

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19
USANDO UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; FENTON E FOTO-FENTON.
APLICAÇÃO EM EFLUENTES TÊXTEIS.**

Renata Nogueira de Araújo

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

Campinas

2002

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19
USANDO UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; FENTON E FOTO-FENTON.
APLICAÇÃO EM EFLUENTES TÊXTEIS.

Renata Nogueira de Araújo

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Campinas, SP
2002

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação/tese. 05/04/02
Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Matrícula: 24.561-5

UNIDADE Be
Nº CHAMADA UNICAMP
Ar15d
V EX
TOMBO BCI 49616
PROC 16-837100
C DX
PREÇO 123 11,00
DATA 14/06/02
1º CPD

CM00169096-3

118 ID 244922

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ar15d Araújo, Renata Nogueira de
Degradação do corante azul reativo 19 usando UV;
H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton: aplicação em
efluentes têxteis / Renata Nogueira de Araújo.--
Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: José Roberto Guimarães.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

1. Corantes. 2. Cor na indústria têxtil. 3. Águas
residuais. 4. Processos químicos. 5. Radiação
ultravioleta. 6. Água oxigenada. I. Guimarães, José
Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19
USANDO UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; FENTON E FOTO-FENTON.
APLICAÇÃO EM EFLUENTES TÊXTEIS.**

Renata Nogueira de Araújo

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:


Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Presidente e Orientador – Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP


Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim
Instituto de Química da UNICAMP


Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo

Departamento de Física e Química – Escola Federal de Engenharia de Itajubá

Campinas, 25 de Fevereiro de 2002.

DEDICATÓRIA

*Aos meus queridos pais,
Renato e Carmen Sílvia;
irmãos, Rodrigo e Thiago;
e ao meu querido noivo Dany
dedico esta Dissertação.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por me guiar sempre em Seu conselho e sabedoria.

Ao prof. Dr. José Roberto Guimarães, pela orientação, apoio, amizade e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do laboratório de Saneamento e Ambiente: Karen, Fábio, Edmar, Patrícia, Ângela, Álvaro, Luiz Porto, Carol, Alexandre, Gustavo, Divanildes, Amílcar, Andréia, Juliana e Nelson, pela agradável convivência e amizade que tivemos durante todo o período de pesquisa.

Ao grande amigo Sérgio, por todo o seu auxílio na parte experimental, pela sua dedicação, competência, amizade e profissionalismo.

À querida Sandrinha, sempre disposta em ajudar, por toda a sua experiência, colaboração, e pelas suas sugestões e recomendações, que foram de grande importância.

Às amigas do laboratório de Química Ambiental: Patrícia, pelas dicas e por todas as conversas agradáveis que tivemos; e Cláudia, pela colaboração na etapa inicial da pesquisa.

Ao professor Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, por todas as sugestões para o desenvolvimento deste trabalho, que foram de grande valia.

Ao professor Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero, pela participação na banca do exame de Qualificação e pelas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

Aos meus queridos pais, Renato e Carmen Sílvia, por todo o apoio, dedicação, aconselhamento, suporte, compreensão e carinho durante estes anos.

Aos meus queridos irmãos, Thiago e Rodrigo, sempre muito prestativos, por todo o auxílio na parte computacional, e pelo estímulo, amizade e carinho.

Ao meu querido noivo Dany, por todo o incentivo, ajuda, carinho, companheirismo e compreensão em todos os momentos.

Aos funcionários e professores da FEC-UNICAMP, pela atenção e profissionalismo.

À Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, pela infra-estrutura cedida.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Com Deus está a sabedoria e a força;
Ele tem conselho e entendimento.”*

(Jó 12:13)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Cor	5
3.1.1. Corantes e pigmentos	6
3.1.2. Classes de corantes	8
3.1.3. O corante Azul Reativo 19 (R-19)	11
3.2. Aspectos ambientais da indústria têxtil	14
3.3. Processos de tratamento de águas residuárias	16
3.3.1. Operações físicas unitárias	17
3.3.2. Processos biológicos unitários	17

3.3.3.	Processos químicos unitários	18
3.3.3.1.	Precipitação Química	18
3.3.3.2.	Adsorção	18
3.3.3.3.	Oxidação Química	19
3.3.3.3.1.	Processos Oxidativos Avançados (POA)	20
3.4.	Processos alternativos para o tratamento de efluente têxtil	22
3.4.1.	Fotólise - Radiação ultravioleta (UV)	22
3.4.2.	Oxidação por peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	23
3.4.3.	Peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV) ...	24
3.4.4.	Reagente de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	25
3.4.5.	Reagente de Fenton combinado com radiação ultravioleta (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	29
3.5.	Tratamento de efluentes têxteis e remoção de corantes – Estado da arte..	30
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1.	Reagentes	40
4.2.	Equipamentos	42
4.3.	Métodos	43
4.4.	Análises	44
4.4.1.	pH	44
4.4.2.	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	44
4.4.3.	Ferro	45
4.4.4.	Cor - Absorvância	46
4.4.5.	Cor - ADMI	46
4.4.6.	DQO - Demanda Química de Oxigênio	47
4.4.7.	DBO ₅ ²⁰ - Demanda Bioquímica de Oxigênio	47
4.4.8.	COD – Carbono Orgânico Dissolvido	48
4.5.	Estudos complementares	49

