

**LUANA MARQUES GOMES**

**Estudo da Otimização do Processo Fenton  
para o Descoramento de Corantes Azo**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:  
Química Analítica

Orientador:  
Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos  
2009

## Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado, não teria sido possível, sem o contributo e a colaboração de algumas pessoas, às quais gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador, Professor Doutor Eduardo Bessa Azevedo, pela sua inteira disponibilidade, apoio na orientação deste trabalho e pela amizade.

Aos meus pais, que apesar da distância, sempre tiveram presentes e, a quem devo tudo o que sou e sem os quais não teria aqui chegado. Um obrigado muito sentido pelo apoio incondicional em todos os momentos e pela compreensão manifestada ao longo deste percurso. Obrigada por me terem transmitido os princípios essenciais da vida, e por terem me ensinado que o trabalho, o esforço e o empenho sempre compensam.

À minha irmã, que apesar da distância demonstrou o seu apoio e carinho. Obrigada pela amizade e pelo apoio nas horas e situações de mais stress.

Em especial ao meu amigo Ulisses, pela compreensão, apoio, tolerância, e carinho nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, Samira, Maria Rita, Caroline, Jacqueline, Ana Eliza, Kelly, Bruna, Cristiana, Fernanda, Christiane, Tarin, Mel, Álvaro, Bruno, Fernanda Costa, Paulo e Jota uma palavra de afeto pelo apoio incondicional demonstrado. Por sempre me fazerem sentir em família e em casa.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Maraíssa, Rodrigo, Larissa e Guto pelo apoio, compreensão, carinho e momentos de descontração nas horas de trabalho.

Um agradecimento igualmente especial à CNPq, pelo apoio financeiro e que em tudo se prontificou para que este estudo se concretizasse.

**A Todos Muito OBRIGADA!**

## RESUMO

GOMES, L. M. **Estudo da otimização do processo Fenton para o descoramento de corantes azo.** 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

No caso de indústrias que utilizam processos de tingimento, a remoção da cor dos seus efluentes líquidos é uma grande preocupação. Os corantes azóicos representam 60% dos corantes utilizados na atualidade em todo o mundo; no entanto, são conhecidos pelo seu efeito carcinogênico e mutagênico, tornando-se urgente o seu tratamento. Assim sendo, tem surgido diversas alternativas aos processos convencionais de tratamento, relativamente aos processos de tratamento de efluentes convencionais, notadamente o processo Fenton, que se tem mostrado bastante promissor. Neste trabalho, investigou-se a otimização do processo Fenton, relativamente ao descoramento de dois corantes azóicos: a azorubina ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ , C.I. 14720) e a tartrazina ( $C_{16}H_7N_4Na_3O_9S_2$ , C.I. 19140). Para tal, realizou-se um planejamento composto central, ajustou-se um modelo polinomial (empírico) aos dados experimentais obtidos e obtiveram-se as condições ótimas: razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 0,64$  e  $0,32$ , pH = 1,5 e 2,8 e temperatura = 39°C. As variáveis-resposta foram: o grau de descoramento (medido pela área sob o espectro na região do visível) e as concentrações residuais de  $H_2O_2$  (método do vanadato) e Fe (método da *o*-fenantrolina). Determinou-se o grau de mineralização por análises de carbono orgânico dissolvido e também a fitotoxicidade a sementes de alface (*Lactuca sativa*). Realizaram-se análises por CLAE-DAD de forma a se observar a geração dos produtos de oxidação. Obtiveram-se descoramentos de aproximadamente 100% para os corantes isoladamente e em mistura. As concentrações residuais de  $H_2O_2$  e Fe foram desprezíveis. As mineralizações alcançadas foram da ordem de 50%. Observou-se um aumento de fitotoxicidade após o processo Fenton. Verificou-se, também, o desempenho do processo na presença de dois aditivos comumente usados na indústria têxtil, um igualizante e um anti-espumante. A presença dos aditivos reduziu significativamente os graus de descoramento (de 100% para 90%) e de mineralização (de 50% para 10%). Em relação à fitotoxicidade, verificou-se que os aditivos tornam as soluções muito tóxicas, não tendo sido observado um aumento estatisticamente significativo após o processo Fenton. As análises cromatográficas mostraram, inequivocamente, a presença de pelo menos um produto de oxidação nas amostras tratadas. Concluiu-se que o processo Fenton apresentou um ótimo desempenho para o descoramento dos corantes estudados. Entretanto, a presença dos aditivos tenderia a prejudicar o tratamento de efluentes que contivessem tais corantes.

Palavras-Chave: Azorubina. Tartrazina. Corante. Fenton. Planejamento Experimental. Fitotoxicidade. Descoramento.

## ABSTRACT

GOMES, L. M. **Optimization study of the Fenton process for azo dyes decolorization.** 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

In the case of industries that use dyeing processes, the removal of color from their wastewaters is a major concern. The azo dyes account for 60% of the dyes currently in use worldwide. However, they are known for their carcinogenic and mutagenic effects, making their treatment an urgent matter. Therefore, several alternatives to the conventional treatment processes have been devised, particularly the Fenton process, which has been proved to be very promising. In this work, the Fenton process optimization regarding the bleaching of two azo dyes was investigated: azorubine ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ , C.I. 14720) and tartrazine ( $C_{16}H_7N_4Na_3O_9S_2$ , C.I. 19140). For that purpose, a central composite design was used, a polynomial (empiric) model was fitted to the experimental data, and the optimum conditions were determined: rate  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 0.64$  and  $0.32$ ,  $pH = 1.5$  and  $2.8$ , and temperature =  $39^\circ C$ . The response variables were: color removal (measured by the area under the spectrum obtained in the visible region) and the residual concentrations of  $H_2O_2$  (vanadate method) and Fe (*o*-fenantroline method). It was determined the mineralization degree by dissolved organic carbon analyses and also the phytotoxicity to lettuce seeds (*Lactuca sativa*). HPLC-DAD analyses were performed in order to observe the generation of oxidation products. Color removals of approximately 100% were achieved for the each dyes and for a mixture of them. The residual concentrations of  $H_2O_2$  and Fe were close to zero. Mineralizations around 50% were obtained and a phytotoxicity enhancement after Fenton's process. It has also been observed that the performance of that process in the presence of two textile auxiliary products (TAPs) commonly used, a leveling agent and an anti-foaming one. The auxiliaries reduced significantly color removal (from 100% to 90%) and the degree of mineralization (from 50% to 10%). Regarding the phytotoxicity, it was observed that the TAPs used rendered the solutions quite toxic, with no further statistically significant enhancement after the Fenton's process. The chromatographic analyses showed, undoubtedly, the presence of at least one oxidation product in the treated samples. It was concluded that the Fenton's process presented an excellent performance for removing the color of the studied dyes. However, the presence of the auxiliaries would tend to impair the treatment of wastewaters containing those dyes.

Key-words: Azorubine. Tartrazine. Dye. Fenton. Experimental Desing (DOE). Phytotoxicity. Color Removal.

LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Exemplos de corantes azóicos utilizados na indústria química. .... 14

**Figura 2.** Exemplo de um corante ácido. .... 15

**Figura 3.** Exemplo do processo de tingimento de algodão com corante contendo o grupo vinilsulfônico como centro reativo da molécula. .... 16

**Figura 4.** Exemplo de corante direto (Vermelho do Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos. .... 16

**Figura 5.** Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise. 17

**Figura 6.** Exemplo do processo de redução do corante à cuba com ditonito de sódio. .... 17

**Figura 7.** Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiosulfato com o sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto. .... 18

**Figura 8.** Exemplo de tintura de um substrato com o corante pré-metalizado. .... 18

**Figura 9.** Exemplo de uma estrutura química característica de um azocorante. .... 19

**Figura 10.** Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregada para tratamento de efluente têxtil (adaptado de KUNZ et al., 2002). 20

**Figura 11.** Organograma das classes de tratamento de efluentes (FREIRE et al., 2000)..... 21

**Figura 12.** Exemplo de um processo de tratamento envolvendo o tratamento primário, secundário e terciário (BERNI et al., 2003). .... 24

**Figura 13.** Representação esquemática da fotocatalise heterogênea (A: Espécie aceptora, D: Espécie doadora (KUNZ et al., 2002). .... 38

**Figura 14.** Estrutura química dos corantes utilizados: (a) azorubina e (b) tartrazina. .... 55

**Figura 15.** Varredura das soluções dos corantes (—) Tartrazina e (—) Azorubina, com concentrações de 333 mg L<sup>-1</sup> na região do visível. .... 56

**Figura 16.** Fotografia da unidade reacional utilizada nos ensaios experimentais. .... 60

**Figura 17.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo 333 mg L<sup>-1</sup> do corante azorubina. .... 66

**Figura 18.** Gráficos de contorno representando a superfície de resposta para o descoramento da azorubina: (a) pH × razão; (b) temperatura × pH; e (c) temperatura × razão. Tempo de reação: 2 min. .... 69

**Figura 19.** Estudo da concentração ótima de catalisador (Fe<sup>2+</sup>): (a) massa × % de descoramento e (b) espectros de absorbância no visível. Massas de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: (—) 69,5 mg, (—) 139 mg, (—) 223,5 mg, (—) 278,0 mg. .... 70

**Figura 20.** Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da azorubina. .... 72

**Figura 21.** Cromatograma referente ao corante azorubina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 517 nm. .... 74

**Figura 22.** Cromatograma referente ao corante azorubina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 250 nm. .... 74

**Figura 23.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo 333 mg L<sup>-1</sup> de tartrazina. .... 77

**Figura 24.** Gráfico de contorno representando a superfície de resposta para o descoramento da tartrazina. .... 79

**Figura 25.** Estudo da concentração ótima de catalisador (Fe<sup>2+</sup>): (a) massa × % de descoramento e (b) espectros de absorbância no visível. Massa de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: (—) 69,5 mg, (—) 139,0 mg, (—) 223,5 mg, (—) 278,0 mg. .... 81

**Figura 26.** Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da tartrazina. .... 82

**Figura 27.** Cromatograma referente ao corante tartrazina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 429 nm. .... 84

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 28.</b> Cromatograma referente ao corante tartrazina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 250 nm. ....   | 84  |
| <b>Figura 29.</b> Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo 333 mg L <sup>-1</sup> do corante azorubina + aditivos. .   | 86  |
| <b>Figura 30.</b> Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da azorubina + aditivos. ....  | 87  |
| <b>Figura 31.</b> Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo 333 mg L <sup>-1</sup> do corante tartrazina + aditivos. .  | 88  |
| <b>Figura 32.</b> Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da tartrazina + aditivos. ....   | 89  |
| <b>Figura 33.</b> Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da mistura entre a azorubina e a tartrazina contendo uma concentração final de 666 mg L <sup>-1</sup> . ....          | 91  |
| <b>Figura 34.</b> Cinética de remoção de cor para a mistura entre a azorubina e a tartrazina. ....   | 92  |
| <b>Figura 35.</b> Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da mistura entre a azorubina e a tartrazina, com uma concentração final de 666 mg L <sup>-1</sup> e os aditivos. .... | 93  |
| <b>Figura 36.</b> Cinética de remoção de cor para a mistura entre a azorubina, a tartrazina e os aditivos. ....  | 94  |
| <b>Figura 37.</b> Curvas de calibração referentes às determinações das concentrações residuais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe. ....   | 106 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 1.</b> Processos de tratamento de efluentes líquidos (MACHADO, 2007). .....   | 22  |
| <b>Tabela 2.</b> Sistemas de formação do radical hidroxila (HO <sup>*</sup> ).....  | 28  |
| <b>Tabela 3.</b> Condições ótimas de remoção para o corante RB5 usando o processo Fenton (MERIÇ et al., 2004). .....  | 48  |
| <b>Tabela 4.</b> % de redução do carbono orgânico total (COT) para diferentes valores de Fe(II) e razão molar, no sistema Fenton (TORRADES et al., 2003)..... | 48  |
| <b>Tabela 5.</b> Relação entre os níveis codificados e os reais. ....   | 57  |
| <b>Tabela 6.</b> Matriz do planejamento experimental realizado.....   | 58  |
| <b>Tabela 7.</b> Matriz do Planejamento realizado referente ao corante Azorubina.....   | 65  |
| <b>Tabela 8.</b> Estimativa dos parâmetros para o modelo para a azorubina.....  | 66  |
| <b>Tabela 9.</b> Análise da Variância para o descoramento do corante azorubina. ....  | 67  |
| <b>Tabela 10.</b> Matriz do Planejamento realizado referente ao corante tartrazina. ....  | 77  |
| <b>Tabela 11.</b> Estimativa dos parâmetros para o modelo da tartrazina. ....   | 78  |
| <b>Tabela 12.</b> Análise da Variância para o descoramento do corante tartrazina.....   | 78  |
| <b>Tabela 13.</b> Índice de germinação em função das diluições das soluções testadas.....   | 105 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                  |   |
|------------------|---|
| CE <sub>50</sub> | Concentração de Efeito a 50% dos organismos-teste (%) |
| CLAE             | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência              |
| COD              | Carbono Orgânico Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )     |
| COT              | Carbono Orgânico Total (mg L <sup>-1</sup> )          |
| DAD              | Detector de Arranjo de Diodos                         |
| DQO              | Demanda Química de Oxigênio (mg L <sup>-1</sup> )     |
| IG               | Índice de Germinação (%)                              |
| MQ               | Média Quadrática                                      |
| POA              | Processos Oxidativos Avançados                        |
| SQ               | Soma Quadrática                                       |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 11 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 13 |
| 2.1. Corantes.....  | 13 |
| 2.1.1. Ácidos.....  | 14 |
| 2.1.2. Básicos.....   | 15 |
| 2.1.3. Reativos.....  | 15 |
| 2.1.4. Diretos.....   | 16 |
| 2.1.5. Dispersos.....   | 17 |
| 2.1.6. À tina ou à cuba.....  | 17 |
| 2.1.7. Sulfurosos.....  | 17 |
| 2.1.8. Complexos Metálicos.....   | 18 |
| 2.1.9. Azóicos.....   | 18 |
| 2.2. Tratamento de efluentes industriais.....   | 21 |
| 2.2.1. Tratamentos de efluentes industriais (convencionais).....  | 21 |
| 2.2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA).....  | 26 |
| 2.2.2.1. Processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....  | 28 |
| 2.2.2.2. Ozonização (O <sub>3</sub> ) e O <sub>3</sub> /UV.....   | 31 |
| 2.2.2.3. Ozonização + catalisadores homogêneos/ heterogêneos O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> /Fe <sup>3+</sup> e O <sub>3</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV..... | 36 |
| 2.2.2.4. Fotocatálise heterogênea.....  | 38 |
| 2.2.2.5. Reagente de Fenton.....  | 41 |
| 2.2.2.5. Processo foto-Fenton.....  | 49 |
| 3. OBJETIVO.....  | 54 |
| 3.1 Objetivos Específicos.....  | 54 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....   | 55 |
| 4.1. Corantes.....  | 55 |
| 4.2. Aditivos.....  | 56 |
| 4.3. Planejamento experimental.....   | 57 |
| 4.3.1. Estimativa dos parâmetros.....   | 58 |
| 4.3.2. Erros.....   | 59 |
| 4.3.3. ANOVA.....   | 59 |
| 4.3.4. Otimização do ponto ótimo de tratamento.....   | 60 |
| 4.4. Unidade reacional.....   | 60 |
| 4.4.1. Catalisador.....   | 61 |
| 4.4.2. Peróxido de Hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....   | 61 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.5. Procedimento Experimental .....   | 61  |
| 4.6. Verificação da Eficiência do Tratamento .....                               | 62  |
| 4.6.1. Grau de descoramento .....  | 62  |
| 4.6.2. Peróxido de Hidrogênio Residual (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....     | 62  |
| 4.6.3. Ferro Residual .....  | 62  |
| 4.6.4. Análise do Carbono Orgânico Dissolvido.....                               | 63  |
| 4.6.5. Análise da Fitotoxicidade .....   | 63  |
| 4.6.6. Análises Cromatográficas.....   | 64  |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 65  |
| 5.1. Azorubina .....   | 65  |
| 5.1.1. Planejamento composto central para o descoramento da Azorubina .....      | 65  |
| 5.1.2. Quantidade de Catalisador.....  | 70  |
| 5.1.3. Cinética de Descoramento .....  | 71  |
| 5.1.4. Verificação da quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual ..... | 73  |
| 5.1.5. Verificação da concentração de Ferro residual.....                        | 73  |
| 5.1.6. Análise Cromatográfica .....  | 74  |
| 5.1.7. Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....                    | 75  |
| 5.1.8. Avaliação da Fitotoxicidade .....   | 75  |
| 5.2. Tartrazina.....   | 76  |
| 5.2.1. Planejamento Composto Central para o Descoramento da Tartrazina .....     | 76  |
| 5.2.2. Quantidade de Catalisador.....  | 80  |
| 5.2.3. Cinética de Descoramento .....  | 81  |
| 5.2.4. Verificação da quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual ..... | 83  |
| 5.2.5. Verificação da concentração de Ferro residual.....                        | 83  |
| 5.2.6. Análise cromatográfica.....   | 83  |
| 5.2.7. Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....                    | 84  |
| 5.2.8. Verificação da Fitotoxicidade.....  | 85  |
| 5.3. Influência dos Aditivos.....  | 85  |
| 5.3.1. Azorubina .....   | 85  |
| 5.3.2. Tartrazina.....   | 88  |
| 5.4. Mistura Azorubina + Tartrazina .....  | 91  |
| 5.4. Mistura Azorubina + Tartrazina e Aditivos.....                              | 93  |
| 6. CONCLUSÕES.....   | 96  |
| 7. PERSPECTIVAS FUTURAS .....  | 98  |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 99  |
| ANEXOS.....  | 107 |

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, os problemas ambientais têm adquirido relevância na sociedade contemporânea. O crescimento descontrolado da população mundial e o aumento da atividade industrial são os principais fatores para a geração de resíduos sólidos, gasosos e líquidos. As indústrias químicas, como as petrolíferas, têxteis, de celulose e papel entre outras, são as grandes responsáveis pelo descarte de poluentes orgânicos nocivos na natureza (MACHADO, 2007).

Dentro deste contexto, o tratamento de efluentes torna-se bastante relevante atualmente, uma vez que, a todo o momento, a escassez da água se torna uma realidade constante e bem presente (BERGAMINI, 2007). A elevada carga orgânica dos efluentes têxteis e sua forte coloração são os dois fatores que causam grande contaminação ambiental, sendo por isso, o seu tratamento indispensável.

As alterações em ciclos biológicos que afetam os processos de fotossíntese como, a diminuição da transparência da água devem-se, geralmente, aos efluentes que são descartados com elevada carga de corantes, aproximadamente 20%. No processo industrial, a etapa de tingimento é a principal responsável pelos impactos nos ecossistemas (BERGAMINI, 2007; HASSEMER, 2006; SAQUIB e MUNEER, 2002).

Os processos oxidativos avançados vêm de encontro aos vários problemas que as indústrias têm enfrentado em relação ao tratamento dos seus efluentes, como sendo: forte coloração, pH elevado e instável, elevada DQO, presença de sólidos suspensos, quantidades consideráveis de metais tóxicos (Cr, Ni, Cu etc.) e de compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002).

De acordo com esta problemática, torna-se indispensável uma maior conscientização por parte das entidades responsáveis, através de uma maior fiscalização e da difusão pelos meios de comunicação.

Na avaliação do descoramento, concentrações de peróxido e de ferro residuais, carbono orgânico dissolvido e fitotoxicidade das soluções tratadas pelo processo Fenton utilizou-se de ferramentas estatísticas de modo a otimizar as respostas e de se obter melhores resultados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

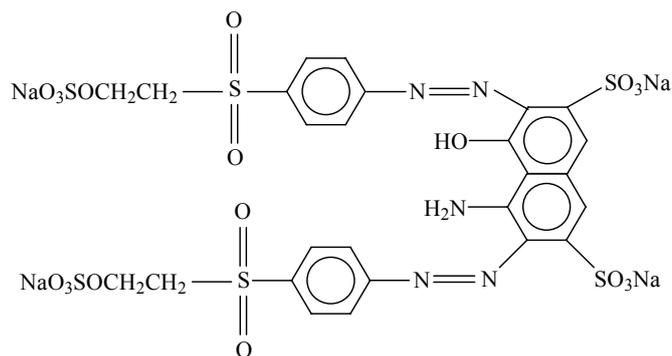
### **2.1. Corantes**

Os corantes são compostos orgânicos que se fixam a um substrato com o objetivo de lhe conferir uma determinada cor. Estes tornam o mundo colorido e mais bonito, porém a eles está também associada a poluição/contaminação que pode causar problemas sérios ao meio ambiente (CAO et al., 1999).

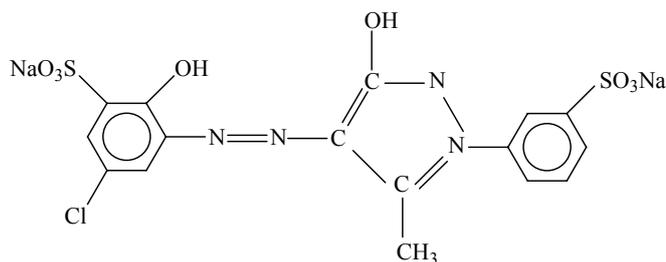
De acordo com Carreira (2006), os corantes sintéticos possuem características vantajosas quanto à eficácia da sua função, isto é, apresentam propriedades tais como: estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem.

As moléculas de corantes são, por um lado, constituídas por estruturas designadas como auxocromos, que apresentam grupos doadores e receptores de elétrons e que têm como função fixar a cor no substrato e, por outro lado apresentam também um grupo denominado cromóforo, responsável pela presença da cor. Os grupos cromóforos são caracterizados por exibirem sistemas com ligações duplas conjugadas, sendo os mais comuns:  $>C=C<$ ,  $>C=N-$ ,  $>C=O$  e  $-N=N-$ . Os auxocromos podem ser:  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $OH$ ,  $OCH_3$ ,  $NCH_3$ , entre outros (BERGAMINI, 2007; HASSEMER, 2006).

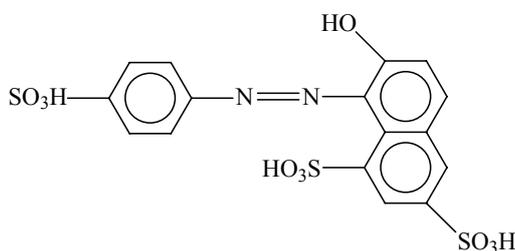
De acordo com a sua estrutura química e com o tipo de interação que o corante realiza com o substrato, os corantes são classificados como azóicos, nitrofenólicos, nitrosfenólicos, triarilmetanos, antraquinônicos, ftalocianínicos, vinilsulfônicos, pirimidínicos e triazínicos (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; SOUZA, 2006). Na Figura 1, podem-se observar alguns tipos de corantes azóicos utilizados nas diversas indústrias.



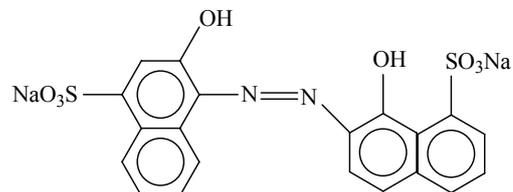
**Preto Reativo 5**



**Vermelho Reativo 183**



**Laranja Ácido 7**



**Azul Ácido 158**

**Figura 1.** Exemplos de corantes azóicos utilizados na indústria química.

De acordo com Xu et al. (2004), os corantes ainda podem ser classificados como: ácidos, básicos, reativos, diretos, dispersos, à tina ou à cuba, sulfurosos, complexos metálicos e, por fim, azóicos ou naftóis.

### 2.1.1. Ácidos

Como o próprio nome indica são corantes que apresentam em suas moléculas grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{SO}_2\text{H}$ ); estes grupos ionizáveis conferem ao corante uma grande solubilidade em água. A troca iônica que envolve o par de elétrons livres dos grupos amino e car-

boxilato dos substratos proteicos, na forma não-protonada, é o fenômeno que ocorre quando o corante se liga ao substrato, ao longo do processo de fixação. As cores características que eles fornecem são, geralmente, brilhantes e possuem elevada resistência.

Quimicamente são classificados em azóicos, antraquinônicos, triarilmetanos, xantênicos, nitro, quinolínicos e ftalocianínicos. A sua aplicação se dá em lãs, sedas, couros e algumas fibras acrílicas, como se observa na Figura 2. Corantes ácidos conferem ao efluente pH ácidos (ARAÚJO, 2008; MACHADO, 2007; SOUZA, 2006).

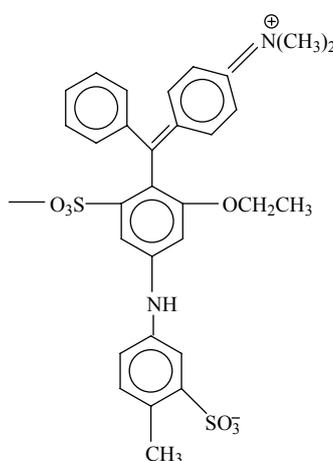


Figura 2. Exemplo de um corante ácido.

