Natália Sabes Sabatini

**Estudo da Aplicação das Micro-ondas Acopladas ao Processo Oxidativo
Avançado Fenton na Degradação do Corante Tartrazina**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos – SP

2014

AGRADECIMENTOS

À minha família: Emilson, Neire, Guilherme e Gabriel.

Ao Leandro por toda a paciência, amor e apoio.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho, contribuindo para o meu crescimento profissional. Obrigada pelo aprendizado

As minhas amigas Leticia, Marcia, Gabriela, Ana Paula e Tanare.

Aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais: Ana, Dulce, Katherine, Mônica, Ricardo (agregado), Rodrigo, Thiago e Ulisses, por todo auxílio para realização deste trabalho, pelos momentos de descontração e por me acolherem tão bem.

A Prof. Dra. Eny Maria Vieira e ao Prof. Dr. seus alunos pela disposição e ajuda.

RESUMO

SABATINI, N. S. **Estudo da aplicação das micro-ondas acopladas ao processo oxidativo avançado Fenton na degradação do corante tartrazina**. 2014. 82f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Esta dissertação teve como objetivo estudar o acoplamento das micro-ondas ao processo Fenton para o tratamento de uma solução de um corante azóico, tartrazina, 300 mg L^{-1} . Para isso, foi realizado um planejamento fatorial 2^4 para a determinação dos efeitos dos fatores quantitativos: pH, concentração (razão) de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e vazão; e do uso das micro-ondas como fator qualitativo, sobre o tratamento. A variável-resposta utilizada foi a porcentagem de descolorimento obtida pela área sob o espectro de absorção na região do visível (400 a 700 nm). Os resultados indicaram que o único fator estatisticamente significativo foi o pH. A partir dessa informação, outras avaliações foram realizadas a fim de se reforçar o resultado obtido. Realizaram-se análises de mineralização, ecotoxicidade e cromatografia líquida de alta eficiência, nas melhores condições de tratamento a fim de se comparar os processos Fenton e Fenton acoplado às micro-ondas: $[\text{Fe}^{2+}] = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 6 e tempo de reação de 25 min. Não foram observadas diferenças significativas de mineralização entre os processos Fenton e Fenton acoplado às micro-ondas, assim como na cromatografia líquida de alta eficiência e na ecotoxicidade. Em condições intermediárias utilizadas no planejamento experimental $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 7, variou-se a potência do forno de micro-ondas de 244,2 a 628,0 W e o tempo de residência de 7 a 90 s. Também não houve diferença significativa, tanto no desempenho de descolorimento quanto na mineralização. Usando-se uma lâmpada de descarga sem eletrodo por 25 min após a reação de Fenton, mais uma vez não houve diferença significativa entre os processos Fenton e foto-Fenton. Conclui-se, portanto, que dentro da faixa estudada as micro-ondas não interferiram no processo.

ABSTRACT

SABATINI, N. S. **Estudo da aplicação das micro-ondas acopladas ao processo oxidativo avançado Fenton na degradação do corante tartrazina.** 2014. 82f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

This thesis aimed at studying the coupling of microwaves to the Fenton process for the treatment of an azo dye solution, tartrazine, 300 mg L^{-1} . For that, a 2^4 factorial design was performed to determine the effects of the quantitative factors: pH, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ concentration (ratio) and flow rate; and the use of microwaves as a qualitative factor on the treatment. The response-variable was the percentage of color removal obtained by the area under the visible absorption spectra (400 to 700 nm). The results indicated pH as the sole statistically significant factor. Further investigations were performed in order to corroborate the previous result. Mineralization, ecotoxicity, and high performance liquid chromatography analyses were performed with the best treatment conditions in order to compare the Fenton process with the one coupled to microwaves: $[\text{Fe}^{2+}] = 1.2 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 6, and reaction time of 25 min. No significant differences were observed in mineralization by both processes, as well as in high performance liquid chromatography and ecotoxicity analyses. With other conditions also used in the factorial design, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, and pH 7, the microwave oven power (244.2 to 628.0 W) and residence time (7 to 90 s). No significant differences, both in color removal and in mineralization were noticed. By using a discharge electrodeless lamp for 25 min after the Fenton reaction, once again no significant difference between Fenton and photo-Fenton processes were noticed. Therefore, it can be concluded that, within the studied range, the microwaves did not interfere in the process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Características de efluentes têxteis.	12
Figura 2 – Estrutura química do corante amarelo tartrazina, com o grupamento azo em destaque.	15
Figura 3 – Principais POAs.	19
Figura 4 – $[\text{Fe}^{2+}]$ versus tempo , na ausência ou presença de <i>t</i> -butanol.	23
Figura 5 – $[\text{H}_2\text{O}_2]$ versus tempo, na ausência ou presença de <i>t</i> -butanol.	24
Figura 6 – Principais etapas do processo foto-Fenton.	27
Figura 7 – Representação dos campos elétrico e magnético.	32
Figura 8 – Representação do espectro eletromagnético	33
Figura 9 – Ilustração do guia de ondas mais comumente usado.	35
Figura 10 – Processo de aquecimento por micro-ondas.	36
Figura 11 – Lampada de descarga sem eletrodo.	39
Figura 12 – Vantagens e limitações da aplicação de LDEs em reações fotoquímicas.	39
Figura 13 – Varredura no UV/Vis da solução de Tartrazina 30 mg L ⁻¹	41
Figura 14 – Sistema reacional.	43
Figura 15 – Forno micro-ondas adaptado.	44
Figura 16 – Saída espectral da LDE e a transmitância do vidro Pyrex [®] usado no reator (1 mm).	45
Figura 17 – Reator químico.	45
Figura 18 – Resumo das etapas seguidas no planejamento experimental.	47
Figura 19 – Gradiente de eluição.....	49
Figura 20 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados na degradação do corante tartrazina.	57
Figura 21 – Especificação do Fe^{2+} em água em função do pH em 1 mol/L de força iônica com base em valores das constantes de hidrólise.	59
Figura 22 – Perfil de mineralização Fenton e Fenton/MO	61
Figura 23 – Cromatograma do corante tartrazina (300 mg L ⁻¹) com t_R de 4,524.	62
Figura 24 – Cromatogramas das soluções de tartrazina tratadas pelo processo Fenton com e sem MO em diferentes tempos, no comprimento de onda de 427 nm.	63
Figura 25 – Cromatogramas das soluções de tartrazina tratadas pelo processo Fenton com e sem MO em diferentes tempos, no comprimento de onda de 230 nm.	63
Figura 26 – Cromatogramas das soluções de tartrazina tratadas pelo processo Fenton com e sem MO em diferentes tempos, no comprimento de onda de 254 nm.	64
Figura 27 – Reator com volume maior.....	67
Figura 28 – Espectro obtido no UV-vis comparando o processo Fenton e Foto-Fenton/MO.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos utilizados no tratamento de efluentes têxteis.....	16
Tabela 2 – Trabalhos que utilizaram o processo Fenton na degradação de corantes.....	25
Tabela 3 – Trabalhos que utilizaram o processo foto-Fenton na degradação de corantes.....	30
Tabela 4 – Trabalhos utilizando os processos Fenton e foto-Fenton com MO.....	38
Tabela 5 – Principais características do corante utilizado.....	41
Tabela 6 – Relação de diferentes concentrações de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ com as suas porcentagens de coagulação e degradação	55
Tabela 7– Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^4	56
Tabela 8 – Matriz do planejamento experimental.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 9 – Resultados de descolorimento referente ao planejamento experimental.	57
Tabela 10 – Fatores estatisticamente significativos	58

LISTA DE ABREVIATURAS

COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
IG	Índice de Germinação
MO	Micro-ondas
POA	Processo Oxidativo Avançado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	Efluentes industriais	11
2.2	Corantes.....	14
2.3	Tratamentos convencionais.....	16
2.4	Processos Oxidativos Avançados	18
2.5	Fenton	20
2.5.1	Teoria	20
2.5.2	Aplicações	24
2.6	Foto-Fenton.....	26
2.6.1	Teoria	26
2.6.2	Aplicações	29
2.7	Micro-ondas.....	31
2.7.1	Equipamento de micro-ondas	33
2.7.2	Aplicação de MO	37
3	OBJETIVO	40
3.1	Metas	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	Corante	41
4.2	Catalisador	42
4.3	Peróxido de Hidrogênio	42
4.4	Unidade reacional	43
4.5	Limpeza da unidade reacional.....	46
4.6	Procedimento operacional.....	46
4.7	Planejamento experimental	47
4.8	Descoramento	48
4.9	Mineralização	48
4.10	Avaliação por CLAE	49
4.11	Ensaio de ecotoxicidade.....	50
4.11.1	Ensaio de ecotoxicidade aguda com Daphnia similis	51

4.11.2	Ensaio de Fitotoxicidade com Lactuca sativa	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Teste de interferentes do sistema reacional.....	54
5.2	Coagulação	54
5.3	Planejamento experimental	56
5.3.1	Efeito do pH.....	58
5.3.2	Efeito da concentração $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	59
5.3.3	Vazão e MO.....	60
5.4	Mineralização	60
5.5	CLAE	62
5.6	Ensaio de ecotoxicidade.....	65
5.6.1	Ensaio com Daphnia similis	65
5.6.2	Ensaio com Lactuca sativa	65
5.7	Teste de variação de potência	66
5.8	Volume do reator.....	67
5.9	Foto-Fenton.....	68
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos processos industriais utiliza grande quantidade de água, tanto na fabricação direta do produto, quanto em processos auxiliares, como a lavagem de equipamentos, instalações etc. A preocupação com a destinação dessa água torna-se de grande importância, pois substâncias presentes nesses efluentes, se descartados sem tratamento adequado, podem alterar o equilíbrio dos ecossistemas e colocam a saúde humana em risco. Uma água corada é um forte indício de poluição. Pequenas concentrações de corantes (1 mg L^{-1}) são suficientes para causar impacto visual, além de afetar a transparência e a solubilidade de gases nos corpos d'água (BANAT et al., 1997). Em geral, o desempenho de um processo de remoção da cor pode ser medido por espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e do visível (GUARATINI; ZANONI, 2000). Trabalhos recentes sobre a degradação de corantes azóicos utilizaram a tartrazina como representante dessa classe (AZUAN et al., 2007; BEACH et al., 2011; GUPTA et al., 2011).

Devido à complexidade das estruturas dos corantes e à ineficiência dos processos biológicos para a sua degradação, alguns trabalhos ressaltam que a biodegradação é bastante efetiva na remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), mas não no descoramento (BANAT et al., 1997; CISNEROS et al., 2002). Surge então a necessidade de tecnologias que permitam a completa eliminação da cor de forma eficiente, rápida, econômica e, principalmente, em larga escala.

Entre as diversas técnicas de tratamento de efluentes existentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam, pois possuem uma série de características vantajosas, tais como: operação em condições ambientais; e potencial para a degradação parcial ou total de moléculas refratárias (GOGATE; PANDIT, 2004).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efluentes industriais

A maioria dos processos industriais utiliza grandes quantidades de água, tanto incorporada na fabricação do produto (como, em uma indústria de refrigerantes, onde a água é incorporada ao produto final) quanto em processos indiretos como a lavagem de equipamentos e o tingimento de tecidos.

Durante esses processos, a água tem suas propriedades alteradas em virtude da sua utilização. Para garantir que retorne ao corpo receptor com o mínimo de impacto possível para o meio, alguns cuidados devem ser tomados quanto ao seu descarte. Existem substâncias não biodegradáveis liberadas nesses efluentes que, sem tratamento adequado, alteram o equilíbrio dos ecossistemas e colocam a saúde humana em risco. Entre as diversas substâncias descartadas, encontram-se os corantes, provenientes das indústrias têxteis.

O Brasil possui o sexto maior parque têxtil do mundo: em 2012, faturou US\$ 58,4 bilhões e empregou 33.114 pessoas, dados que demonstram a relevância desse setor para a economia nacional (FGV¹; ABIT²).

A indústria têxtil abrange uma grande variedade de atividades, desde a preparação da matéria-prima, pré-tratamento, tingimento, impressão até o acabamento final do material têxtil. Esses procedimentos consomem muita energia e água, sendo altamente poluidores. Durante a etapa de tingimento, a água tem dois propósitos: o vapor de água atua como um agente de aquecimento para os banhos de tingimento, enquanto que a água líquida assegura a transmissão dos corantes à fibra (HESSEL *et al.*, 2007).