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Fotólise - Radiação ultravioleta (UV)	51
5.2. Oxidação por peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	55
5.3. Peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV)	60
5.4. Reagente de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	70
5.5. Reagente de Fenton combinado com radiação ultravioleta (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	85
5.6. Comparação de processos	100
5.7. Tratamento de efluente têxtil	106
5.7.1. Efluente têxtil bruto	106
5.7.2. Efluente têxtil pré-tratado biologicamente por processo de lodos ativados....	115
5.8. Cálculo de custos	121
6. CONCLUSÃO.....	125
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Curvas de absorvância	7
Figura 3.2: Estrutura do corante Azul Reativo 19 (R-19)	12
Figura 3.3: Espectro UV-VIS do corante Azul Reativo 19	12
Figura 3.4: Caminho de reação para a fixação do corante Azul Reativo 19 à fibra	13
Figura 4.1: Esquema do experimento	38
Figura 4.2: Aparato experimental	39
Figura 4.3: Reator e reservatório	39
Figura 5.1: Variação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo UV para degradação do corante Azul Reativo 19	51
Figura 5.2: Variação da absorvância a 591 nm (Abs_{591}) durante processo UV para degradação do corante Azul Reativo 19	53
Figura 5.3: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo UV	54
Figura 5.4: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo H_2O_2 para degradação do corante Azul Reativo 19	56
Figura 5.5: Variação da absorvância a 591nm (Abs_{591}) durante processo H_2O_2 para degradação do corante Azul Reativo 19	57
Figura 5.6: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo H_2O_2	58
Figura 5.7: Redução da concentração de H_2O_2 durante processo H_2O_2 para degradação do corante Azul Reativo 19	59

Figura 5.8: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19	60
Figura 5.9: Variação da absorvância a 591nm (Abs_{591}) durante processo H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19	63
Figura 5.10: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo H_2O_2/UV	65
Figura 5.11: Redução da concentração de H_2O_2 durante processo H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19.	66
Figura 5.12: : Foto da solução de corante R-19 antes e após tratamento pelo processo H_2O_2/UV	68
Figura 5.13: Comparação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante os processos H_2O_2 e H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19.....	69
Figura 5.14: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{H_2O_2}=300$ mg/L.	70
Figura 5.15: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{H_2O_2}=150$ mg/L	72
Figura 5.16: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{Fe^{2+}}=15$ mg/L.	73
Figura 5.17: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{Fe^{2+}}=30$ mg/L.	73
Figura 5.18: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19. Processo Fenton, com $C_{H_2O_2}= 300$ mg/L.	75
Figura 5.19: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19. Processo Fenton, com $C_{H_2O_2}= 150$ mg/L	76
Figura 5.20: Remoção de Cor pelo processo Fenton.....	77
Figura 5.21: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 após 26 minutos e após 1 hora de processo Fenton.....	79
Figura 5.22: Concentração de H_2O_2 durante processo Fenton para degradação do corante Azul 19	80
Figura 5.23: Redução da concentração de H_2O_2 durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19.	81
Figura 5.24: Concentração de Fe^{2+} durante processo Fenton para degradação do corante Azul 19	82
Figura 5.25: Redução da concentração de Fe^{2+} durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19.	83

Figura 5.26: Foto da solução de corante R-19 antes e após tratamento pelo processo Fenton	84
Figura 5.27: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{H_2O_2}=300$ mg/L.....	85
Figura 5.28: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{H_2O_2}=150$ mg/L.....	86
Figura 5.29: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{Fe^{2+}}=15$ mg/L.....	87
Figura 5.30: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{Fe^{2+}}=30$ mg/L.....	88
Figura 5.31: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo Foto-Fenton, com $C_{H_2O_2}= 300$ mg/L.....	90
Figura 5.32: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo Foto-Fenton, com $C_{H_2O_2}= 150$ mg/L.....	91
Figura 5.33: Remoção de Cor pelo processo Foto-Fenton	92
Figura 5.34: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 após 34 minutos e após 1 hora de processo Foto-Fenton	93
Figura 5.35: Concentração de H_2O_2 durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19.	94
Figura 5.36: Redução da concentração de H_2O_2 durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19.	95
Figura 5.37: Concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19.	96
Figura 5.38: Redução da concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19	97
Figura 5.39: Foto da solução de corante R-19 antes e após tratamento pelo processo Foto-Fenton	98
Figura 5.40: Comparação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), durante os processos Fenton e Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19	99
Figura 5.41: Comparação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), durante os processos UV, H_2O_2 , H_2O_2/UV , Fenton e Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19.....	101
Figura 5.42: Comparação da absorvância a 591 nm (Abs591) durante os processos UV, H_2O_2 e H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19.....	102