### 2.1.2. Básicos

Devido à presença do grupo amino que é protonável ( $-NH_2$ ), estes corantes também são conhecidos como catiônicos. Apresentam elevada solubilidade em água e cores fortes características. São usados, normalmente, para tingir substratos acrílicos (BERGAMINI, 2007; HASSEMER, 2006).

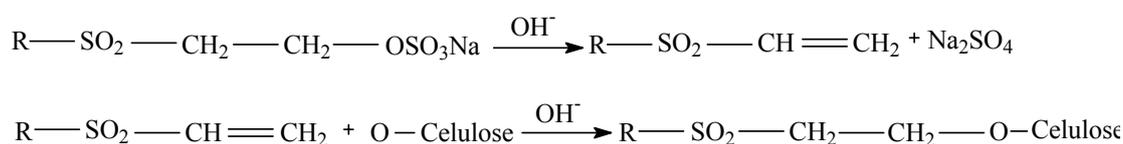
### 2.1.3. Reativos

Os corantes reativos são assim denominados por apresentarem grupos bastantes reativos capazes de formarem uma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas e com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas. Como outra propriedade deste tipo

de corantes pode-se destacar a sua alta solubilidade em água, além de mencionar que o sistema de tingimento é realizado em meio alcalino.

Se por um lado a rapidez da reação de tingimento, a solidez, a estabilidade química, a facilidade de operação e o baixo consumo de energia na aplicação tornam este tipo de corante popular a nível industrial, por outro lado, a taxa de fixação do corante varia entre 60 a 90%; portanto, grandes concentrações de corantes não fixados se encontram nos efluentes descartados.

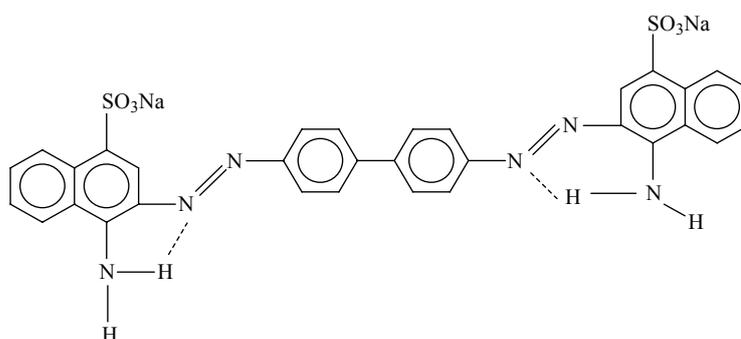
Os corantes reativos são aplicados, principalmente, no tingimento de celulose e algodão, conforme mostrado na Figura 3 (ARAÚJO, 2008; BERGAMINI, 2007; HASSEMER, 2006; SOUZA, 2006).



**Figura 3.** Exemplo do processo de tingimento de algodão com corante contendo o grupo vinilsulfônico como centro reativo da molécula.

#### 2.1.4. Diretos

É a partir de interações van der Waals que este tipo de corante reage com o substrato; solúvel em água, eles são conhecidos como aniônicos e usados para o tingimento de celulose (algodão, viscose etc.). O banho de tingimento apresenta temperaturas próximas ao ponto de ebulição da água e contém um eletrólito, como o NaCl ou o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (BERGAMINI, 2007; SOUZA, 2006). Na Figura 4 pode-se observar um exemplo deste tipo de corantes.



**Figura 4.** Exemplo de corante direto (Vermelho do Congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos.

### 2.1.5. Dispersos

São compostos orgânicos não-iônicos. Insolúveis em água são, normalmente, aplicados a fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Aplicam-se, principalmente, ao acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrina. Esses corantes possuem fácil adesão com o substrato devido à presença de agentes dispersantes, com longas cadeias, que estabilizam a suspensão do corante. Um exemplo desse tipo de corante é mostrado na Figura 5 (GUARATINI e ZANONI, 2000).

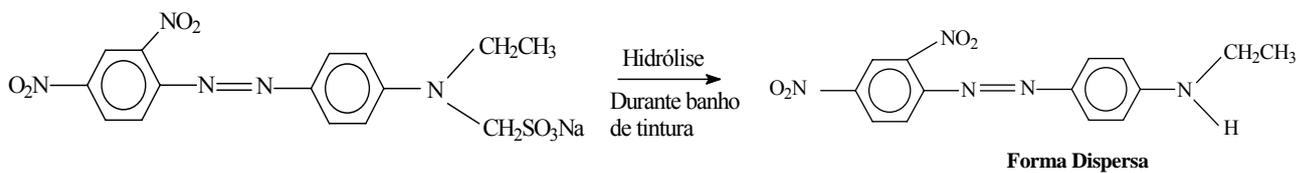


Figura 5. Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reação de hidrólise.

### 2.1.6. À tina ou à cuba

Com uma grande afinidade pela celulose, e baseado nos índigos, tioindigóides e antraquinóides, é insolúvel em água, podendo ser convertido num composto solúvel por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o ditionito.

Devido à oxidação pelo ar, ele volta à sua forma original quando está em contato com o substrato, como se pode observar de acordo com a Figura 6 (HASSEMER, 2006).

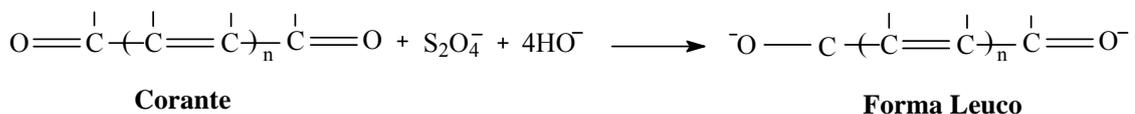
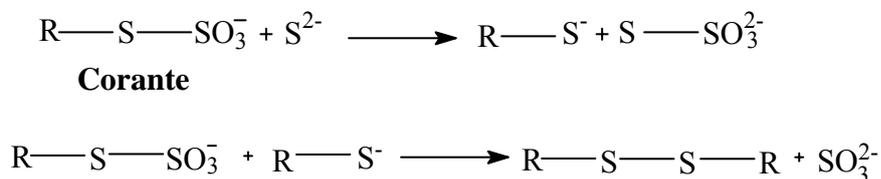


Figura 6. Exemplo do processo de redução do corante à cuba com ditionito de sódio.

### 2.1.7. Sulfurosos

Insolúvel em água, este tipo de corantes tornam-se solúveis através de uma pré-redução num banho de ditionito de sódio. De acordo com a Figura 7 pode-se observar que

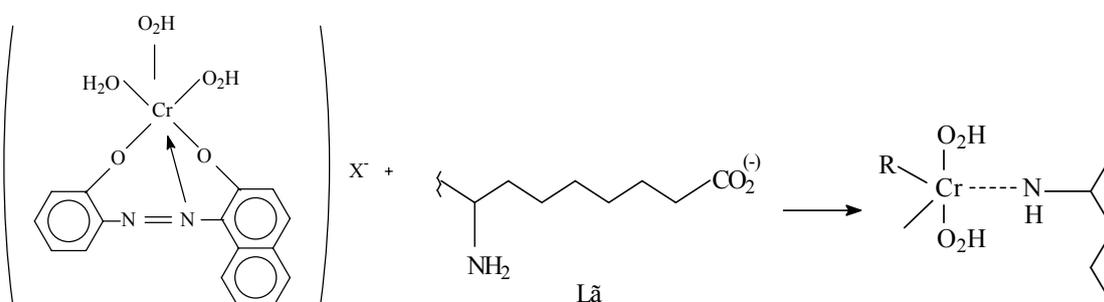
sua aplicação só se dá quando sofre uma oxidação prévia sobre o substrato através do contato com o ar (BERGAMINI, 2007).



**Figura 7.** Exemplo da reação de corantes contendo grupo tiosulfato com o sulfeto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfeto.

### 2.1.8. Complexos Metálicos

Os complexos de íons metálicos são formados a partir da presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao crómoforo azo. O processo de tintura dá-se pelas interações entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como se observa na Figura 8 (BERGAMINI, 2007).

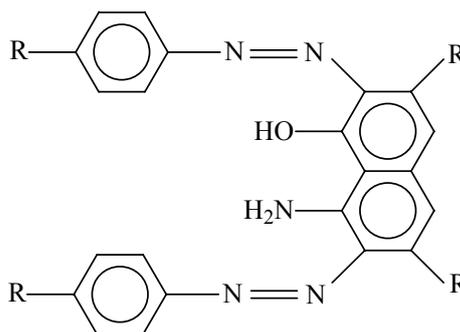


**Figura 8.** Exemplo de tintura de um substrato com o corante pré-metalizado.

### 2.1.9. Azóicos

Os corantes azo são compostos orgânicos sintéticos e são utilizados na indústria têxtil e em cartuchos de impressão além de outros processos industriais como a fabricação de medicamentos, brinquedos e alimentos (LUCAS et al., 2007).

Devido à sua elevada solubilidade em água e à sua difícil remoção no tratamento de efluentes, torna-se de extrema importância o seu estudo. Os corantes azo, tema deste trabalho, são caracterizados pela sua intensa cor e por apresentarem uma dupla ligação entre dois átomos de nitrogênio ( $-N=N-$ ), formando ligações com grupos benzênicos e naftalênicos presentes na estrutura molecular do corante (SUN, 2007). Através da Figura 9 pode-se observar o exemplo de um azocorante.



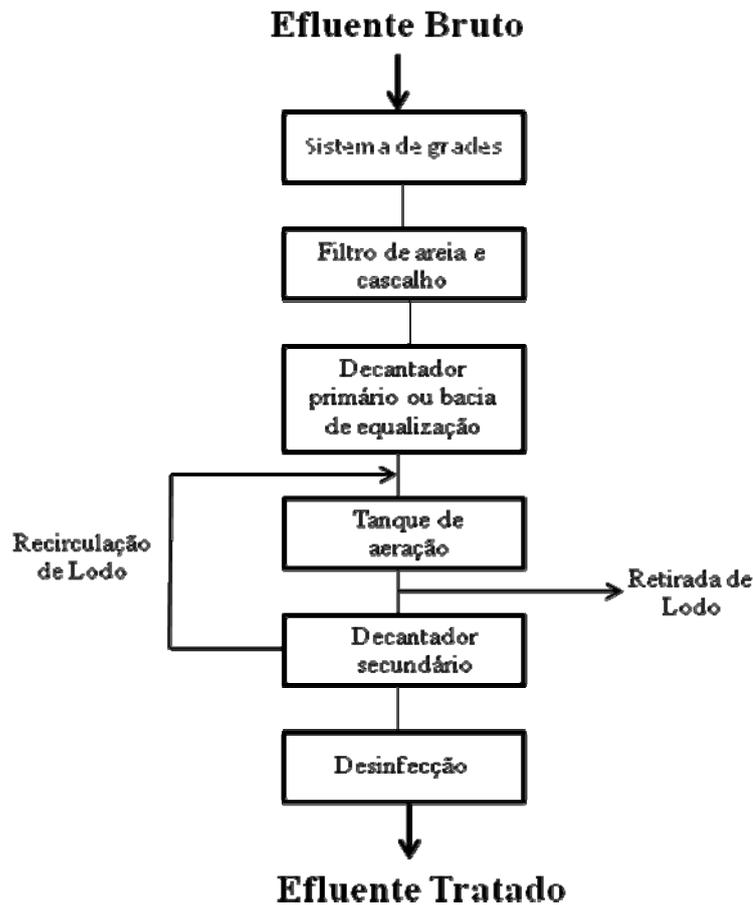
**Figura 9.** Exemplo de uma estrutura química característica de um azocorante..

Segundo Hsueh et al. (2005) e Sun et al. (2009)., os corantes azo são a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria química e especialmente na têxtil, devido à sua estabilidade e versatilidade química. Eles produzem um tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade.

Essa classe de corantes apresenta baixa biodegradabilidade e o processo de lodos ativados, geralmente, é ineficiente a sua remoção. De acordo com Guillard et al. (2003), como alternativa a este problema, têm sido testados outros tratamentos, tais como a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico. Contudo, esses métodos simplesmente transferem os corantes da água para o sólido, sem destruí-los (GUARATINI; ZANONI, 2000; HASSEMER, 2006; PÉREZ-URQUIZA; PRAT; BÉLTRAN, 2000).

Além desses, a degradação biológica pode ser realizada em duas etapas: utiliza-se primeiramente um tratamento anaeróbio, de modo a quebrar a dupla ligação azo e, em seguida, um tratamento aeróbio para decompor os compostos tóxicos e aminas aromáticas carcinogênicas formadas no processo (HASSEMER, 2006)

Segundo Kunz et al. (2002), o tratamento biológico é representado, geralmente, pelos sistemas de lodos ativados (Figura 10) e, ganhou um lugar de destaque, a nível industrial, na destruição de compostos perigosos, devido à facilidade da sua implementação em grande escala.



**Figura 10.** Esquema de uma estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregada para tratamento de efluente têxtil (adaptado de KUNZ et al., 2002).

A maioria da matéria orgânica é floculada e metabolizada à medida que os efluentes se encontram sob agitação na presença de microrganismos e ar, ao longo de um determinado tempo. Contudo, este tipo de tratamento apresenta duas desvantagens: além de gerar uma grande quantidade de lodo, sendo o seu tratamento posterior necessário, com o aumento de operações unitárias e conseqüentemente o aumento de custos, o processo biológico é suscetível a variações na composição do efluente (cargas de choque).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), o fenômeno da fixação dos corantes às fibras têxteis acontece devido à existência das forças intermoleculares que podem atuar individualmente ou em combinação umas com as outras, em solução aquosa. As quatro principais

interações são: interações de van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações iônicas e ligações covalentes.

## 2.2. Tratamento de efluentes industriais

Com a finalidade de não só remover os contaminantes dos efluentes líquidos como também de se obter a sua completa mineralização, surgem diversas alternativas de processos de tratamento. Na Figura 11 podem-se observar os vários métodos de tratamento de efluentes industriais (FREIRE et al., 2000).

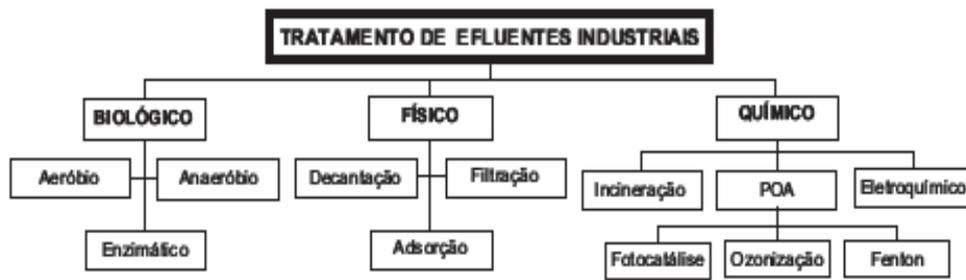


Figura 11. Organograma das classes de tratamento de efluentes (FREIRE et al., 2000)

### 2.2.1. Tratamentos de efluentes industriais (convencionais)

Uma das principais características das indústrias, atualmente, é a busca de novas tecnologias que promovam um tratamento eficaz dos seus efluentes. No caso de indústrias que utilizam processos de tingimento, a remoção da cor dos efluentes líquidos é o problema central. Os tratamentos tornam-se, muitas vezes, difíceis devido às constantes trocas de corantes nos processos de tingimento, causando uma considerável variação nas características do efluente, principalmente no pH, na cor e na DQO (Demanda Química de Oxigênio).

Para cada tipo de efluente existe uma seqüência adequada de tratamento; logo, torna-se fundamental que cada indústria estude e caracterize seus efluentes (MACHADO, 2007).

De acordo com Pera-Titus et al. (2004), mais de 25% da população mundial vem sofrendo problemas relacionados com a água, nas questões de higiene e de saúde. Sendo assim, surge uma preocupação, tanto das indústrias como da população, pela busca de soluções e alternativas cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes aquáticos. Se por um lado essa nova mentalidade deve-se à conscientização das pessoas, por outro existe uma necessidade de cumprir as leis ambientais que se estão a tornar cada vez mais exigentes e rigorosas.

Segundo Cravotto et al. (2007), os métodos convencionais para o tratamento dos poluentes orgânicos podem ser classificados como biológicos, físicos e químicos, como se pode observar a partir da Tabela 1, na qual também se encontram especificados o tipo de processo e a operação unitária correspondente.

**Tabela 1.** Processos de tratamento de efluentes líquidos (MACHADO, 2007).

| Tratamento | Tipo de Processo | Operação Unitária  |
|------------|------------------|--|
| Primário   | Físico           | Equalização<br>Gradeamento<br>Clarificação<br>Sedimentação<br>Flotação |
|            | Químico          | Neutralização<br>Coagulação<br>Precipitação                            |
| Secundário | Biológico        | Lodos ativados<br>Lagoas e esterilização<br>Filtros biológicos         |
| Terciário  | Físico           | Carvão ativo<br>Ultrafiltração   |
|            | Químico          | Coagulação<br>Precipitação<br>Ozonização<br>Oxidação avançada          |
| Avançado   | Físico           | Osiose reversa<br>Evaporação   |

De acordo com a análise de Szpyrkowicz, Juzzolino e Kaul (2001), o tratamento de efluentes, através das técnicas tradicionais, como coagulação/floculação, separação por mem-

brana (ultrafiltração, osmose reversa) ou adsorção em carvão ativado, ocorre apenas a transferência de fase dos poluentes e não a sua total degradação.

Guaritini e Zanoni. (2000) concluíram que a remoção do corante, pela técnica de adsorção, consiste na passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros. Apesar de esta técnica ser bastante utilizada para volumes pequenos, este método é considerado não-econômico e muito lento.

A ultrafiltração e a osmose reversa apresentam, por um lado, uma boa remoção da cor e a possibilidade do tratamento de grandes volumes de um modo rápido, mas, por outro lado, as membranas são difíceis de se manusear e é um método que exige custos elevados. Em ambas as técnicas ocorre a separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente.

De modo a obter-se, com sucesso, uma remoção da cor através da técnica de coagulação/floculação, torna-se necessário o uso excessivo de polieletrólitos. Contudo, esta técnica apresenta uma eficiência variável na remoção da cor de efluentes, uma vez que este resultado depende do tipo, da composição, da concentração e da vazão do efluente, embora o tratamento na fonte possa ser bastante eficiente.

A oxidação química é um tipo de tratamento que tem como base o uso cloro ou do ozônio. Porém, a utilização de ozônio tem se mostrado mais viável, em relação ao uso do cloro, visto que o uso de cloro não é satisfatório na destruição de certos tipos de corantes, tais como os diretos e os dispersos. Além do mais, pode produzir substâncias organocloradas tóxicas. Este método tem como objetivo remover a cor do efluente com eficiência, funcionando para elevados volumes de efluente e com rapidez, apresentando como desvantagem o alto custo.

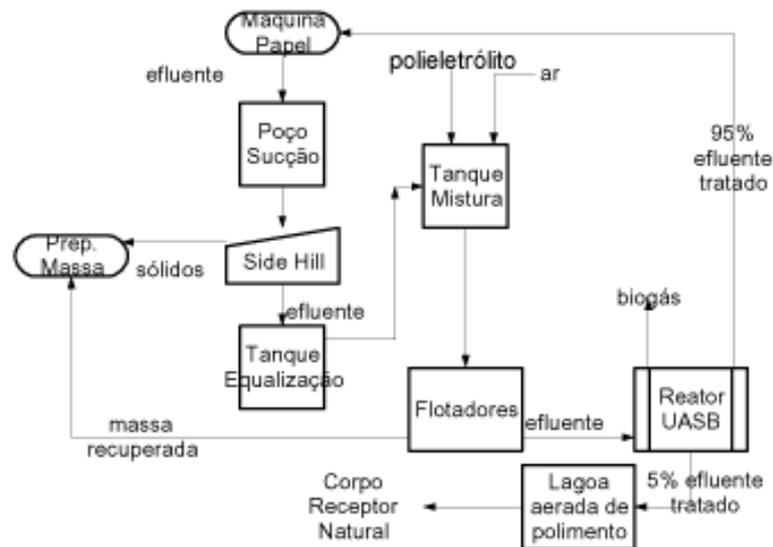
Como opção às técnicas conhecidas até então, têm sido aplicados processos de eletrólise do corante aos efluentes. A degradação da molécula é feita de modo eletroquímico através da passagem de um potencial ou de uma corrente controlada ou, até mesmo, através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. Todavia, o uso deste método torna-se inviável, uma vez que há um consumo elevado de energia além da possibilidade de ocorrer a produção de subprodutos indesejáveis como o cloro, o que diminui a potencialidade do método.

Outra tecnologia estudada para a degradação de corantes é o uso de luz através de reações fotoquímicas. Embora os corantes apresentem alta estabilidade quando submetidos à luz visível, pode-se usar a luz ultravioleta, acoplada ou não a oxidantes, para a sua degradação.

Segundo Berni et al. (2003), o tratamento biológico fundamenta-se na atividade de microrganismos e bactérias que se sustentam a partir de matéria orgânica dos próprios resíduos, o qual pode ocorrer na presença de oxigênio — processo aeróbico ou na ausência dele — processo anaeróbico. Os processos biológicos ainda podem ser divididos em filtros biológicos, lodos ativados, lagoas de estabilização, reatores anaeróbicos etc.

O tratamento biológico também é considerado uma solução insatisfatória para o tratamento destes efluentes devido por possuírem elevadas quantidades de surfactantes, aditivos e corantes que, normalmente, são constituídos por compostos de estruturas complexas de difícil biodegradabilidade.

Na Figura 12 pode-se visualizar um processo de tratamento de efluentes onde se pode considerar — tratamento primário: peneiramento, tanque de equalização e flotores; tratamento secundário: reator de UASB; e tratamento terciário: lagoa aeróbica de polimento.



**Figura 12.** Exemplo de um processo de tratamento envolvendo o tratamento primário, secundário e terciário (BERNI et al., 2003).

Com a finalidade de estudar a redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica, Barros et al. (2001) concluíram que a DQO remanescente após a floculação e coagulação foi de 54% e que, após o tratamento fotoquímico foi de 34%. Estes resíduos ainda podem ser submetidos ao tratamento biológico por lodo ativado, mas isto só é possível aumentando o tempo de irradiação, por exemplo, por mais de 48 horas, podendo - se obter uma DQO remanescente menor que 10%. Porém, em função dos grandes volumes de efluentes industriais e do tempo de retenção, estas condições são difíceis de serem aplicadas em situações reais.

De acordo com Kunz et al. (2002), a remoção da carga de corantes em aproximadamente 80% mostra a eficiência desta técnica. Contudo, o reaproveitamento do lodo gerado torna-se inviável uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado. Os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação seguidos de tratamentos biológicos, via sistema de lodos ativados. Este sistema agrupado permite uma remoção de, aproximadamente, 80% de carga de corantes.

Outros processos têm sido estudados, como a biodegradação. Com o objetivo de degradar de maneira eficiente um grande número de compostos nocivos a um baixo custo operacional, a busca por microrganismos versáteis continua, contudo não se trata de um método tão simples devido à grande diversidade, concentração e composição das espécies químicas que estão presentes nos efluentes.

Tem-se estudado o versátil fungo de decomposição branca *Phanerochaete chrysosporium*, uma vez que manifesta a capacidade de mineralizar parcialmente e, em alguns casos, totalmente, uma série de poluentes orgânicos de difíceis de degradação até então.

Kunz et al. (2002) demonstraram que o fungo *Phanerochaete chrysosporium* foi capaz de mineralizar alguns azocorantes. Assim como também observaram a descoloração total de um efluente simulado laboratorialmente após 7 dias de tratamento e verificaram uma descoloração de, aproximadamente, 95% do efluente que continha o corante poli-R-478.

Segundo Szpyrkowicz, Juzzolino e Kaul (2001), os tratamentos convencionais utilizados para a destruição de corantes nos efluentes industriais não são satisfatórios, visto que,

estes consistem na destruição através da oxidação bioquímica, não sendo totalmente eficaz na remoção de cor e de nitrogênios.

### 2.2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Estes processos vêm ao encontro dos vários problemas que as indústrias têxteis vêm enfrentando em relação ao tratamento dos seus efluentes, como sendo: forte coloração, elevado e instável pH, elevada DQO, presença de sólidos suspensos, quantidades consideráveis de metais tóxicos (Cr, Ni, Cu etc.) e de compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS; ESPINOZA; LITTER, 2002).

De acordo com Malik e Saha (2002), entre os processos que degradam os contaminantes presentes nos efluentes industriais, surgem os processos oxidativos avançados (POA) que, apesar de estarem a ser desenvolvidos ao longo do tempo, têm ganho destaque. Este destaque deve-se pela busca contínua de processos de tratamento alternativos aos processos de tratamento convencionais. De acordo com Neamtu et al., (2004), os POA são uma potencial alternativa tanto para a descoloração como para a completa mineralização de corantes. Caso a mineralização não seja atingida, a oxidação avançada permite a diminuição da complexidade das estruturas dos corantes, de modo a serem mais facilmente biodegradáveis.

Os processos oxidativos avançados são constituídos por várias técnicas, que têm como característica comum a geração do radical livre hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), cujo potencial de oxidação (2,8 V) só é menor do que o do flúor. Além disso, sua baixa seletividade faz com que este agente seja capaz de atacar uma grande e variada quantidade de moléculas orgânicas (PAPADOPOULOS; FATTA; LOIZIDOU, 2007; PAPÍC et al., 2009).