¹ Disponível em < <http://gvpesquisa.fgv.br/publicacoes/pibic/praticas-de-outsourcing-na-industria-textil-de-sao-paulo>>

² Disponível em < <http://www.abit.org.br/adm/Editor/Document/DADOS%20SITE.pdf>>

Além do grande volume de água utilizado na indústria têxtil, chegando a cerca de 100 m³ de água consumidos em média para cada tonelada de tecido processado, seus procedimentos são compostos por várias etapas: desengomagem, lavagem, branqueamento, tingimento, estamparia e acabamentos, tornando os efluentes gerados por essas indústrias de grande complexidade, como mostrado na Figura 1 (ALCÂNTARA; DALTIM, 1995; BANAT *et al.*, 1997).

Figura 1 – Características de efluentes têxteis.

Fonte: Adaptação de VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P., 2012, p. 154.

A Figura 1 demonstra que complexidade dos efluentes têxteis se deve a características como: forte coloração, pH elevado e instável, altas Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), presença de sólidos suspensos (SS), altas concentrações de metais tóxicos (por exemplo Cr, Ni e Cu), compostos clorados e surfactantes. No total, podem ser utilizados 10.000 compostos diferentes, somando 1 kg destas substâncias químicas para cada kg de tecido tingido. Essa complexidade e variedade de compostos químicos, aliada ao grande

volume de água utilizado na indústria têxtil, faz com que o tratamento desses efluentes seja um dos mais difíceis (AL-KDASI *et al.*, 2005; CISNEROS *et al.*, 2002; HESSEL *et al.*, 2007).

Não existe um corante que possa tingir todas as fibras nem um tipo de fibra que possa ser tingida por todos os corantes. Essa especificidade exige uma variedade de compostos coloridos com diversas estruturas e aplicações diferentes, gerando efluentes com as mais variadas características. Na Figura 1 pode-se observar a variedade de compostos utilizados durante o processo de tingimento e a poluição gerada no ar, água e solo de acordo com as características do corante utilizado (ALCÂNTARA; DALTIM, 1995).

Os corantes podem chegar ao meio aquático por diferentes vias: o tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada de excesso de corante (nessa etapa, cerca de 15 a 20% do corante são perdidos); durante as etapas de produção cerca de 1-2% dos corantes são perdidos. Como consequência, cerca de meia tonelada desses compostos é lançada diariamente no meio ambiente (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998; ZANONI; CARNEIRO, 2001).

A cor pode ser detectada mesmo em quantidades pequenas (1 mg L^{-1} para alguns corantes), ocasionando poluição visual, além de afetar a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos d'água (BANAT *et al.*, 1997).

Além disso, vários corantes e seus derivados geram produtos de decomposição tóxicos para a vida aquática (plantas aquáticas, microorganismos, peixes e mamíferos). A exposição, mesmo que esporádica, a efluentes fortemente coloridos é capaz causar uma série de danos a saúde entre eles alergia, vômito, profusa diarreia e infecções dos olhos (ou pele) (FOO; HAMEED, 2010; VERMA *et al.*, 2012).

Poucos países apresentam critérios bem estabelecidos quanto ao descarte deste tipo de efluente. No Brasil ainda não existe uma regulamentação específica pra descarte de corantes, porém as indústrias brasileiras seguem a diretriz 2004/21/CE da União Européia, em vigor desde 01/2005 que tem por objetivo aten-

der as exigências da comunidade europeia preocupadas em proteger a saúde da população. Essa diretriz limita a disposição no mercado europeu de artigos acabados como têxteis e couro tintos com corantes portadores de grupos azo, isso porque pode ocorrer clivagem reductiva desses grupos liberando determinadas aminas aromáticas, detectáveis em concentrações superiores a 30 mg L⁻¹. E numa exposição prolongada a estas substâncias, se tornaria suscetível à instabilidade genômica, que pode induzir à formação de tumores³.

No Brasil a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) é a agência do Governo do Estado responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, com a preocupação fundamental de preservar e recuperar a qualidade das águas, do ar e do solo. Nesse sentido a agência criou desde 2002 um protocolo de cooperação técnica com o objetivo de fornecer informações, treinamento e tecnologias para a implementação de práticas que permitam a prevenção da poluição, redução do consumo de insumos energéticos e de matérias primas e a consequente redução da geração de resíduos⁴.

2.2 Corantes

O primeiro corante artificial foi sintetizado em 1856, por W. H. Perkin (Inglaterra) em substituição aos corantes naturais extraídos de animais, vegetais e minerais. Os corantes são substâncias orgânicas complexas com alta absorvidade, contendo grupos cromóforos (grupos covalentes insaturados que absorvem luz visível), tais como: azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno, cumarino e outros, juntamente com grupos auxocrômicos que são grupos saturados que, quando ligado ao cromóforo, alteram o valor do comprimento de onda e/ou a intensidade da absorção necessárias para a transição eletrônica (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991).

³ Disponível em < <http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/Exigencias/corante/corante.asp>>

⁴ Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_textil.pdf>

A enorme popularidade dos corantes sintéticos em relação aos corantes naturais tem sido justificada pelo seu menor custo, fácil síntese, diversidade de cores e tonalidades, alto grau de pureza, alto controle da fidelidade da cor e maior fixação (GUARATINI; ZANONI, 2000; ZOLLINGER, 1991).

Devido à diversidade de cores e tonalidades, os corantes são classificados, segundo o Colour Index, de acordo com suas estruturas químicas (nitros, nitrosos, azos, antraquinônicos, sulfurosos e carbônicos) e pelo método que são aplicados (diretos, ácidos, reativos, dispersos, branqueadores, a cuba ou a tina e ao enxofre ou ao cromo)⁵.

Os corantes mais produzidos e utilizados atualmente são os azóicos (70% do total), devido ao fato de apresentarem características importantes, como: estabilidade durante o processo de lavagem, simples aplicação, e ser o principal corante utilizado para tingir celulose e algodão (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

Os corantes azóicos são caracterizados por conterem grupos azo ($-N=N-$) como grupo cromóforo (Figura 2). Dependendo do número de grupos, o corante é chamado de mono-, di- ou tri-azo. Geralmente estes grupos estão ligados a anéis benzênicos ou naftênicos.

Figura 2 – Estrutura química do corante amarelo tartrazina, com o grupamento azo em destaque.

Fonte: Autoria própria

Os corantes azóicos são também muito utilizados na indústria alimentícia e o atual alto índice de câncer de intestino pode estar relacionado ao consumo dessas substâncias, uma vez que são degradados no intestino humano por micro-

⁵ Disponível em: <<http://www.colour-index.com/>>

organismos, resultando na formação de aminas cancerígenas. O tratamento adequado de efluentes contendo esses compostos é primordial para evitar riscos à saúde humana e a contaminação do meio ambiente no qual esse efluente é descartado (CHUNG *et al.*, 1978).

2.3 Tratamentos convencionais

Os tratamentos de efluentes têxteis podem ser físicos, químicos e/ou biológicos (Tabela 1). Dentre esses processos, os mais aplicados são filtração com membrana, coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e lodos ativados.

Tabela 1 – Processos utilizados no tratamento de efluentes têxteis.

Tipo	Processo	Exemplo
Físico	Membrana	Nanofiltração
	Flotação	Eletroflotação
Químico	Coagulação/Precipitação	Ferro/alumínio/cal com ou sem polímero
	Cloração/Ozonização	Cl ₂ , NaOCl, ozônio
	Adsorção	Carvão, sílica
	Redução	Na ₂ S ₂ O ₄
	Troca iônica	Resina trocadora de ânion
Biológico	Aeróbio, anaeróbio, anóxico	Lodo ativado, lagoa de estabilização

Fonte: Adaptação de HAO, O. J.; KIM, H.; PEN-CHI, C., 1999, p. 440.

Ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são os métodos mais empregados para a remoção de corantes de águas. São tão eficientes que, se a concentração do corante for baixa o suficiente, a água pode ser reutilizada dentro da própria planta têxtil. No entanto, apresentam elevado custo, somente separam (não elimi-

nam os corantes), e constantemente ocorrem incrustações nas membranas (ROBINSON *et al.*, 2001; VERMA *et al.*, 2012).

A adsorção é um tratamento químico baseado na afinidade do corante com um adsorvente, afinidade essa que depende de fatores químicos e físicos, tais como: interações físico-químicas entre o adsorvente e o corante, a área superficial específica do adsorvente, o tamanho da partícula, a temperatura, o pH e o tempo de contato. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, apresentando alta eficiência de remoção para alguns corantes, enquanto para outros é ineficaz. Portanto, é um processo de alta especificidade. Como desvantagens, é um processo simplesmente de transferência de fase, tem o elevado custo e é necessário reativar-se o carvão saturado para que possa ser reutilizado (ROBINSON *et al.*, 2001; VERMA *et al.*, 2012).

O processo de coagulação química tem sido usado há vários anos como tratamento ou pré-tratamento para a eliminação da cor de efluentes, devido principalmente ao seu baixo custo. A principal limitação deste processo é a produção de lodo (que tem de ser descartado adequadamente tendo em vista que possui moléculas de corantes nele impregnadas), além da descoloração ineficaz de alguns corantes altamente solúveis (ROBINSON *et al.*, 2001).

O tratamento biológico com lodos ativados é o mais comumente usado para o tratamento de efluentes das mais diversas composições. Apresenta grande versatilidade e baixo custo, porém devido à complexidade das estruturas dos corantes, os processos biológicos não são eficientes para a sua degradação. Alguns trabalhos ressaltam que o processo de biodegradação é bastante efetivo na remoção de DQO e DBO, mas não no descolorimento (BANAT *et al.*, 1997; CISNEROS *et al.*, 2002).

Grande parte dos processos convencionais de tratamento apenas transfere o corante de fase e não o elimina, fazendo com que o problema continue em outro meio. Nesse sentido, é preciso estudar e desenvolver tecnologias que preencham as lacunas deixadas por esses processos. Como alternativa, muitos trabalhos citam os Processos Oxidativos Avançados, uma tecnologia baseada na formação *in situ* de

radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) (ANDREOZZI *et al.*, 1999; COMINNELLIS *et al.*, 2008; GOGATE, 2004; TEXEIRA; JARDIM, 2004).

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Entre as diversas tecnologias de tratamento de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam, pois possuem uma série de características vantajosas (como a possibilidade de operação em condições ambientais, a degradação parcial ou total de moléculas refratárias). Em um sentido mais amplo, os POAs podem proporcionar soluções tecnológicas efetivas para o tratamento de água e de efluentes; tais soluções são de extrema importância para superar e melhorar a competitividade dos diferentes setores industriais (COMINNELLIS *et al.*, 2008; GOGATE; PANDIT, 2004).

As principais aplicações dos POAs são no tratamento de compostos orgânicos perigosos, no pré-tratamento ou no pós-tratamento de águas residuárias; portanto, podem ser combinados com outros tratamentos para alcançar um resultado mais satisfatório (COMINNELLIS *et al.*, 2008; VENKATADRI; PETERS, 1993).

Os POAs são definidos como processos que envolvem a formação *in situ* de intermediários de alta reatividade, os radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$), formados primeiramente, mas não exclusivamente, em quantidade suficiente para oxidar a maioria das moléculas refratárias presente no efluente (COMINNELLIS *et al.*, 2008; GOGATE; PANDIT, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Os radicais hidroxila exibem constantes de velocidade geralmente na ordem de 10^6 - $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, alto potencial de oxidação (2,8 V em relação ao EPH), e baixa seletividade (ANDREOZZI *et al.*, 1999; GOGATE; PANDIT, 2004; NEYENS; BAEYENS, 2003; PAPADOPOULOS *et al.*, 2007; PAPIĆ *et al.*, 2009).

Outro ponto importante a ser considerado é a necessidade de gerar radicais *in situ*, pois possuem um tempo de vida muito curto, não sendo possível o seu transporte. O sucesso da degradação depende da continua geração desses radicais (CATALKAYA; KARGI, 2006).