Figura 5.43: Comparação da concentração de H_2O_2 durante os processos H_2O_2 , H_2O_2/UV , Fenton e Foto-Fenton para a degradação do corante Azul Reativo 19	103
Figura 5.44: Comparação da concentração de Fe^{2+} durante os processos Fenton e Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19	104
Figura 5.45: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para tratamento de efluente têxtil bruto	107
Figura 5.46: Espectros UV-VIS do efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton	108
Figura 5.47: Remoção de Cor de efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton	108
Figura 5.48: Concentração de H_2O_2 durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil bruto	109
Figura 5.49: Concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil bruto	110
Figura 5.50: Remoção de DBO_5^{20} de efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton	111
Figura 5.51: Remoção de DQO de efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton	111
Figura 5.52: Foto do efluente têxtil bruto antes e após tratamento pelo processo Foto-Fenton	114
Figura 5.53: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil pré-tratado biologicamente	115
Figura 5.54: Espectros UV-VIS do efluente têxtil pré-tratado biologicamente submetido a processo Foto-Fenton	116
Figura 5.55: Remoção de Cor de efluente têxtil pré-tratado biologicamente submetido a processo Foto-Fenton	116
Figura 5.56: Concentração de H_2O_2 durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil pré-tratado biologicamente	117
Figura 5.57: Concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil pré-tratado biologicamente	118
Figura 5.58: Remoção de DBO_5^{20} de efluente têxtil pré-tratado biologicamente submetido a processo Foto-Fenton	119
Figura 5.59: Remoção de DQO de efluente têxtil pré-tratado biologicamente submetido a processo Foto-Fenton	119
Figura 5.60: Foto do efluente têxtil pré-tratado biologicamente antes e após processo Foto-Fenton	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais processos oxidativos avançados	21
Tabela 4.1: Tempos de reação para cada processo	43
Tabela 5.1: Processos estudados	50
Tabela 5.2: Tempos de exposição a radiação ultravioleta para cada processo	51
Tabela 5.3: Redução da concentração de COD no processo UV	52
Tabela 5.4: Redução da absorvância a 591 nm no processo UV	55
Tabela 5.5: Redução da concentração de COD no processo H ₂ O ₂	56
Tabela 5.6: Redução da absorvância a 591 nm no processo H ₂ O ₂	59
Tabela 5.7: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo H ₂ O ₂	60
Tabela 5.8: Redução da concentração de COD no processo H ₂ O ₂ /UV	61
Tabela 5.9: Tempo aproximado para obtenção de remoção acima de 99% da absorvância a 591 nm no processo H ₂ O ₂ /UV.....	64
Tabela 5.10: Redução da absorvância a 591 nm no processo H ₂ O ₂ /UV	66
Tabela 5.11: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo H ₂ O ₂ /UV.....	67
Tabela 5.12: Redução da concentração de COD no processo Fenton	74
Tabela 5.13: Redução da absorvância a 591 nm no processo Fenton	77
Tabela 5.14: Remoção de cor (ADMI) no processo Fenton	78

Tabela 5.15: COD e Absorvância a 591 nm para o processo Fenton, nos tempos de reação de 26 minutos e de 1 hora.....	78
Tabela 5.16: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo Fenton	80
Tabela 5.17: Variação da concentração de Fe(II) no processo Fenton.....	82
Tabela 5.18: Redução da concentração de COD no processo Foto-Fenton.....	88
Tabela 5.19: Redução da absorvância a 591 nm no processo Foto-Fenton.....	92
Tabela 5.20: Remoção de cor (ADMI) no processo Foto-Fenton	93
Tabela 5.21: COD e Absorvância a 591 nm para o processo foto-Fenton, nos tempos de reação de 34 minutos e de 1 hora.....	93
Tabela 5.22: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo Foto-Fenton	94
Tabela 5.23: Variação da concentração de Fe(II) no processo Foto-Fenton	96
Tabela 5.24: Comparação dos processos	105
Tabela 5.25: Redução de COD, cor, concentração de peróxido de hidrogênio e de Fe^{2+} , DBO_5^{20} e DQO. Efluente têxtil bruto, submetido a processo Foto-Fenton	112
Tabela 5.26: Redução de COD, cor, DBO_5^{20} e DQO. Sistema de lodos ativados de indústria têxtil	113
Tabela 5.27: Redução de COD, cor, concentração de peróxido de hidrogênio e de Fe^{2+} , DBO_5^{20} e DQO. Efluente têxtil pré-tratado biologicamente, submetido a processo Foto-Fenton	120
Tabela 5.28: Preços de reagentes	121
Tabela 5.29: Custo dos processos estudados	122
Tabela 5.30: Custos para os processos Fenton e foto-Fenton, nas dosagens ótimas de reagentes, e tempo mínimo de reação.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	Absorvância
ABS ₅₉₁	Absorvância a 591 nm
ADMI	American Dye Manufactures Institute
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
APHA-AWWA	American Public Health Association - American Water Works Association
c	Velocidade da luz
C _{corante}	Concentração de corante
C _{H₂O₂}	Concentração de peróxido de hidrogênio
C _{Fe²⁺}	Concentração de íon ferroso
C ₀	Concentração inicial
C _P	Custo dos processos
C _R	Custo de reagentes
C _E	Custo com energia elétrica
C _B	Custo da energia elétrica utilizada pela bomba de recirculação
C _L	Custo da energia elétrica consumida pela lâmpada
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CI	Carbono inorgânico
CT	Carbono total dissolvido
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO ₅ ²⁰	Demanda bioquímica de oxigênio, com período de incubação de 5 dias a temperatura de 20°C.