Segundo Catalkaya e Kargi (2007), para que ocorra uma oxidação eficaz dos compostos orgânicos por parte do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), estes têm de ser formados continuamente *in situ* através de reações químicas e fotoquímicas, devido à sua grande instabilidade. A formação deste radical ainda pode ser acelerada se alguns agentes oxidantes forem combinados entre si, tais como: ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e sais férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

O ataque do radical hidroxila aos compostos orgânicos pode ocorrer de acordo com os três mecanismos distintos:

1. Abstração de hidrogênio a partir de ligações C – H, formando radicais R•.
2. Os (HO•) são transformados em hidróxido (HO<sup>-</sup>), ocorrendo, assim, uma reação de transferência de elétrons.
3. Os radicais orgânicos são formados devido às reações de adição que ocorrem entre o (HO•) e os compostos insaturados. Reações em cadeia vão surgindo devido aos radicais secundários, formados nas reações de adição, que podem novamente reagir com outros (HO•) ou com outros compostos — mecanismo de adição radicalar (ARAÚJO, 2008).

O fato dos processos oxidativos avançados (POA) provocarem a destruição dos contaminantes, através de uma sequência de reações químicas, e não os transferir para outra fase faz este método muito mais vantajoso em comparação com os processos de tratamento convencionais. Outra vantagem importante neste tipo de processos é a possível redução da toxicidade do efluente durante o seu tratamento. Esse fenômeno deve-se à existência curta do (HO•): o oxidante só existe durante o processo de oxidação, sendo posteriormente reduzido a hidróxido ou combinado com íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> para produzir água.

A eficiência na degradação de compostos refratários, transformando-os em compostos biodegradáveis; o funcionamento em sinergia com outros processos; o forte poder oxidante; a cinética rápida da reação; a dispensa de pós-tratamento e de disposição final; a potencial mineralização de contaminantes e, geralmente, a ausência de subprodutos se as quantidades certas de oxidantes forem utilizadas; o melhoramento das propriedades organolépticas da água tratada; e, por fim, o consumo menor de energia que, conseqüentemente, leva a menores custos, tornam os POA o melhor tratamento de efluentes industriais atualmente (ARAÚJO, 2008).

Na Tabela 2 encontram-se os diversos sistemas possíveis de processos oxidativos avançados homogêneos (sem catalisador sólido) e heterogêneos (com catalisador sólido).

**Tabela 2.** Sistemas de formação do radical hidroxila (HO•)

|                | Sistemas  |   |
|----------------|---|---|
|                | Homogêneos  | Heterogêneos                                  |
| Com Irradiação | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                           | Catalisador/UV                                |
|                | O <sub>3</sub> /UV  | Catalisador/UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|                | Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ou VIS | Fotoeletroquímico                             |
| Sem Irradiação | O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>                             | Eletro-Fenton                                 |
|                | O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>              | Eletroquímico                                 |
|                | Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            |   |

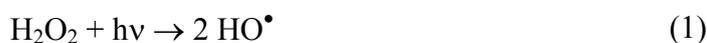
Assim sendo, as combinações de peróxido de hidrogênio com a radiação ultravioleta (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), reação de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), foto-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>/UV asseguram ótimas promessas quanto à descontaminação e a detoxificação dos efluentes.

### 2.2.2.1. Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Segundo Catalkaya e Kargi (2007), a combinação entre a fotólise ultravioleta e o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um dos processos oxidativos avançados mais apropriados na degradação de compostos orgânicos tóxicos, uma vez que este processo ocorre na natureza de modo espontâneo.

Embora ocorra a degradação de algumas moléculas orgânicas somente pela radiação UV, através da quebra de ligações e da geração de (HO•), a sinergia entre a fotólise ultravioleta e o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) torna-se bastante mais eficiente do que esta e o agente oxidante isolados, visto que ocorre uma maior formação dos (HO•) a uma velocidade bem mais superior (MACHADO, 2007).

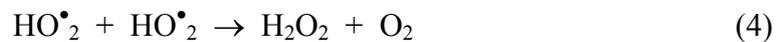
Neste tipo de processo oxidativo avançado, a formação de dois radicais hidroxila (HO•) deve-se à cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio. A Equação 1 traduz esse mecanismo:



De acordo com Bauer et al. (1999), a eficiência quântica da formação do HO• é 0,98 para a fotólise direta do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém sua absorção na região do UV próximo é baixa. O processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV utiliza lâmpadas de mercúrio de baixa ou média pressão, cuja emissão principal é em 254 nm. Contudo, lâmpadas que emitem na faixa de 210-240 nm, como a de Xe/Hg seriam mais vantajosas, visto que, o comprimento de onda de máxima absorção do peróxido de hidrogênio é de 220 nm.

Além de ocorrer a reação traduzida através da Equação 1, outras reações paralelas são concedidas de acordo com as condições do processo.

De acordo com Pera-Titus et al. (2004), se a irradiação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) acontecer a comprimentos de onda inferiores a 365 nm, dar-se-á a quebra de ligação entre os dois átomos de oxigênio do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Este fenômeno gera as reações em cadeia mostradas nas Equações 2–5.



Segundo a Equação 2, S\* é formado via ataque dos (HO•) ao substrato (S); já as Equações 3, 4 e 5 traduzem o ataque do radical hidroxila (HO•) ao próprio peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), no qual ocorre a formação de radicais hidroperóxilas (HO<sub>2</sub>•).

Fatores como pH, temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) devem ser monitorados. Assim sendo, torna-se necessário determinar, para cada caso, uma quantidade ótima de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de modo a evitar o seu excesso, o qual pode retardar a degradação dos contaminantes. Por outro lado, temperaturas elevadas e pH básicos favorecem a degradação do peróxido de hidrogênio, como se pode observar através da Equação 6.



A constante de ionização ( $K_a$ ) para o oxidante, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), é de  $2,4 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ , devido ao seu comportamento como um ácido fraco. A sua ionização em meio aquoso é dada pela Equação 7.



A velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) depende do pH, visto que existe uma relação entre a constante de ionização ( $K_a$ ) e o pH. Outra explicação coerente é que esta velocidade se encontra em função das absorções molares do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e do ânion peróxido ( $HO_2^-$ ).

Além disso, se a radiação UV for contínua e afetar os ânions peroxila ( $HO_2^-$ ), a formação de ( $HO^\bullet$ ) continuará, como é demonstrado através das Equações 8 e 9.



Este processo apresenta algumas limitações e desvantagens. O elevado consumo de energia e de agente oxidante que são regulados pela intensidade da radiação UV e pelo tempo de reação para uma remoção eficaz dos poluentes, assim como, o custo dos reatores fotoquímicos e fontes de radiação podem tornar o método  $H_2O_2/UV$  pouco viável.

Com a finalidade de estudar a remoção de cor, do carbono orgânico total (COT) e dos organohalogenados adsorvíveis (AOX) a partir de efluentes de uma indústria de celulose, Caltakaya et al. (2007) concluíram que o tratamento via processo  $H_2O_2/UV$  foi insatisfatório, devido baixos rendimentos de remoção obtidos.

Para uma concentração fixa de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) de, aproximadamente,  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  e um tempo de reação de 30 minutos, a remoção de cor aumentou com o pH, resultando em 41% a um pH com valor 11 (básico). Contudo, o COT não foi afetado pela variação do pH, obtendo-se 8-11% de remoção. Como se obtiveram maiores porcentagens de remoção de cor e de COT em pH 11, todos os outros estudos posteriores foram realizados nesse pH.

Em pH 11 e tempo de reação de 30 minutos, a porcentagem de remoção do COT aumentou ligeiramente com valores de concentração 50 mmol L<sup>-1</sup> e, em seguida, diminuiu com os aumentos adicionais de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A concentração ótima encontrada para o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi de 50 mmol L<sup>-1</sup>, com a qual se alcançou um rendimento de 41 e 11% de remoção de cor e de COT, respectivamente. Provavelmente o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causa uma diminuição da concentração de (HO<sup>•</sup>), provocando, assim, uma diminuição do rendimento da remoção de coloração e de COT.

Papadopoulos e Loizidou (2007) estudaram o descoramento e a mineralização de efluentes contendo elevadas concentrações do corante têxtil Reativo Preto 5. Da oxidação até a descoloração removeram-se 200-300 mg do corante por grama de carbono orgânico dissolvido (COD). Esta remoção pode ainda ser aumentada em até 30% acoplando posteriormente um tratamento biológico, já que são formados compostos biodegradáveis no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

De acordo com Muruganandham e Swaminathan (2004), com 10 mmol L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 40 minutos de irradiação, através do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, a remoção de cor de um efluente que continha o corante azo Amarelo 14 foi de 34% e apresentou cinética muito lenta.

Já Goi e Trapido (2002) comentaram que este tipo de processo apresenta custos relativamente altos para a eficiência demonstrada na degradação de nitrofenóis, principalmente devido aos longos tempos de reação.

#### **2.2.2.2. Ozonização (O<sub>3</sub>) e O<sub>3</sub>/UV**

De acordo com Catalkaya e Kargi (2007), o ozônio é um forte agente oxidante, sendo a ozonização bastante eficaz na degradação de certos compostos, tais como, hidrocarbonetos clorados e aromáticos, fenóis e pesticidas. Contudo, a quantidade certa a ser aplicada ao efluente depende da cor total, da DQO e do COT a serem removidos, assim como, da toxicidade dos metabólitos.

As Equações 10 e 11 demonstram a formação do ozônio.



Durante a ozonização, o ozônio tem de ser produzido continuamente, devido ao seu curto tempo de vida (aproximadamente 20 minutos). Devido a este fato, à ozonização são atribuídas algumas desvantagens, notadamente: o elevado custo para produzir o ozônio de um modo contínuo, a manutenção da sua estabilidade quando na presença de sais e a sua decomposição acelerada quando se encontra em contato com soluções alcalinas.

Além disso, Machado (2007) comenta que o ozônio não pode ser armazenado e tem de ser produzido a partir do ar seco isento de pó ou de oxigênio puro, através de descargas elétricas, no local de sua aplicação, e depois injetado por diversas técnicas. Porém, como o ozônio pode ser aplicado na forma gasosa, não provocando o aumento de volume de água residual nem de lodo, torna este processo interessante de estudo.

Segundo Pera-Titus et al. (2004), o ozônio pode reagir com a matéria orgânica através de dois mecanismos: a ozonização direta e a ozonização indireta. Estes diferentes mecanismos dependem dos diferentes produtos de oxidação e são controlados pelos diferentes modelos cinéticos.

Para valores de pH baixos, o ozônio reage somente com compostos que possuem grupos funcionais específicos através de reações seletivas, tais como, as eletrofilicas, nucleofílicas ou de reações de adição dipolar.

Por outro lado, para valores de pH básicos, a decomposição do ozônio gera ( $\text{HO}^\bullet$ ), isto é, propicia a formação dos radicais que são espécies extremamente oxidantes que reagem de forma não-seletiva com uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos dos efluentes.

➤ **Ozonização direta**

Ocorre quando o pH do meio é ácido. A decomposição do ozônio iniciada pelos íons  $\text{HO}^-$  é demasiada lenta; conseqüentemente, a formação de  $(\text{HO}^\bullet)$  torna-se limitada.

No mecanismo direto, o ozônio está na fase gasosa, enquanto os contaminantes encontram-se na fase líquida — sistema heterogêneo. Nesse tipo de oxidação, o ozônio *in situ* reage diretamente com a matéria orgânica.

➤ **Ozonização indireta**

Neste tipo de ozonização ocorre o envolvimento de radicais nas reações. Numa primeira etapa, ocorre a decomposição do ozônio, a qual é acelerada pelos iniciadores, íons  $\text{HO}^-$ , de modo a formar oxidantes secundários, tais como os  $(\text{HO}^\bullet)$  que reagem de forma não-seletiva e imediata com os poluentes. Estas características fazem da ozonização indireta a via mais vantajosa relativamente à ozonização direta, uma vez que o potencial de oxidação do radical hidroxila é mais elevado que o do ozônio molecular e, além do mais, as reações com o ozônio molecular tendem a ser mais seletivas.

O mecanismo que traduz este fato divide-se em três partes: Iniciação, Propagação e Terminação e é demonstrado nas Equações 12–20 (PERA – TITUS ET AL., 2004).

Reação de iniciação:



Reações de propagação:



Reações de terminação:



Para Catalkaya e Kargi (2007), a ozonização tem se mostrado um tanto ineficiente para efluentes produzidos por indústrias de celulose e papel devido à redução do COT e da DQO nunca terem excedido os 50 e 40%, respectivamente.

De acordo com Papadopoulos e Loizidou (2007), os resultados não foram muito diferentes de Catalkaya, onde a porcentagem máxima de remoção de cor foi de 50% e a DQO foi de 60%, para o tratamento de efluentes têxteis com carga orgânica elevada.

Com o objetivo de estudar a descoloração do corante azo Vermelho 354 em água através dos processos de oxidação avançados (POA), Neamtu et al. (2004) chegaram à conclusão de que o efluente obteve uma remoção de cor de 29%, após 30 minutos de ozonização, para uma concentração de 8,2 mg L<sup>-1</sup> de ozônio. Devido à produção de ânions orgânicos e inorgânicos, o pH decresce durante a ozonização de 6,7 para 4,7. Paralelamente, a condutividade sofre um aumento de 23 para 74 µS cm<sup>-1</sup>. Para a mesma reação de ozonização, obteve-se para uma remoção de DQO e de COT de 14 e 29%, respectivamente. Esses resultados podem ser explicados pela pouca produção de fragmentos moleculares orgânicos, dando origem a uma mineralização incompleta.

A combinação deste processo com irradiação UV é um método efetivo para a oxidação e destruição de compostos orgânicos refratários e tóxicos em água e apresentam um potencial significativo para o tratamento de efluentes. Os (HO<sup>•</sup>), no processo de ozonização fotolítica, são gerados a partir da decomposição do ozônio, quando este absorve no comprimento de onda de 253,7 nm. Ou seja, o sistema aquoso saturado de ozônio é irradiado com irradiação UV, a um comprimento de onda onde o ozônio absorve como é mostrado através das Equações 21, 22 e 23 (PERA-TITUS et al., 2004)



De acordo com Machado (2007) e Pera-Titus et al. (2004), a reação do ozônio com compostos orgânicos insaturados pode produzir peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); reações de iniciação com os ânions hidróxido (HO<sup>-</sup>) e peroxila (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) também ocorrem em meio aquoso, conforme as Equações 24 e 25.

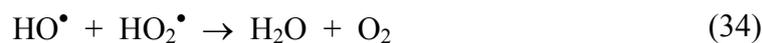


Os mecanismos de fotodegradação dos compostos orgânicos (HRH) são explicados de acordo com as reações de propagação onde são formadas as espécies orgânicas radicalares contendo oxigênio.



O radical orgânico, HRO<sub>2</sub><sup>•</sup>, é o agente responsável pela eliminação dos compostos HRH, sendo este a espécie propagadora da transformação oxidativa.

Se as concentrações dos (HO<sup>•</sup>) e peroxila forem suficientemente elevadas ainda pode ocorrer a reação de terminação mostrada na Equação 34.



De acordo com Hassemer (2006), o processo O<sub>3</sub>/UV apresenta certas limitações e desvantagens. Assim sendo, os efluentes industriais a serem tratados podem apresentar compostos como hidrogenocarbonatos e carbonatos que têm a característica de seqüestrar os radicais

livres afetando, assim, a eficiência do processo. Devido à baixa solubilidade do ozônio gasoso em água, freqüentemente há uma resistência à transferência de massa.

Outras desvantagens relevantes são o consumo de energia e o alto custo das instalações. Logo, é indispensável o controle rigoroso durante a formação do ozônio *in situ* em sistemas fechados, tornando-se extremamente necessário a garantia do seu consumo total por razões de segurança e de proteção ambiental.

Com a finalidade de estudar a eficiência deste processo quanto à degradação de compostos organoclorados, Freshour, Mawhinney e Bhattacharyya (1996) concluíram que com tempos de reação de 30 minutos se consegue, com sucesso, a total degradação do pentaclorofenol. Já Hautaniemi et al. (1998) verificaram resultados satisfatórios relativamente à degradação de clorofenóis.

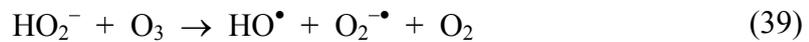
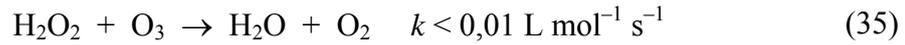
Também existem várias referências quanto à degradação de corantes em efluentes industriais a partir do processo de ozonização. Por exemplo, Shu e Huang (1995) demonstraram total eficácia deste método quanto à degradação de oito azocorantes; Kunz et al. (2002) verificaram a degradação rápida de corantes reativos; Liakou e Liberatos, (1996) estudaram a degradação do azocorante Laranja 2 e mostraram a eficácia do tratamento via ozonização.

### **2.2.2.3. Ozonização + catalisadores homogêneos/ heterogêneos $O_3/H_2O_2$ , $O_3/Fe^{3+}$ e $O_3/Fe^{2+}/UV$**

A combinação entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio ( $O_3/H_2O_2$ ) é considerada uma promessa alternativa na remoção de compostos orgânicos refratários dos efluentes. A base conjugada do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), em baixas concentrações ( $mmol L^{-1}$ ), pode iniciar a decomposição do ozônio muito mais rapidamente, gerando  $HO^\bullet$ , do que o íon hidróxido ( $OH^-$ ) (KATALKAYA; KARGI, 2007).

Segundo Pera-Titus et al. (2004), com o objetivo de melhorar o poder de oxidação do ozônio, assim como diminuir o tempo de reação e os custos energéticos do processo  $O_3/UV$ , outros estudos foram realizados. Assim sendo, a utilização de um catalisador homogêneo,

como o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), determina uma melhoria na degradação de clorofenóis. Como mostrado nas Equações 35–40, o ozônio reage com o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), quando este se encontra na forma de ânion HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, e a reação direta do ozônio com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) torna-se insignificante, devido à constante cinética ser muito baixa.



No final, se não existir nenhum contaminante no efluente, a reação em pode ser interrompida principalmente pela seguinte etapa:



De acordo com Ni e Chen (2001), a taxa de remoção do COT teve um crescimento de 21 para 43% ao utilizar-se este método em vez do processo O<sub>3</sub>/UV e a primeira pseudo-reação pode ocorrer em um tempo bem menor, com um aumento de *k* de 0,87 min<sup>-1</sup> para 0,13 min<sup>-1</sup>, em pH = 7,0.

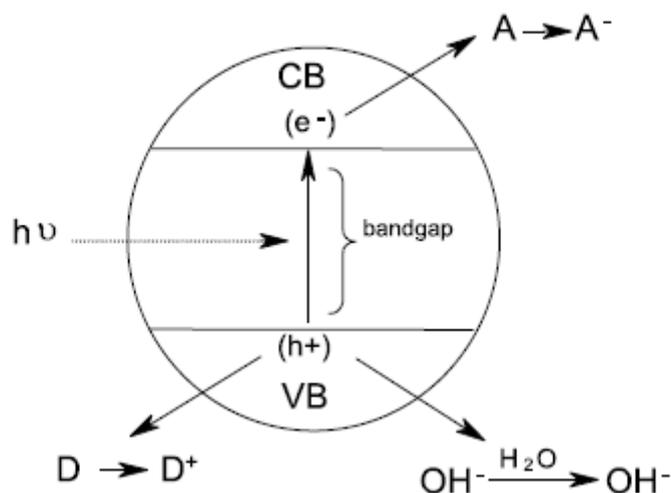
Segundo Pera – Titus et al (2006), experimentos que envolvem catalisadores homogêneos, como os íons férrico (Fe<sup>3+</sup>) e ferroso (Fe<sup>2+</sup>), têm se mostrado bastante mais eficazes quanto à melhoria da mineralização de clorofenóis dos efluentes, quando comparado com os processos de ozonização simples ou na presença de radiação UV e O<sub>3</sub>/UV.

De acordo com Catalkaya e Kargi (2007), o processo O<sub>3</sub>/UV foi mais eficaz na remoção do COT (31%) do que o processo de ozonização simples (29%), contudo foi menos eficaz relativamente à remoção da cor do efluente, com cerca de 80%, enquanto que na ozonização simples obteve-se 91%.

### 2.2.2.4. Fotocatálise Heterogênea

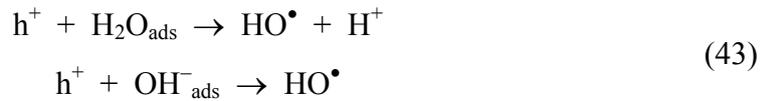
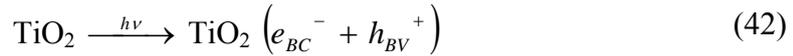
A fotocatalise heterogênea é um dos POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de contaminantes. Neste âmbito, vários pesquisadores estão dando atenção a este tipo de processo de modo a entendê-lo e a melhorar a sua eficiência catalítica, usando-se, principalmente o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (WANG, 2000).

De acordo com a Figura 13, um semicondutor é promovido a um estado eletronicamente excitado, quando exposto à luz ultravioleta, transferindo-se um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), sendo que a diferença de potencial entre ambas as bandas é denominado de “bandgap”. Este fenômeno é caracterizado pela formação de um par elétron-lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ). Os sítios redutores e oxidantes são formados de acordo com a promoção do elétron para a BC e a formação da lacuna ( $h^+$ ) na BV, sendo estes os responsáveis pela catálise das reações químicas (FREIRE et al., 2000).

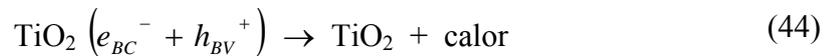


**Figura 13.** Representação esquemática da fotocatalise heterogênea (A: Espécie aceptora, D: Espécie doadora (KUNZ et al., 2002).

De acordo com Machado (2007), a matéria orgânica é oxidada, dando-se assim a sua degradação, ocorrendo a formação de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este fato deve-se à formação de ( $\text{HO}^\bullet$ ) a partir de moléculas d'água ou hidroxilas adsorvidas na superfície do semicondutor, como se pode observar através das Equações 42 e 43.



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor. Este fenômeno é mostrado na Equação 44.



Outras espécies radiculares oriundas do oxigênio ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ), que são formadas pela apreensão de elétrons fotogerados, foram utilizados em pesquisas recentes provando que não só os ( $\text{HO}^\bullet$ ) são as espécies exclusivas para os mecanismos de degradação. Este mecanismo é demonstrado através das Equações 45 e 46.



Segundo Freire et al. (2000), o semicondutor mais empregado nos processos fotocatalíticos é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), uma vez que este apresenta diversas características favoráveis a este tipo de processo, entre as quais se destacam:

- Não é solúvel em água;
- É ativado se exposto à luz solar;
- Bastante estável, mesmo numa ampla faixa de pH;
- Capaz de ser imobilizado em sólidos;
- Processo envolve baixo custo;
- Baixa toxicidade.

Contudo, outros semicondutores também podem ser utilizados como fotocatalisadores, tais como: CdS, ZnO,  $\text{WO}_3$ , ZnS e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Acredita-se que o oxigênio é a principal espécie responsável por dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação. Em outras palavras, é o oxigênio que reage com o radical orgânico formado previamente e faz com que este, o radical, seja completamente mineralizado.

O processo fotocatalítico heterogêneo ainda pode ser dividido em duas vias, uma direta e outra indireta. Ao realizar o seu estudo sobre a comparação entre os métodos dos POA, Pera-Titus et al. (2004) explica estas duas vias.

A via direta ocorre após o processo de oxidação que advém da reação direta entre a lacuna fotogerada na BV do semicondutor e o composto orgânico. Já a via indireta se dá devido à reação entre a lacuna fotogerada na BV e uma molécula de água adsorvida na superfície do semicondutor produzindo, assim, o ( $\text{HO}^\bullet$ ) que será o responsável pela oxidação da matéria orgânica.

De acordo com Kunz, Reginatto e Durán (2001), o processo fotocatalítico heterogêneo tem se mostrado bastante eficaz na mineralização de certos compostos químicos de relevância ambiental, porém a sua utilização a grande escala mostra alguns inconvenientes e dificuldades. Essas limitações são citadas a seguir:

- Como os fotocatalisadores possuem um “bandgap” que corresponde à região UV, existe uma necessidade de fontes artificiais de radiação;
- Como os fotocatalisadores são utilizados na forma de finas suspensões, há a dificuldade da sua separação;
- Dificuldade na penetração da radiação no meio da reação;
- Devido a todos os inconvenientes enumerados anteriormente, aparece a dificuldade de implementar este processo a uma grande escala.

Assim sendo, vários estudos têm sido realizados de modo a contornar esta situação, entre os quais se distinguem:

- Desenvolvimento de fotocatalisadores com maior eficácia (dopagem);
- Procura de sistemas que funcionem com fotocatalisadores imobilizados;
- Uso de fotocatalisadores que operem através da ativação por luz solar ou de sistemas assistidos por agentes sensibilizadores.