Através do radical hidroxila podem existir quatro meios de degradar as moléculas orgânicas, abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência eletrônica e reação radical-radical, porém a abstração de hidrogênio é o mecanismo mais abundante. A preferência de um meio ou outro para degradar o composto depende da estrutura da molécula a ser degradada, além do fato do radical hidroxila não ser o único a reagir com o composto, pois durante o processo pode haver a formação de outras espécies oxidantes (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Os radicais hidroxilas são geralmente formados em reações que envolvem a utilização de oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) juntamente com agentes físicos e químicos facilitadores da formação de radicais, tais como: radiação UV, micro-ondas, íons ferro e dióxido de titânio (TiO_2). Os principais POAs estão resumidos na Figura 3 e estão divididos entre sistemas homogêneos e heterogêneos (IKEHATA; EL-DIN, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Figura 3 – Principais POAs.

Fonte: Adaptação de TEXEIRA, C.; JARDIM, W., 2004, p. 83.

A presença do peróxido de hidrogênio na maioria dos processos é devido ao fato dele apresentar características como viabilidade comercial, estabilidade térmica

e alta solubilidade em água. No entanto, geralmente, o peróxido de hidrogênio não é efetivo para a degradação de altas concentrações de poluentes, devido às baixas taxas de reação (IKEHATA; EL-DIN, 2006; NEYENS; BAEYENS, 2003).

Como pode ser observado na Figura 3, existe uma grande variedade de processos e combinações capazes de gerar o radical hidroxila. Essas tecnologias têm sido aplicadas com sucesso na remoção de diferentes compostos recalcitrantes, inclusive corantes (AL-KDASI *et al.*, 2005; BRITO *et al.*, 2012; HAO *et al.*, 1999; KARCI, 2013).

Uma das desvantagens desses processos se encontra na dificuldade em alcançar a mineralização total, com baixo custo e rapidez. Pode-se então observar-se uma tendência de acoplamento com os tratamentos biológicos, sendo os POAs utilizados como uma etapa de pré-tratamento para oxidar a parte não biodegradável dos poluentes, produzindo compostos biodegradáveis (COMINNELLIS *et al.*, 2008; KARCI, 2013; MUÑOZ *et al.*, 2005).

2.5 Fenton

2.5.1 Teoria

Dentre os POAs, o processo Fenton tem sido utilizado nas últimas décadas para atender a uma variedade de objetivos, incluindo: polimento final, redução de elevadas concentrações de matéria orgânica — em termos de DQO ou carbono orgânico total (COT) — e remoção de poluentes recalcitrantes e tóxicos (BAUTISTA *et al.*, 2008).

O processo Fenton foi descoberto em 1894 por Henry John Horstman Fenton, durante a oxidação do ácido tartárico na presença de ferro e somente 40 anos

depois foi proposto que o radical hidroxila era a espécie oxidante desse sistema (FENTON, 1894; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O mecanismo do processo Fenton aceito por vários autores atualmente está ilustrado nas Equações 1 a 7 (BAUTISTA *et al.*, 2008; IKEHATA; EL-DIN, 2006; NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO *et al.*, 2006).

O oxidante desejado para a degradação é o $\text{HO}\cdot$ produzido pela reação representada na Equação 1. O $\text{HO}\cdot$ pode ser gerado por meio da simples combinação de um sal de Fe^{2+} com H_2O_2 . No entanto, esta reação produz Fe^{3+} , que depois precipita na forma de oxihidróxidos férricos quando o pH é aumentado a partir de ácido forte (pH3) para pH neutro, o que gera um lodo indesejável em aplicações tecnológicas. A reação entre o Fe^{3+} e o H_2O_2 (Equação 2), regenerando o Fe^{2+} indica que a geração de $\text{HO}\cdot$ é catalisada pelo ferro, o qual pode, portanto, ser utilizado em concentrações relativamente baixas. O uso de ferro cataliticamente ajuda a minimizar a eliminação de $\text{HO}\cdot$ por Fe^{2+} (Equação 4) e também minimiza a produção de oxihidróxidos férrico. Em geral, a reação entre Fe^{3+} e o H_2O_2 é várias ordens de grandeza mais lenta do que uma reação de Fe^{2+} e o H_2O_2 (Equação 1) e, portanto, pode tornar-se o passo limitante da taxa. No entanto, existem outras vias para a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , e que serão discutidas mais adiante (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Dentre os parâmetros a serem considerados no processo Fenton, as concentrações das espécies Fe^{2+} e H_2O_2 , tem um papel fundamental e é importante então compreender as relações entre esses parâmetros, pois são diretamente responsá-

veis pela formação dos radicais hidroxilas (NEYENS; BAEYENS, 2003; PAPADOPOULOS *et al.*, 2007).

Uma das maneiras de investigar esses parâmetros é utilizar a razão entre as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 inicialmente adicionadas ao sistema. Neyens e Baeyens (2003), estudaram essa razão para 3 diferentes faixas:

- Razão elevada: $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 2$

Nessa faixa, a reação de Fenton começa normalmente produzindo $\text{HO}\cdot$ devido à reação entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 (Equação 1). Na ausência de compostos orgânicos (RH) a reação em cadeia termina rapidamente porque os $\text{HO}\cdot$ produzidos podem reagir com o Fe^{2+} , conforme a Equação 4. Portanto, a concentração de Fe^{2+} diminui bruscamente. Quando existe a presença de compostos orgânicos, o comportamento do Fe^{2+} é alterado, isto porque os compostos orgânicos competem com o Fe^{2+} pelos $\text{HO}\cdot$ (Equação 8).

Isso fica evidenciado no experimento realizado por Yoon, Lee e Kim (2001) que mostra o perfil de concentração versus tempo para Fe^{2+} , na ausência ou presença de *t*-butanol nas condições experimentais: 10 mmol de $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, 5 mmol $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ (Figura 4

Figura 4 – $[\text{Fe}^{2+}]$ versus tempo , na ausência ou presença de *t*-butanol.

Fonte: YOON, J.; LEE, Y.; KIM, J., 2001, p. 15.

- Razão média: $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1$

Dentro dessa faixa, nos primeiros minutos da reação, o H_2O_2 converte rapidamente todos os íons Fe^{2+} em Fe^{3+} (Equação 1), tanto na presença quanto na ausência de compostos orgânicos.

Porém, depois desses primeiros minutos, na ausência de compostos orgânicos, o H_2O_2 pode reagir tanto com o $\text{HO}\cdot$ (Equação 3) quanto com o Fe^{3+} (Equação 2).

Na presença de compostos orgânicos, a concentração de H_2O_2 tende a ficar constante devido ao fato dos $\text{HO}\cdot$ reagirem preferencialmente com os compostos orgânicos presentes.

Figura 5 – $[H_2O_2]$ versus tempo, na ausência ou presença de *t*-butanol.

Fonte: YOON, J.; LEE, Y.; KIM, J., 2001, p. 15.

- Razão baixa: $[Fe^{2+}]_0 / [H_2O_2] \ll 1$

Na ausência de compostos orgânicos, e em um sistema com excesso de H_2O_2 , o sistema tende a consumir H_2O_2 por 3 vias, via sistema ferroso (Equação 1), via sistema férrico (Equação 2) com a lenta decomposição do H_2O_2 e também através da reação com o $HO\cdot$ (Equação 3). Na presença de compostos orgânicos a reação de decomposição do H_2O_2 via ataque do $HO\cdot$ quase para, pois o $HO\cdot$ tem preferência para atacar o composto orgânico.

2.5.2 Aplicações

O processo Fenton é simples na sua aplicação, uma vez que ocorre à temperatura e pressão ambiente, sendo aplicável a um grande número de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Como exemplos de aplicação, podem-se citar: a remediação de solos contaminados com diesel (WATTS; DILLY, 1996), a remoção de cor de efluentes de indústria de corantes (KUO, 1992) e a destruição de compostos orgânicos — 2,4,6-trinitrotolueno (LI *et al.*, 1997), RDX e 2,4,6-trinitrotolueno (SINGH *et al.*, 1997), 2,4-dinitrofenol (TAYLOR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 1999), clorobenzeno (WATTS *et al.*, 1997), tetracloroetileno (YOSHIDA *et al.*, 2000), clorofenóis (BARBENI *et al.*, 1987; POTTER; ROTH, 1993; WATTS *et al.*, 1990) e halometanos (TANG; TASSOS, 1997)

Como podem ser observados na Tabela 2 os tratamentos de efluentes corados através do processo Fenton apresentam excelentes resultados, atingindo até 97-100% de remoção de cor. Porém, em alguns casos, somente o processo Fenton não é suficiente para que ocorra toda a mineralização, uma vez que os HO• são produzidos em grande parte no começo da reação e depois a concentração deles se torna muita baixa. Nesse sentido, o processo foto-Fenton vem sendo investigado a fim de preencher essa lacuna.

Tabela 2 – Trabalhos que utilizaram o processo Fenton na degradação de corantes. (Continua)

Autores	Efluente	Condições	Resultados
Muruganandham e Swaminathan (2004)	$5 \cdot 10^{-4}$ mol de Reactive Orange 4 L ⁻¹	0,1 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 10 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo :120'	97,28% de remoção da cor
Lucas e Peres (2006)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de Reactive Black 5 L ⁻¹	$1,5 \cdot 10^{-4}$ mol Fe ²⁺ L ⁻¹ $7,3 \cdot 10^{-4}$ mol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH= 4,9 T= 20°C Tempo: 30'	97,5% de remoção da cor e 21.6% de diminuição de TOC
Núñez, García-Hortal e Torrades (2007)	100 mg de Vermelho Procion H-E7B L ⁻¹	0,18 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 2,94 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T=25°C Tempo: 90'	Redução do teor aromático (254nm) em 60% e redução COD 25%
	100 mg Cibacron Red FN-R L ⁻¹	0,18 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 7,35 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T=25°C Tempo: 90'	Redução do teor aromático (254nm) em 40% e redução COD 20%
Sun, Shi, Lee e Sun (2009)	$4,7 \cdot 10^{-5}$ mol Direct Blue 15 L ⁻¹	0,028 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 2,8 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=4 T=30°C Tempo: 50'	Descoramento completo

Emami, Tehrani-Bagha, Gharanjig, e Menger (2010)	100 mg Corante reativo de antraquinona L ⁻¹	0,4 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 4 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo :25' T=40°C	95% de remoção da cor
(SALVADOR; MARCOLINO, 2012)	20 mg Azul QR e Laranja Reativo16 L ⁻¹	15 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 150 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo :60'	Eliminação da cor em 5 minutos
Torrades e García-Montaño (2014)	COD=1705 mg L ⁻¹ O ₂ COT = 621 mg L ⁻¹ C pH = 7,4 SS = 33,18 mg L ⁻¹	1,79 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 73,5 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo :120' T=298K	62% de redução de COD

2.6 Foto-Fenton

2.6.1 Teoria

O processo foto-Fenton é também um dos mais bem estudados para o tratamento de efluentes. Esse processo consiste na combinação do reagente de Fenton com irradiação UV.

A fotólise dos complexos de Fe³⁺ presentes em solução geram radical hidroxila, Equação 9, mais especificadamente ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), como mostrado nas Equações 10 e 11 (KIWI *et al.*, 2000; NOGUEIRA *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2004)

A Figura 6 as principais etapas do processo foto-Fenton, desde a geração dos radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) até a oxidação dos compostos orgânicos.

Figura 6 – Principais etapas do processo foto-Fenton.

Fonte: Adaptação de GOGATE, P., 2004b, p. 553.

Alguns parâmetros são importantes para melhorar a eficiência do processo foto-Fenton: a razão molar entre as espécies Fe^{3+} e Fe^{2+} , a concentração de H_2O_2 , o pH e a intensidade da irradiação UV.

Grande parte dos estudos relata que um aumento na concentração de Fe^{3+} aumenta a taxa de degradação de forma contínua. Porém, o Fe^{2+} pode atuar como sequestrante de $\text{HO}\cdot$ quando presente em excesso e isso prejudicaria a eficiência do sistema. Também é importante considerar a quantidade residual dos sais férricos/ferrosos adicionados juntamente com a concentração total dos sólidos dissolvi-

dos, pois um aumento excessivo da concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) pode acarretar em uma baixa solubilidade de gases e também em menores taxas de biodegradação (GOGATE, 2004).

