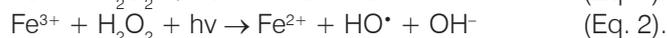
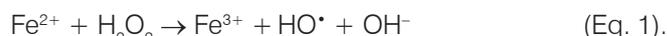
Gonçalves e Marques (2006) ainda argumentam que a atividade experimental com materiais alternativos, como assim denominam, possibilita a aproximação com o cotidiano dos alunos. Dialogando com Silva *et al.* (2009), apontamos que esta iniciativa alicerça-se num entendimento de contextualização voltada ao desenvolvimento de atitudes e valores para a formação do cidadão crítico, buscando melhorar sua capacidade de atuação na sociedade, na qual os conteúdos ensinados não estão limitados à dimensão conceitual, devendo

incluir procedimentos e atitudes. Outros autores corroboram a fundamentação aqui proposta:

[...] atividades realizadas no ambiente escolar (abordando especificamente o contexto sociocientífico) a literatura indica que os problemas para fomentar o desenvolvimento da argumentação podem explorar algum fato real ou semi-autêntico que seja próximo da realidade dos indivíduos envolvidos no processo de ensino-aprendizagem [...] Dentre várias outras características, devem ser úteis para os conteúdos que estão sendo trabalhados em sala de aula. Estes devem ser relevantes, atuais e conduzir os alunos a tomada de decisão (Guimarães; Mendonça, 2015, p. 36).

Quanto ao aspecto químico, os POAs são processos físico-químicos utilizados na degradação de contaminantes via geração *in situ* de fortes oxidantes radicalares oxigenados, destacando-se o radical hidroxila, HO[•], que possui potencial de oxidação de 2,80V, maior que os oxidantes comumente usados (cloro, ozônio, hipoclorito). Uma vantagem significativa é a diversidade de métodos de produção desses radicais, como: químicos, eletroquímicos, fotoquímicos, sonoquímicos e outros (Araújo *et al.*, 2016; Marcelino *et al.*, 2013).

Cabe destacar o processo de Fenton, o qual utiliza íons ferrosos (Fe²⁺) ou íons férricos (Fe³⁺) como catalisadores, em meio ácido, para promover a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e, assim, produzir os radicais oxidantes HO[•] (equação 1). Quando um sistema Fenton é assistido por radiação ultravioleta UV, passa a ser classificado como Foto-Fenton (equação 2), tendo como principal resultado o aumento da produção dos radicais hidroxila, quando comparado ao processo de Fenton (Araújo *et al.*, 2016; Marcelino *et al.*, 2013).



O aprofundamento nas pesquisas sobre aplicações e fundamentação conceitual dos POAs permitiu observar que eles possuem características que possibilitam adaptações para serem desenvolvidos em atividades de sala de aula, pois ocorrem sob pressão e temperatura ambiente, utilizam reagentes de baixo custo, de fácil aquisição e não tóxicos (Fioreze *et al.*, 2014).

Materiais e Métodos

O processo de adaptação metodológica tomou como referência as publicações de Rojas, Giraldo e Trujillo (2009);

Salvador, Marcolino Jr. e Peralta-Zamora (2012); Paulino, Araújo e Salgado (2015). A escolha dos corantes azul de metileno (AM) e amarelo de tartrazina (AT) deve-se à existência de uma consolidada literatura sobre os procedimentos de POAs para tais corantes, a suas aplicações no cotidiano e a sua disponibilidade no comércio geral.

Inicialmente, foram realizados ensaios com a utilização de reagentes analíticos e determinações espectrofotométricas, para verificação das questões de reprodutibilidade e repetitividade dos métodos de referência. Nessas condições, foram utilizados os reagentes: corantes azul de metileno (AM) Vetec (C.I. 52015) e amarelo de tartrazina (AT) Dinâmica (C.I.19140); sulfato ferroso PA (FeSO_4) Dinâmica; sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] Vetec; peróxido de hidrogênio (H_2O_2) Dinâmica, 40% m/V; e ácido clorídrico (HCl) Vetec.