Tanaka, Abe e Hisanaga (1996), com o objetivo de comparar os POA UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> e UV/TiO<sub>2</sub> quanto à sua eficiência, realizaram um estudo de degradação do inseticida dimetil-2,2,2-tricloro-1-hidroxietilfosfato (DEP), do ácido monocloroacético e do fenol, no qual concluíram que o processo UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> foi o mais rápido e eficaz na remoção do COT das respectivas soluções. Trillas, Peral e Domenech (1996) também conseguiram resultados semelhantes na degradação de clorofenóis.

Pera-Titus et al. (2004) concluíram que houve um aumento da mineralização de clorofenóis quando este foi degradado com TiO<sub>2</sub>, em comparação com o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A capacidade de mineralização do TiO<sub>2</sub> também foi comparada com a do Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. Os resultados obtidos mostraram que a degradação solar do 2-clorofenol e do 2,4-diclorofenol na presença de TiO<sub>2</sub> foi duas vezes mais rápida do que na presença do Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>.

#### **2.2.2.5. Reagente de Fenton**

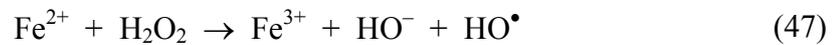
O reagente de Fenton, como o próprio nome indica, foi descoberto por H. J. H. Fenton em 1894 durante o estudo da oxidação do ácido málico, no qual concluiu que o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na presença de íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) provocava a sua oxidação (HUANG; DONG; TANG, 1993). Com esta descoberta e com a conscientização de que, apesar de o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ser um forte oxidante, este sozinho não é efetivo na degradação de certos contaminantes, quando se encontram em elevadas concentrações no efluente, surgiram pesquisas contínuas sobre a reação de Fenton (MACHADO, 2007; NEYENS; BAEYENS, 2003).

O reagente de Fenton, tema deste trabalho, aparece como uma alternativa para o tratamento químico de efluentes que sejam resistentes tanto ao tratamento biológico quanto àqueles tóxicos à biomassa.

Também a sua ampla utilização, para o tratamento de efluentes de plantas industriais do ramo têxtil, papelero, farmacêutico, revelação de placas de raios-X, áreas contaminadas com resíduos de combustíveis, entre outros tornam desta técnica como uma das mais importantes, utilizadas e estudadas dos POA (KAMMRADT, 2004).

Segundo Neyens e Baeyens (2003), a reação de Fenton é um processo de tratamento de efluentes bem explorados pelo fato de ser um método eficaz na remoção de diversos poluentes orgânicos perigosos da água, sendo uma das suas grandes vantagens a completa destruição de contaminantes. Os HO• que são gerados atacam e destroem os poluentes orgânicos, mais precisamente os seus centros ativos. Esses compostos orgânicos podem ser corantes, nitrofenóis, ácidos, entre outros.

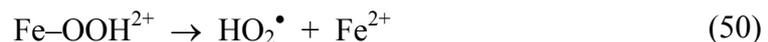
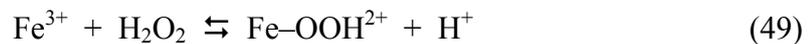
O reagente de Fenton age através da reação entre o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) formando, assim, os (HO•) de acordo com a Equação 56 (HSUEH et al., 2005).



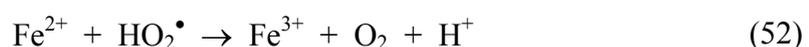
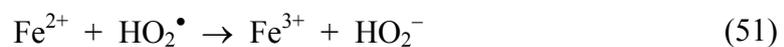
Segundo Neyens e Baeyens (2003), os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), resultando na geração dos (HO•). A formação desses (HO•) envolve uma seqüência de reações complexas em solução aquosa, iniciada pela Equação 47 e terminada pela Equação 48.



Os recentes íons férricos (Fe<sup>3+</sup>) formados ainda podem catalisar o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fazendo com que este se decomponha em água e em oxigênio. Íons férricos (Fe<sup>3+</sup>) e radicais também podem ser formados através de uma seqüência de reações denominada de tipo Fenton, regenerando, assim, novamente os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>). Este fenômeno pode ser visualizado a partir das Equações 49 e 50.



Os radicais hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•) formados anteriormente podem reagir tanto com os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>), como com os íons férricos (Fe<sup>3+</sup>) segundo as Equações 51 e 52.



Como se pode observar através da Equação 53, o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pode agir tanto como um seqüestrante quanto como um iniciador, como mostrado anteriormente na Equação 56 (MALIK; SAHA, 2003).

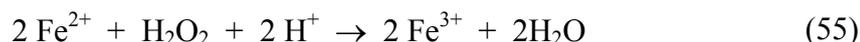


Segundo Neyens e Baeyens (2003), os compostos orgânicos também podem ser oxidados pelos (HO<sup>•</sup>) através da abstração de prótons, produzindo radicais orgânicos (R<sup>•</sup>). Esses radicais orgânicos são altamente reativos e podem ser adicionalmente oxidados. Essa oxidação adicional está representada na Equação 54.



É importante mencionar que se as concentrações dos reagentes não forem limitadas, os compostos orgânicos podem ser completamente degradados através da conversão completa em dióxido de carbono, em água e, em determinados casos, a substituição por compostos orgânicos e sais inorgânicos, se o tratamento continuar.

Sendo assim, a seqüência de reações, vistas anteriormente, traduz o esquema cinético da reação de Fenton. Porém, pode-se simplificar o processo Fenton através da Equação 55.

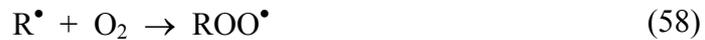


A partir da Equação 64 pode-se verificar que a reação de Fenton depende da acidez do meio reacional. O meio ácido é exigido para que a decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) seja eficaz e para que a produção de (HO<sup>•</sup>) seja máxima.

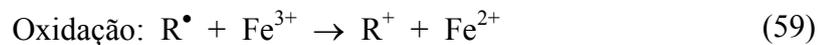
De acordo com Papadopoulos e Loizidou (2007), os diversos estudos realizados sobre a reação de Fenton demonstram que o pH ótimo para um rendimento máximo se encontra entre 3,0 e 3,5. Caso contrário, para valores de pH muito inferiores ocorre a inibição da formação e precipitação do insolúvel hidróxido de ferro(III), Fe(OH)<sub>3</sub>. Além disso, a taxa das reações mostradas nas Equações 49 e 50 são bem mais lentas do que a da reação apresentada

na Equação 56. Como consequência, os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) são rapidamente consumidos e reproduzidos muito lentamente.

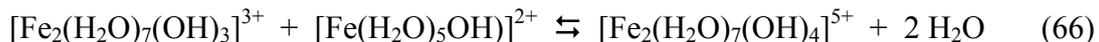
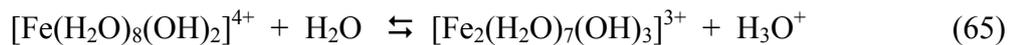
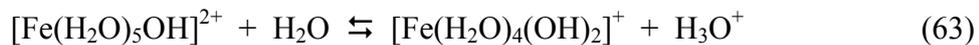
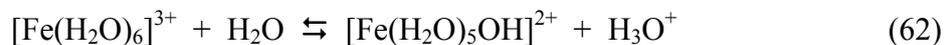
De acordo com Neyens e Baeyens (2003), os ( $\text{HO}^\bullet$ ) podem reagir adicionando-se a anéis aromáticos e heterocíclicos, em determinadas condições, tais como: na presença de substratos orgânicos (RH), excesso de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e pH baixo. Eles também podem abstrair um átomo de hidrogênio, iniciando reações radicalares em cadeia, conforme mostrado nas Equações 56–58.



Os radicais livres orgânicos produzidos na reação mostrada na Equação 65 provavelmente serão oxidados pelos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), reduzido pelos íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou dime-  
rizados de acordo com as Equações 59–61.



Os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) formados reagem com a água formando vários hidroxio-aquo-complexos, como mostrado nas Equações 62–66.



Esses complexos são importantes para a capacidade de coagulação do reagente de Fenton. Os sólidos suspensos dissolvidos são capturados e precipitados. No decorrer da reação de Fenton, observa-se uma grande quantidade de pequenos flocos. O método utilizado para a

sua eliminação, uma vez que são de difícil remoção, é a coagulação química, através do uso de polímeros.

De acordo com o razão  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ , o processo Fenton funciona de modo diferente, dependendo do tipo de tratamento desejado. Assim sendo, se a concentração de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) for superior à concentração de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), o tratamento tende para a coagulação química; por outro lado, se o contrário ocorrer, o tratamento tende para a oxidação química. A reação representada pela Equação 59 compete com a reação de terminação (Equação 48) e com a reação de propagação (Equação 56). Essa competição, pelo radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ), entre o  $Fe^{2+}$ , o RH e o  $Fe^{3+}$ , leva a uma decomposição ineficaz do  $H_2O_2$ , limitando a oxidação dos compostos orgânicos. Portanto, torna-se de extrema importância a relação estequiométrica entre o  $Fe^{2+}$ , o RH e o  $Fe^{3+}$ , de modo a estabelecer o máximo de eficiência do processo de degradação.

### ❖ Parâmetros que determinam a reação de Fenton

Os parâmetros que determinam a eficiência do sistema Fenton são as concentrações dos íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), dos íons férricos ( $Fe^{3+}$ ), do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e as características da reação, principalmente o pH, a temperatura e a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos em solução. Logo, é indispensável o conhecimento da relação mútua desses parâmetros em função da formação e do consumo do radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ). O estudo da relação entre esses parâmetros foi realizado pelo autor Yoon et al. (2001), pelo qual classificou o processo Fenton em três categorias, de acordo com a quantidade da razão  $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0$ .

Segundo os autores, Neyens e Baeyens (2003), quando a reação de Fenton, na ausência de compostos orgânicos (RH), é iniciada sob a seguinte condição  $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2]_0 \geq 2$ , a razão de consumo de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) em relação à de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é aproximadamente dois, sendo as reações em cadeia do radical rapidamente finalizadas. Isso se deve, principalmente, à reação dos ( $HO^\bullet$ ), formados através da Equação 56, com os íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) (Equação 48), não reagindo, assim, com o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (Equação 53). Esta explicação é sustentada pelo fato de a reação entre os ( $HO^\bullet$ ) e os íons ferro-

so ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ser dez vezes mais rápida do que a reação entre os ( $\text{HO}^\bullet$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Por outro lado, a presença de compostos orgânicos (RH) apenas afeta o comportamento dos íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e não o comportamento do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), isto é, os compostos orgânicos competem com os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pelos ( $\text{HO}^\bullet$ ) (Equações 48 e 54).

A presença de compostos orgânicos reduz a razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  para menor do que dois, o que significa que os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) são utilizados, principalmente, como um reagente e não como um catalisador da reação de Fenton.

Para a razão  $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1$ , na presença de compostos orgânicos (RH), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) rapidamente converte todos os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Equação 47). No caso de ausência dos compostos orgânicos (RH), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se decompõe lentamente através dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), induzido pelas reações em cadeia do radical (Equação 49). Porém este fenômeno só se dá depois do consumo rápido do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A etapa determinante é representada pela reação mais lenta, logo como a redução dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Equações 49 e 60) é significativamente mais lenta do que a reação representada pela Equação 47, essa será a etapa determinante. Para se ter um decréscimo contínuo da quantidade de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) devem ser formados através da redução dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e só assim a reação de Fenton poderá ser caracterizada de acordo com dois sistemas específicos, ou seja, o sistema ferroso ou o sistema férrico.

A distinção entre esses dois sistemas depende da fase de oxidação do ferro inicialmente adicionado à solução ou da fase principal de oxidação de ferro presente.

É a reação entre os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que definem o sistema ferroso. A partir deste sistema ocorre a formação dos ( $\text{HO}^\bullet$ ) (Equação 47), enquanto que o sistema férrico se refere à indução dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pelas Equações 49 e 50 de modo a produzirem ( $\text{HO}^\bullet$ ).

Porém, a presença de compostos orgânicos (RH) provoca dois tipos de comportamento do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ):

1 – A partir do momento em que a reação entre os compostos orgânicos (RH) e os ( $HO^\bullet$ ) (Equação 54) se inicia, ocorrerá uma diminuição da quantidade de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Uma vez consumido, a reação entre o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e os ( $HO^\bullet$ ) é finalizada (Equação 53);

2 – A presença excessiva de compostos orgânicos pode funcionar como uma barreira na reação entre os ( $HO^\bullet$ ) e os íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ).

Para razões  $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \ll 1$ , e na ausência de compostos orgânicos (RH), ocorre a decomposição lenta do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) devido aos íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) serem induzidos pelas reações em cadeia do radical (sistema férrico). Logo, ocorre de imediato a rápida decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Porém, a presença de compostos orgânicos (RH) quase pára a decomposição do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) através dos íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) (sistema férrico).

De acordo com Muruganandham e Swaminathan (2004), o pH ótimo encontrado, assim como a concentração ótima de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) foram de 3, 15  $mmol L^{-1}$  e 0,1  $mmol L^{-1}$ , respectivamente. Para o descoramento do corante Reativo laranja 4, através do processo Fenton, onde a porcentagem da remoção de cor foi de 79%.

A partir do estudo da capacidade de oxidação de corantes azo reativos em soluções aquosas com o processo Fenton, Neamtu et al. (2003) verificaram que após 15 minutos de reação, em pH igual a 3 com uma razão molar  $[Fe^{2+}] / [H_2O_2]$  de 1/20, a remoção de cor do efluente foi de 98% para os azocorantes RY84 e RR120. Quanto à remoção de DQO, obtiveram-se porcentagens de 81 e de 85,5 para o RY84 e o RR120, respectivamente. Já para a remoção de COT, atingiram-se porcentagens de 49 e 74% para o RY84 e o RR120, respectivamente.

Na pesquisa da remoção da cor e da DQO de efluentes constituídos pelo corante reativo preto 5 utilizando o processo Fenton, Meriç, Kaptan e Olmez (2004) resumiram os seus resultados como se pode observar na Tabela 3.

**Tabela 3.** Condições ótimas de remoção para o corante RB5 usando o processo Fenton (MERIÇ et al., 2004).

| Parâmetros                        | Resultados |
|-----------------------------------|------------|
| $C_{RB5}$ (mg L <sup>-1</sup> )   | 200        |
| $C_{FeSO4}$ (mg L <sup>-1</sup> ) | 225        |
| $C_{H2O2}$ (mg L <sup>-1</sup> )  | 1000       |
| $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$          | 0,0503     |
| pH                                | 3,0        |
| T (°C)                            | 40         |
| Remoção de DQO (%)                | 84         |
| Remoção da cor (%)                | >99        |

Já Malik e Saha (2003) observaram que para os corantes B54 e R31, nas condições experimentais de pH igual a 3,0, temperatura constante de 30°C, se conseguiu uma remoção de DQO de 97%, após 30 minutos e uma remoção de cor de 70%, após 1 hora, no trabalho realizado sobre a oxidação direta de corantes com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizando os íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) como catalisador.

Torrades et al. (2003) realizaram o planejamento experimental para o processo Fenton de modo a branquear efluentes de celulose, onde os resultados, relativamente à redução de carbono orgânico total (COT), a temperaturas fixas de 30°C, podem se visualizados através da Tabela 4.

**Tabela 4.** % de redução do carbono orgânico total (COT) para diferentes valores de Fe(II) e razão molar, no sistema Fenton (TORRADES et al., 2003).

| Fe(II) (mg L <sup>-1</sup> ) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(II)/COT | % de Redução de COT |
|------------------------------|---|---------------------|
| 50                           | 100/1/10                                  | 45                  |
| 250                          | 25/1/2                                    | 58                  |
| 450                          | 16/1/1                                    | 93                  |

A comparação dos processos Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o descoramento de efluentes contendo o corante azo C. I. Ácido preto 1 foi realizado por Wang (2008), onde uma porcentagem de 95 foi atingida para a degradação do corante em 100 minutos.

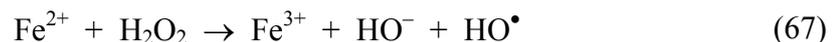
Em função destes resultados, conclui-se que o processo Fenton é um importante e viável método para ser aplicado no tratamento de efluentes, oriundos de indústrias químicas.

#### 2.2.2.5. Processo foto-Fenton

De acordo com Pera-Titus et al. (2004), o processo Foto-fenton é um método bastante conhecido e a sua aplicação no tratamento de vários poluentes em efluentes industriais e em solos está, atualmente, bem estabelecido.

Este tipo de POA aparece com o objetivo de se melhorar a eficiência dos processos Fenton na ausência de luz e o Fenton heterogêneo, através da interação de radiações UV ou VIS com o reagente de Fenton. Essa combinação, entre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e radiação UV ou VIS, aparece como uma ferramenta poderosa no tratamento de efluentes aquosos que contêm poluentes não-biodegradáveis.

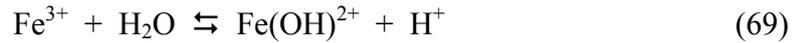
Segundo Cunha et al. (2007), o mecanismo reacional do processo foto-Fenton ocorre, numa primeira etapa, com a formação de ( $\text{HO}^\bullet$ ), a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em meio ácido, na presença de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), dando-se, assim, a reação de Fenton, como é visualizada pela Equação 67.



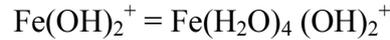
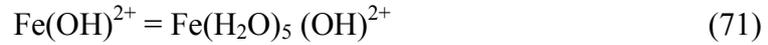
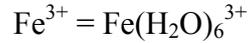
Em seguida, a formação de ( $\text{HO}^\bullet$ ) é promovida pela fotólise dos íons férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Esse efeito não é mais do que a absorção da radiação UV/Visível, reduzindo o ferro ao número de oxidação inicial ( $\text{Fe}^{2+}$ ), o qual reage novamente com o peróxido de hidrogênio fazendo com que os ( $\text{HO}^\bullet$ ) sejam constantemente formados, conforme mostra a Equação 68.



De acordo com os estudos realizados por Herrera, Lopez e Kiwi (2000) e Zhao et al. (2004), os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sofrem redução e passam a íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), a partir de complexos formados com a água, como se pode observar através das Equações 69 e 70.



Onde:



Os complexos mostrados na Equação 71 vão sofrer fotólise resultando em íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), gerando também o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) conforme mostrado nas Equações 72 e 73.



Os compostos orgânicos (RH), presentes no meio, são oxidados pelos ( $\text{HO}^\bullet$ ), que, no entanto foram formados pelo ciclo catalítico  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , conforme Equação 74.



De acordo com Nogueira et al. (2007), as espécies hidroxiladas formadas são influenciadas pelo pH. Assim sendo, a absorvância de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pode se estender até a região do visível. Pode-se utilizar a irradiação solar no processo foto-Fenton devido às espécies  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  absorverem em comprimentos de onda maiores que 300 nm, podendo se estender até aos 400 nm.

Se por um lado o pH é extremamente importante devido à sua influência nas espécies hidroxiladas, por outro lado ele também tem um papel importante relativamente à velocidade de degradação dos compostos orgânicos. Como o processo foto-Fenton é catalisado por íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e, tendo em conta que os hidróxidos insolúveis são formados através da hidrólise destes íons, ocorrerão alterações de pH no meio reacional levando a mudanças na velocidade de degradação.

De acordo com Nogueira et al. (2007), observou-se que para uma maior eficácia na degradação de compostos orgânicos é necessário trabalhar-se com valores de pH na estreita

faixa de 2,5 – 3,0. Este fenômeno ocorre devido, sobretudo, à precipitação de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) quando os valores de pH são superiores a 3,0, fazendo com que ocorra uma diminuição brusca da interação entre o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que consequentemente levará a uma diminuição na formação de ( $\text{HO}^\bullet$ ).

Para valores de pH inferiores a 2,5 ocorrerá um decréscimo da velocidade de degradação, apesar de espécies de ferro continuarem solúveis, devido às elevadas concentrações de  $\text{H}^+$  presentes poderem seqüestrar ( $\text{HO}^\bullet$ ), de acordo com a Equação 75.



Além do mais, a absorção da irradiação é limitada de acordo com as absorptividades dos íons  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  e do  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ , ou seja, a menor absorptividade do íon  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  em relação aos íons  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  limita-a.

O processo foto-Fenton pode ser aplicado em diversas áreas no âmbito do tratamento de elevados níveis de poluição orgânica, como em lixiviados de aterros, águas provenientes das indústrias de produção de azeite, águas de unidades agro-industriais, resíduos de laboratórios e centros de pesquisa e em efluentes têxteis de processos de branqueamento com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e corantes.

Assim sendo, são grandes as vantagens apresentadas por esta técnica de tratamento, principalmente o baixo custo de operação, a abundância de ferro e o fato de serem inócuos os produtos químicos necessários para a oxidação (HASSEMER, 2006).

Por outro lado, Nogueira et al. (2007) comentam que a estreita faixa operacional de pH de modo a que o método obtenha a sua máxima eficiência, é uma limitação. O processo foto-Fenton exige o ajuste de pH, além da necessidade de neutralização do efluente após tratamento e antes do seu descarte. Porém, têm sido testadas alternativas de modo a contornar esta limitação, relativamente ao pH, como a utilização de complexos de ferro e a imobilização de ferro em membranas.

A utilização de complexos de ferro visa a sua estabilização de modo a atingir valores de pH próximos à neutralidade, enquanto a imobilização de ferro em membranas é satisfató-

rio, pois torna-se possível a reutilização do ferro, dispensando-se os procedimentos para a sua remoção.

A formação de lodo, durante a reação de foto-Fenton, também é outra desvantagem importante, visto que se torna necessário o acréscimo de tratamento dos resíduos sólidos e a sua disposição controlada.

O fato de esta técnica cessar sua reação após todo o consumo de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) faz com que ocorra a formação de espécies intermediárias que poderão persistir no meio, sendo outra desvantagem a se levar em conta (HASSEMER, 2006).

Nogueira et al. (2007) comentam que estão sendo realizadas pesquisas sobre a utilização de complexos de ferro em reações de foto-Fenton, sendo as conclusões mais recentes controversas. Por um lado, é uma técnica muito vantajosa, considerando a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos; por outro lado, a adição de ligantes orgânicos tem sido, por outros autores, considerada como uma limitação. Porém, estudos realizados têm demonstrado que ocorre a mineralização dos compostos orgânicos, não sendo o seu aumento uma desvantagem. Os complexos de ferro também aumentam a eficiência de absorção da luz, pois há um deslocamento da banda de absorção para a região do visível.

O estudo realizado por Nogueira et al. (2007) sobre fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton demonstrou que a remoção do COT, após 100 minutos de irradiação, e a descoloração atingiram porcentagens de 40 e de 98%, respectivamente, relativamente aos corantes JE Reverzol 3RS 150 e RO Everzol 3BS 150, R94H e *Remazol Red* 120 (RR) e aos pigmentos azo C.I. Amarelo Reativo 84 e C.I. Vermelho Reativo 120, utilizados na indústria têxtil.

De acordo com os autores, não é economicamente viável a utilização do processo foto-Fenton como tratamento único, uma vez que, apenas cerca de 60% da DQO é removida em 60 minutos e o restante da matéria orgânica é dificilmente degradada, encarecendo o processo.

Neamtu et al. (2003) realizaram uma pesquisa sobre a oxidação dos corantes comerciais azo reativos C.I. Amarelo Reativo 84 (RY84) e C.I. Vermelho Reativo 120 (RR120) em

soluções aquosas pelo processo Fenton heterogêneo e foto-Fenton. Concluíram que, para ambos os corantes, removeu-se mais de 98% da coloração, após 15 minutos de irradiação. Neamtu et al. (2004) publicaram um estudo comparativo sobre a descoloração do corante azo Vermelho 354 em água através de processos oxidativos avançados, nomeadamente, a Ozonização, o Foto – Fenton, Fenton e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV demonstrando que, depois de 30 minutos de reação, o efluente descorou cerca de 94% e que porcentagens de remoção de 90 e de 75 foram obtidas para o DQO e COT, respectivamente.

### **3. OBJETIVO**

Otimizar o processo Fenton para o descoramento de azo corantes em efluentes, de modo a diminuir a sua toxicidade e a quantidade de substâncias prejudiciais ao meio ambiente.