Existem durante o processo foto-Fenton três reações que consomem o peróxido de hidrogênio:

- Reação de Fenton;
- Redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} ; e
- Fotólise do H_2O_2 .

Novamente, não foi relatada uma concentração máxima ótima de H_2O_2 . Isso provavelmente está relacionado às suas três vias de consumo. E também pelo fato de que cada efluente a ser tratada apresenta uma especificidade existem na literatura casos de compostos orgânicos específicos que requerem um menor grau de oxidação e, portanto a quantidade de $\text{HO}\cdot$ gerado deve ser menor, é importante salientar aqui que para todos os tratamentos a avaliação do tipo de composto a ser tratado é fundamental, para aumentar a eficiência do processo e evitar gastos excessivos com reagentes (GOGATE, 2004; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000)

As espécies hidroxiladas formadas pelos aquo-complexos são fortemente influenciadas pelo pH, pois os íons férricos (Fe^{3+}) podem precipitar em valores de pH acima de 3, ocasionando a imobilização dos íons ferro por precipitação e dessa forma a diminuição da produção de $\text{HO}\cdot$. A faixa de pH recomendada é 2,5 – 3. Quando o pH se encontra abaixo de 2,5, a taxa de gradação também diminui pois, apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, as altas concentrações de H^+ podem agir sequestrando radicais hidroxila, de acordo com a Equação 12 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A intensidade da radiação UV incidente é também outro fator que afeta a taxa de geração dos $\text{HO}\cdot$ e, conseqüentemente, as taxas de degradação dos poluentes (HERRERA *et al.*, 1999; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000).

2.6.2 Aplicações

O processo foto-Fenton já é bem estabelecido para o tratamento de vários poluentes em efluentes industriais e é conhecido por ser capaz de melhorar a eficiência do processo Fenton pela interação com radiação (UV ou Vis). Esta técnica tem sido sugerida por ser viável e promissora para remover os poluentes de águas naturais e industriais, aumentar a biodegradabilidade de compostos não biodegradáveis, além de poder ser também utilizada como um método de pré-tratamento (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Dentre os vários poluentes já testados, se encontram: clorofenóis (MALATO *et al.*, 2002), nitrofenóis (KIWI *et al.*, 1994), produtos farmacêuticos, carbamazepina, flumequina, ibuprofeno, ofloxacina e sulfametoxazol (MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2013), nonilfenol polietoxilado (KARCI *et al.*, 2013). Também foi usado na desinfecção de água (ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2014) e no tratamento de efluentes de vinícolas (IOANNOU; FATTA-KASSINOS, 2013).

O processo foto-Fenton vem sendo aplicado com sucesso no tratamento de compostos presentes em efluentes têxteis, alguns trabalhos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Trabalhos que utilizaram o processo foto-Fenton na degradação de corantes. (Continua)

Autores	Efluente	Parâmetros	Resultados
Lucas e Peres (2006)	$1,0 \times 10^{-4}$ mol de Reactive Black 5 L ⁻¹	Lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão $1,5 \times 10^{-4}$ mol Fe ²⁺ L ⁻¹ $7,3 \times 10^{-4}$ mol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH= 4,9 T= 20°C Tempo: 30'	97,5% de remoção da cor e 46,6% de redução de TOC
Núñez, García-Hortal e Torrades (2007)	100 mg de Vermelho Procion H-E7B L ⁻¹	Lâmpada Philips 6W de luz negra fluorescente $0,18$ mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ $2,94$ mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T=25°C Tempo: 90'	Redução do teor aromático (254nm) em 80% e redução COD 100%
	100 mg Cibacron Red FN-R L ⁻¹	Lâmpada Philips 6W de luz negra fluorescente $0,18$ mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ $2,94$ mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T=25°C Tempo: 90'	Redução do teor aromático (254nm) em 100% e redução COD 80%
Ay, Catalkaya e Kargi (2009)	250 mg Vermelho Directo 28 L ⁻¹	Lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 16 W 1550 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ $96,5$ mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T=25°C	100% de remoção de cor e 97% de redução de TOC
Oancea e Meltzer (2013)	$1,035 \times 10^{-5}$ mol Tartrazina L ⁻¹	Lâmpada de mercúrio de baixa pressão $8,28 \times 10^{-5}$ mol Fe ²⁺ L ⁻¹ 6×10^{-4} mol de H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T= 323K Tempo: 20'	Degradação total da Tartrazina
Prato-Garcia e Buítrón (2013)	100 mg Laranja ácido 7(AO7) L ⁻¹	Irradiação solar $5,9$ mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 97 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo: 60'	97% de remoção da cor e $45 \pm 2,3\%$ de redução de TOC
	100 mg Vermelho ácido 151 (AR151) L ⁻¹	Irradiação solar 78 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 122 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo: 60'	97% de remoção da cor e $63 \pm 2\%$ de redução de TOC
	100 mg Ácido azul 113 (AB113) L ⁻¹	Irradiação solar 50 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 195 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹	97% de remoção da cor e $67 \pm 1,5\%$ de redução de TOC

		pH=3 Tempo: 60'	
Torrades e García-Montaña (2014)	COD=1705 mg L ⁻¹ O ₂ COT = 621 mg L ⁻¹ C pH = 7,4 SS = 33,18 mg L ⁻¹	Lâmpada Philips de luz ne- gra fluorescente 1,79 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 73,5 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo :120' T=298K	62% de redução de COD
Hernández- Rodríguez et al. (2013)	Mistura de corantes de 621 mg L ⁻¹ (Lanaset Sun Yellow 180, Lanaset Scarlet 380 e Lanaset Azul Royal 483) 1240 mg Ácido cítrico L ⁻¹ 1240 mg acetato de sódio L ⁻¹ 2340 mg Sal Glauber (Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O) L ⁻¹ 300 mg Albegal ® SET L ⁻¹ 50 mg Synthrapol ® L ⁻¹	Lâmpadas fluorescentes de 15 W Philips CLEO 0,037 g Fe ²⁺ L ⁻¹ 6,05 g H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 T=25°C Tempo: 120'	70% de redução do TOC

Os trabalhos apresentados demonstram a eficiência do processo foto-Fenton para efluentes com alta concentração de matéria orgânica, principalmente em relação ao índice de mineralização, que em alguns casos como no trabalho de Nunez, Garcia-Hortal e Torrades (2007) chega a ser 4 vezes maior com a utilização do processo fotocatalítico. Porém o tempo necessário para atingir esses elevados índices de mineralização é na maioria das vezes muito grande, nesse sentido então o estudo de outras técnicas que viabilizem esses processos é necessário, como no caso da radiação eletromagnética de micro-ondas.

2.7 Micro-ondas

Os primeiros estudos sobre a radiação micro-ondas foram realizados antes e durante a segunda guerra mundial no desenvolvimento de radares. As primeiras aplicações em Química foram na década de 70. Porém somente em 1986, quando

foram observados aumentos em taxas de reação, houve considerável atenção sobre esse tipo de energia (GALEMA, 1997; GEDYE *et al.*, 1986; GIGUERE *et al.*, 1986).

A radiação eletromagnética é uma oscilação de campos elétricos e campos magnéticos, sob a perspectiva quântica, a radiação eletromagnética é o resultado da emissão de pequenos pulsos de energia, conhecidos como fótons enquanto que sob uma perspectiva ondulatória, se propaga na forma de ondas. A Figura 7 apresenta um esquema da representação dos campos elétrico e magnético⁶.

Figura 7 – Representação dos campos elétrico e magnético.

Fonte: Física Interessante. Disponível em: http://www.fisica-interessante.com/image-files/maxwell-radiacao_eletromagnetica.jpg

As micro-ondas são uma radiação eletromagnética não ionizante, ou seja, apresentam baixa energia, não sendo capazes de provocar a ionização de átomos e moléculas. (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

A diferença entre os tipos de radiação se dá exclusivamente pelo comprimento de onda e frequência. As micro-ondas se encontram na região localizada entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio no espectro eletromagnético, Figura 8, e correspondem a comprimentos de onda de 1 cm a 1 m, com frequências entre 30 e 300 GHz, respectivamente. Ficou convencionado que os fornos de micro-ondas, tanto domésticos quanto industriais operariam em 12,2 e 33,3 cm, a menos que o equipamento seja completamente blindado (MINGOS; BAGHURST, 1991).

⁶ Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/engcart/PDASR/rem.html>>

Figura 8 – Representação do espectro eletromagnético

Fonte: Ciência Hoje UOL. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/a-hora-e-a-vez-da-radiacao-terahertz>>.

2.7.1 Equipamento de micro-ondas

As micro-ondas são produzidas por equipamentos conhecidos por micro-onas e eles são compostos basicamente por três partes principais o magnetron, o guia de ondas e a cavidade do forno (MINGOS; BAGHURST, 1991; THOSTENSON; CHOU, 1999).

Figura 7 – Ilustração de um forno de microondas doméstico.

Fonte: Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Disponível em: http://www.ccohs.ca/oshanswers/phys_agents/microwave_ovens.html

O magnetron é a parte mais importante do equipamento, é tido como o coração do microondas, pois nele são geradas as ondas eletromagnéticas, devido a sua complexidade antigamente era o componente mais custoso, porém como é produzido hoje em larga escala não possui alto custo. O magnetron é constituído por um tubo a vácuo, um anodo e um catodo, á medida que o catodo é aquecido elétrons são liberados e atraídos pelo anodo que apresenta potencial mais elevado que o catodo, essa diferença de potencial produz um forte campo elétrico. Para que as ondas eletromagnéticas sejam geradas um campo magnético é criado perpendicularmente ao campo elétrico, e serve para flexionar o caminho dos elétrons que viajam do catodo para o anodo e então por mecanismos complexos gerem radiação eletromagnética (MINGOS; BAGHURST, 1991; THOSTENSON; CHOU, 1999).

Figura 8 – Figura do magnetron

Fonte: Wikipédia. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Magnetron>

O guia de ondas são estruturas guiantes longitudinais utilizadas para transporte de informação e energia, existe de diversas formas porém a que está presente no equipamento de micro-ondas é um canal retangular feito de chapa metálica, suas paredes reflexivas permitem a transmissão das microondas a partir do magnetron até cavidade do forno microondas ou aplicador (MINGOS; BAGHURST, 1991)

Figura 9 – Ilustração do guia de ondas mais comumente usado.

Fonte: Wikimedia. Disponível em: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4a/Waveguide17-with-UBR120-flanges.svg/645px-Waveguide17-with-UBR120-flanges.svg.png>

A cavidade do forno microondas é onde os alimentos são colocados para serem aquecidos, deve, no entanto possuir material capaz de refletir as ondas que não foram diretamente absorvidas, evitando assim a fuga dessa radiação e também contribuindo para o aumento da eficiência do forno (MINGOS; BAGHURST, 1991).

Nos equipamentos de micro-ondas é possível realizar o ajuste de potência e para isso são utilizados 2 métodos: o ajuste do campo magnético ou período de operação do magnetron, mais conhecido como ciclo de trabalho, onde o dispositivo é ligado e desligado e portanto a corrente média de energia fornecida é reduzida. Por exemplo, um forno típico de 600 W com um ciclo de trabalho de 30 segundos, pode entregar média de 300 W por ligar e desligar o magnetron a cada 15 segundos, existe ainda a perda de potência do forno microondas devido à dissipação de calor, onde somente cerca de 50 % da energia fornecida pela rede elétrica é transformada em radiação eletromagnética (MINGOS; BAGHURST, 1991; THOSTENSON; CHOU, 1999).

Para aplicações diferentes das domésticas os fornos microondas podem ser adaptados, dependendo do objetivo a ser alcançado. E nesses casos a principal adaptação ocorre pelo aplicador multimodo ou monomodo, a principal diferença entre os dois está que no primeiro a radiação não é aplicada de forma homogênea, é o utilizado nos fornos microondas domésticos, e não existe controle de temperatura

nesse caso. No segundo tipo o monomodo a radiação é aplicada de forma homogênea, onde a radiação possui padrão único esse modo não é muito encontrado (GALEMA, 1997; MINGOS; BAGHURST, 1991; THOSTENSON; CHOU, 1999).