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25°C), em béqueres de 250 mL, sob ação de agitadores magnéticos (Fisatom) e monitoramento do pH com um pHmetro digital (Ms Tecnopon). A radiação foi fornecida por uma lâmpada ultravioleta (Fox Lux), com potência de 27 W, e as análises espectrofotométricas (Biospectro) foram realizadas nos comprimentos de onda de 664 e 426 nm, para azul de metileno (AM) e amarelo de tartrazina (AT), respectivamente.

As adaptações dos métodos de degradação

a) Degradação do Azul de Metileno por Processos de Fenton

Nos estudos de degradação por Fenton, em condições analíticas, foram utilizadas: soluções aquosas de corante AM com volume reacional de 100 mL e concentração de 100 mg L^{-1} em pH 3, ajustado com adição de solução de HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; acrescentados 100 mg de FeSO_4 com posterior adição de 1 gota de peróxido de hidrogênio analítico 40% m/V. A cada minuto, foram realizadas medidas espectrofotométricas, obtendo eficiência de 96%, como também relatado por Paulino, Araújo e Salgado (2015).

O segundo passo foi buscar adaptar o procedimento, fazendo, quando possível, a substituição dos reagentes analíticos (ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e sal de Fe^{2+}) por produtos comerciais. Chegou-se à seguintes condições reacionais otimizadas: 100 mL de solução de AM, 5 mL de vinagre (ajusta o pH em 3), 1 comprimido triturado contendo 250 mg de sulfato ferroso (retirou-se o revestimento antes da trituração), e 2 gotas de água oxigenada cremosa 30% m/V. Obteve-se, no final, a degradação do corante de modo semelhante à obtida com a utilização dos reagentes analíticos (Figura 1).

b) Degradação do amarelo de tartrazina por meio de reações de Foto-Fenton

Nos estudos de degradação com reagentes analíticos, foram utilizados: 100 mL de solução aquosa de AT 100 mg L^{-1} , 2 mL de HCl ajustando o pH em 3, 10 mg de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e 3 gotas de H_2O_2 . O sistema foi, então, submetido à irradiação UV por 12 minutos. No decorrer desse tempo, a mineralização



Figura 1: Sistemas com azul de metileno antes e depois da degradação utilizando os reagentes comerciais.

do corante foi acompanhada através de determinações espectrofotométricas, atingindo taxa de degradação do analito em torno de 99%, dados consistentes com Rojas, Giraldo e Trujillo (2009).

Já na adaptação para degradação, foram utilizados: 100 mL de solução de AT 100 mg L^{-1} , 5 mL de vinagre (ajusta o pH em 3), adicionados 10 mg de Fe^{3+} (não foi substituído) e, em seguida, acrescentadas 3 gotas de água oxigenada cremosa 30% m/V para, então, submeter o sistema à radiação UV (caso não haja óculos de segurança disponíveis para todos participantes, recomenda-se que o sistema fique dentro de uma caixa de papelão, para evitar exposição à radiação UV). Os resultados para este corante foram similares àqueles realizados com reagentes analíticos (Figura 2); contudo, foram necessários 30 min de exposição à radiação UV.



Figura 2: Sistemas com amarelo de tartrazina antes e depois da degradação utilizando os reagentes comerciais.

Resultados e Discussão

Em síntese, são descritos, no Quadro 1, os procedimentos em condições analíticas e com as adaptações propostas.

Alguns reagentes foram substituídos, pois tínhamos por objetivo projetar atividades experimentais que não fossem demoradas e garantissem observações de evidências de transformações do sistema, através da variação na intensidade da cor dos corantes. Considerou-se que a maioria das escolas não dispõe de instrumental analítico, como espectrofotômetro, e as evidências físicas dos experimentos devem ser tidas como ponto de partida para que haja discussões que

Quadro 1: Comparação entre os métodos em condições analíticas e adaptadas.

Corante/ Condições	T (°C)	pH	Acidulante	Sal de ferro	Peróxido de Hidrogênio	Fonte de Radiação UV
AM (analíticas)	25	3	HCl	Fe ²⁺	Analítico	Sem incidência
AM (adaptadas)	25	3	Vinagre comercial	Fe ²⁺ Comprimidos comerciais	Água oxigenada cremosa comercial	Sem incidência
AT (analíticas)	25	3	HCl	Fe ³⁺	Analítico	Com incidência (12 min)
AT (adaptadas)	25	3	Vinagre comercial	Fe ³⁺ (não se conseguiu substituto comercial)	Água oxigenada cremosa comercial	Com incidência (30 min)

Fonte: Os autores.

conduzam à construção de conceitos e o desenvolvimento do tema.