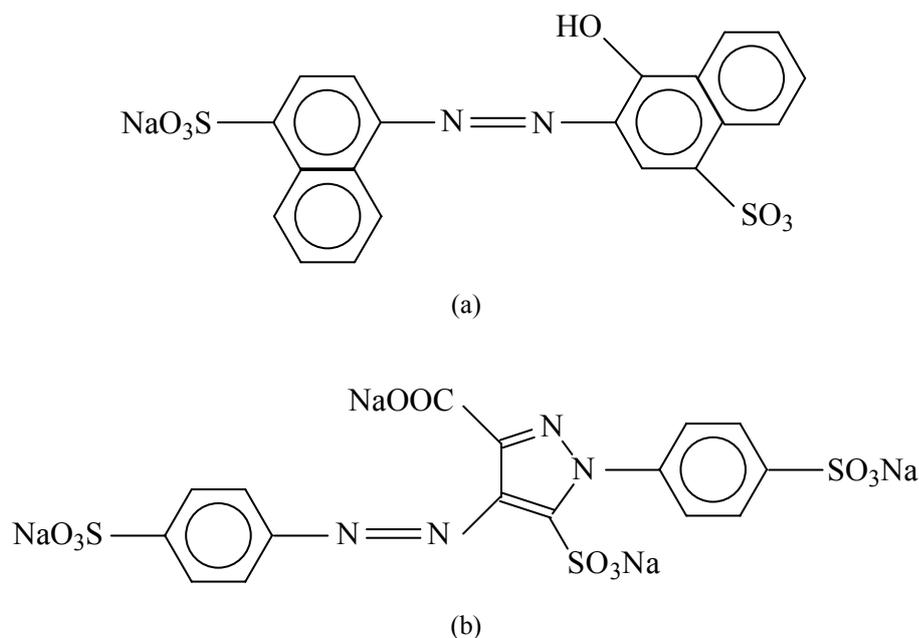
#### **3.1 Objetivos Específicos**

- ❖ Avaliar a eficiência do processo Fenton para o descoramento de soluções que contêm os corantes azorubina e tartrazina;
- ❖ Analisar a influência da adição de aditivos a essas soluções, de modo a representar os efluentes industriais;
- ❖ Verificar a influência da razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ , do pH e da temperatura para o ótimo descoramento das soluções;
- ❖ Efetuar análises de remoção de cor, concentrações de peróxido e de ferro residuais, cinética de reação, COD, CLAE e de fitotoxicidade;
- ❖ Aplicar o planejamento composto central (Statistica<sup>®</sup>) para facilitar a procura pelas condições ótimas de tratamento e minimizar o número de experimentos realizados;
- ❖ Avaliar a aplicabilidade do processo em alta escala.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

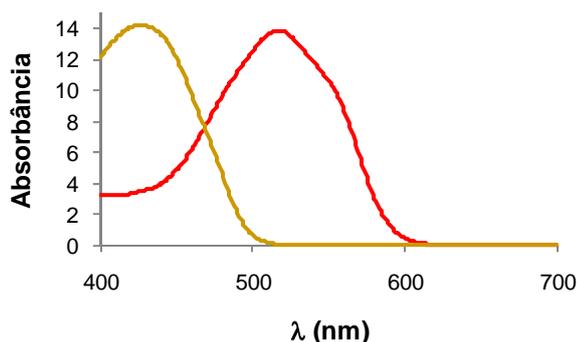
### 4.1. Corantes

Os corantes utilizados nos experimentos são do tipo azo e de uso comum nas indústrias químicas, denominados azorubina, carmoisina ou acid red 14 ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ , C.I. 14720) e FD+C yellow 5, tartrazina ou acid yellow 23 ( $C_{16}H_7N_4Na_3O_9S_2$ , C.I. 19140) com massas molares de 502,44 e 534,37  $g\ mol^{-1}$ , respectivamente. Na Figura 14 podem-se observar as estruturas dos respectivos corantes



**Figura 14.** Estrutura química dos corantes utilizados: (a) azorubina e (b) tartrazina.

Numa primeira parte do trabalho experimental, prepararam-se duas soluções individuais de corante sintético, um com a azorubina e outra com a tartrazina, com concentrações de 333  $mg\ L^{-1}$  (esta concentração foi a utilizada uma vez que, geralmente, é o valor que as indústrias utilizam nos banhos de tingimento). Por espectrofotometria na região do visível, mediu-se o comprimento de máxima absorbância, sendo eles 517 e 428 nm, para azorubina e tartrazina, respectivamente. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 15.



**Figura 15.** Varredura das soluções dos corantes (—) Tartrazina e (—) Azorubina, com concentrações de  $333 \text{ mg L}^{-1}$  na região do visível.

Estes corantes foram selecionados com base em sua estrutura, nomeadamente por serem corantes do tipo azo, por apresentarem grupos cromóforos distintos, um vermelho e um amarelo, de modo a se estudar diferentes faixas de absorvância máxima, na região do visível e por serem bastante utilizados em várias áreas industriais, como a alimentícia, a farmacêutica, têxtil, entre outras.

Numa segunda etapa, preparou-se um banho de tingimento sintético que reproduzisse o mais fielmente possível os que são encontrados na indústria, adicionando-lhe os aditivos necessários, igualizantes e anti-espumantes.

## 4.2. Aditivos

Além dos corantes, foram utilizados nos banhos de tingimento produtos auxiliares, nomeadamente um agente igualizante (2,5% em massa por volume) e um anti-espumante ( $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

De modo a se obter um tingimento regular, as indústrias utilizam igualizantes que apresentam grande afinidade às fibras poliamídicas e aos corantes ácidos e cuja composição química contém surfactantes aniônicos. Contudo, a adição deste composto pode provocar a formação de espumas que dificultam as operações unitárias e o manuseio. Sendo assim, também se adiciona um anti-espumante feito à base de silicone e de caráter não-iônico. A empresa fornecedora não pode ser mencionada por questões de sigilo.

### 4.3. Planejamento experimental

Através da técnica de planejamento experimental, desenvolveu-se um planejamento composto central pelo programa Statistica<sup>®</sup> 7.0, onde as variáveis independentes analisadas (fatores) foram o pH, a razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  e a temperatura, e as variáveis dependentes (respostas) foram a remoção de cor e as concentrações de peróxido de hidrogênio e de ferro residuais. Realizaram-se 20 ensaios de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos, no qual 5 destes são as réplicas do ponto central. Esta técnica aparece com o objetivo de se determinar, com o menor número de experimentos possíveis, o efeito de vários fatores e as suas interações nas variáveis-resposta.

As variáveis independentes foram codificadas em  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , usando-se as Equações 76, 77 e 78, nas quais  $A$  significa a amplitude, ou seja, a diferença entre a média e os valores correspondentes aos níveis  $-1$  e  $+1$ .

$$x_1 = \frac{[Fe^{2+}]/[H_2O_2] - \overline{[Fe^{2+}]/[H_2O_2]}}{A} \quad (76)$$

$$x_2 = \frac{pH - \overline{pH}}{A} \quad (77)$$

$$x_3 = \frac{T - \overline{T}}{A} \quad (78)$$

Na Tabela 5 pode-se observar a correspondência entre os valores codificados e os valores reais utilizados (níveis) para a realização dos experimentos. Na Tabela 6 pode-se então observar a matriz dos experimentos realizados

**Tabela 5.** Relação entre os níveis codificados e os reais.

| Valores Reais                  | Valores Codificados |       |      |      |        |
|--------------------------------|---------------------|-------|------|------|--------|
|                                | -1,682              | -1    | 0    | +1   | +1,682 |
| $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ ( $x_1$ ) | 0,159               | 0,500 | 1,00 | 1,50 | 1,84   |
| pH ( $x_2$ )                   | 1,32                | 2,00  | 3,00 | 4,00 | 4,68   |
| T (°C) ( $x_3$ )               | 29,9                | 35,0  | 42,5 | 50,0 | 55,1   |

Tabela 6. Matriz do planejamento experimental realizado.

| Ensaio | Variáveis independentes |        |        |
|--------|-------------------------|--------|--------|
|        | $x_1$                   | $x_2$  | $x_3$  |
| 1      | -1                      | -1     | 1      |
| 2      | 1                       | -1     | 1      |
| 3      | 1                       | 1      | 1      |
| 4      | -1                      | 1      | 1      |
| 5      | -1,682                  | 0      | 0      |
| 6      | 0                       | 0      | -1,682 |
| 7      | -1                      | -1     | -1     |
| 8      | 0                       | 0      | 0      |
| 9      | 0                       | -1,682 | 0      |
| 10     | 0                       | 0      | 1,682  |
| 11     | 1                       | -1     | -1     |
| 12     | 1                       | 1      | -1     |
| 13     | 0                       | 0      | 0      |
| 14     | 1,682                   | 0      | 0      |
| 15     | 0                       | 1,682  | 0      |
| 16     | -1                      | 1      | -1     |
| 17     | 0                       | 0      | 0      |
| 18     | 0                       | 0      | 0      |
| 19     | 0                       | 0      | 0      |
| 20     | 0                       | 0      | 0      |

#### 4.3.1. Estimativa dos parâmetros

A partir da determinação da estimativa dos parâmetros pretendeu-se gerar um modelo polinomial que representasse os resultados obtidos. Pelo Statistica<sup>®</sup> 7.0 estimou-se um modelo não-linear. De acordo com a metodologia de Neto, Scarminio e Bruns (2007), os parâmetros foram estimados usando-se as Equações 79–81.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ 1 & x_3 \\ \dots & \dots \\ 1 & x_n \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (79)$$

onde,  $\mathbf{X}$  é a matriz que contém os valores das variáveis independentes codificadas e  $\mathbf{y}$  é o vetor que contém os valores das variáveis dependentes.

De modo a determinarem-se os parâmetros,  $b_0, b_1, \dots, b_n$ , calcularam-se  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$  e  $\mathbf{X}'\mathbf{y}$  e, por fim, o vetor  $\mathbf{b}$ .

$$(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}(\mathbf{X}'\mathbf{X})\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (80)$$

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (81)$$

#### 4.3.2. Erros

Através dos ensaios repetidos no ponto central, calculou-se a estimativa variância das observações. Substituindo-se este valor na Equação 82, obteve-se uma estimativa da variância dos elementos de  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{V}(\mathbf{b})$ . Os erros-padrão de cada parâmetro foram então estimados a partir da raiz quadrada de  $\mathbf{V}(\mathbf{b})$ , de modo a avaliar a significância estatística destes.

$$\mathbf{V}(\mathbf{b}) = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\sigma^2 \quad (82)$$

#### 4.3.3. ANOVA

Após a determinação dos erros experimentais, foi realizada a análise da variância para verificar o grau de ajuste do modelo polinomial aos dados experimentais. Esse ajuste é derivado do cálculo da variação máxima explicável e a variação máxima explicada pelo modelo, a partir do erro puro de acordo com as Equações 83–84.

$$\% \text{ máxima de variação explicável} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (83)$$

$$\% \text{ máxima de variação explicada} = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (84)$$

onde,  $SQ_T$ ,  $SQ_{ep}$  e  $SQ_R$  representam as somas quadráticas total, do erro puro e residual, respectivamente.

#### 4.3.4. Otimização do tratamento

Através do pacote Solver, ferramenta do Excel<sup>®</sup>, foi possível a determinação numérica do ponto ótimo de tratamento. Para os cálculos numéricos foi utilizado o método de pesquisa de Newton e as estimativas foram realizadas pelo método da tangente.

#### 4.4. Unidade reacional

A unidade reacional utilizada era constituída por um reator de Pyrex cilíndrico (capacidade de 250 mL), um agitador magnético, uma bomba de circulação e um banho termostático, como se pode observar na Figura 16.



**Figura 16.** Fotografia da unidade reacional utilizada nos ensaios experimentais.

#### 4.4.1. Catalisador

O catalisador utilizado para todos os experimentos realizados foi o sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), da marca Synth, com massa molar de  $278,02 \text{ g mol}^{-1}$  e grau de pureza de 99,0 – 101,0%.

#### 4.4.2. Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Para a realização da reação Fenton foi utilizado o peróxido de hidrogênio da marca Synth, com massa molar de  $34 \text{ g mol}^{-1}$  e grau de pureza de 29,0%.

O peróxido de hidrogênio foi padronizado utilizando-se uma solução-padrão de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), previamente padronizado com oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

### 4.5. Procedimento Experimental

Ao reator adicionaram-se 50 mL da solução-corante a tratar após a estabilização da temperatura, previamente definida no planejamento experimental. Em seguida adicionou-se 0,2780 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (correspondendo a uma concentração de  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sob agitação magnética. A acidificação da solução foi feita através da adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , medindo-se o pH desejado com um pHmetro MARCONI 200 PA. Após a adição da primeira gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cujo volume foi determinado pela razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  definida, começou a contagem do tempo reacional.

Após 2 min de reação, esta se interrompeu pelo aumento do pH, a aproximadamente 10, através da adição de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Após um período adequado de decantação, o lodo foi então separado do efluente por filtração a vácuo com membrana de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$ , não sendo reaproveitado.

## 4.6. Verificação da Eficiência do Tratamento

Após a realização dos 20 experimentos, gerados pelo planejamento experimental, para os corantes azorubina e tartrazina, alíquotas foram retiradas para as análises de descoramento e das concentrações residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe.

### 4.6.1. Grau de descoramento

Através da espectrofotometria na região do visível analisou-se a remoção da cor do efluente. Em um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application, da marca VARIAN, varreu-se as amostras de 400 a 700 nm, e integraram-se os respectivos espectros. Como uma medida indireta da cor, utilizou-se as áreas obtidas com a ajuda do programa OriginPro<sup>®</sup> 7.5.

### 4.6.2. Peróxido de Hidrogênio Residual (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Através do método do vanadato de amônio com leitura a 457 nm (OLIVEIRA et al., 2001) no espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application, da marca VARIAN, determinou-se colorimetricamente a concentração de peróxido de hidrogênio residual, a partir da Equação 85 gerada pela curva de calibração obtida (Anexo, Figura 37), com um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,9996, onde C é a concentração e A é a absorbância.

$$C = \frac{A}{123,04} \quad (85)$$

### 4.6.3. Ferro Residual

Para a quantificação do ferro total residual, presente em solução, utilizou-se o método da *o*-fenantrolina (ADAD, 1982) com leitura a 511 nm. Usou-se a Equação 86, gerada pela curva de calibração obtida (Anexo, Figura 38), com um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,9994, onde C é a concentração e A é a absorbância.

$$C = \frac{A + 0,0208}{0,0373} \quad (86)$$

#### 4.6.4. Análise do Carbono Orgânico Dissolvido

Por meio de análises de carbono orgânico dissolvido (COD), acompanhou-se o grau de mineralização da matéria orgânica, realizadas a partir do TOC-Vcph Total organic Carbon Analyzer da SHIMADZU disponível no IQSC. Pela diferença entre a concentração de carbono da solução inicial e da tratada, determinou-se a quantidade de matéria orgânica mineralizada.

#### 4.6.5. Análise da Fitotoxicidade

A partir do organismo-teste *Lactuca sativa*, determinou-se a fitotoxicidade dos efluentes gerados. As sementes foram esterilizadas com uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) a 0,1% em volume, por durante 20 minutos, seguido de três lavagens consecutivas com água mineral, por 10 minutos cada. As soluções iniciais e tratadas foram utilizadas como soluções-teste e água mineral como controle (branco). Para a realização dos testes utilizaram-se cinco placas de Petri para cada diluição, nas quais se colocou papel de filtro embebido com 2 mL de cada solução preparada. Sobre o papel filtro foram distribuídas uniformemente 10 sementes. O mesmo procedimento foi utilizado no controle. As placas de Petri foram então incubadas, na ausência de luz, com temperatura controlada na faixa de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ , por 5 dias.

No fim do tempo de incubação, mediu-se o comprimento da raiz de cada semente com o auxílio de uma régua graduada em cm. O princípio de Chauvenet foi usado para se rejeitar os valores medidos que extrapolam a tendência dominante (*outliers*), conforme metodologia apresentada em Bueno e Degreève (1980). A partir desse princípio, foram determinados os limites inferior e superior de aceitação para cada teste realizado e mantidos os valores que estavam dentro desta faixa.

O Índice de Germinação (%) é calculado pela Equação 87, na qual:  $G_A$  é o número de sementes que germinaram,  $L_A$  é o comprimento em cm das raízes nas amostras,  $G_C$  é o número de sementes que germinaram no controle e  $L_C$  é o comprimento em cm das raízes no controle. Como controle utilizou-se água mineral (ORTEGA et al., 1996; ROSSI; BELTRAMI, 1998).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A) \times 100}{G_C \times L_C} \quad (87)$$

#### 4.6.6. Análises Cromatográficas

As soluções iniciais e tratadas foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com o uso de um cromatógrafo Agilent Technologies 1200 series, com detector de com arranjo de diodos (DAD). As condições cromatográficas foram: temperatura de 30°C, coluna zorbax SB C18 (comprimento 250 mm, diâmetro 4,6 mm e tamanho de partícula 5  $\mu\text{m}$ ), fase móvel composta de metanol e água (50:50 v/v, filtrados através de um filtro de 0,2  $\mu\text{m}$ ), vazão de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ . O DAD foi ajustado para monitorar os comprimentos de onda de 250, 429 e 517 nm, com 1,2 nm de resolução.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Azorubina

#### 5.1.1. Planejamento composto central para o descoramento da Azorubina

A descrição dos 20 experimentos, para o corante azorubina, e a relação entre os seus valores experimentais reais e codificados, selecionados neste trabalho, podem ser observados na Tabela 7. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos. Os valores utilizados no programa Statistica<sup>®</sup> foram codificados para que todas as variáveis tivessem a mesma relevância (peso) no tratamento dos dados estatísticos.

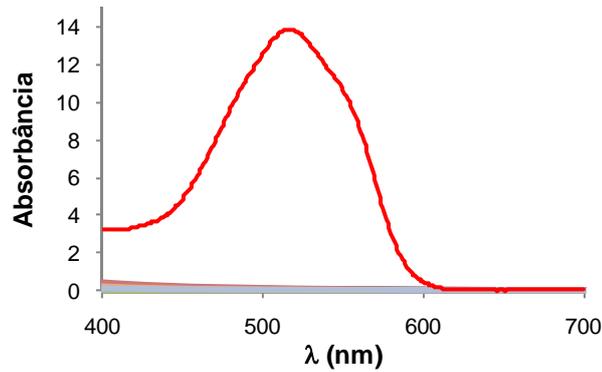
Na oxidação com o processo Fenton seis variáveis foram consideradas. As variáveis independentes utilizadas foram a razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  ( $x_1$ ), o pH ( $x_2$ ) e a temperatura ( $x_3$ ), sendo que as variáveis dependentes foram a porcentagem da remoção de cor e as concentrações residuais de peróxido de hidrogênio e de ferro.

Tabela 7. Matriz do Planejamento realizado referente ao corante Azorubina.

| Ensaio | Fatores |        |        | Variáveis-resposta |   |   |
|--------|---------|--------|--------|--------------------|---|---|
|        | $x_1$   | $x_2$  | $x_3$  | Remoção de Cor (%) | $[\text{H}_2\text{O}_2]$ Residual ( $\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) | $[\text{Fe}]$ Residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) |
| 1      | -1      | -1     | 1      | 99,49              | 0,17  | 0,72  |
| 2      | 1       | -1     | 1      | 97,96              | 1,10  | 0,69  |
| 3      | 1       | 1      | 1      | 97,52              | 1,44  | 0,77  |
| 4      | -1      | 1      | 1      | 99,58              | 0,02  | 0,72  |
| 5      | -1,682  | 0      | 0      | 99,94              | 0,11  | 0,86  |
| 6      | 0       | 0      | -1,682 | 98,98              | 0,30  | 0,81  |
| 7      | -1      | -1     | -1     | 99,90              | 0,09  | 0,93  |
| 8      | 0       | 0      | 0      | 98,83              | 0,30  | 0,88  |
| 9      | 0       | -1,682 | 0      | 99,33              | 0,10  | 1,05  |
| 10     | 0       | 0      | 1,682  | 98,22              | 0,57  | 0,76  |
| 11     | 1       | -1     | -1     | 98,68              | 0,70  | 0,60  |
| 12     | 1       | 1      | -1     | 98,11              | 1,02  | 0,76  |
| 13     | 0       | 0      | 0      | 98,22              | 0,22  | 0,56  |
| 14     | 1,682   | 0      | 0      | 98,79              | 0,88  | 0,74  |
| 15     | 0       | 1,682  | 0      | 96,94              | 0,58  | 0,00  |
| 16     | -1      | 1      | -1     | 99,85              | 0,02  | 0,78  |
| 17     | 0       | 0      | 0      | 98,97              | 0,05  | 0,57  |
| 18     | 0       | 0      | 0      | 99,15              | 0,10  | 0,92  |
| 19     | 0       | 0      | 0      | 99,04              | 0,25  | 0,70  |
| 20     | 0       | 0      | 0      | 99,21              | 0,36  | 0,62  |

Obs:  $10 \text{ mg L}^{-1}$  representam  $2,94 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 17 apresenta os espectros na região do visível antes e após a realização do processo Fenton para os 20 experimentos planejados. Observa-se a grande diferença entre as áreas dos espectros, condizente com uma eficiência de quase 100% para o descoramento do corante azorubina. Essa redução significativa demonstra a alta eficácia do processo Fenton.



**Figura 17.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo 333 mg L<sup>-1</sup> do corante azorubina.

Usando-se o Statistica<sup>®</sup>, no módulo de estimativa não-linear, buscou-se uma equação polinomial que melhor se ajustasse aos dados experimentais obtidos, tendo-se como critério a minimização da função-objetivo, com a conseqüente maximização do coeficiente de determinação. Chegou-se então a um modelo com 11 parâmetros, conforme mostra a Equação 88, cujas estimativas são mostradas na Tabela 8. Verifica-se que todos os parâmetros são estatisticamente significativos, na medida em que os erros apresentam tamanhos relativamente pequenos e menores que os próprios parâmetros.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{112233}x_1^2x_2^2x_3^2 \quad (88)$$

**Tabela 8.** Estimativa dos parâmetros para o modelo para a azorubina.

| Parâmetros   | Coefficientes | Limites de Confiança |
|--------------|---------------|----------------------|
| $b_0$        | 99,07         | ± 0,062              |
| $b_1$        | -0,342        | ± 0,064              |
| $b_2$        | -0,711        | ± 0,064              |
| $b_3$        | -0,239        | ± 0,041              |
| $b_{12}$     | -0,131        | ± 0,054              |
| $b_{11}$     | 0,104         | ± 0,044              |
| $b_{22}$     | -0,331        | ± 0,044              |
| $b_{33}$     | -0,166        | ± 0,044              |
| $b_{112}$    | 0,589         | ± 0,084              |
| $b_{122}$    | -0,477        | ± 0,084              |
| $b_{112233}$ | 0,209         | ± 0,086              |

Além dos limites de confiança de cada parâmetros, realizou-se também uma análise da variância (ANOVA) com o objetivo de se verificar o grau de ajuste do modelo aos dados experimentais. O resultado encontra-se na Tabela 9.

**Tabela 9.** Análise da Variância para o descoramento do corante azorubina.

| <b>Fonte de Variação</b>          | <b>SQ</b>    | <b>Nº de g.l.</b> | <b>MQ</b> |
|-----------------------------------|--------------|-------------------|-----------|
| Regressão                         | 11,87        | 10                | 1,187     |
| Resíduos                          | 0,177        | 9                 | 0,020     |
| Falta de ajuste                   | 0,060        | 4                 | 0,015     |
| Erro puro                         | 0,117        | 5                 | 0,023     |
| <b>Total</b>                      | <b>12,05</b> | <b>19</b>         |           |
| % de variação explicada ( $R^2$ ) |              | 0,985             |           |
| % máxima de variação explicável   |              | 0,990             |           |

O ajuste do modelo pode ser primeiramente verificado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Obteve-se um valor de 0,985, significando que o modelo explica 98,5% dos 99,0% de variação teoricamente explicável. Como estes valores se encontram muito próximos, pode-se dizer que esta modelagem é adequada.

Outra verificação é a comparação entre a razão  $MQ_R/MQ_f$  (média quadrática da regressão dividida pela média quadrática dos resíduos) e a estatística F. Quanto maior a razão for em relação ao F crítico, melhor é o ajuste do modelo. Os valores obtidos para a razão e para o F crítico ( $F_{10,9}$ ) foram 59,35 e 3,14, respectivamente. Ou seja, a razão é aproximadamente 19 vezes maior o que também indica um ajuste adequado do modelo.

Por último, verifica-se a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (média quadrática da falta de ajuste dividida pela média quadrática do erro puro) e a estatística F. Aqui, quanto menor a razão for em relação ao F crítico, melhor é o ajuste. Os valores obtidos para a razão e para o F crítico ( $F_{4,5}$ ) foram 0,646 e 5,19, respectivamente. Como a razão é aproximadamente 8 vezes menor, o modelo pode ser considerado válido (sem falta de ajuste).

Uma vez validado o modelo, partiu-se para a determinação do ponto ótimo de tratamento. Utilizou-se então o pacote Solver que, a partir do método dos mínimos quadrados, estimou os seguintes valores para os fatores: pH = 1,5; razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 0,64$ ; e temperatura = 39°C. A previsão do programa é que, com esse conjunto de fatores, consiga-se uma remoção de cor de 99,87%.

A partir da Equação 88 traçaram-se, através do programa Statistica<sup>®</sup>, três gráficos bi-dimensionais que mostram o ponto ótimo de tratamento estimado. Apesar de este ponto ter sido determinado variando-se os três fatores simultaneamente, os gráficos foram construídos mantendo-se constante um dos fatores, de modo a se observar o ponto máximo de interação entre as outras duas.