DQO	Demanda química de oxigênio
eq.	Equação
fig.	Figura
h	Constante de Planck
OD	Oxigênio dissolvido
POA	Processo oxidativo avançado
R-19	Azul Reativo 19
RH	Contaminante orgânico genérico
t	Tempo
t_{irr}	Tempo de exposição a radiação ultravioleta
t_{tot}	Tempo total de experimento
T_m	Temperatura média
tab.	Tabela
US	Ultra-som
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-visível
V_r	Volume útil do reator de ultravioleta
V_{tot}	Volume total da solução tratada
ν	Frequência

RESUMO

Araújo, Renata Nogueira de. **Degradação do corante Azul Reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis.** Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 135p. Dissertação de Mestrado.

Buscando pesquisar processos alternativos para o tratamento de efluentes têxteis, cuja problemática se deve principalmente à presença de corantes de difícil remoção, este trabalho estudou a degradação de um corante têxtil, o Azul Reativo 19 (R-19), através dos seguintes processos: fotólise (UV), oxidação por peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radiação ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio (H₂O₂/UV), Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), e foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV). Estudou-se também a aplicação de foto-Fenton a um efluente têxtil bruto e a um efluente têxtil pré-tratado biologicamente por sistema de lodos ativados.

Soluções de 8,8 L do corante ou efluente têxtil foram submetidas aos tratamentos propostos utilizando-se um reator comercial com lâmpada de luz ultravioleta (65 W) e volume útil de 2,25 L. As soluções foram recirculadas no reator a uma vazão de 22,3 L/min durante 1 h para os ensaios de Fenton e foto-Fenton, 3 h para os ensaios com H₂O₂ e H₂O₂/UV, e 5 h para UV. Foram estudadas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e do íon ferroso.

Os resultados mostraram que pela utilização de H₂O₂ ou UV separadamente não foi possível obter degradação do corante R-19, nas dosagens de corante, H₂O₂ e UV estudadas. O processo H₂O₂/UV mostrou-se eficaz, porém lento, observando-se, após 3 horas de reação, total degradação do corante para concentração de H₂O₂ de 500 mg/L, quando se obteve também 91,1% de redução de COD.

No processo Fenton, observou-se a formação de um patamar de máxima redução de COD, além do qual não era possível oxidação adicional, tendo-se obtido, no máximo, 36,8% de redução de COD. As reduções de cor (ADMI) e absorvância a 591 nm, todavia, levaram poucos minutos e atingiram 94,5 e 98,9%, respectivamente. Houve, neste processo, geração de precipitado.

O processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente do que os demais processos, tendo obtido reduções máximas de COD, cor (ADMI), e absorvância a 591 nm de 94,5; 99,4 e 100%, respectivamente. Em relação ao processo Fenton, a geração de precipitado foi menor, a degradação de COD foi mais rápida, e atingiu-se a mineralização completa do corante.

A aplicação de foto-Fenton no efluente têxtil bruto obteve reduções de COD, cor, DBO e DQO de 49,7; 80,2; 19,2 e 41,8%, respectivamente. Para o efluente pré-tratado biologicamente essas reduções foram de 28,7; 70,9; 11,9 e 30,2%, respectivamente, tendo-se observado ser bastante interessante a integração de sistemas biológicos ao processo foto-Fenton, para diminuição do custo do tratamento.

ABSTRACT

Araújo, Renata Nogueira de. **Degradation of Reactive Blue 19 dye using UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton and photo-Fenton. Application to textile effluents.** Campinas, Civil Engineering College, State University of Campinas, 2002. 135p. Master's Degree Dissertation.

Searching for alternative processes for textile wastewater treatment, which is problematic mainly due to the presence of dyes of difficult removal, this work describes the studies on the degradation of a textile dye, Reactive Blue 19 (R-19), by photolysis (UV), hydrogen peroxide (H₂O₂), UV irradiation combined to hydrogen (H₂O₂/UV), Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), and photo-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV). Photo-Fenton application to a raw textile effluent and to a textile effluent biologically pre-treated by activated sludge system has also been studied.