Quanto aos resultados obtidos, pôde-se concluir que o AM foi rapidamente degradado. Depois da regulação do pH do meio e adição do H₂O₂, observou-se sua súbita descoloração (Figura 1). Quanto ao AT, inicialmente, tentou-se, sem sucesso, adaptar a sua degradação utilizando reações de Fenton. Segundo Rojas, Giraldo e Trujillo (2009), o AT é um corante que degrada moderadamente em meios químicos oxidantes com a presença de H₂O₂, com taxas próximas aos 50%. Seguindo a literatura, optou-se pela utilização do Fe³⁺ como catalisador, por provocar aumento da taxa de produção dos radicais HO[•] e consequente degradação do corante (Araújo *et al.*, 2016). Assim, com os materiais adaptados, foram obtidos resultados compatíveis com os descritos nas referências, porém com aumento do tempo de exposição à radiação UV de 12 para 30 min (Figura 2).

Na degradação de uma espécie orgânica (EO), o radical hidroxila (HO[•]) oxida as espécies por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico EO[•], que, seguido pela adição de oxigênio, dá origem ao radical peróxido, iniciando reações em cadeia, o que gera radicais secundários intermediários mais oxidados (Fioreze *et al.*, 2014). Quanto aos corantes azoicos, como o AM e AT, a presença do grupo azo (-N=N-) conjugado a anéis aromáticos confere estabilidade aos compostos, mas estes são susceptíveis a oxidação através de POAs (Araújo *et al.*, 2006).

Segundo Paulino, Araújo e Salgado (2015), a redução da intensidade de cor do AM deve-se à ação dos grupos HO[•] responsáveis pela N-desmetilação do corante, provocando a clivagem do grupo cromóforo e sua degradação oxidativa. Já em relação ao AT, a observada recalcitrância ao processo de Fenton foi superada com a substituição do catalisador Fe²⁺ pelo Fe³⁺, combinado com a irradiação UV e, assim, conforme descrito na literatura, aumentou-se a geração de radicais HO[•], que, por sua vez, degradaram o corante.

Considerações Finais

Os experimentos são, comumente, realizados com a

finalidade de encontrar respostas, demonstrar propriedades de materiais ou auxiliar na construção ou reelaboração de conceitos. No entanto, a realização de experimentos em aulas de Química ainda é rara, principalmente considerando-se que a experimentação é um dos pilares de sustentação do complexo sistema que compõe o processo de ensino de Química (Lisboa, 2015). Por isso, o desenvolvimento e a publicação de trabalhos como este são muito importantes, pois aumentam o leque de experimentos que fazem uso de materiais alternativos como forma de contornar algumas limitações, como, por exemplo, a falta de infraestrutura (reagentes e laboratórios).

Quatro aspectos foram de fundamental relevância na construção deste artigo. O primeiro foi a possibilidade da utilização dos corantes como tema gerador; o segundo está associado à importância das atividades experimentais para as aulas de Química; o terceiro envolve os esforços em articular o tema, as atividades experimentais e os conteúdos relacionados aos POAs; e o quarto, e último, deve-se à preocupação em projetar, conforme o objetivo deste trabalho, atividades experimentais, substituindo, na medida do possível, materiais de laboratório (reagentes e vidrarias) por materiais de fácil obtenção para que possam ser aplicadas em aulas de ensino médio.