O grande interesse por trás da utilização desta radiação está na melhoria nas taxas de reação, altos rendimentos e seletividade melhorada. Além disso, os resultados obtidos com micro-ondas não são obtidos com aquecimento convencional (BERLAN, 1995; GRAVOTTO *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2005, 2006, 2007).

O aquecimento convencional ocorre por processo de condução onde a transferência de calor é realizada pela energia cinética das moléculas e átomos por choques e colisões, no caso do aquecimento por micro-ondas as moléculas têm seus dipolos alterados devido à oscilação do campo magnético e nesse processo quando retornam ao estado inicial liberam energia na forma de calor.

Figura 10 – Processo de aquecimento por micro-ondas.

Fonte: KEYSON, D.; MILANEZ, J. [s.d].

2.7.2 Aplicação de MO

A radiação micro-ondas adquiriu grande atenção em aplicações domésticas, industriais e médicas e recentemente está sendo investigada em aplicações ambientais, incluindo pirólise, processos de separação de fase e extração, remediação do solo, remediação de resíduos perigosos e radioativos, dessulfuração de carvão, o tratamento de lamas de depuração, catálise química e sínteses orgânicas / inorgânicas. E dentro das aplicações ambientais o tratamento de efluentes vem utilizando a radiação micro-ondas de diversas formas podendo ser aplicadas por si só, reunidas com oxidantes e catalisadores ou acoplada com POA, entre ele processos Fenton e foto-Fenton, UV (fotólise), fotocatalise (dióxido de titânio UV/TiO₂) e H₂O₂ (REMYA; LIN, 2011).

Como pode ser observado na Tabela 4 o tempo necessário para atingir altas taxas de mineralização ou remoção do poluente com a utilização de MO é bem que menor na maioria dos casos, porém os estudos relacionados a esse tipo de processo ainda são bem escassos, e a maioria deles de concentra no acoplamento das MO com o processo oxidativo avançado fotocatalítico utilizando TiO₂. Torna-se então necessária a investigação desses processos para que seja possível a utilização dessas tecnologias em estações de tratamento (NASCIMENTO; AZEVEDO, 2013).

No trabalho de (GROMBONI *et al.*, 2007) citado na tabela a lâmpada utilizada é uma lâmpada de descarga sem eletrodo, esse tipo é largamente utilizado em processos que envolvem radiação, pois as lâmpadas convencionais têm seus eletrodos danificados nesses processos (ZHANG *et al.*, 2007).

A Tabela 4 resume alguns trabalhos utilizando os processos Fenton e foto-Fenton com MO.

Tabela 4 – Trabalhos utilizando os processos Fenton e foto-Fenton com MO.

Autores	Tratamento	Efluentes	Parâmetros	Resultado
Gromboni, et al (2007)	Foto-Fenton Lâmpada de descarga sem eletrodo de Cd	Chlorfenviphos e cipermetrina 1,8 g C L ⁻¹	2,1 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 1,1 mol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH ácido T= 140°C Tempo: 4'	95% de mineralização
(LI <i>et al.</i> , 2010)	Fenton	Dimetil sulfóxido (DMSO)	200 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 400 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=5,6 T= 60°C Tempo: 10'	99% de remoção do DMSO e 51,3% de mineralização
Zheng et al. (2010)	Fenton	0,03 mmol Verde Malaquita L ⁻¹	0,08 mmol Fe ²⁺ L ⁻¹ 12,5 mmol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3,4 Tempo: 5'	Remoção de 99% da cor e 82% de COD
(LIU <i>et al.</i> , 2013)	Fenton	50 mg Azul de metileno ₁ (AM) L ⁻¹	20 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 200 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3 Tempo: 1'	98% de remoção do AM
Homem, Alves, e Santos (2013)	Fenton	450 µg Amoxicilina L ⁻¹	95 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ 2,35 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH=3,5 T=100°C Tempo: 5'	Não foi detectada Amoxicilina
Wang et al. (2014)	Fenton	100 mg <i>p</i> -nitrofenol L ⁻¹	0,2315 mol Fe ²⁺ L ⁻¹ 18,89 mol H ₂ O ₂ L ⁻¹ pH= 3,3 T= 283-303K Tempo: 12'	93,2% de remoção

A lâmpada de descarga sem eletrodo consiste em uma câmara de vidro preenchida com um gás inerte e uma substancia excitável, geralmente metais. O processo de geração de radiação UV-vis ocorre primeiramente com a ionização do gás inerte e depois a excitação dos átomos metálicos dentro do bulbo que quando retornam ao estado fundamental, liberam energia emitindo luz com o espectro característico do elemento (CÍRKVA *et al.*, 2006).

Figura 11 – Lâmpada de descarga sem eletrodo.

Fonte: Autoria própria

Existem atualmente poucos estudos utilizando a LDE no processo de degradação de poluentes. Porém em algumas outras aplicações ela já está sendo avaliada como vantajosa (HORIKOSHI *et al.*, 2007, 2009; KLÁN *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2005, 2006). A tabela resume as vantagens e desvantagens dessa lâmpada e lança expectativas sobre as suas possíveis aplicações.

Figura 12 – Vantagens e limitações da aplicação de LDEs em reações fotoquímicas.

Fonte: Adaptação de KINGSTON, H., 1988.

3 OBJETIVO

Estudar o acoplamento das micro-ondas ao Processo Oxidativo Avançado Fenton para a degradação do corante tartrazina.

3.1 Metas

- Construir um sistema hidráulico para controlar vazão da solução que passará pelo processo;
- Avaliar o efeito das MO durante o processo Fenton;
- Estudar os possíveis intermediários por HPLC;
- Estudo da mineralização,
- Estudo de variação de potencia alta e média,
- Estimar, por planejamento experimental, os fatores significativos dos processos e a condição ótima de tratamento;
- Estudar a toxicidade antes e após os tratamentos;
- Avaliar o desempenho para o processo Foto-Fenton com a utilização de uma lâmpada LDE.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Corante

O corante utilizado nos experimentos foi o FD+C Yellow 5, mais conhecido como tartrazina ($C_{16}H_7N_4Na_3O_9S_2$, C.I. 19140). É um corante azóico de coloração amarela e que apresenta grupos sulfônicos em sua estrutura molecular (Tabela 5), os quais conferem caráter ácido ao composto. As principais características do corante se encontram na Tabela 5. Apesar de sua ampla utilização nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e têxteis, a tartrazina pode causar reações alérgicas (FOO; HAMEED, 2010; VERMA *et al.*, 2012).

Tabela 5 – Principais características do corante utilizado.

Tartrazina	
Color Index	19140
Sinônimos	Acid Yellow 23; FD+C Yellow 5
Fórmula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Estrutura química
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	534,3
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	423
Classe	Azóico (ligações -N=N-)

A concentração da solução de tartrazina utilizada foi de $300\ mg\ L^{-1}$ a fim de simular a concentração de um efluente vindo diretamente da etapa de tingimento e o volume tratado foi de 1 L. O comprimento de máxima absorbância na região do visível é 423 nm, como se pode observar na Figura 13.

Figura 13 – Varredura no UV/Vis da solução de Tartrazina $30\ mg\ L^{-1}$.

Fonte: Autoria própria

Vários trabalhos de degradação de corantes azóicos encontrados também utilizam a tartrazina como representante dessa classe (AZUAN *et al.*, 2007; BEACH *et al.*, 2011; GUPTA *et al.*, 2011).

4.2 Catalisador

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

4.3 Peróxido de Hidrogênio

Foi utilizado o peróxido de hidrogênio da marca Synth, com massa molar de 34 g mol^{-1} e grau de pureza de 29,0%. Ele foi padronizado utilizando-se uma solu-

ção-padrão de permanganato de potássio (KMnO_4), previamente padronizada com oxalato de sódio.

4.4 Unidade reacional

O sistema para a degradação, em batelada com reciclo, é composto por um sistema hidráulico, um sistema de resfriamento, um forno de micro-ondas doméstico adaptado, uma LDE e um reator fotoquímico (Figura 14).

Figura 14 – Sistema reacional.

Fonte: Autoria própria.

Um forno de micro-ondas doméstico da marca Panasonic, modelo Junior Plus Intelligent Chaos, com potência de 1.100 W e frequência de 2.450 MHz, foi adaptado para os experimentos de degradação (Figura 15). Foram acopladas duas ventoinhas para o resfriamento da cavidade do forno e um melhor desempenho da LDE. Também foram feitas duas perfurações na parede superior para a entrada e

saída do efluente no reator. As adaptações levaram em consideração o risco de vazamento de micro-ondas (PAROLIN; NASCIMENTO; AZEVEDO, 2013). Todos os experimentos foram monitorados por um detector de micro-ondas portátil ICEL Manaus, modelo MW-2020. Nenhum vazamento significativo foi detectado.

Figura 15 – Forno micro-ondas adaptado.

Fonte: Autoria própria

Para o processo foto-Fenton, foi utilizada uma LDE da marca Fusion UV Systems Inc[®] (Figura 11); seu bulbo é de quartzo, com 15,9 cm de comprimento e 13 mm de largura, contendo vapor de mercúrio, ferro e argônio. A Figura 17 mostra a saída espectral da lâmpada e a transmitância do vidro Pyrex[®]. Pode se observar que a faixa de comprimentos de onda necessária para a redução dos complexos de Fe³⁺, no processo foto-Fenton, ou seja, maior que 300 nm, não é absorvida significativamente pelo vidro Pyrex[®], tornando assim a reação foto-Fenton possível (SOO-M *et al.*, 1997) .

Figura 16 – Saída espectral da LDE e a transmitância do vidro Pyrex[®] usado no reator (1 mm).

Fonte: PAROLIN, F.; NASCIMENTO, U. M.; AZEVEDO, E. B., 2013, p. 1247.

O reator foi produzido em forma de espiral com vidro Pyrex[®] de 1 mm de espessura, comprimento de 15 cm, 3 cm de diâmetro e volume de 18 mL (Figura 18).

Figura 17 – Reator químico.

Fonte: Autoria própria.

4.5 Limpeza da unidade reacional

A limpeza foi realizada sempre antes da realização de qualquer experimento e dividida em três etapas: a primeira consistia na utilização de uma solução 0,5 mol de ácido oxálico L⁻¹ circulada no sistema reacional durante 15 min; na segunda etapa água de torneira também foi circulada no sistema durante 15 min; por último, água destilada era passada no sistema a fim de retirar qualquer resíduo que viesse a interferir nas reações de degradação.

4.6 Procedimento operacional

Foi utilizado 1 L de uma solução de 300 mg L⁻¹ do corante tartrazina. Essa solução teve o pH ajustado adicionando-se NaOH ou H₂SO₄ diluídos (pHmetro Marconi 200 PA). A solução era transferida para o reservatório e ficava sob agitação magnética constante. Com o sistema montado, a vazão era ajustada e aferida usando-se um rotâmetro Dwyer, modelo RMB-83 SSV. No início de cada experimento, adicionava-se um determinado volume de peróxido de hidrogênio. A concentração inicial de Fe²⁺ e de H₂O₂, o pH inicial da solução e a vazão foram as definidas no planejamento experimental. O forno de micro-ondas era então ligado, dando-se início à reação, que tinha a duração de 25 min.

Os experimentos foram mantidos a 30 ± 2°C com o auxílio de um sistema de resfriamento constituído por um condensador, um banho de gelo e uma bomba.

A potência do forno micro-ondas empregada foi de aproximadamente 250 W, (potência média alta) potência na qual se maximiza o uso da LDE (PAROLIN; NASCIMENTO; AZEVEDO, 2013). Nessa potência, o magnetron opera em ciclos de 22 s e a LDE permanece acesa por 5,5 s.

4.7 Planejamento experimental

O planejamento experimental permite determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra de interesse dentro de um sistema, facilitando a otimização pela obtenção do máximo de informações, com um número mínimo de experimentos. O planejamento experimental a ser escolhido dependerá do objetivo que o experimento pretende alcançar. Neste trabalho foi escolhido um planejamento fatorial de dois níveis (2^k), pois é simples e permite o exame de um grande número de fatores em uma pequena quantidade de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). As etapas do planejamento experimental seguidas neste trabalho estão resumidas na Figura 19.

Figura 18 – Resumo das etapas seguidas no planejamento experimental.