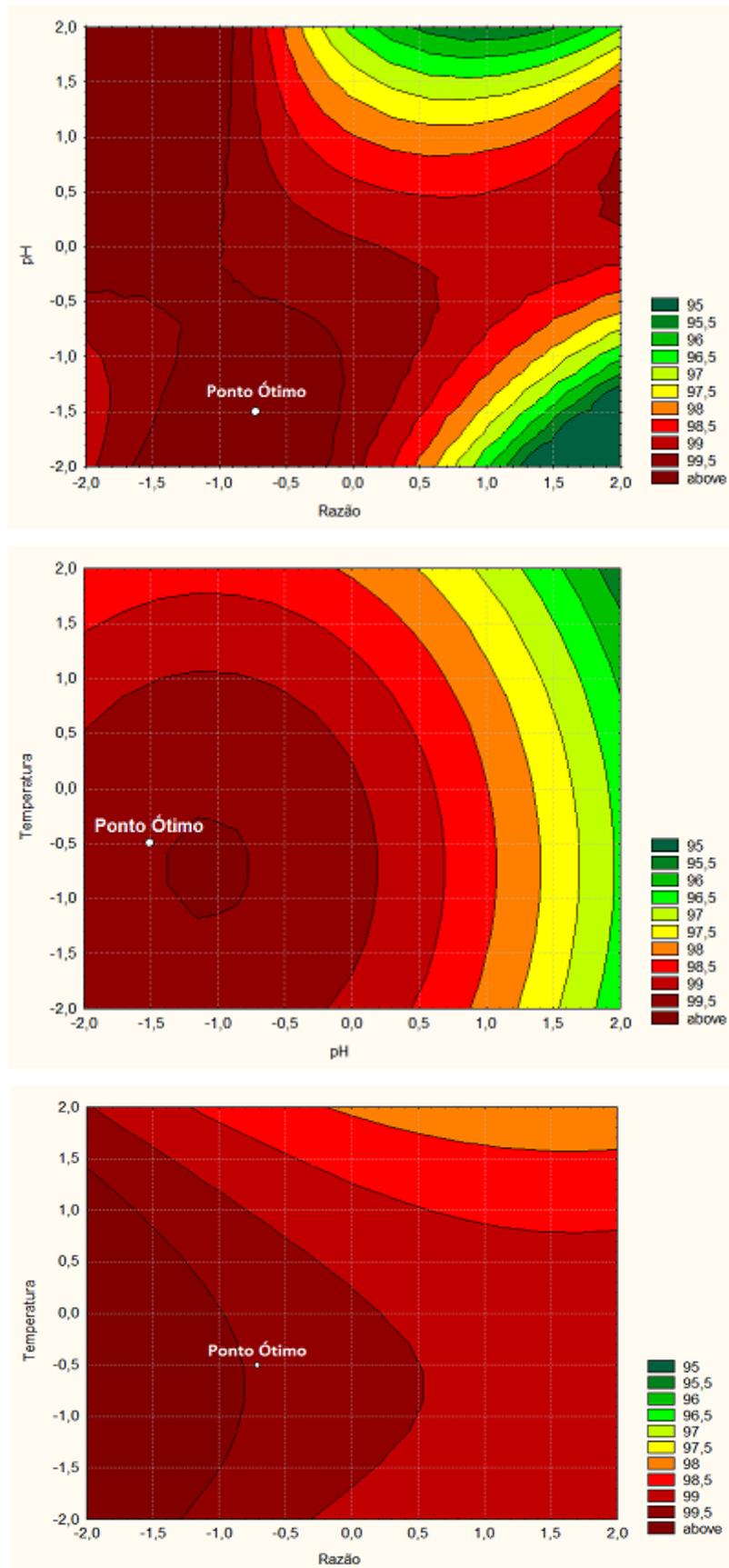
Os gráficos de contorno da interação entre os fatores, que mostram as condições ótimas de tratamento para a azorubina por um tempo de reação de 2 min, podem ser observados na Figura 18.

Uma ampla faixa pode ser observada na superfície de resposta na qual se obtém remoções de cor na ordem dos 100%, demonstrando a boa robustez do processo Fenton para o descoramento da azorubina.

A elevada degradação do corante deve-se, sobretudo à geração de altas quantidades do ( $\text{HO}^\bullet$ ) que são capazes de atacar o grupo cromóforo da molécula, nomeadamente a dupla ligação entre os dois átomos de nitrogênio, ocorrendo assim o descoramento quase que total da solução.

Neyens e Baeyens (2003) relatam uma menor eficiência do processo Fenton para pH muito baixo. Segundo esses autores, isto se dá devido a uma baixa geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) quando se tem baixos pH e elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, esse fato não foi confirmado neste trabalho. Apesar de o pH ser bastante baixo, atingiu-se uma alta porcentagem de descoramento da solução. Isso pode ser devido às baixas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas nos experimentos (aproximadamente  $31 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

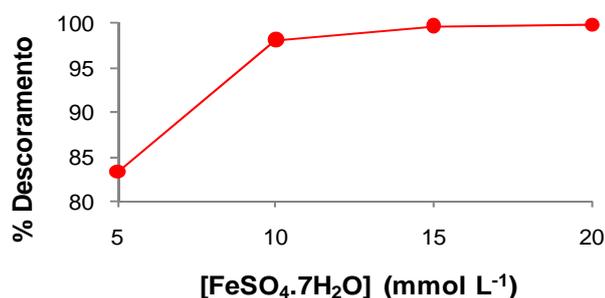
Aleboyeh, Daneshvar e Kasiri (2008), realizaram um estudo sobre a otimização do processo de eletrocoagulação para o descoramento do corante azorubina. A partir do planejamento experimental, determinaram as condições ótimas de tratamento: concentração inicial do corante =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 7,27; densidade de corrente =  $102 \text{ A m}^{-2}$ ; e tempo = 4,47 min, obtendo uma remoção de cor de 91%.



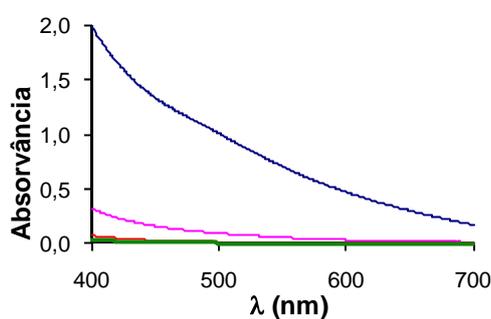
**Figura 18.** Gráficos de contorno representando a superfície de resposta para o descoramento da azorubina: (a) pH  $\times$  razão; (b) temperatura  $\times$  pH; e (c) temperatura  $\times$  razão. Tempo de reação: 2 min.

### 5.1.2. Quantidade de Catalisador

Encontradas as condições ótimas de tratamento, verificou-se se seria possível, mantendo-se a mesma razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ , diminuir-se a concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$ , com o objetivo de reduzir também a quantidade de lodo gerado. A Figura 19a mostra as massas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  testadas (correspondentes a 5, 10, 15 e 20  $\text{mmol L}^{-1}$ ) em relação à porcentagem de descoramento e a Figura 19b as respectivas varreduras na região do visível.



(a)



(b)

**Figura 19.** Estudo da concentração ótima de catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ): (a) concentração  $\times$  % de descoramento e (b) espectros de absorvância no visível. Concentração de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : (—) 5  $\text{mmol L}^{-1}$ , (—) 10  $\text{mmol L}^{-1}$ , (—) 15  $\text{mmol L}^{-1}$ , (—) 20  $\text{mmol L}^{-1}$ .

A concentração escolhida de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) foi a de 20  $\text{mmol L}^{-1}$ , na qual se conseguiu um descoramento de 99,87%. Para as concentrações de 5, 10 e 15  $\text{mmol L}^{-1}$ , os descoramentos foram de 83,35%, 98,12% e 99,63%, respectivamente. Essa concentração foi a escolhida, uma vez que se refere ao ponto ótimo de tratamento. Além disso, foi possível constatar-se que a concentração de ferro residual no efluente é muito pequena, apesar de se ter utilizado a maior concentração de ferro inicial. Contudo, a utilização

de 15 mmol L<sup>-1</sup> de ferro poderia também ter sido escolhida, visto que se obteria uma alta remoção de cor (99,63%) e a formação de lodo seria reduzida em 25%.

É de se notar que a diminuição de catalisador na reação Fenton pode prejudicar a sua eficiência (Figura 19b). Este fato deve-se à redução da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e conseqüentemente, da formação do HO•.

Estudos sobre a utilização de maiores concentrações de ferro não foram realizados, na medida em que um dos objetivos deste trabalho era obter alta remoção de cor, com a menor formação possível de lodo. Porém, de acordo com Behnajady, Modirshhahla e Ghanbary (2007), o aumento da concentração de ferro pode favorecer reações entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o HO•, diminuindo a eficiência do processo.

### 5.1.3. Cinética de Descoramento

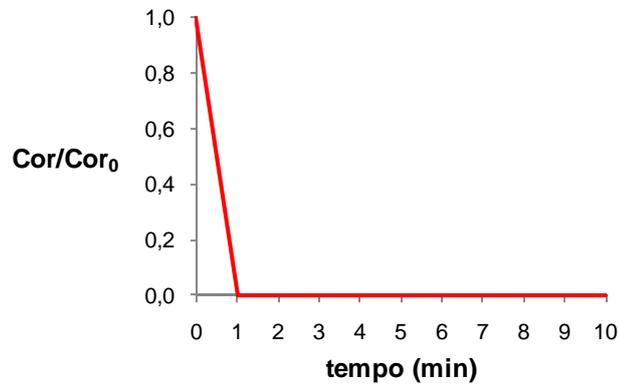
Inicialmente todos os experimentos foram realizados a um tempo de reação pré-definido de 2 min. Após a definição das condições ótimas de tratamento, estudos relacionados à cinética de reação foram realizados.

Repetiram-se os experimentos nas condições ótimas variando-se o tempo de 1 até 10 min, sendo avaliadas a remoção de cor e a degradação da azorubina. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 20.

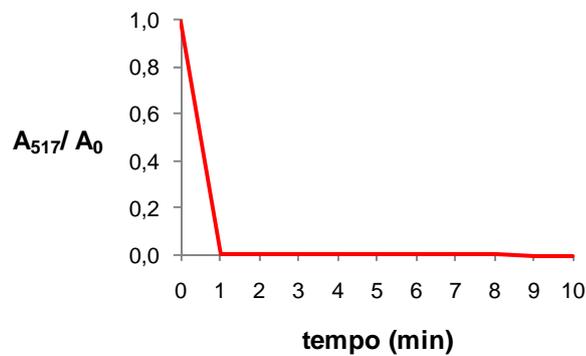
Verifica-se que após 1 min de reação, não se observa aumentos na remoção de cor e nem na degradação da azorubina. De fato, a partir desse tempo, tanto o descoramento quanto a degradação já são de aproximadamente 100%.

Apesar de logo no primeiro minuto a remoção de cor apresentar valores muito próximos de 100%, o melhor tempo foi o de 4 min, apresentando um descoramento de 99,87%. No entanto, o tempo de 1 min poderia ter sido o escolhido, pois o ganho na remoção de cor entre 1 e 4 min é marginal.

Vê-se então que o processo Fenton, uma vez otimizado, pode ser extremamente eficiente para a degradação e a conseqüente remoção de cor de soluções contendo azorubina.



(a)



(b)

**Figura 20.** Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da azorubina.

Wang (2008) relata que a reação de degradação de corantes pelo processo Fenton ocorre em dois estágios. O primeiro é devido à reação entre  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , ocorrendo a decomposição rápida do corante, enquanto o segundo é devido à reação entre  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$ . Esta pode ser a razão pela qual as degradações utilizando-se o processo Fenton ocorrem em minutos, enquanto que outros tipos de POA's ocorrem em tempos maiores, muitas vezes em horas.

O ponto ideal, obtido pelo planejamento experimental, para pH, razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  e temperatura, foi 1,5; 0,64 e  $39^\circ C$ , respectivamente, onde em 4 minutos de reação, obteve-se 99,87% de remoção da cor.

#### 5.1.4. Verificação da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

Conforme a Tabela 7 observa-se que as quantidades de peróxido de hidrogênio, nas amostras tratadas, foram praticamente nulas para todos os pontos do planejamento, o que prova que todo o peróxido de hidrogênio adicionado foi totalmente consumido, ou seja, a sua reação com os íons Fe<sup>2+</sup> foi quase total. A concentração residual de peróxido de hidrogênio no ponto ótimo de tratamento foi de  $5,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , o que corresponde a  $1,73 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse resultado é bastante promissor, principalmente quando se avalia a possibilidade de se acoplar o processo Fenton, por exemplo, a um tratamento biológico. Nesse caso, a concentração máxima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seria de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Segundo Wang (2008), é de extrema importância encontrar a concentração ideal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a utilizar-se no processo Fenton para o descoramento do corante, uma vez que uma elevada concentração pode resultar no seqüestro de HO• e produzir radicais perhidroxilas, que são menos potentes, resultando assim num menor ataque dos radicais ao grupo cromóforo da molécula.

De acordo com Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), a redução significativa da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é devida tanto ao Fe<sup>2+</sup> (na formação do HO•) quanto ao Fe<sup>3+</sup> formado no processo Fenton, o qual dá origem a radicais menos oxidantes, como é o caso do HOO•.

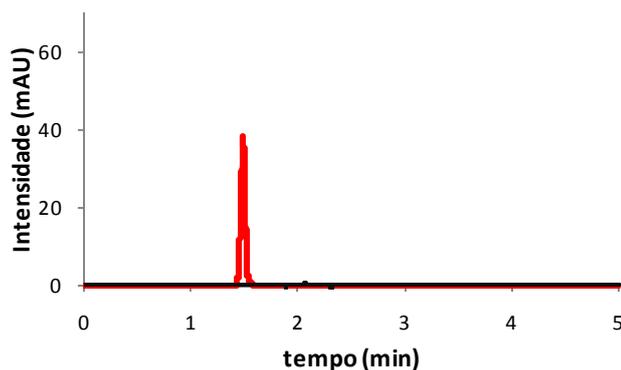
#### 5.1.5. Verificação da concentração de Ferro residual

Para todos os pontos do planejamento experimental, a quantidade de ferro residual no efluente apresentou valores bem inferiores aos permitidos para posterior descarte, isto é, inferiores a  $15 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA, 2005), sendo que no ponto ótimo esse valor foi de  $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ . Este fato deve-se à precipitação quase total do ferro na forma de Fe(OH)<sub>3</sub> após o ajuste do pH da solução para aproximadamente 10.

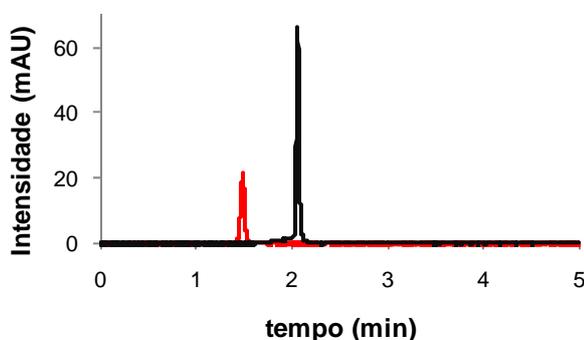
### 5.1.6. Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas demonstram que a azorubina, nas condições utilizadas, apresentou um pico com tempo de retenção ( $t_R$ ) de 1,486 min, quando monitorado a 517 nm. Após o tratamento (4 min), nota-se a ausência de qualquer substância, o que mostra o total desaparecimento do corante, conforme apresentado na Figura 21.

Relativamente às análises cromatográficas monitoradas a 250 nm, nota-se que antes do tratamento a molécula corada também absorve ( $t_R = 1,486$  min) e que após o tratamento há o seu total desaparecimento; contudo surge um outro pico, com tempo de retenção ( $t_R$ ) de 2,030 min, conforme apresentado na Figura 22. Esse fato indica o surgimento de uma ou mais substâncias formadas a partir da degradação da azorubina pelo processo Fenton.



**Figura 21.** Cromatograma referente ao corante azorubina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 517 nm.



**Figura 22.** Cromatograma referente ao corante azorubina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 250 nm.

### 5.1.7. Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) é fundamental para quantificar a mineralização dos compostos orgânicos durante o tratamento. Esta análise foi efetuada na amostra inicial e na correspondente ao ponto ótimo de tratamento, com duração de reação de 4 min. As concentrações de COD determinadas foram de 131 e 66,3 mg L<sup>-1</sup> para as amostras inicial e tratada, respectivamente, perfazendo uma mineralização de 49,4%. Este resultado não se deve à degradação incompleta da azorubina, uma vez que se obteve 100% de degradação, e sim, devido à formação de produtos mais difíceis de serem oxidados ao longo do processo Fenton.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), os compostos azóicos tendem a formar produtos resistentes à oxidação, tais como aminas, benzidinas etc., justificando-se, assim, os baixos valores de mineralização encontrados.

Wang et al. (2004), ao estudarem a mineralização da azorubina pelo processo eletro-Fenton com um catodo de fibra de carbono ativado, foi obtida uma mineralização de 70% após 360 min de reação, nas seguintes condições: corrente = 0,36 A, [Fe<sup>2+</sup>] = 1 mmol L<sup>-1</sup> e pH = 3. Wang et al. (2008) mostraram que, pelo processo foto eletro-Fenton, utilizando-se catodo de fibra de carbono ativado, a azorubina pode ser mineralizada mais eficientemente do que em relação ao processo eletro-Fenton, obtendo-se uma remoção de COT maior do que 94% após 360 min de irradiação.

Percebe-se, então, a necessidade de se ter condições oxidantes mais vigorosas e um tempo de tratamento maior para que se obtenham porcentagens maiores de mineralização para a azorubina e, provavelmente, para outros corantes azo.

### 5.1.8. Avaliação da Fitotoxicidade

Com esta análise, foi possível verificar se o processo Fenton foi capaz ou não de remover a fitotoxicidade inicial da solução de azorubina. O índice de germinação (IG) foi determinado para a solução inicial e para a amostra do ponto ótimo, tratado pelo processo Fenton. A azorubina não apresentou fitotoxicidade na concentração usada, na medida em que os

índices de germinação, para todas as diluições, apresentaram valores superiores aos da solução-controle, ou seja, superiores a 100%, sendo possível que este corante tenha sido usado pelas sementes como nutriente. Portanto, não foi possível, para a amostra inicial, calcular-se a  $CE_{50}(\%)$ .

A  $CE_{50}(\%)$  mede a diluição do efluente tratado na qual o crescimento das raízes diminui em 50%. Para a amostra tratada, a  $CE_{50}(\%)$  estimada foi de  $89,68^{+3,07}_{-2,97}$ . Este resultado indica que a metodologia aplicada tornou o efluente levemente tóxico. O aumento da fitotoxicidade deve-se à(s) substância(s) geradas no processo Fenton e que não foram degradadas.

## **5.2. Tartrazina**

### **5.2.1. Planejamento Composto Central para o Descoramento da Tartrazina**

A descrição dos 20 experimentos, para o corante tartrazina, e a relação entre os seus valores experimentais reais e codificados, selecionados neste trabalho, podem ser observados na Tabela 10. Da mesma forma que a azorubina, os ensaios foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos e os valores utilizados no programa Statistica<sup>®</sup> foram codificados para que todas as variáveis tivessem a mesma relevância (peso) no tratamento dos dados estatísticos.

Na oxidação com o processo Fenton seis variáveis foram consideradas. Os fatores utilizados foram a razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $x_1$ ), o pH ( $x_2$ ) e a temperatura ( $x_3$ ), sendo que as variáveis-resposta a porcentagem da remoção de cor e as concentrações residuais de peróxido de hidrogênio e de ferro.

A Figura 23 apresenta os espectros na região do visível antes e após a realização do processo Fenton para os 20 experimentos planejados. Observa-se a grande diferença entre as áreas dos espectros, condizente com uma eficiência de quase 100% para o descoramento do corante tartrazina. Essa redução significativa demonstra a alta eficácia do processo Fenton para esse corante.

Tabela 10. Matriz do Planejamento realizado referente ao corante tartrazina.

| Ensaio | Fatores |        |        | Variáveis-resposta |  |                                     |
|--------|---------|--------|--------|--------------------|--|-------------------------------------|
|        | $x_1$   | $x_2$  | $x_3$  | Remoção de Cor (%) | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] Residual ( $\times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) | [Fe] Residual (mg L <sup>-1</sup> ) |
| 1      | -1      | -1     | 1      | 99,85              | 0,68   | 0,86                                |
| 2      | 1       | -1     | 1      | 98,70              | 0,17   | 0,87                                |
| 3      | 1       | 1      | 1      | 96,03              | 0,88   | 8,76                                |
| 4      | -1      | 1      | 1      | 99,69              | 0,00   | 1,84                                |
| 5      | -1,682  | 0      | 0      | 99,53              | 0,02   | 0,87                                |
| 6      | 0       | 0      | -1,682 | 99,95              | 0,21   | 1,06                                |
| 7      | -1      | -1     | -1     | 99,57              | 0,06   | 0,92                                |
| 8      | 0       | 0      | 0      | 99,62              | 0,18   | 0,87                                |
| 9      | 0       | -1,682 | 0      | 99,25              | 0,13   | 1,43                                |
| 10     | 0       | 0      | 1,682  | 98,70              | 0,16   | 0,89                                |
| 11     | 1       | -1     | -1     | 95,38              | 0,38   | 1,02                                |
| 12     | 1       | 1      | -1     | 99,43              | 1,65   | 1,08                                |
| 13     | 0       | 0      | 0      | 98,12              | 0,14   | 0,93                                |
| 14     | 1,682   | 0      | 0      | 99,22              | 0,23   | 1,09                                |
| 15     | 0       | 1,682  | 0      | 99,82              | 0,00   | 2,50                                |
| 16     | -1      | 1      | -1     | 99,85              | 0,00   | 0,91                                |
| 17     | 0       | 0      | 0      | 99,56              | 0,21   | 1,03                                |
| 18     | 0       | 0      | 0      | 99,59              | 0,19   | 0,97                                |
| 19     | 0       | 0      | 0      | 99,66              | 0,22   | 1,17                                |
| 20     | 0       | 0      | 0      | 99,23              | 0,22   | 1,86                                |

Obs: 10 mg L<sup>-1</sup> representam  $2,94 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

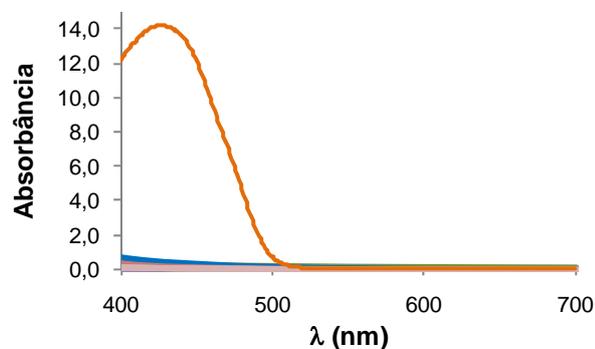


Figura 23. Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo 333 mg L<sup>-1</sup> de tartrazina.

O modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais para a tartrazina foi obtido pelo mesmo procedimento que a azorubina. Chegou-se então a um modelo com 8 parâmetros, conforme mostra a Equação 69, cujas estimativas são mostradas na Tabela 11. Pela Equação 89 pode-se verificar que o fator temperatura apresentou-se estatisticamente não-significativo. Verifica-se que todos os parâmetros são estatisticamente significativos, na medida em que os erros apresentam tamanhos relativamente pequenos e menores que os próprios parâmetros.

$$\hat{Y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{1122}x_1^2x_2^2 \quad (89)$$

**Tabela 11.** Estimativa dos parâmetros para o modelo da tartrazina.

| Parâmetros | Coefficientes | Limites de Confiança |
|------------|---------------|----------------------|
| $b_0$      | 99,46         | $\pm 0,062$          |
| $b_1$      | -0,553        | $\pm 0,064$          |
| $b_2$      | -0,125        | $\pm 0,064$          |
| $b_{12}$   | -0,713        | $\pm 0,041$          |
| $b_{11}$   | -0,146        | $\pm 0,054$          |
| $b_{112}$  | -0,660        | $\pm 0,044$          |
| $b_{122}$  | -0,760        | $\pm 0,044$          |
| $b_{1122}$ | -0,166        | $\pm 0,044$          |

Assim como para a azorubina, além dos limites de confiança de cada parâmetro, realizou-se também uma análise da variância (ANOVA) com o objetivo de se verificar o grau de ajuste do modelo aos dados experimentais. O resultado encontra-se na Tabela 12.

**Tabela 12.** Análise da Variância para o descoramento do corante tartrazina.

| Fonte de Variação | SQ    | Nº de g.l. | MQ    |
|-------------------|-------|------------|-------|
| Regressão         | 28,59 | 7          | 4,085 |
| Resíduos          | 0,411 | 12         | 0,030 |
| Falta de ajuste   | 0,411 | 7          | 0,059 |
| Erro puro         | 0,120 | 5          | 0,024 |
| Total             | 29,00 | 19         |       |

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| % de variação explicada ( $R^2$ ) | 0,986 |
| % máxima de variação explicável   | 0,996 |

O ajuste do modelo pode ser primeiramente verificado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Obteve-se um valor de 0,986, significando que o modelo explica 98,6% dos 99,6% de variação teoricamente explicável. Como estes valores se encontram muito próximos, pode-se dizer que esta modelagem é adequada.