Ângelo Francklin Pitanga (afpitanga2@gmail.com) licenciado, mestre em Química e doutor em Educação pela Universidade Federal de Sergipe. Professor de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia. Paulo Afonso, BA - BR. **Bárbara Luisa Soares dos Reis Santos** (barbaraluisasr@gmail.com) licenciada em Química e especialista em Educação Química pela Faculdade Pio Décimo. Mestranda em Química pela Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, SE - BR. **Lenalda Dias dos Santos** (lenalda@infonet.com.br) engenheira e licenciada em Química pela Universidade Federal de Sergipe. Mestre em Educação pela Universidade Federal da Paraíba. Coordenadora Pedagógica do Curso de Licenciatura em Química da Faculdade Pio Décimo. Aracaju, SE - BR. **Leticia Bispo da Rocha** (leticiarochabd@gmail.com) licenciada em Química, especialista em Educação Química pela Faculdade Pio Décimo. Aracaju, SE - BR. **Wendel Menezes Ferreira** (wendel.ferreira@ifs.edu.br) licenciado e mestre em Química pela Universidade Federal de Sergipe, especialista em Ciências da Natureza e suas Tecnologias pela Universidade Potiguar e em Língua Brasileira de Sinais - LIBRAS pela Faculdade de Educação de Bom Despacho. Professor de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe. Itabaiana, SE - BR.

Referências

- ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2/UV . *Química Nova*, v. 29, n.1, p.11-14, 2006.
- ARAUJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: Uma revisão nos fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente e Água*, v. 11, n. 2, Taubaté, p. 387-401, 2016.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo de fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.
- FERREIRA, L. H.; HARTWIG, D. R.; OLIVEIRA, R. C. Ensino Experimental de Química: Uma abordagem Investigativa Contextualizada. *Química Nova na Escola*, v. 32, n. 2, p. 101-106, 2010.
- FIOREZE, M. SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
- HASAN, D. B.; RAMAN, A. A. A.; DAUD W. M. A. W. Kinetic Modeling of a Heterogeneous Fenton Oxidative Treatment of Petroleum Refining Wastewater. *The Scientific World Journal*, v. 2014, p. 1-8, 2014.
- GONÇALVES, F. P.; MARQUES, C. A. Contribuições Pedagógicas e Epistemológicas em textos de experimentação no Ensino de Química. *Investigações em Ensino de Ciências*, v. 11, n. 2, p. 219-238, 2006.
- GUIMARÃES, D.; MENDONÇA, P. C. C. Avaliação de Habilidades Cognitivas em um contexto sociocientífico com foco nas habilidades argumentativas. *Química Nova na Escola*, v. 37, n. especial 1, p. 35-42, 2015.
- LISBOA, J. C. F. QNEsc e a Seção Experimentação no Ensino de Química. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 37, n. 2, p. 198-202, 2015.
- MARCELINO, R. B. P; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e Desafios na aplicação de Tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: Atuação do Grupo de Pesquisa POA Control da UFMG. *Revista UFMG*, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013.
- PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de Oxidação Avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 3, p. 347-352, 2015.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.
- ROJAS, J. A. A.; GIRALDO, L. F. G.; TRUJILLO, J. M. Empleo Del reactivo de Fenton para la degradación del colorante tartrazina. *Revista Lasallista de Investigación*, v. 6, n. 1, p. 27-34, 2009.
- SALVADOR, T.; MARCOLINO JR., L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.
- SILVA, R. T.; CURSINO, A. C. T.; AIRES, J. A.; GUIMARÃES, O. M. Contextualização e experimentação uma análise dos artigos publicados na seção “Experimentação no Ensino de Química” da Revista Química Nova na Escola 2000-2008. *Ensaio – Pesquisa em Educação em Ciências*, v. 11, n. 2, p. 245-261, 2009.

Para Saber Mais

- SILVA, R. R. da; MACHADO, P. F. L.; TUNES, E. Experimentar sem medo de errar, Em: SANTOS, L. P. dos; MALDANER, O. A. *Ensino de Química em Foco*. p. 231-261, Ijuí: Ed. Unijuí, 2011.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos*, Cadernos Temáticos, v. 03, Campinas, 2004.

Abstract: *Methodological adaptation of Advanced Oxidation Process (AOPs) in degradation of dyes for experiments in high school.* This study aims to present an adaptation of methodologies with common and low cost materials for degradation of methylene blue and yellow tartrazine dyes by using Advanced Oxidation Processes Fenton and photo-Fenton, respectively. This research was developed as a part of a course conclusion dissertation, which had dyes as a generator theme and experimental activities as the theoretical framework. The results obtained with the adaptation are in agreement with the degradation rates described in the literature, which allow their replication in high school chemistry classes.

Keywords: Advanced Oxidation Processes. Dyes. Experimental Activities.