Fonte: Autoria própria

Os fatores para este trabalho foram escolhidos através de revisão de literatura e de trabalhos prévios realizados pelo grupo. Foram eles: pH inicial, razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ e vazão (quantitativas) e irradiação pelas MO (qualitativa).

4.8 Descoramento

O descoramento foi utilizado como variável-resposta e foi acompanhado por espectrofotometria no visível, pela área integrada sob o espectro de absorção de 400 a 700 nm, utilizando-se um espectrofotômetro CaryWin UV ScanApplication da VARIAN. O software Excel[®] foi utilizado para a integração numérica dos espectros, e a porcentagem de descoramento foi dada pela Equação 13, na qual A_f é a área integrada sob o espectro de absorção da solução tratada e A_0 é a da solução inicial.

$$\% \text{ Descoramento} = 100 - \left\{ \left(\frac{A_f}{A_0} \right) \times 100 \right\} \quad (13)$$

4.9 Mineralização

O grau de mineralização foi determinado por análises de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) realizadas em um equipamento TOC–VCPH Total Organic Carbon Analyzer da SHIMADZU. A quantidade de matéria orgânica mineralizada é determinada pela diferença entre a concentração de carbono orgânico dissolvido da solução inicial e da tratada.

4.10 Avaliação por CLAE

Para monitorar a formação de intermediários no processo de degradação via Fenton e Fenton/MO, realizaram-se análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um equipamento da Agilent Technologies com detector de arranjo de diodos (DAD). A separação foi efetuada em uma coluna Zorbax C-18 SB (4,6 mm × 250 mm × 5 µm). A fase móvel consistiu de dois solventes: A (solução de eletrólito acetato contendo 20 mmol de acetato de amônio e 1% em volume de ácido acético) e B (metanol). O gradiente de eluição foi: 0 a 2 min, 10% de B; 2 a 4 min, 10-60% de B; 4 a 7 min, 60% de B; 7 a 9 min, 60-100% de B; 9 a 11 min, 100% de B; 11 a 13 min, 100-10% de B; e 13 a 17 min, 10% de B (Figura 19). A vazão foi de 1 mL min⁻¹ e a temperatura da coluna de 30°C. O volume de injeção da amostra foi de 20 µL. Os comprimentos de onda monitorados foram: 427 respectivo ao pico do corante e 230 e 254 nm, correspondentes ao comprimento característicos de compostos orgânicos.

Figura 19 – Gradiente de eluição.

Fonte: Autoria própria.

4.11 Ensaios de ecotoxicidade

A oxidação parcial de contaminantes orgânicos pode produzir substâncias mais tóxicas, portanto os parâmetros globais como carbono orgânico total (COT) e descolorimento são insuficientes para avaliar a biocompatibilidade do efluente tratado antes que este possa ser descarregado nos corpos d'água ou transferidos para um tratamento biológico. Neste ponto, a avaliação dos produtos de transformação e a toxicidade ganha importância no que se prolonga a compreensão da eficiência global de POA para a degradação de poluentes industriais. Na verdade, a importância dos produtos de transformação do ponto de vista ecotoxicológico estão cada vez mais atraindo o interesse da comunidade acadêmica (KARCI, 2013).

A ecotoxicidade tem como objetivo estudar os efeitos provocados por substâncias naturais ou sintéticas sobre a dinâmica de populações e comunidades integrantes de ecossistemas definidos. A ecotoxicologia permite avaliar danos ocorridos nos diversos ecossistemas após a contaminação destes e pode prever impactos futuros do descarte de produtos químicos em um determinado ambiente (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

Os ensaios de ecotoxicidade determinam o tempo e as concentrações em que um agente químico é potencialmente tóxico. Em uma análise ecotoxicológica, pode-se observar a interação de uma substância tóxica com um organismo vivo de determinada espécie. Esses ensaios utilizam organismos-teste, podendo ser aquáticos ou terrestres, dependendo do tipo de estudo. São normalmente testes durante um período curto de tempo para a avaliação de efeitos agudos. Conforme o objetivo, também pode ser realizados testes por tempos maiores, ou seja, testes crônicos (COSTA et al., 2008).

As análises de toxicidade são exigidas por lei ambientais como a Resolução CONAMA nº 357/2005 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de

efluentes e a Resolução CONAMA nº 430/2011 que complementa e altera a nº 357/2005.

4.11.1 Ensaio de ecotoxicidade aguda com *Daphnia similis*

A *Daphnia similis* não é uma espécie nativa brasileira, mas é facilmente cultivada em laboratório e atende aos critérios estabelecidos pelos procedimentos-padrão da ABNT. O interesse pelo uso desses organismos em teste de ecotoxicidade é devido a: sua ampla distribuição nos corpos d'água doce, sua importância em muitas cadeias alimentares e por ser fonte significativa de alimento para peixes (COSTA et al., 2008).

O cultivo dos organismos e a sua manutenção foram efetuados de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009) e mantidos no laboratório do Núcleo de Estudos de Ecossistemas Aquáticos da Universidade de São Paulo, situado no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (Itirapina, SP).

A sensibilidade dos organismos-teste foi avaliada por meio de ensaios com a substância de referência, cloreto de potássio (KCl). Foram colocados cinco neonatos em béqueres contendo 10 mL de KCl, em diferentes concentrações: 0 (controle), 150, 300, 450, 600, e 900 mg L⁻¹, em quadruplicata. Os organismos-teste foram mantidos sem alimentação e após um período de 48 h registrou-se o número de indivíduos imóveis para o cálculo da CE₅₀, a concentração efetiva mediana para 50% dos organismos em 48 h de exposição. Os organismos foram considerados adequados para serem utilizados em testes quando o valor da CE₅₀ estivesse dentro da faixa de sensibilidade estabelecida pela carta-controle do laboratório (ABNT, 2009).

Foram feitos testes de ecotoxicidade agudos, com duração de 48 h, utilizando-se organismos de *Daphnia similis* e a solução contendo o corante tartrazina. Diferentes diluições foram feitas para verificar a toxicidade do corante em água. Uma amostra da solução do corante sem tratamento foi diluída em água de cultivo e ava-

liada em diferentes concentrações 1,17; 2,34; 4,68; 9,375; 18,75; 37,5; 75,0; 150,0 e 300,0 mg L⁻¹.

Posteriormente, foram realizados testes de ecotoxicidade com a solução do corante (concentração inicial de 300 mg corante L⁻¹), após 120 min de degradação pelo processo oxidativo Fenton/MO, nas diluições de 100, 75, 50, 25 e 10%. Todas as diluições foram realizadas com água de cultivo.

Em ambos os testes, foi feito um controle no qual os organismos-teste foram expostos somente à água de cultivo. Para todas as diluições das soluções-teste e controle foram registrados os valores de oxigênio dissolvido, pH, condutividade e dureza total.

4.11.2 Ensaio de Fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Ensaio de fitotoxicidade são importantes para o reconhecimento de substâncias tóxicas no solo. No caso de irrigação com águas de reúso, esse ensaio contribui para avaliar o grau de poluição da água tratada. A *L. sativa* é um organismo bastante utilizado para testes de fitotoxicidade, principalmente por ser uma importante cultura agrícola e ser sensível a produtos químicos (BANKS; SCHULTZ, 2005).

As sementes de alface utilizadas foram da marca Isla Pack® — variedade baba de verão (manteiga). Primeiramente, as sementes foram esterilizadas com uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) 0,1% em volume por 20 min. Em seguida, foi feita uma lavagem com água mineral por 10 min (em triplicata).

As sementes foram dispostas em placas de Petri contendo papel de filtro embebido (2 mL) com solução-teste ou solução-controle. Cada placa recebeu 10 sementes distribuídas uniformemente e as soluções utilizadas foram: a inicial, após 3 h de tratamento e água mineral (controle).

O teste foi realizado em cinco concentrações da solução-teste (10, 30, 50, 70 e 100% em volume), sendo que cada diluição e controle foram testados em quadruplicata. As placas de Petri foram fechadas, lacradas e incubadas a $24 \pm 1^\circ\text{C}$ por 120 h.

Ao término do período de incubação, mediu-se o comprimento do hipocótilo (segmento entre o cotilédone e a raiz) das sementes que germinaram. O princípio de Chauvenet foi usado para rejeitar os valores medidos que extrapolaram a tendência dominante (BUENO; DEGRÈVE, 1980).

Calculou-se então o Índice de Germinação, IG(%), conforme mostrado na Equação 12, onde G_A é o número de sementes que germinaram nas amostras, L_A é o comprimento dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996). O número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra.

$$IG (\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (12)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste de interferentes do sistema reacional

Foram realizados testes preliminares a fim de se verificar se o processo de limpeza realizado entre dois experimentos consecutivos estava sendo eficiente e se existia algum interferente no sistema reacional, já que o Cu e o Fe presentes nas ligas metálicas dos conectores hidráulicos poderiam contribuir para o aumento da eficiência de descoramento, tendo em vista que podem atuar como catalisadores no processo Fenton (AGUIAR *et al.*, 2007). Os testes foram realizados utilizando-se uma solução de corante tartrazina a 300 mg L^{-1} e H_2O_2 20 mmol L^{-1} , circulada no sistema reacional durante 25 min. Os resultados indicaram que o processo de limpeza era adequado e que não ocorria a lixiviação de íons interferentes.

5.2 Coagulação

A escolha da faixa de pH utilizada no estudo foi baseada nas características apresentadas pelos efluentes têxteis descritas na Figura 1. Pode-se observar que a maioria das operações unitárias dessas indústrias gera efluentes com características básicas, portanto a faixa de pH escolhida foi de 6-8.

Dentro desse intervalo, algumas espécies de Fe^{3+} podem precipitar ocasionando assim um processo de coagulação, removendo a cor da solução sem destruir a molécula do corante (EL-GOHARY; TAWFIK, 2009; IKEHATA; EL-DIN, 2006).

Para se encontrar uma região na qual o processo de coagulação interferisse o mínimo possível na remoção de cor e, ao mesmo tempo, o processo de degrada-

ção do corante via oxidação fosse significativo, dividiu-se a investigação em duas partes: (a) Remoção de cor por coagulação; e (b) Remoção de cor por degradação.

Todos os experimentos foram realizados no sistema reacional. Três concentrações de Fe^{2+} foram testadas: 0,2, 1,0 e 2 mmol L^{-1} ; o pH foi ajustado para 7,0 (pH médio entre 6,0 e 8,0). Em seguida, as soluções (contendo 300 mg L^{-1} de tartrazina) foram circuladas durante 25 min. Uma alíquota de 20 mL foi então retirada, seu pH levado a 10 (pela adição de NaOH aquoso) a fim de se precipitar o ferro em solução e filtrada a vácuo com membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm . A porcentagem de descolorimento foi obtida utilizando-se o espectro de absorção no visível das alíquotas, em comparação com o da solução inicial.

Como na solução havia somente ferro e corante, assumiu-se que não houve nenhuma reação de oxidação significativa e, portanto toda a remoção de cor foi atribuída à coagulação.

Para o teste de degradação através da reação de Fenton, peróxido de hidrogênio foi adicionado ao sistema. Utilizou-se concentrações de peróxido de hidrogênio dez vezes maiores que as de Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,10$). O processo de degradação ocorreu durante 25 min e então novamente uma alíquota de 20 mL foi retirada para posterior determinação do espectro na região do visível.

As concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 e os resultados de coagulação e degradação são mostrados na Tabela 6. A partir dos resultados, uma faixa de concentrações foi escolhida para se investigar o desempenho do processo Fenton/MO através de planejamento experimental.

Tabela 6 – Relação de diferentes concentrações de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ com as suas porcentagens de coagulação e degradação

Razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol)	% coagulação	% degradação
2/20	86	14
1/10	13	87
0,2/2	1	4

Os resultados indicaram que a faixa onde existe e menor adsorção e uma alta porcentagem de descolorimento via degradação se encontra na razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: 1/10, portanto foram estabelecidos como níveis superior e inferior 0,8/8 e 1,2/12, para a posterior investigação no planejamento experimental.

5.3 Planejamento experimental

A variável-resposta utilizada para se avaliar o desempenho do processo foi a área sob o espectro de absorção das amostras na região do visível. Os fatores estudados apresentam níveis em escalas distintas, eles só podem ser comparados se forem normalizados (codificados), de forma a terem a mesma relevância nos cálculos estatísticos. Na Tabela 7 é mostrada a correspondência entre os valores codificados e os valores reais utilizados (níveis) para a realização dos experimentos.