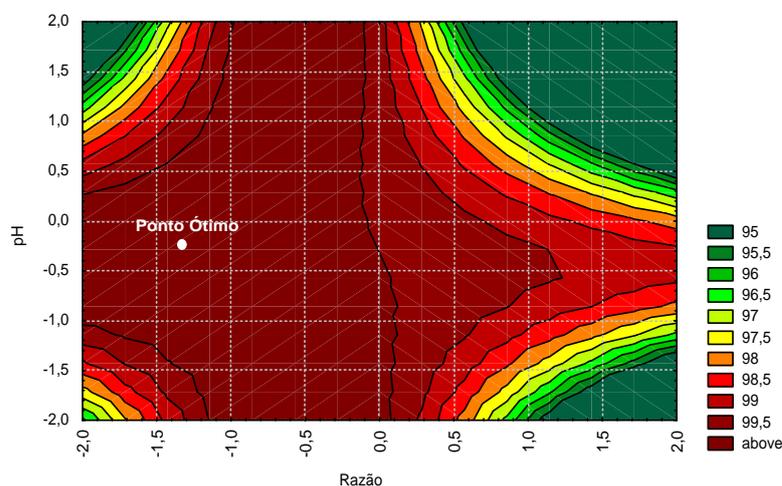
Outra verificação é a comparação entre a razão  $MQ_R/MQ_r$  (média quadrática da regressão dividida pela média quadrática dos resíduos) e a estatística F. Quanto maior a razão for em relação ao F crítico, melhor é o ajuste do modelo. Os valores obtidos para a razão e para o F crítico ( $F_{7,12}$ ) foram 136,17 e 2,91, respectivamente. Ou seja, a razão é aproximadamente 47 vezes maior o que também indica um ajuste adequado do modelo.

Por último, verifica-se a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (média quadrática da falta de ajuste dividida pela média quadrática do erro puro) e a estatística F. Aqui, quanto menor a razão for em relação ao F crítico, melhor é o ajuste. Os valores obtidos para a razão e para o F crítico ( $F_{7,5}$ ) foram 2,46 e 4,88, respectivamente. Como a razão é aproximadamente 2 vezes menor, o modelo pode ser considerado válido (sem falta de ajuste).

Uma vez validado o modelo, partiu-se para a determinação do ponto ótimo de tratamento. Utilizou-se então o pacote Solver que, a partir do método dos mínimos quadrados, estimou os seguintes valores para os fatores:  $pH = 2,8$ ; e razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 0,32$ . A previsão do programa é que, com esse conjunto de fatores, consiga-se uma remoção de cor de 99,89%.

A partir da Equação 89 traçou-se, pelo programa Statistica<sup>®</sup>, o gráfico de contorno que mostra o ponto ótimo de tratamento estimado.

O gráfico de contorno da interação entre os fatores, que mostra as condições ótimas de tratamento para a tartrazina por um tempo de reação de 2 min, podem ser observados na Figura 24.



**Figura 24.** Gráfico de contorno representando a superfície de resposta para o descimento da tartrazina

Uma ampla faixa pode ser observada na superfície de resposta na qual se obtém remoções de cor na ordem dos 100%, demonstrando a boa robustez do processo Fenton para o descimento da tartrazina. Este fato é explicado da mesma forma que foi para azorubina.

Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007) estudaram a cinética de descoramento de uma solução contendo a tartrazina, pelo processo Fenton e, a partir da análise univariada, otimizaram em 98% de remoção de cor, nas condições: concentração inicial de corante =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 13,95 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3$ ; e tempo = 60 min.

Daneshvar et al. (2007), aplicaram o processo de eletrocoagulação para o descoramento da tartrazina. Os autores obtiveram uma remoção de cor de 98% nas seguintes condições: concentração inicial de corante =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; densidade de corrente =  $112,5 \text{ A m}^{-2}$ ;  $\text{pH} = 6$ ; e tempo = 5 min.

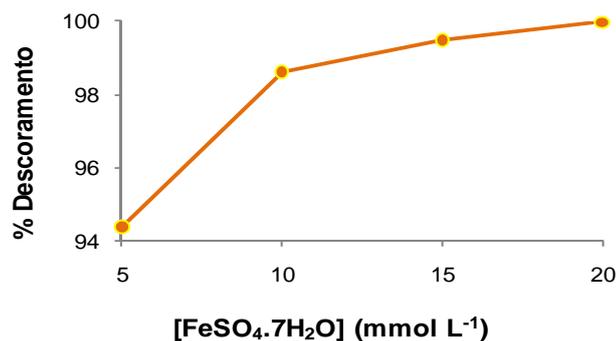
Modirshahla, Behnajady e Ghanbary (2007), estudaram o descoramento da tartrazina pelo processo Fenton e obtiveram um descoramento de 97,4% nas seguintes condições:  $[\text{tartrazina}] = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 19,46 \text{ mg L}^{-1}$ ; e  $\text{pH} = 3$ ; tempo de reação = 20 min

### 5.2.2. Quantidade de Catalisador

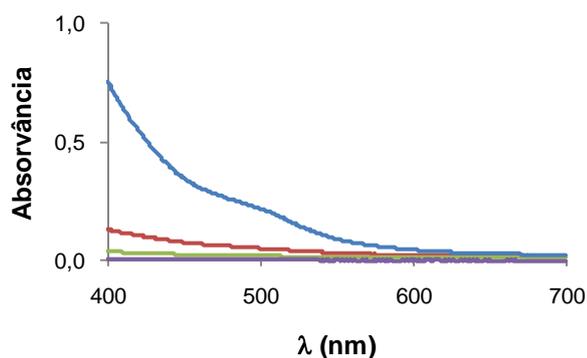
A Figura 25a mostra as massas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  testadas (correspondentes a 5, 10, 15 e  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em relação à porcentagem de descoramento e a Figura 25b as respectivas varreduras na região do visível.

A concentração escolhida de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) foi a de  $15 \text{ mmol L}^{-1}$ , na qual se conseguiu um descoramento de 99,89%. Para as concentrações de 5, 10 e  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , os descoramentos foram de 94,37; 98,61 e 99,97%, respectivamente.

É de se notar que mesmo com concentração de  $15 \text{ mmol L}^{-1}$ , ou seja, menor do que a utilizada para o tratamento da azorubina, a remoção de cor foi ligeiramente superior para a tartrazina. Esse fato deve-se provavelmente à maior estabilidade da molécula de azorubina. Além do mais, a quantidade de lodo pôde ser reduzida em 25%.



(a)



(b)

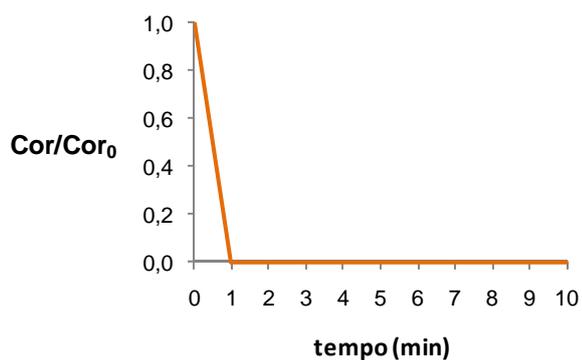
**Figura 25.** Estudo da concentração ótima de catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ): (a) concentração  $\times$  % de descolorimento e (b) espectros de absorvância no visível. Concentração de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : (—)  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , (—)  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , (—)  $15 \text{ mmol L}^{-1}$ , (—)  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A diminuição da quantidade de ferro utilizado de  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  para  $15 \text{ mmol L}^{-1}$  fez com que a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada na reação diminuísse também, de  $0,0625 \text{ mol L}^{-1}$  para  $0,0469 \text{ mol L}^{-1}$ , para uma razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  de valor 0,32.

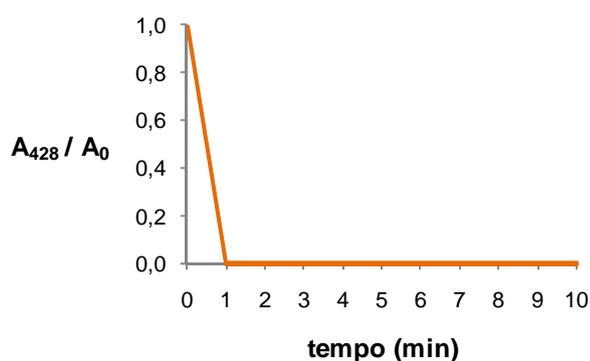
### 5.2.3. Cinética de Descoramento

Inicialmente todos os experimentos foram realizados a um tempo de reação pré-definido de 2 min. Após a definição das condições ótimas de tratamento, estudos relacionados à cinética de reação foram realizados.

Repetiram-se os experimentos nas condições ótimas variando-se o tempo de 1 até 10 min, sendo avaliadas a remoção de cor e a degradação da tartrazina. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 26.



(a)



(b)

**Figura 26.** Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da tartrazina.

Verifica-se que após 1 min de reação, não se observa aumentos na remoção de cor e nem na degradação da tartrazina. De fato, a partir desse tempo, tanto o descoramento quanto a degradação já são de aproximadamente 100%.

Da mesma forma que a azorubina, a tartrazina apresenta elevada porcentagem de remoção de cor, 99,89%. Esse valor foi encontrado logo no primeiro minuto de reação.

Vê-se então que o processo Fenton, uma vez otimizado, pode ser extremamente eficiente para a degradação e a conseqüente remoção de cor de soluções contendo tartrazina. Este fato foi explicado quando se mencionou sobre a azorubina.

O ponto ideal, obtido pelo planejamento experimental, para pH e razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ , foi 2,8 e 0,32 respectivamente, onde em 1 min de reação, obteve-se 99,89% de remoção da cor.

#### 5.2.4. Verificação da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

Conforme a Tabela 10 observa-se que as quantidades de peróxido de hidrogênio, nas amostras tratadas, foram praticamente nulas para todos os pontos do planejamento, o que prova que todo o peróxido de hidrogênio adicionado foi totalmente consumido, ou seja, a sua reação com os íons Fe<sup>2+</sup> foi quase total. A concentração residual de peróxido de hidrogênio no ponto ótimo de tratamento foi de  $7,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, o que corresponde a 0,24 mg L<sup>-1</sup>. Novamente, esse resultado é bastante promissor, considerando-se o acoplamento com um tratamento biológico.

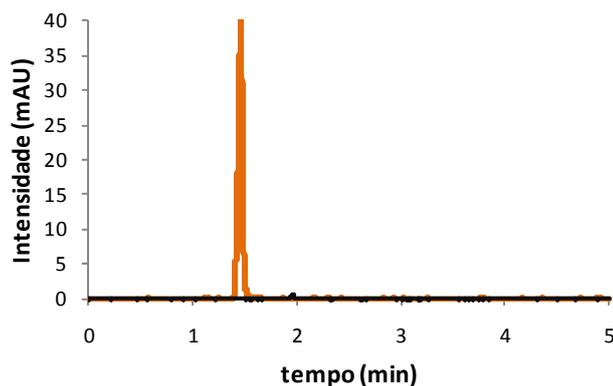
#### 5.2.5. Verificação da concentração de Ferro residual

Para todos os pontos do planejamento experimental, a quantidade de ferro residual no efluente apresentou valores bem inferiores aos permitidos para posterior descarte, sendo que no ponto ótimo esse valor foi de 0,94 mg L<sup>-1</sup>.

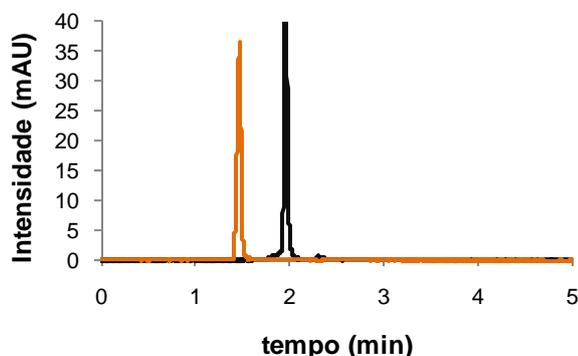
#### 5.2.6. Análise cromatográfica

As análises cromatográficas para a tartrazina, semelhantemente ao ocorrido com a azorubina, mostraram um pico com tempo de retenção ( $t_R$ ) de 1,461 min, quando monitorado a 429 nm. Após o tratamento (1 min), nota-se a ausência de qualquer substância, o que mostra o total desaparecimento do corante, conforme apresentado na Figura 27.

Relativamente às análises cromatográficas monitoradas a 250 nm, nota-se que antes do tratamento a molécula corada também absorve ( $t_R = 1,461$  min) e que após o tratamento há o seu total desaparecimento, contudo surge um outro pico, com tempo de retenção ( $t_R$ ) de 1,955 min, conforme apresentado na Figura 28. Esse fato indica o surgimento de uma ou mais substâncias formadas a partir da degradação da azorubina pelo processo Fenton.



**Figura 27.** Cromatograma referente ao corante tartrazina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 429 nm.



**Figura 28.** Cromatograma referente ao corante tartrazina antes (—) e após (—) o tratamento Fenton monitorado a comprimento de onda de 250 nm.

### 5.2.7. Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Esta análise foi efetuada na amostra inicial e na correspondente ao ponto ótimo de tratamento, com duração de reação de 1 min. As concentrações de COD determinadas foram de 95 e 60,5 mg L<sup>-1</sup> para as amostras inicial e tratada, respectivamente, perfazendo uma mineralização de 36,3%. Este resultado não se deve à degradação incompleta da tartrazina, uma vez que se obteve 100% de degradação, e sim, devido à formação de produtos mais difíceis de serem oxidados ao longo do processo Fenton.

Em comparação com a azorubina, verificou-se que houve uma diminuição de, aproximadamente 13% na remoção da matéria orgânica. Este fenômeno ocorre devido à provável

diferença entre as estruturas moleculares de cada corante e à(s) diferente(s) substância(s) formada(s) ao longo do processo Fenton.

Percebe-se, então, a necessidade de se ter condições oxidantes mais vigorosas e um tempo de tratamento maior para que se obtenham porcentagens maiores de mineralização para a tartrazina, da mesma forma que foi para a azorubina.

### **5.2.8. Verificação da Fitotoxicidade**

O índice de germinação (IG) foi determinado para a solução inicial e para a amostra do ponto ótimo, tratado pelo processo Fenton. A tartrazina não apresentou fitotoxicidade na concentração usada, na medida em que os índices de germinação, para todas as diluições, apresentaram valores superiores aos da solução-controle, ou seja, superiores a 100%, sendo possível que este corante tenha sido usado pelas sementes como nutriente. Portanto, não foi possível, para a amostra inicial, calcular-se a  $CE_{50}(\%)$ .

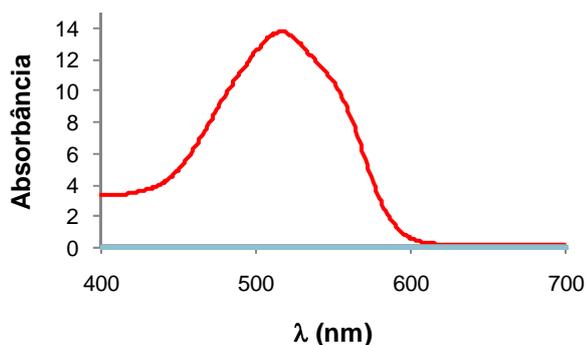
Para a amostra tratada, a  $CE_{50}(\%)$  estimada foi de  $89,00^{+6,62}_{-6,16}$ . Este resultado indica que a metodologia aplicada tornou o efluente levemente tóxico. O aumento da fitotoxicidade deve-se à(s) substância(s) geradas no processo Fenton e que não foram degradadas, como pode ser observado por meio da análise de COD.

## **5.3. Influência dos Aditivos**

### **5.3.1. Azorubina**

Os experimentos para o descoramento da solução, composta por  $333 \text{ mg L}^{-1}$  de azorubina, 2,5% (em massa por volume) de igualizante e  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  de anti-espumante pelo processo Fenton, foi realizado para as condições ótimas de tratamento encontrado previamente pelo planejamento experimental.

A Figura 29 apresenta os espectros na região do visível antes e após a realização do processo Fenton para os experimentos realizados. Observa-se a grande diferença entre as áreas dos espectros, condizente com uma eficiência de quase 100% para o descoramento do corante azorubina. Essa redução significativa demonstra a alta eficácia do processo Fenton.



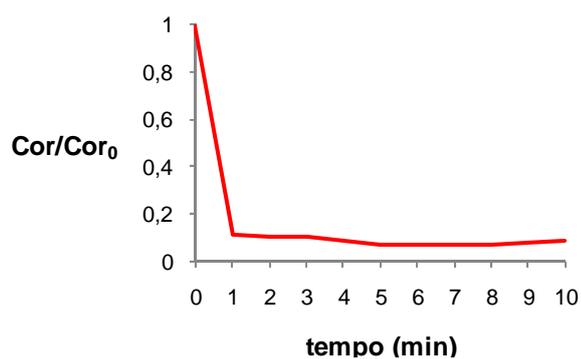
**Figura 29.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo  $333 \text{ mg L}^{-1}$  do corante azorubina + aditivos.

Os experimentos nas condições ótimas variando-se o tempo de 1 até 10 min, sendo avaliadas a remoção de cor e a degradação da azorubina, mas agora na presença dos aditivos. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 31.

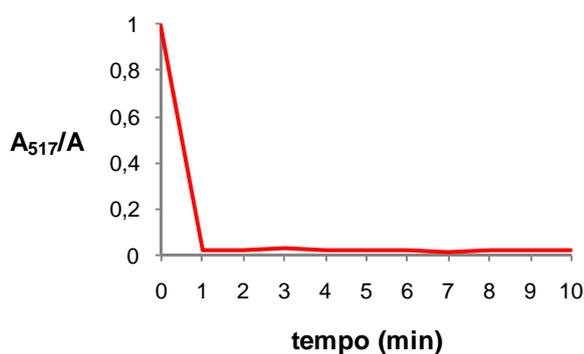
Verifica-se que após 1 min de reação, não se observa aumentos na remoção de cor e nem na degradação da azorubina.

O tempo ótimo escolhido foi de 1 min para a remoção de cor de 89%. Uma das razões para esta escolha foi que para os outros tempos de reação não houve mudança significativa, como ocorreu para os corantes em meio aquoso.

Contudo, e apesar de ocorrer uma diminuição acentuada na remoção de cor de 99,87% para 89%, após a adição dos aditivos (Figura 30a), o processo Fenton, ainda continua a ser eficiente para a degradação do corante, como se pode observar pela Figura 30b.



(a)



(b)

**Figura 30.** Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da azorubina + aditivos.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi nula, para o ponto ótimo de tratamento, o que prova que todo o peróxido de hidrogênio adicionado foi totalmente consumido, ou seja, a sua reação com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi quase total, apesar da presença de outras substâncias.

A concentração residual de ferro foi de  $0,82 \text{ mg L}^{-1}$ , bem inferiores aos permitidos para posterior descarte. Este resultado é ótimo no sentido de ainda continuar a ocorrer a precipitação quase total do ferro na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mesmo após a adição dos aditivos.

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), na amostra inicial e na tratada por 1 min, foram de  $6.582$  e  $5.535 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, perfazendo uma mineralização de 29,3%. Este resultado não se deve à degradação incompleta da azorubina, uma vez que se obteve aproximadamente 100% de degradação, e sim, devido à formação de produtos mais difíceis de serem oxidados ao longo do processo Fenton. Houve uma diferença bastante acentuada em relação à azorubina em meio aquoso (29,3%). Comprova-se, então, a diminuição da eficiência do processo Fenton quando os aditivos são adicionados.

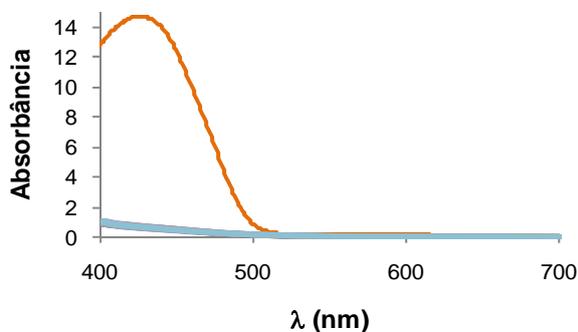
O índice de germinação (IG) foi determinado para a solução inicial e para a amostra do ponto ótimo, tratado pelo processo Fenton. A azorubina apresentou toxicidade na concentração inicial. Para a amostra inicial, a  $CE_{50}(\%)$  foi de  $6,16^{+1,60}_{-1,27}$ .

Para a amostra tratada, a  $CE_{50}(\%)$  estimada foi de  $8,73^{+1,34}_{-1,16}$ . Este resultado indica que a metodologia aplicada não tornou o efluente tóxico, na medida em que a diferença entre as  $CE_{50}(\%)$  não é estatisticamente significativa. Isso acontece porque são os aditivos são os principais responsáveis por conferirem toxicidade à solução.

### 5.3.2. Tartrazina

Os experimentos para o descoramento da solução, composta por  $333 \text{ mg L}^{-1}$  de tartrazina, 2,5% (em massa por volume) de igualizante e  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  de anti-espumante pelo processo Fenton, também foi realizado para as condições ótimas de tratamento encontrado previamente pelo planejamento experimental.

A Figura 31 apresenta os espectros na região do visível antes e após a realização do processo Fenton para os 10 experimentos realizados. Observa-se a grande diferença entre as áreas dos espectros, condizente com uma eficiência de quase 100% para o descoramento do corante azorubina, juntamente com os aditivos. Essa redução significativa continua demonstrando a alta eficácia do processo Fenton.

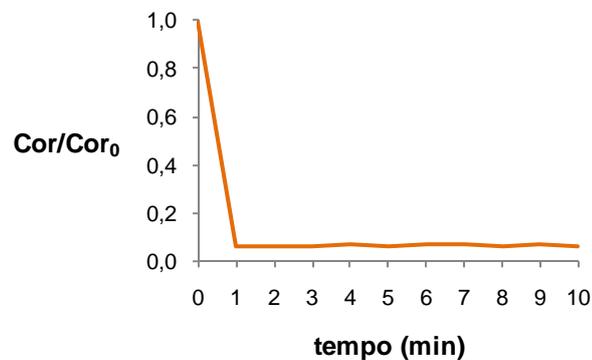


**Figura 31.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da solução contendo  $333 \text{ mg L}^{-1}$  do corante tartrazina + aditivos.

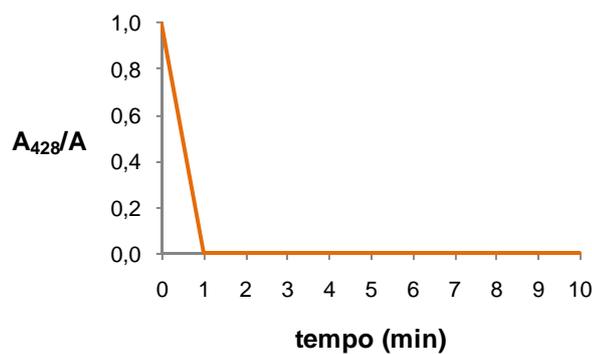
Os experimentos nas condições ótimas variando-se o tempo de 1 até 10 min, sendo avaliadas a remoção de cor e a degradação da tartrazina, mas agora na presença dos aditivos. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 32.

Verifica-se que após 1 min de reação, não se observa aumentos na remoção de cor e nem na degradação da tartrazina.

O tempo ótimo escolhido foi de 1 min para a remoção de cor de 94%. Uma das razões para esta escolha foi que para os outros tempos de reação não houve mudança significativa, como ocorreu para os corantes em meio aquoso, como já foi mencionado no estudo da azorubina.



(a)



(b)

**Figura 32.** Cinética de (a) remoção de cor e (b) degradação da tartrazina + aditivos.

Contudo, e apesar de ocorrer uma diminuição acentuada na remoção de cor de 99,89% para 94%, após a adição dos aditivos, o processo Fenton, ainda continua a ser eficiente para a degradação e a conseqüente remoção de cor de soluções. Além do mais, a tartrazina respondeu melhor à presença dos aditivos, quanto à remoção de cor, relativamente à azorubina

Comparando os dois corantes na presença dos aditivos, verificou-se que ocorreu uma maior remoção de cor para a tartrazina (94%) do que para a azorubina (89%). Apesar de a diferença não ser tão discrepante, ela pode existir devido à estabilidade da molécula azorubina ser maior do que a tartrazina.

As quantidades de peróxido de hidrogênio, nas amostras tratadas, foram praticamente nulas, o que prova que todo o peróxido de hidrogênio adicionado foi totalmente consumido, ou seja, a sua reação com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi quase total, apesar da presença de uma substância orgânica a mais.

A concentração residual de ferro foi de  $0,90 \text{ mg L}^{-1}$ , bem inferiores aos permitidos para posterior descarte. Este resultado é ótimo no sentido de ainda continuar a ocorrer a precipitação quase total do ferro na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mesmo após a adição dos aditivos.

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), na amostra inicial e na tratada por 1 min, foram de  $5.287$  e  $4.515 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, perfazendo uma mineralização de 14,6%. Este resultado não se deve à degradação incompleta da azorubina, uma vez que se obteve aproximadamente 100% de degradação, e sim, devido à formação de produtos mais difíceis de serem oxidados ao longo do processo Fenton. Houve uma diferença bastante acentuada em relação à tartrazina em meio aquoso, para qual a remoção de COD foi de 36,2%. Comprova-se, então, a diminuição da eficiência do processo Fenton quando mais substâncias são adicionadas.

O teste de fitotoxicidade também foi realizado de modo a averiguar a influência dos aditivos na tartrazina.