Solutions of the dye or textile effluent (8.8 L) were treated by the proposed processes using a commercial reactor containing a UV lamp (65 W). The volume of the reactor chamber was 2.25 L. The solutions were recirculated into the reactor at a flow rate of 22.3 L/min during 1h for Fenton and photo-Fenton experiments, 3 h for H₂O₂ and H₂O₂/UV experiments, and 5 h for UV experiments. Different hydrogen peroxide and ferrous ion concentrations were studied.

The results showed that the use of H₂O₂ or UV separately does not allow the degradation of R-19 dye, in the studied concentrations of dye and H₂O₂, and UV intensity. H₂O₂/UV process was effective although slow, and after 3 hours of reaction it reached total degradation of the dye and 91.1% DOC reduction, for H₂O₂ concentration equal to 500 mg/L.

In Fenton process, it was observed the formation of a maximum DOC reduction plateau, beyond which further degradation was not possible. The maximum DOC reduction was 36.8%. However, reductions in color (ADMI) and absorbance (at 591 nm) took just a few minutes and reached 94.5 and 98.9%, respectively. The process generated precipitate.

Photo-Fenton showed to be the most efficient of the processes studied in this work. The maximum DOC, color (ADMI) and absorbance (at 591 nm) reductions achieved were 94.5; 99.4 and 100%, respectively. In comparison with Fenton process, the precipitate generation was smaller, the DOC degradation was faster, and complete mineralization of the dye was reached.

Photo-Fenton application to the raw textile effluent provided DOC, color, BOD and COD reductions of 49.7; 80.2; 19.2 and 41.8%, respectively. Regarding the biologically pre-treated effluent, these reductions were 28.7; 70.9; 11.9 and 30.2%, respectively. Combination of biological systems and photo-Fenton process showed to be interesting for cost treatment reduction.

1. INTRODUÇÃO

A água é fundamental para a manutenção da vida, sendo o constituinte inorgânico mais abundante nos organismos vivos: mais de 60% da massa do homem é devido à água, e em certos animais aquáticos, como a água viva, essa porcentagem pode chegar a 98%.

De acordo com VON SPERLING (1995), os $1,36 \cdot 10^{18}$ m³ de água disponível existentes na Terra distribuem-se da seguinte forma:

- Água do mar 97,0%
- Geleiras 2,2%
- Água doce 0,8% (água subterrânea - 97% e água superficial – 3%)

Assim, nota-se que, da água disponível, apenas 0,8% pode ser utilizada mais facilmente para abastecimento público, e desta fração, apenas 3% se apresenta na forma de água superficial, de extração mais fácil. Esses valores ressaltam a grande importância da preservação dos recursos hídricos na Terra e de se evitar a contaminação da pequena fração mais facilmente disponível.

A poluição das águas é definida como a adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alterem a natureza do corpo d'água de uma maneira tal que prejudique os legítimos usos que dele são feitos (METCALF & EDDY, 1991).

Toda comunidade produz resíduos tanto sólidos como líquidos. A porção líquida é essencialmente o suprimento de água da comunidade após ter sido poluído por uma variedade de usos. Dentro da comunidade, existem diferentes fontes de poluição das águas, tais como residências, instituições, e estabelecimentos comerciais e industriais.

A indústria têxtil é considerada uma das mais poluidora de todos os setores industriais, devido ao elevado volume e variação de composição de seus efluentes (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

O maior problema no tratamento desses efluentes reside na presença dos corantes, provenientes principalmente das etapas de tingimento. Os corantes têxteis modernos possuem um alto grau de estabilidade química e fotolítica, com o intuito de manter sua estrutura e cor. São feitos para resistir ao tempo e à exposição a luz, água, sabão e outros parâmetros, tais como a transpiração. A estabilidade e resistência dos corantes à degradação torna difícil a remoção de cor das águas residuárias têxteis, visto que as mesmas não são prontamente degradadas sob as condições aeróbias que prevalecem em sistemas de tratamento biológico e, portanto, os efluentes despejados nos corpos d'água são muitas vezes coloridos (O'NEILL *et al.*, 1999).

A abundância de normas e regulamentações desenvolvidas ao longo dos anos para controle de rejeitos coloridos tem criado um grande impacto na indústria de corantes e seus correlatos. Relativamente, encontra-se na literatura pouca informação sobre o impacto desses rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos. Alguns autores (COOPER, 1993 e BECKMANN, 1991) defendem que, devido à alta diluição, poucos corantes solúveis podem causar impactos ambientais agudos em concentrações que não sejam visíveis a olho nu.

A elevada variação na composição dos efluentes têxteis, bem como a dificuldade de remoção e degradação dos corantes presentes nos mesmos por processos convencionais, têm levado a estudos de tecnologias alternativas para o seu tratamento, tais como os processos oxidativos avançados, que se têm mostrado bastante eficientes para estes casos.