Tabela 7– Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^4 .

Fatores	Níveis	
	(-1)	(+1)
Vazão (mL min^{-1})	300	600
$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol L^{-1})	0,8	1,2
pH	6	8
MO	Ausência	Presença

Foram realizados 16 experimentos de forma aleatória e em duplicata. A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento realizado e os resultados referentes ao descolorimento desse primeiro planejamento.

Tabela 8 – Resultados de descoramento referente ao planejamento experimental.

Experimentos	pH (x_1)	Concentrações [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] (x_2)	Vazão (x_3)	MO (x_4)	% descoramento	
1	-1	-1	-1	-1	86,3	89,5
2	+1	-1	-1	-1	20,9	13,6
3	-1	+1	-1	-1	97,2	96,4
4	+1	+1	-1	-1	16,2	12,8
5	-1	-1	+1	-1	83,2	81,9
6	+1	-1	+1	-1	21,2	16,1
7	-1	+1	+1	-1	94,7	96,7
8	+1	+1	+1	-1	12,4	15,9
9	-1	-1	-1	+1	83,8	89,5
10	+1	-1	-1	+1	18,8	11,6
11	-1	+1	-1	+1	95,7	96,4
12	+1	+1	-1	+1	24,8	20,8
13	-1	-1	+1	+1	84,4	81,9
14	+1	-1	+1	+1	17,5	14,1
15	-1	+1	+1	+1	94,4	96,7
16	+1	+1	+1	+1	18,9	20,0

Analisando os resultados obtidos no planejamento, identificaram-se os fatores estatisticamente significativos a 95% de confiança, com o auxílio do programa Statistica® 11.0. A Figura 20 apresenta o gráfico de Pareto indicando quais os efeitos significativos.

Figura 20 – Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores estudados na degradação do corante tartrazina.

Fonte: Autoria própria.

A maior utilidade do gráfico de Pareto é permitir uma fácil visualização e identificação das causas ou problemas mais importantes, possibilitando a concentra-

ção de esforços sobre os mesmos. Como se pode observar, somente dois fatores foram significativos: o pH e a razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, representados por x_1 e x_2 , respectivamente, além da interação entre eles (x_1x_2). A Tabela 10 mostra o valor dos efeitos e os respectivos sinais.

Tabela 9 – Fatores estatisticamente significativos

Fatores	Efeito
(1) pH	– 73,3
(2) Razão	+ 5,96
(1) × (2)	– 4,97

5.3.1 Efeito do pH

Como o efeito do pH foi negativo, significa que passar do nível menor para o nível maior dos fatores tem um resultado negativo sobre o desempenho do descolorimento da solução. Na Tabela 9 pode-se observar que o processo Fenton é mais eficiente no descolorimento da solução nos pontos onde o pH é 6.

Segundo Pignatello, Oliveros e Mackay (2006) em pH abaixo de 3, a reação da Equação 1 é independente do pH e, acima de pH 3, a velocidade da reação aumenta até atingir um patamar em torno de pH 4. A velocidade no pH 4 pode chegar a ser 7 vezes maior do que a em pH 3. Isso é devido ao complexo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ presente em solução nesse pH (Figura 21) que é aproximadamente 10 vezes mais reativo do que o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Isso explicaria as altas porcentagens de descolorimento obtidas no estudo em pH6.

Figura 21 – Especiação do Fe^{2+} em água em função do pH em 1 mol/L de força iônica com base em valores das constantes de hidrólise.

Fonte: Adaptação de PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY A., 2006, p.1.

5.3.2 Efeito da concentração $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$

Foi observado, também através dos resultados indicados no planejamento experimental, que o valor do efeito da concentração $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi positivo; isso significa que passar do nível menor para o nível maior dos fatores tem um resultado positivo sob o desempenho de descoloramento.

Esse resultado indica que quando a $[\text{Fe}^{2+}]$ é igual a $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e a concentração de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 12 mmol L^{-1} a porcentagem de descoloramento é maior, isso porque a geração das espécies que provocam o descoloramento que são os $\text{HO}\cdot$ são geradas diretamente pela decomposição catalítica do H_2O_2 através do Fe^{2+} e, portanto quanto maior a concentração das espécies maior foi à geração de radicais nesse caso. Nem sempre isso ocorre, pois como já foi discutido na revisão bibliográfica um excesso dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) pode ocasionar uma diminuição na disponibilidade do $\text{HO}\cdot$, pois esse radical pode reagir com o excesso dos reagentes (Equações 3 e 4) e dessa forma não oxidar o composto alvo, além de gerar um desperdício de reagentes.

5.3.3 Vazão e MO

A vazão foi monitorada com o objetivo de avaliar se o tempo de retenção da solução dentro do forno de micro-ondas e em contato com a radiação MO seria significativo, porém como pode se observar através do gráfico de Pareto (Figura 20) essa variável não se mostrou significativa, ou seja, a permanência da solução dentro do MO sendo irradiada não afeta o descoramento da solução. Esse resultado juntamente com o resultado de outra variável (presença de MO) que também não foi significativa, contribuem para afirmar que dentro das condições estudadas as MO não interferem no descoramento da solução com o processo Fenton.

Como foi observado anteriormente as MO não afetam o desempenho do processo Fenton, porém para reforçar e confirmar o resultado obtido outros parâmetros foram avaliados como TOC e os cromatogramas obtidos por CLAE. Para essa avaliação um ponto do planejamento experimental em que o pH estivesse no nível inferior e a concentração no nível superior, atendendo assim os resultados de melhor descoramento foi escolhido.

- pH 6
- $[\text{Fe}^{2+}] = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$

5.4 Mineralização

Análises de COD foram realizadas para determinar o grau de mineralização após 120 minutos de degradação (30 min de irradiação) para os processos Fenton e

Fenton/MO a fim de se verificar alguma diferença no perfil de mineralização entre eles (Figura 23).

Figura 22 – Perfil de mineralização Fenton e Fenton/MO

Fonte: Autoria própria

A comparação entre os processos Fenton e Fenton/MO mostra que não existem diferenças significativas na mineralização, pois ambos têm suas barras de erros se sobrepondo.

Os dois processos apresentam características com um elevado grau de mineralização sendo atingido nos primeiros 30 min de reação. Isso está de acordo com as características do processo Fenton que apresenta uma grande quantidade de $\text{OH}^\bullet$ sendo gerado no começo da reação (Equação 1) (BURBANO *et al.*, 2005; PIGNATELLO *et al.*, 2006).

5.5 CLAE

As análises cromatográficas da solução contendo tartrazina indicaram um pico com tempo de retenção (t_R) de 4,524 minutos quando monitorado a 427 nm. Figura 24.

Figura 23 – Cromatograma do corante tartrazina (300 mg L^{-1}) com t_R de 4,524.

Fonte: Autoria própria

Os cromatogramas dos processos Fenton e Fenton/MO foram comparados, a fim de se verificar alguma diferença na formação de compostos intermediários, em diferentes comprimentos de onda 427 nm, (Figura 25) que é o pico do corante, 230 nm (Figura 26) e 254 nm (Figura 27) que são comprimentos de onda típicos de compostos orgânicos.

Figura 24 – Cromatogramas das soluções de tartrazina tratadas pelo processo Fenton com e sem MO em diferentes tempos, no comprimento de onda de 427 nm.

Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Cromatogramas das soluções de tartrazina tratadas pelo processo Fenton com e sem MO em diferentes tempos, no comprimento de onda de 230 nm.

Fonte: Autoria própria

Figura 26 – Cromatogramas das soluções de tartrazina tratadas pelo processo Fenton com e sem MO em diferentes tempos, no comprimento de onda de 254 nm.

Fonte: Autoria própria

Assim como pode ser observado nas Figuras 25-27, não existe diferença significativa entre os cromatogramas obtidos para os dois processos; isso reforça e comprova os resultados já mencionados de que as MO não afetaram o processo de degradação via Fenton, porém é importante salientar que esses resultados são válidos dentro da faixa estudada. Existem inúmeras variações de concentrações de reagentes e condições de temperaturas e pH que podem ser feitas, porém o principal objetivo do trabalho foi avaliar o efeito das radiação MO sobre o processo.

5.6 Ensaios de ecotoxicidade

5.6.1 Ensaio com *Daphnia similis*

Todas as concentrações testadas da amostra inicial da solução contendo tartrazina, não apresentaram toxicidade aguda para o organismo-teste *D. similis*, sendo que o corante não causou imobilidade para nenhum organismo.

As amostras com 120 min de degradação apresentaram alta toxicidade para a *D. similis*. Houve 100% de imobilidade dos organismos-teste até para as amostras com diluição mais baixa (10%). Isso indica que apesar da alta mineralização obtida no processo existe ainda presente em solução compostos orgânicos que são tóxicos para essa espécie.

5.6.2 Ensaio com *Lactuca sativa*

As amostras antes do tratamento não apresentaram toxicidade para o organismo-teste *L. sativa* e os índices de germinação foram os mesmos comparados ao controle (água mineral). Para a amostra tratada também ocorreu um índice de germinação igual ao controle, e como não houve diminuição de 50% do IG não se pode calcular CE_{50} para a amostra.

5.7 Teste de variação de potência

Como os resultados obtidos demonstraram que não houve influência das MO durante o processo, optou-se por realizar alguns testes variando-se a potência a fim de se obter uma maior quantidade de radiação na amostra.

Para o controle de potência são utilizados 2 métodos: o ajuste do campo magnético ou período de operação do magnetron, mais conhecido como ciclo de trabalho, onde o dispositivo é ligado e desligado.

O estudo da potência real do forno de MO utilizado nesse estudo foi realizado anteriormente pelo grupo, pela medida indireta da elevação da temperatura da água e os resultados estão descritos na Tabela 8.

Tabela 10 – Dados referentes à determinação da potência do forno de MO, usando 1 L de água por 120 s.

Potência Programada/ % da potência máxima	Variação de temperatura (°C)	Potência determinada (W)
100 (alta)	18	628,0 (100%)*
80 (média alta)	15	523,3 (83%)
60 (média)	12	418,7 (66%)
40 (média baixa)	7	244,2 (39%)
20 (baixa)	4	139,6 (22%)

* Porcentagens da potência máxima determinada.

Fonte: Adaptação de PAROLIN, F. 2004, p. 69.

A partir desses dados foi realizada uma avaliação em duas faixas de potência: média baixa e alta. Utilizando uma $[\text{Fe}^{2+}]$ de 1 mmol L^{-1} a de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 10 mmol L^{-1} , a vazão foi de 450 mL min^{-1} , e o pH o procedimento operacional foi o mesmo. Duas respostas foram avaliadas o descolorimento e a mineralização (Tabela 12).

Tabela 11 – Porcentagem de descoloramento e de mineralização com aumento de potencia.

	Potência média baixa (244,2 W)	Potência alta (628 W)
<i>Descoramento</i>	17,3 ± 1,7	16,2 ± 1,7
<i>Mineralização</i>	16,2 ± 2,0	15,1 ± 2,0

Fonte: Autoria própria

Os experimentos foram realizados em triplicata e não houve nenhuma diferença significativa na porcentagem de descoloramento das soluções e na mineralização, mesmo em uma potência 3 vezes maior que a utilizada durante o estudo anterior.

5.8 Volume do reator

Para investigar se a mudança do volume irradiado durante o mesmo tempo de experimento faria alguma diferença, outro reator foi testado.

Figura 27 – Reator com volume maior.

Fonte: Autoria própria

No primeiro reator o tempo que a solução foi irradiada com as MO durante 25 minutos de experimento foi de aproximadamente 7 s, e para aumentar esse tem-

po de irradiação alterou-se a configuração do reator e o seu volume interno, isso resultou em um tempo maior irradiado, aproximadamente 90 s. Para avaliar se essa mudança foi significativa novamente foi utilizado o descoramento como resposta. E as condições experimentais foram as mesmas utilizadas nos testes de variação de potência, pH 7, a concentração de Fe^{2+} 1 mmol L⁻¹ a de H_2O_2 10 mmol L⁻¹ e a vazão foi de 450 mL min⁻¹. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 12 – Porcentagem descoramento utilizando reator de maior volume (Reator 2).