O índice de germinação (IG) foi determinado para a solução inicial e para a amostra do ponto ótimo, tratado pelo processo Fenton. A tartrazina apresentou fitotoxicidade na solução inicial. Para a amostra inicial, a  $\text{CE}_{50}(\%)$  foi de  $12,55^{+1,23}_{-1,11}$ .

Para a amostra tratada, a  $\text{CE}_{50}(\%)$  estimada foi de  $14,50^{+0,84}_{-0,78}$ . Este resultado indica que a metodologia aplicada não tornou o efluente tóxico, na medida em que a diferença entre as

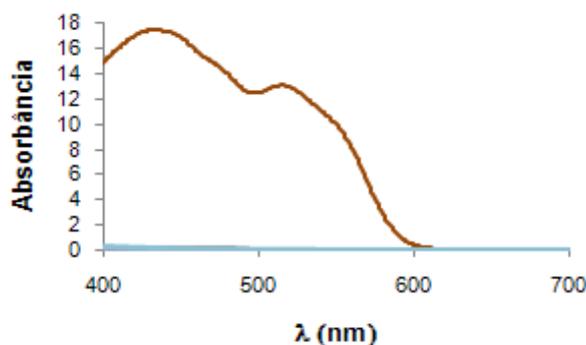
$CE_{50}(\%)$  não é estatisticamente significativa. Isso acontece porque são os aditivos que conferem toxicidade à solução.

Na presença dos aditivos, a azorubina se mostrou levemente mais tóxica que a tartrazina. Contudo, para ambos os corantes o tratamento, descorou as soluções e não as tornou tóxicas, visto que a diferença entre a antes e após o tratamento, a  $CE_{50}(\%)$  não é estatisticamente significativa.

#### 5.4. Mistura Azorubina + Tartrazina

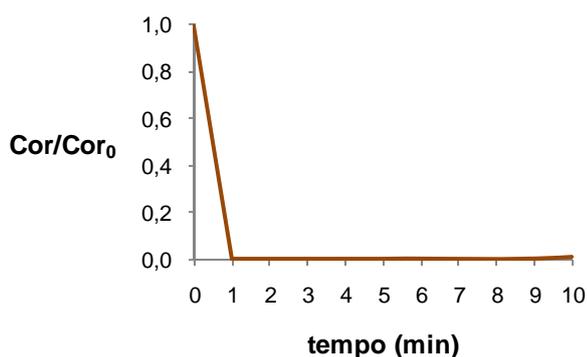
Os experimentos de descoramento da mistura entre a azorubina e a tartrazina, com concentração final de  $666 \text{ mg L}^{-1}$ , pelo processo Fenton, foi realizado para as condições ótimas de tratamento encontrado a partir da média entre os pontos ótimos da azorubina e da tartrazina em separado.

A Figura 33 apresenta os espectros na região do visível antes e após a realização do processo Fenton para os experimentos realizados. Observa-se a grande diferença entre as áreas dos espectros, condizente com uma eficiência de quase 100% para o descoramento da mistura entre a azorubina e a tartrazina.



**Figura 33.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da mistura entre a azorubina e a tartrazina contendo uma concentração final de  $666 \text{ mg L}^{-1}$ .

O resultado dos experimentos nas condições ótimas variando-se o tempo de 1 até 10 min, sendo avaliada a remoção de cor da mistura, encontra-se na Figura 34.



**Figura 34.** Cinética de remoção de cor para a mistura entre a azorubina e a tartrazina.

Verifica-se que após 1 min de reação, não se observam aumentos na remoção de cor da mistura. De fato, a partir desse tempo, tanto o descoramento já é de aproximadamente 100%. O tempo ótimo escolhido foi de 2 min com uma remoção de cor de 99,50%. As condições do tratamento foram: razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 0,48$ ;  $pH = 2,82$ ; e temperatura =  $39^{\circ}C$ .

As quantidades de peróxido de hidrogênio, nas amostras tratadas, foram aproximadamente nulas para todos os experimentos, o que prova que todo o peróxido de hidrogênio adicionado foi totalmente consumido, ou seja, a sua reação com os íons  $Fe^{2+}$  foi quase total.

A concentração residual de ferro foi de  $0,69\text{ mg L}^{-1}$ , bem inferiores aos permitidos para posterior descarte. Este resultado é ótimo no sentido de ainda continuar a ocorrer a precipitação quase total do ferro na forma de  $Fe(OH)_3$ .

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), na amostra inicial e na tratada por 2 min, foram de 231 e  $83,5\text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, perfazendo uma mineralização de 62,4%. Este resultado não se deve à degradação incompleta da mistura, uma vez que se obteve aproximadamente 100% de degradação, e sim, devido à formação de produtos mais difíceis de serem oxidados ao longo do processo Fenton. Em relação às mineralizações obtidas com a azorubina (58,6%) e a tartrazina (36,4%) em separado, a alcançada com a mistura foi ligeiramente superior.

Relativamente ao teste de fitototoxicidade, a mistura não apresentou fitotoxicidade na concentração usada, na medida em que os índices de germinação, para todas as diluições, apresentaram valores superiores aos da solução-controle, ou seja, superiores a 100%, sendo

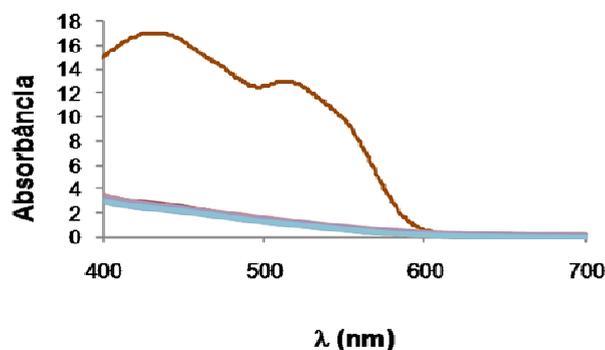
possível que este corante tenha sido usado pelas sementes como nutriente. Portanto, não foi possível, para a amostra inicial, calcular-se a  $CE_{50}$ .

Para a amostra tratada, a  $CE_{50}(\%)$  estimada foi de  $61,61^{+2,80}_{-2,93}$ . Este resultado indica que a metodologia aplicada tornou o efluente tóxico. É de se notar que a solução da mistura entre os corantes ficou mais tóxica do que as soluções da azorubina e tartrazina em separado. Este fato deve-se provavelmente à formação de substância(s) mais tóxica(s), uma vez que se está a aumentar o número de moléculas orgânicas em solução e conseqüentemente a quantidade de possíveis reações.

#### 5.4. Mistura Azorubina + Tartrazina e Aditivos

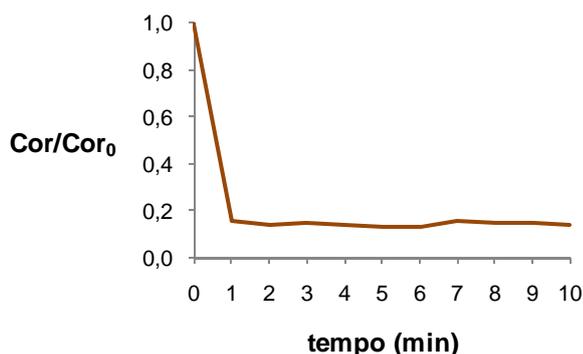
O estudo entre a mistura dos dois corantes, com concentração final de  $666 \text{ mg L}^{-1}$ , juntamente com os aditivos, também foi realizados através da média entre os pontos ótimos de tratamento, gerados pelo planejamento estatístico.

A Figura 35 apresenta os espectros na região do visível antes e após a realização do processo Fenton para os experimentos realizados. Observa-se a grande diferença entre as áreas dos espectros, condizente com uma eficiência de quase 100% para o descoramento da mistura entre a azorubina, a tartrazina e os aditivos.



**Figura 35.** Espectros de absorção na região do visível antes e após o tratamento Fenton, demonstrando o descoramento da mistura entre a azorubina e a tartrazina, com uma concentração final de  $666 \text{ mg L}^{-1}$  e os aditivos.

O resultado dos experimentos nas condições ótimas variando-se o tempo de 1 até 10 min, sendo avaliada a remoção de cor da mistura, encontra-se na Figura 36. Observa-se que o aumento de tempo de reação não se justificaria, visto que a variação é mínima. No entanto, o tempo de reação escolhido foi 2 min devido a ser aproximadamente o tempo médio de reação entre os dois corantes.



**Figura 36.** Cinética de remoção de cor para a mistura entre a azorubina, a tartrazina e os aditivos.

Verifica-se, após 2 min de reação obteve-se 86,26% de remoção de cor, para as condições ótimas de tratamento de: razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 0,48$ ;  $pH = 2,82$ ; e temperatura =  $39^{\circ}C$ .

Contudo, e apesar de ocorrer uma diminuição acentuada na remoção de cor de 92% e 94% para a azorubina e tartrazina com os aditivos, respectivamente, para 86,26%, o processo Fenton, ainda continua a ser eficiente para a remoção de cor de soluções. Esta diminuição deve-se à maior concentração de matéria orgânica presente na solução por conta dos aditivos.

As quantidades de peróxido de hidrogênio, nas amostras tratadas, foram aproximadamente nulas para todo o ponto ótimo de tratamento, o que prova que todo o peróxido de hidrogênio adicionado foi totalmente consumido, ou seja, a sua reação com os íons  $Fe^{2+}$  foi quase total.

Relativamente à quantidade de ferro residual, nas condições ótimas de tratamento, este apresentou valores de  $0,60\text{ mg L}^{-1}$ . Este resultado é ótimo no sentido de ainda continuar a ocorrer a precipitação quase total do ferro na forma de  $Fe(OH)_3$ .

A partir da determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) verificou-se que na amostra inicial e na correspondente ao ponto ótimo de tratamento, com duração de reação de 2 min, foram de 4.567 e 4.721 mg L<sup>-1</sup> para as amostras inicial e tratada, respectivamente, perfazendo uma mineralização de 11,0%. Este resultado não se deve à degradação incompleta da mistura, uma vez que se obteve quase 100% de degradação, e sim, devido à formação de produtos mais difíceis de serem oxidados ao longo do processo Fenton. Em relação à tartrazina com os aditivos (9,7%), observa-se que o tratamento Fenton foi ligeiramente mais eficiente. Contudo, para a azorubina (15,90%) esse fato não se revelou. Porém é de se notar que a diferença entre eles não é assim tão significativa e que, além disso, para o tratamento da azorubina, a reação ocorreu em 4 min, enquanto que para a tartrazina esse tempo foi de 1 min.

O teste de fitotoxicidade também foi realizado de modo a averiguar a influência da mistura entre os corantes com os aditivos.

O índice de germinação (IG) foi determinado para a solução inicial e para a amostra do ponto ótimo, tratado pelo processo Fenton. A solução inicial apresentou toxicidade, na qual a CE<sub>50</sub>(%) foi de 7,64<sup>+4,30</sup><sub>-2,75</sub>.

Para a amostra tratada, a CE<sub>50</sub>(%) estimada foi de 6,31<sup>+1,84</sup><sub>-1,42</sub>. Este resultado indica que a metodologia aplicada não tornou o efluente tóxico, na medida em que a diferença entre a CE<sub>50</sub>(%) não é estatisticamente significativa.

Em comparação entre todos os sistemas estudados verificou-se que na ausência dos aditivos, as soluções não apresentam toxicidade. Porém após a adição destes ocorre um aumento significativo.

## 6. CONCLUSÕES

Ao longo deste estudo várias leituras podem ser retiradas. A realização do planejamento composto central, pelo Statistica<sup>®</sup>, revelou-se de extrema importância. Esta ferramenta estatística avaliou a variação de todos os fatores que influenciam o processo Fenton de forma multivariada, minimizando-se assim os erros sistemáticos e o número de experimentos.

Relativamente aos corantes estudados, tanto a azorubina como a tartrazina apresentaram alta remoções de cor para todos os experimentos do planejamento experimental, mostrando a grande robustez da técnica. A condição ótima de tratamento foi determinada e, a alta remoção de cor e a degradação dos corantes foram observadas pela técnica de espectroscopia e CLAE. As concentrações de peróxido de hidrogênio e de ferro total residuais, para ambos os corantes, encontraram-se bem inferiores aos limites, comprovando assim a eficácia do tratamento. Contudo, a remoção de matéria orgânica foi superior para a azorubina, na medida em que o seu tempo de reação também foi superior. Pelas análises cromatográficas verificou-se a formação de outra(s) substância(s) que podem justificar o leve aumento da toxicidade.

Com a adição dos aditivos e, em relação ao tratamento em meio aquoso, provou-se que há uma diminuição significativa da remoção de cor, da análise de COT e da fitotoxicidade do efluente tratado. Além disso, a degradação dos corantes torna-se inferior, especialmente para a azorubina, que foi a que apresentou menor valor. As concentrações de peróxido e de ferro residuais continuam inferiores aos valores máximos aceitáveis. É de se notar que a concentração de peróxido é nula para o ponto ótimo de tratamento, ao passo que a mineralização da matéria orgânica é menor e a amostra tratada tem a sua fitotoxicidade aumentada, concluindo-se assim que a eficiência do tratamento é negativamente influenciada pela presença dos aditivos utilizados pelas indústrias.

Com a mistura dos corantes, em meio aquoso, relativamente aos corantes em separado, houve uma redução no descoramento e um aumento da fitotoxicidade, mostrando a possível formação de outra(s) substância(s) mais resistente(s) à oxidação. Contudo, ocorreu a completa degradação do corante nos primeiros dois minutos de tratamento. A concentração de peró-

xido residual foi nula, enquanto que a do ferro foi praticamente o mesmo que a azorubina e superior a da tartrazina. A remoção do COD foi superior em relação a ambos os corantes.

O sistema constituído pelos dois corantes e pelos aditivos, em relação ao meio aquoso, obteve-se o decréscimo significativo na remoção da cor, na fitotoxicidade e na análise do COD, provando mais uma vez que o fator determinante são os aditivos. A completa degradação do corante foi verificada. A concentração de peróxido residual foi nula obtendo-se o mesmo resultado, enquanto que a do ferro foi inferior.

Em suma, o processo Fenton foi extremamente eficaz para os corantes azorubina e tartrazina, na medida em que se obtiveram altas percentagens de remoção de cor e baixos valores de peróxido de hidrogênio e de ferro. A diminuição da remoção deve-se, provavelmente à formação de outra(s) substância(s), enquanto que, o aumento da fitotoxicidade dos corantes deve-se à adição dos aditivos.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudar as rotas de degradação dos corantes azorubina e tartrazina, de modo a esclarecer as diferenças de comportamento no processo Fenton.
- Estudar o mecanismo de degradação dos aditivos. Em seguida, realizar um estudo mais aprofundado sobre a toxicidade dos aditivos, tentando-se entender a ação tóxica deles e de seus respectivos produtos de degradação.
- Investigar outros processos oxidativos avançados na tentativa de se alcançar mineralizações maiores, tanto dos corantes utilizados quanto dos aditivos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAD, J. M. T. **Controle químico de qualidade**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 204p.

ALATON, I.; TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 31-39, 2007.

ALEBOYEH, A.; DANESHVAR, N.; KASIRI, M. B. Optimization of C.I. acid red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology. **Chemical Engineering and processing**, v. 47, n. 5, p. 827-832, 2008.

ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183f. Dissertação (Doutorado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

AY, F.; CATALKAYA, E.; KARGI, F. A statistical experiment design approach for advanced oxidation of direct red azo-dye by photo-fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 230-236, 2009.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo – fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 131-144, 1999.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A Kinetic model for the decolorization of C.I. acid yellow 23 by fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1-2, p. 98-102, 2007.

BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador**. 2007. 82f. Tese (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BUENO, W.A.; DEGRÈVE, L. **Manual de laboratório de físico-química**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1980. 287p.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n.º 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 Out. 2009

CAO, J.; WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L.; HAN, S. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 38, n. 3, p. 565-571, 2000.

CARREIRA, M.F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. 2006. 102f. Dissertação (Doutorado) - Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 39, n. 2, p. 244-253, 2007.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-399, 2002.

CRAVOTTO, G.; CARLO, S.; ONDRUSCHKA, B.; TUMIATTI, V.; ROGGERO, C. M. Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid Fenton-like reagents and microwaves. **Chemosphere**, v. 69, n. 8, p. 1326-1329, 2007.

CUNHA, G. M. A.; NETO, A. A. E.; MEDEIROS, G. G. D.; SILVA, D. N.; MOTA1, A. L. N. CIAVONE-FILHO. Uso do processo foto – fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **4ºPEDPETRO**, v. 6, n. 2, p. 1-10, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L., C., A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of an azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operation parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 111-116, 2003.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; GHADIM, A. R. A.; RASOULIFARD, M. H. Decolorization of C.I. acid yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 566-572, 2007.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolyses, fenton reagent and photo – fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 913-922, 2002.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 158, n. 1, p. 27-36, 2003.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v. 49, n. 2, p. 117-125, 2001.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 162f. Tese (Doutorado) - Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Photochemically activated degradation of reactive dyes statistical modeling of the reactor performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 45-51, 2000.

HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C.C.; CHEN, C.Y. Degradation of Azo dyes using low iron concentration of fenton and fenton – like system. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, 2005.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 31, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

KAMMRADT, Patrícia Bastos. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 92f. Dissertação (Mestrado) — Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; PO, S.T. Decolorization of textile wastewater by photofenton oxidation technology. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1287-1294, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of petroleum – contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

LIN, J.; ZHAO, X.; LIU, D.; YU, Z.; ZHANG, Y.; XU, H. The decoloration and mineralization of azo dye C.I. acid red 14 by sonochemical process: rate improvement via fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 541-546, 2008.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by fenton and photo – fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J.A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical – biological process: fenton's reagent yeast. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1103-1109, 2007.

MACHADO, L. L. **Utilização de composto carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 149f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Processos Químicos e Biotecnológicos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ions as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 3, p. 241-250, 2003.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; OLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 435-441, 2004.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; GHANBARY, F. Decolorization and mineralization of C.I. acid yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 3, p. 305-310, 2007.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolorization of reactive orange 4 by fenton and photo – fenton oxidation technology. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 3, p. 315-321, 2004.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo – fenton and fenton - like processes. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 161, n. 1, p. 87-93, 2003.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, n. 1, p. 61-68, 2004.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2007. 480p.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as a advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NI, C.H.; CHEN, J.N. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol in aqueous solution with alumina as a catalyst. **Water Science Technology**, v. 43, n. 2, p. 213-220, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto – fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-fenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

PAPADOPOULOS, A. E.; FATTA, D.; LOIZIDOU, M. Development and optimization of dark fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 558-563, 2007.

PAPÍC, S.; VUJEVI, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous fenton and UV/fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1137-1145, 2009.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalyses B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PÉREZ - URQUIZA, M.; FERRER, R.; BELTRÁN, J. L. Determination of sulphonated dyes in water by ion – interaction high – performance liquis chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 883, n. 1-2, p. 227-234, 2000.

PÉREZ - URQUIZA, M.; FERRER, R.; BELTRÁN, J. L. Determination of sulphonated azo dyes in river water samples by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 883, n. 1-2, p. 277-283, 2002.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment Ecological Risk Assessment: In Situ and Laboratory Toxicity Testing of Lake Orta Sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

SAQUIB, M.; MUNEEER, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, remazol brilliant blue R under sunlight and artificial light source. **Dyes and Pigments**, v. 53, n. 3, p. 237-249, 2002.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 82f. Dissertação (Mestrado) - Química Analítica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SUN, J.; SUN, S.; SUN, J.; SUN, R.; QIAO, L.; GUO, H.; FAN, M. Degradation of azo dye acid black 1 using low concentration iron of fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 6, p. 761-766, 2007.

SUN, S.; LI, C.; SUN, J.; SHI, S.; FAN, M.; ZHOU, Q. Decolorization of na azo dye orange G in aqueous solution by fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1052-1057, 2009.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.A. Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

TORRADES, F.; PÉREZ, M A, MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of fenton and photo – fenton reaction for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211-1220, 2003.

WANG, Y. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 990-994, 2000.

WANG, A.; QU, J.; RU, J.; LIU, H.; GE, J. Mineralization of an azo dye acid red 14 by electro-fenton's reagent using na activated carbon fiber cathode. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 3, p. 227-233, 2005.

WANG, S. A comparative study of fenton and fenton – like reaction kinetics in the decolourization of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 714-720, 2008.

WANG, S.; QU, J.; LIU, H.; RU, J. Mineralization of an azo dye acid red 14 by photoelectro-fenton process using na activated carbon fiber cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 393-399, 2008.

XU, X.; LI, H.; WANG, W.; GU, J. Degradation of dyes in aqueous solutions by the fenton's process. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 595-600, 2004.

YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. **Water Science Technology**, v. 44, n. 5, p. 15-21, 2001.

ZHAO, H.; XUB, S.; ZHONGB, J.; BAOA, X. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO<sub>2</sub> suspension systems. **Catalysis Today**, v. 93-95, n. 1, p. 857-861, 2004.

## ANEXO I

**Tabela 13.** Índice de germinação em função das diluições das soluções testadas.

|        |                | Solução de Azorubina<br>Concentração (%) |     |    |    |    |     |     |     |     |
|--------|----------------|--|-----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
|        |                | Branco                                   | 100 | 90 | 85 | 80 | 70  | 50  | 30  | 10  |
| IG (%) | <b>Bruto</b>   | 100                                      | 137 | —  | —  | —  | 134 | 123 | 108 | 127 |
|        | <b>Tratado</b> | 100                                      | 35  | 49 | 65 | 67 | 91  | 108 | 157 | 40  |

|        |                | Solução de Tartrazina<br>Concentração (%) |     |    |    |    |     |     |     |     |
|--------|----------------|---|-----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
|        |                | Branco                                    | 100 | 90 | 85 | 80 | 70  | 50  | 30  | 10  |
| IG (%) | <b>Bruto</b>   | 100                                       | 119 | —  | —  | —  | 141 | 131 | 108 | 123 |
|        | <b>Tratado</b> | 100                                       | 44  | 46 | 57 | 81 | 119 | 156 | 164 | 124 |

|        |                | Solução de Azorubina + Aditivos<br>Concentração (%) |    |     |    |     |    |      |      |      |
|--------|----------------|---|----|-----|----|-----|----|------|------|------|
|        |                | Branco  | 70 | 50  | 40 | 30  | 20 | 10   | 5    | 1    |
| IG (%) | <b>Bruto</b>   | 100   |    | 1,4 |    | 7,3 |    | 52,2 | 51,9 | 83,5 |
|        | <b>Tratado</b> | 100   |    | 1,1 |    | 3   |    | 57   | 71,8 | 99,7 |

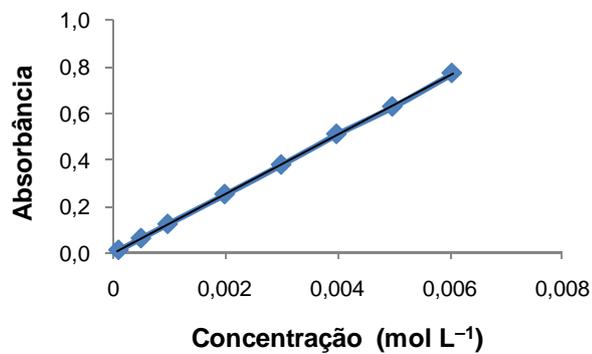
  

|        |                | Solução de Azorubina + Tartrazina<br>Concentração (%) |     |    |     |    |     |    |     |     |
|--------|----------------|---|-----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|
|        |                | Branco  | 100 | 90 | 70  | 60 | 50  | 40 | 30  | 10  |
| IG (%) | <b>Bruto</b>   | 100   | 139 | —  | 125 | —  | 113 | —  | 103 | 100 |
|        | <b>Tratado</b> | 100   | 9   | —  | 26  | 61 | 77  | 85 | 112 | 138 |

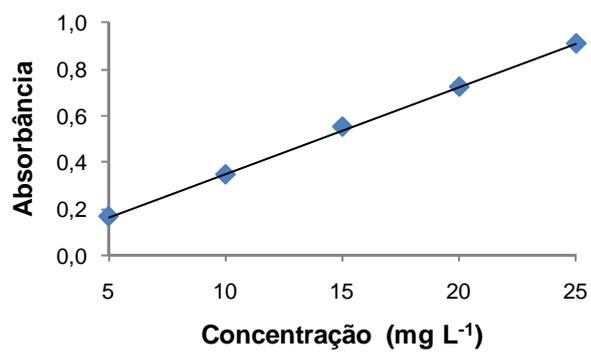
  

|        |                | Solução de Azorubina + Tartrazina + Aditivos<br>Concentração (%) |     |    |    |    |    |    |    |      |
|--------|----------------|--|-----|----|----|----|----|----|----|------|
|        |                | Branco   | 50  | 30 | 20 | 15 | 10 | 5  | 1  | 1/2  |
| IG (%) | <b>Bruto</b>   | 100  | —   | 2  | 15 | 27 | 42 | 65 | 66 | —    |
|        | <b>Tratado</b> | 100  | 0,8 | 3  | —  | 25 | 33 | 69 | 79 | 81,5 |

## ANEXO II



(a)



(b)

**Figura 37.** Curvas de calibração referentes às determinações das concentrações residuais de (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) Fe.