Os processos oxidativos avançados (POA) têm a vantagem de destruir os contaminantes, ao contrário de processos que simplesmente transferem o poluente de fase. Em relação ao tratamento biológico, os POA são processos que apresentam menor dificuldade de operação, já que não são tão sensíveis às condições ambientais e do meio reacional, além de poderem degradar compostos não-biodegradáveis. Dentre os principais POA, podem se destacar os processos H_2O_2/UV , Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), utilizados neste trabalho.

Processos como o Fenton e o foto-Fenton possuem não somente a vantagem da ocorrência dos processos de oxidação e coagulação simultaneamente, como também a vantagem de um aumento na quantidade de oxigênio dissolvido na água. Conseqüentemente, espera-se que estes métodos possam efetivamente descolorir toda a água residuária e serem ao mesmo tempo ecologicamente seguros. Além disso, o peróxido de hidrogênio é também um reagente muito comum para pré-tratamento nos processos de tingimento, fazendo com que estes métodos sejam ainda mais econômicos para as indústrias têxteis (KUO, 1992).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal estudar processos alternativos para o tratamento de efluentes têxteis. Foi analisada a degradação de um corante têxtil, o Azul Reativo 19 (R-19), pelos processos:

- Fotólise (UV);
- Oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- Combinação de peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (H_2O_2/UV);
- Fenton (H_2O_2/Fe^{2+});
- Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$).

Estudou-se também a aplicação de foto-Fenton em efluente têxtil bruto e pré-tratado biologicamente por sistema de lodos ativados.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Comparar os cinco processos em termos de eficiência na degradação do corante, em relação a redução de cor e carbono orgânico dissolvido;
- Analisar o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso heptahidratado nos processos envolvendo estes reagentes.
- Analisar a possibilidade de aplicação de foto-Fenton em efluente têxtil real, como tratamento principal e como pós-tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cor

Segundo KUEHNI (1997), a questão da natureza da cor tem confundido o homem desde a antiguidade, produzindo muitas e variadas respostas ao longo dos anos. Há muito tempo Sócrates e outros filósofos da antiguidade elaboraram definições de cor. Pitágoras e seus seguidores a definiram como a superfície (*chromos*) de um corpo.

Substâncias corantes eram conhecidas por *pharmaka*, o mesmo nome designado a venenos e drogas (prefigurando o desenvolvimento de fármacos no século XIX a partir de substâncias químicas usadas para fazer corantes).

Aristóteles, como Pitágoras, considerou que a cor era associada com a matéria, como uma qualidade dos materiais, tais como forma, solidez, sabor e cheiro, que podem ser percebidas pelos seres humanos e alguns outros animais. Os filósofos gregos levantaram, assim, um questionamento considerando se as cores eram propriedades de objetos ou se eram experiências subjetivas.

Atualmente, a cor é definida como característica de uma radiação eletromagnética visível de comprimento de onda situado num pequeno intervalo de espectro eletromagnético, a qual depende da intensidade do fluxo luminoso e da

composição espectral da luz, e provoca no observador uma sensação subjetiva independente de condições espaciais ou temporais homogêneas (KUEHNI, 1997).

3.1.1. Corantes e pigmentos

De acordo com KUEHNI (1997), os corantes e pigmentos são materiais que têm propriedades de absorção e, no caso de pigmentos, também de dispersão, em relação à luz. As propriedades de absorção da luz são decorrentes do comportamento de certos elétrons das moléculas dos compostos colorantes.

Existem dois tipos de compostos colorantes:

- Pigmentos - Parcialmente absorvem e parcialmente dispersam a energia visível;
- Corantes - Somente absorvem a energia visível.

A distinção entre corantes e pigmentos é de alguma forma ambígua. Algumas substâncias químicas podem existir tanto como corante quanto como pigmento. Corantes são aqueles que, durante o processo de aplicação, são dissolvidos no meio. Portanto, corantes dispersos (usados para tingimento de fibra de poliéster), embora sejam pouco solúveis na água, são de fato dissolvidos na água do banho de tingimento antes de penetrar na fibra de poliéster onde são "dissolvidos" pelo material da fibra. Pigmentos, por outro lado, são materiais absorventes finamente divididos e, portanto, também dispersivos, que são misturados a um veículo com propriedades adesivas que ao secar forma um filme transparente. Este filme segura as partículas em seus lugares e normalmente afeta suas propriedades de absorção e dispersão apenas em um baixo grau.

Os corantes, tendo somente propriedades de absorção (com poucas exceções), podem ser usados para colorir materiais transparentes tais como películas, líquidos e plásticos. São também utilizados, por razões técnicas, para colorir objetos translúcidos,

em particular tecidos e papel, e para dar uma coloração superficial a objetos opacos sem afetar a estrutura do material, como no caso do couro, alumínio e madeira tingidos. Objetos opacos são muitas vezes coloridos com pigmentos, geralmente na forma de pinturas (KUEHNI, 1997).