Porcentagem de descoramento	
<i>Reator 1</i>	<i>Reator 2</i>
17,2 ± 2,0	16,1 ± 2,0

Fonte: Autoria própria

Não houve diferença significativa na porcentagem de descoramento dos dois reatores.

5.9 Foto-Fenton

A fim de se verificar a eficiência do processo de descoramento com a utilização de radiação (foto-Fenton) um teste foi realizado utilizando-se as mesmas condições dos itens 5.7 e 5.8, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ a de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, vazão = 450 mL min⁻¹, pH 7 e um tempo de irradiação de 25 minutos, após 25 minutos do processo Fenton (Figura 28).

Figura 28 – Espectro obtido no UV-vis comparando o processo Fenton e Foto-Fenton/MO.

Fonte: Autoria própria

Como pode ser observado na Figura 28 não existe diferença significativa entre os espectros obtidos para o corante degradado pelos processos Fenton e foto-Fenton. Da mesma forma, as porcentagens de descoloramento obtidas pelos dois processos foram estatisticamente iguais ($18,1 \pm 0,465\%$ e $18,4 \pm 0,797\%$ para o processo Fenton e foto-Fenton, respectivamente).

6 CONCLUSÃO

Pela utilização do planejamento experimental e considerando-se o uso das micro-ondas como variável qualitativa, foi possível avaliar a sua significância durante a degradação do corante tartrazina pelo processo Fenton. Os resultados indicaram que o uso das micro-ondas não afetaram o desempenho da degradação na faixa estudada.

Não foi observada a formação de produtos de degradação em nenhum dos dois processos. Talvez isso seja devido à elevada mineralização obtida (97% aproximadamente).

Variando-se a potência do forno de micro-ondas de 244,2 a 628,0 W e o tempo de residência de 7 a 90 s, também não houve diferença significativa, tanto no desempenho de descolorimento quanto na mineralização. O mesmo foi observado utilizando uma lâmpada de descarga sem eletrodo por 25 min (processo foto-Fenton).

A tartrazina não se mostrou tóxica para o organismo-teste *Lactuca sativa*. Ao contrário, para o organismo-teste *Daphnia similis*, causou 100% de imobilização em todas as diluições testadas.

Por fim, não foram observadas melhorias na degradação da tartrazina pelo processo Fenton ao se submeter o reator empregado a um campo de micro-ondas.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicação da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, 2007.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320–329, 1995.
- AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - a review. **Global Nest**, v. 6, n. 3, p. 222–230, 2005.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.
- ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2 /UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638–643, 1997.
- AY, F.; CATALKAYA, E. C.; 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.
- AZUAN, H.; HASHIM, A.; MOHAMED, A. R.; TEONG, L. E. E. K. Solar photocatalytic degradation of tartrazine using titanium dioxide. **Jurnal Teknologi**, v. 35, n. F, p. 31–39, 2007.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1997.
- BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. Chemical degradation of chlorophenols with fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 16, n. 10-12, p. 2225–2237, 1987.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 10, p. 1323–1338, 2008.

BEACH, E. S.; MALECKY, R. T.; GIL, R. R.; HORWITZ, C. P.; COLLINS, T. J. Fe-TAML/hydrogen peroxide degradation of concentrated solutions of the commercial azo dye tartrazine. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 3, p. 437, 2011.

BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 581–589, 1995.

BRITO, N. N. DE; BORGES, V.; SILVA, M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 2, p. 36–47, 2012.

BURBANO, A. A; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; RICHARDSON, T. L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. **Water Research**, v. 39, n. 1, p. 107–18, 2005.

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. 139, p. 244–253, 2006.

CHUNG, K.; FULK, G. E.; EGAN, M. Reduction of azo dyes by intestinal anaerobes. **Applied environmental microbiology**, v. 35, n. 3, p. 558–562, 1978.

CÍRKVA, V.; VLKOVÁ, L.; RELICH, S.; HÁJEK, M. Microwave photochemistry IV: Preparation of the electrodeless discharge lamps for photochemical applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1-2, p. 229–233, 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. 393–9, 2002.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S.; A, POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment : advances and trends for R & D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769–776, 2008.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1159–1164, 2009.

EMAMI, F.; TEHRANI-BAGHA, A. R.; GHARANJIG, K.; MENDER, F. M. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. **Desalination**, v. 257, n. 1-3, p. 124–128, 2010.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of Iron. **Chemical Society**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. **Advances In Colloid and Interface science**, v. 159, n. 2, p. 130–43, 2010.

GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 3, p. 233, 1997.

GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI, H.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 3, p. 279–282, 1986.

GIGUERE, R. J.; BRAY, T. L.; DUNCAN, S. M.; MAJCTICH, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 41, p. 4945–4948, 1986.

GOGATE, P. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553–597, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004.

GRAVOTTO, G.; CARLOS, S. DI; CURINI, M.; TUMIATTI, V.; ROGEEERO, C. A new flow reactor for the treatment of polluted water with microwave and ultrasound. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, n. 2, p. 205–208, 2007.

GROMBONI, C. F.; KAMOGAWA, M. Y.; JOAQUIM, A. N.; RITA, A.; NOGUEIRA, A. Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 32–37, 2007.

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

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Kinetics of photocatalytic degradation of hazardous dye tropaeoline 000 using UV/TiO₂ in a UV reactor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 378, n. 1-3, p. 22–26, 2011.

HAO, O. J.; KIM, H.; PEN-CHI, C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 440–505, 1999.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; GONZÁLES-DÍAZ, O. M.; ZERBANI, D.; PENÁ, J. P. Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 163–171, 2013.

HERRERA, F.; KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue a in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂. **Environmental science & technology**, v. 33, p. 3145–3151, 1999.

HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of environmental management**, v. 83, n. 2, p. 171–80, 2007.

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 35–44, 2013.

HORIKOSHI, S.; ABE, M.; SERPONE, N. Novel designs of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) in photochemical applications. Use in advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology**, v. 8, n. 8, p. 1087–104, 2009.

HORIKOSHI, S.; KAJITANI, M.; SATO, S.; SERPONE, N. A novel environmental risk-free microwave discharge electrodeless lamp (MDEL) in advanced oxidation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2-3, p. 355–363, 2007.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide / ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineer Science**, v. 5, n. 2, p. 81–135, 2006.

IOANNOU, L. A.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 703–712, 2013.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v.99, p. 1-18, 2013.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; BEKBOLET, M.; OZHAN, G.; ALPERTUNGA, B. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a Nonylphenol Polyethoxylate in Synthetic Freshwater: Follow-up of Degradation Products, Acute Toxicity and Genotoxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 43–51, 2013.

KEYSON, D.; MILANEZ, J. **Forno de microondas: da cozinha à nanotecnologia**. 2013. Disponível em <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/curiosidades/microondas.php> Acesso em: 06/02/2013.

KINGSTON, H. M. **Introduction to microwave sample preparation: Theory and Practice**. Washington: ACS, 1988. p. 263

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162–2168, 2000.

KIWI, J.; PULGARIN, C.; PERINGER, P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. **Applied Catalysis B**, v. 3, n. 94, p. 335–350, 1994.

KLÁN, P.; LITERÁK, J.; HÁJEK, M. The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, n. 1-3, p. 145–149, 1999.

KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 881–886, 1992.

LI, N.; WANG, P.; ZUO, C.; CAO, H.; LIU, Q. Microwave-enhanced Fenton process for DMSO-containing wastewater. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 3, p. 271–280, 2010.

LI, Z. M.; SHEA, P. J.; COMFORT, S. D. Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. **Environmental Engineering**, v. 14, n. 1, p. 55–66, 1997.

LIU, S.-T.; HUANG, J.; YE, Y.; ZHANG, A.; PAN, L.; CHENG, X. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 586–590, 2013.

LUCAS, M.; PERES, J. 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.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.

MINGOS, M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, n. 1, p. 1–47, 1991.

MIRALLES-CUEVAS, S.; AUDINO, F.; OLLER, I.; *et al.* Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe (III)-EDDS complex and ozonation). **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 515–522, 2013.

MUÑOZ, I.; RIERADEVALL, J.; TORRADES, F.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 369–375, 2005.

NASCIMENTO, U. M.; AZEVEDO, E. B. Microwaves and their coupling to advanced oxidation processes: enhanced performance in pollutants degradation. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 48, n. 9, p. 1056–72, 2013.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. O. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895–901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

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

NÚÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 3, p. 647–652, 2007.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 990–994, 2013.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; BALLESTEROS MARTÍN, M. M.; ESTEBAN GARCÍA, B.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, P. Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 484–489, 2014.

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. 558–63, 2007.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, 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. 1137–45, 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 Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

POTTER, F. J.; ROTH, J. A. Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 10, n. 2, p. 151–170, 1993.

PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Improvement of the robustness of solar photo-Fenton processes using chemometric techniques for the decolorization of azo dye mixtures. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 66–73, 2013.

REMYA, N.; LIN, J.-G. Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 797–813, 2011.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current.pdf. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247–255, 2001.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932–938, 2012.

SINGH, J.; BIER, E. L.; SHEA, P. J. Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 1-2, p. 55–64, 1997.

SOO-M, K.; SVEN-U, G.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 239–248, 1997.

SUN, J.-H.; SHI, S.-H.; LEE, Y.-F.; SUN, S.-P. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 680–683, 2009.

TANG, W. Z.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1117–1125, 1997.

TAYLOR, P.; KANG, S. F.; WANG, T. H.; LIN, Y. H. Decolorization and degradation of 2, 4 - dinitrophenol by Fenton ' s reagent. **Journal of Environmental Science and Health , Part A : Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 34, n. 4, p. 37–41, 2012.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Campinas: UNICAMP, 2004.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, v. 100, p. 184–189, 2014.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289–302, 1998.

VENKATADRI, R.; PETERS, R. W. Chemical oxidation technologies : ultraviolet light / hydrogen peroxide , Fenton ' s reagent , and titanium dioxide-assisted Photocatalysis. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 10, n. 2, p. 107–152, 1993.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–68, 2012.

WANG, N.; ZHENG, T.; JIANG, J.; *et al.* Pilot-scale treatment of p-Nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process: Effects of system parameters and kinetics study. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 351–359, 2014.

WANG, T. H.; KANG, S. F.; LIN, Y. H. Comparison among Fenton- related processes to remove 2,4-dinitrophenol. **Journal of Environmental Science and Health , Part A: Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 34, n. 6, p. 1267–1281, 1999.

WATTS, R. J.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 51, n. 1-3, p. 209–244, 1996.

WATTS, R. J.; JONES, A. P.; CHEN, P.; KENNY, A. Mineral-catalyzed of sorbed chlorobenzenes oxidation. **Water Enviromentment Federation**, v. 69, n. 3, p. 269–275, 1997.

WATTS, R. J.; UDELL, M. D.; RAUCH, P. A.; LEUNG, S. W. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 7, n. 4, p. 335–345, 1990.

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 and Technology : a Journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 44, n. 5, p. 15–21, 2001.

YOSHIDA, M.; LEE, B.-D.; HOSOMI, M. Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 1-2, p. 203–208, 2000.

ZANONI, V. B.; CARNEIRO, P. A. Ciência Hoje. **Ciência Hoje**, p. 61–64, 2001.

ZHANG, X.; LI, G.; WANG, Y. Microwave assisted photocatalytic degradation of high concentration azo dye Reactive Brilliant Red X-3B with microwave electrodeless lamp as light source. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 536–544, 2007.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G. Effect of operating parameters on microwave assisted photocatalytic degradation of azo dye X-3B with grain TiO₂ catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, n. 1-2, p. 199–205, 2005.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G.; QU, J. Oxidative decomposition of azo dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H₂O₂. **Journal of hazardous materials**, v. 134, n. 1-3, p. 183–9, 2006.

ZHAO, X.-K.; YANG, G.-P.; WANG, Y.-J.; GAO, X.-C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 161, n. 2-3, p. 215–220, 2004.

ZHENG, H.; ZHANG, H.; SUN, X.; *et al.* The catalytic oxidation of malachite green by the microwave-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 6, p. 1304–11, 2010.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organics dyes and pigments. New York: VCH, 1991. 475p.