O fato de um corante ou pigmento dispersar ou não a luz depende do tamanho de suas partículas, relativo aos comprimentos de onda da luz. Se as partículas forem muito pequenas, talvez moléculas isoladas, a luz não será dispersa, mas será absorvida ou passará pelas partículas sem ser afetada. Entretanto, se as partículas forem relativamente grandes, aproximadamente de 0,1 a 10 microns em diâmetro, a dispersão ocorrerá.

Se uma pequena quantidade de corante não-dispersivo é dissolvida em um substrato transparente, por exemplo, um corante vermelho na água, obtém-se uma solução levemente colorida. A sensação de cor percebida depende do corante, sua concentração, a fonte de luz usada para ver a solução, o fundo e o meio ao redor. Um aumento na concentração do corante resulta, até certo ponto, em um aumento da sensação cromática. Dependendo da natureza do corante, a absorção pode estar situada em uma ou outra área do espectro de absorção, podendo estar em uma banda relativamente estreita ou em uma banda larga do espectro, como pode ser visto na figura 3.1 (KUEHNI,1997).

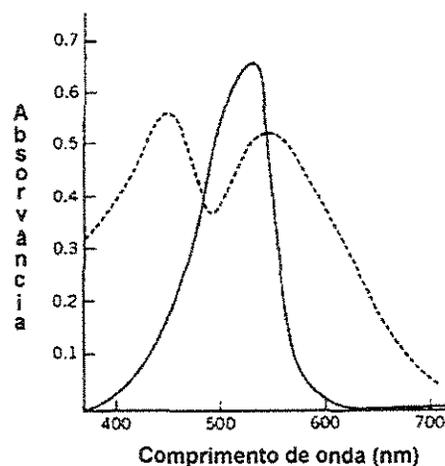


Figura 3.1: Curvas de absorvância em uma banda estreita (_____) e em uma banda larga (.....)

Os corantes obedecem a Lei de Lambert-Beer, e suas absorvâncias são, a princípio, aditivas. A absorvância de uma mistura de dois corantes, cada um a uma concentração diferente, pode ser calculada pela soma dos valores da absorvância dos corantes individuais em suas respectivas concentrações, em cada comprimento de onda (KUEHNI, 1997).

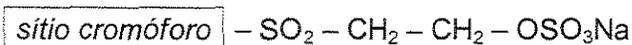
3.1.2. Classes de corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual são fixados à fibra têxtil (GUARATINI e ZANONI, 2000; ALCÂNTARA e DALVIN, 1996). Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

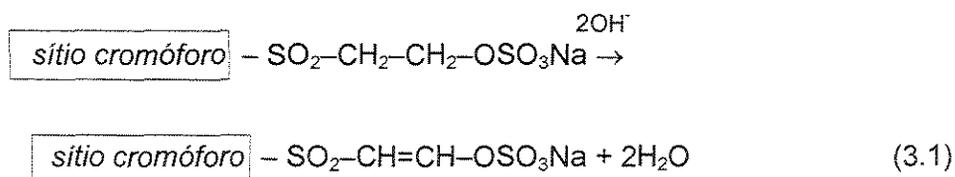
- Corantes diretos ou substantivos – Constituem uma classe de corantes que são solúveis em água e se ligam às fibras por interações de Van der Waals. Tingem diretamente a celulose num banho aquoso acrescido de um eletrólito que aumenta a força iônica do meio, e, portanto, a afinidade que o corante apresenta pela fibra.
- Corantes ácidos – São corantes aniônicos solúveis em água, portadores de um a três grupos sulfônicos, e tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas interagindo com o par de elétrons do nitrogênio. O tingimento com esta classe de corante é feito em banho aquoso contendo o corante, um ácido e um sal. Alguns podem tingir sem adição de ácido.
- Corantes básicos – São solúveis em solução aquosa acidulada, tingindo lã, acrílico e seda natural. Também podem tingir o algodão, a juta, o cânhamo, o rami, o sisal, o linho e a viscose. Tais corantes são mais utilizados sob a forma quimicamente modificada, a fim de poder tingir a fibra acrílica.

- Corantes azóicos – São obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (ex. naftol), que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.
- Corantes à Cuba – São insolúveis em água, mas através da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transformam-se em derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc, regenera a forma original do corante sobre a fibra. Também são chamados de *corantes a tina e de redução*.
- Corantes de Enxofre – É uma classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-\text{S}_n^-$), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio, que lhes confere a forma solúvel, sendo reoxidados sobre a fibra subsequente pelo contato com ar.
- Corantes dispersos – São corantes insolúveis em água, que foram introduzidos no tingimento do acetato de celulose e que, atualmente, são utilizados em todas as fibras hidrofóbicas. Para sua aplicação são necessários agentes dispersantes, que normalmente estão contidos na formulação do corante, e normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica.
- Corantes branqueadores – São substâncias que, quando aplicadas em tecidos brancos, proporcionam alta reflexão de luz, inclusive de comprimentos de onda não visíveis, que são transformados em visíveis por excitação e retorno de elétrons aos níveis normais. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ($-\text{N}=\text{CH}-$) ou etilênicos ($-\text{CH}=\text{CH}-$) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por radiação ultravioleta.

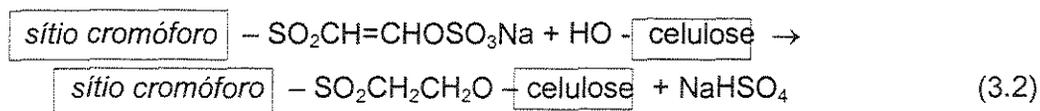
- Corantes reativos – São altamente solúveis em água e formam ligação do tipo covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas, e também com grupos amino das poliamidas. O estabelecimento da ligação covalente entre o corante e a fibra confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante, sendo os corante reativos, desta forma, a mais importante classe de corantes utilizados atualmente, podendo ser usados em fibras celulósicas, em seda ou lã. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. São detentores de melhores propriedades de solidez do que os corantes diretos e favorecem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes. Um exemplo típico é a linha Remazol da Hoechst, que contém em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico:



Este grupo, na presença de um álcali, se transforma em um grupo vinilsulfônico, segundo a equação 3.1.



O grupo sulfato aumenta a solubilidade do corante em água e o grupo vinilsulfônico é responsável pelo aumento da afinidade do corante. Na presença de excesso de álcali e temperatura elevada (95°C) o grupo vinilsulfônico reage com os grupos hidroxila livres da celulose (eq. 3.2), formando uma ligação éter que proporciona a alta estabilidade de cor do tecido tingido ou estampado com corantes reativos.



Apesar de ser uma das classes de corante mais utilizadas na atualidade, representando 20-30% do mercado mundial de corantes, os corantes reativos apresentam baixa fixação em relação a outras classes de corantes, podendo ocorrer perdas de até 50% do corante na etapa de fixação, deixando grandes concentrações de corante não-fixado na água residuária (O'NEILL *et al.*, 1999).

Segundo FERREIRA (2001), a inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise dos grupos reativos, o que torna o corante inerte quimicamente. Entretanto, foi demonstrado que tais compostos, na forma não-hidrolisada, apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, o que leva a uma grande preocupação quanto aos aspectos ecológicos.

A baixa biodegradabilidade dos corantes reativos leva a dificuldades quanto a sua eliminação por tratamentos convencionais utilizando coagulação/floculação, e por sistemas biológicos sob condições aeróbias. Sob condições anaeróbias, entretanto, foi demonstrada a possibilidade de descoloração de efluentes contendo corantes reativos que possuíam a função azo como cromóforo. Todavia, tal processo produz aminas aromáticas intermediárias carcinogênicas. O mesmo problema pode ocorrer quando agentes oxidantes são utilizados para a quebra da ligação azo (N=N) dos corantes que contém tal cromóforo. Os corantes reativos que contém o grupo antraquinona como cromóforo são mais resistentes à degradação devido a sua estrutura de anéis conjugados.

3.1.3. O corante Azul Reativo 19 (R-19)

O corante Azul Reativo 19 (R-19), C.I. Reactive Blue 19, pertencente ao grupo dos corantes reativos, possui como grupo cromóforo a antraquinona e como grupo reativo o sulfatoetilsulfonila (linha Remazol). Sua estrutura química pode ser vista na figura 3.2 (WEBER e STICKNEY, 1993).

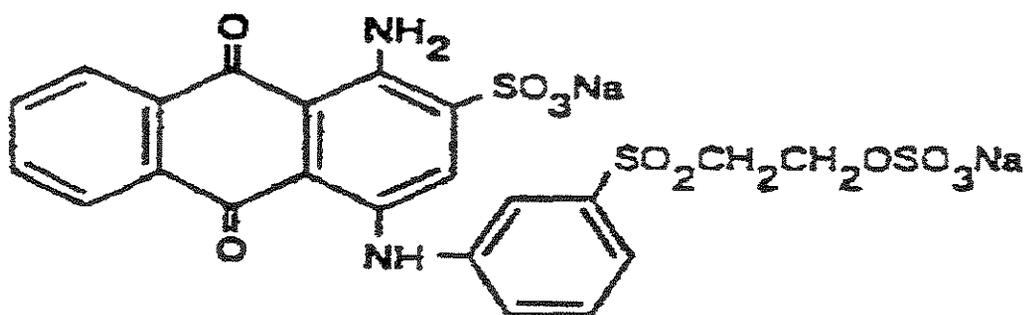


Figura 3.2: Estrutura do corante Azul Reativo 19 (R-19)

A massa molar do corante Azul Reativo 19 ($C_{22}O_{11}N_2S_3H_{16}Na_2$) é aproximadamente igual a 626,3 g/mol. Seu espectro de absorção UV-VIS, na concentração de 100 mg/L, pode ser visto na figura 3.3.

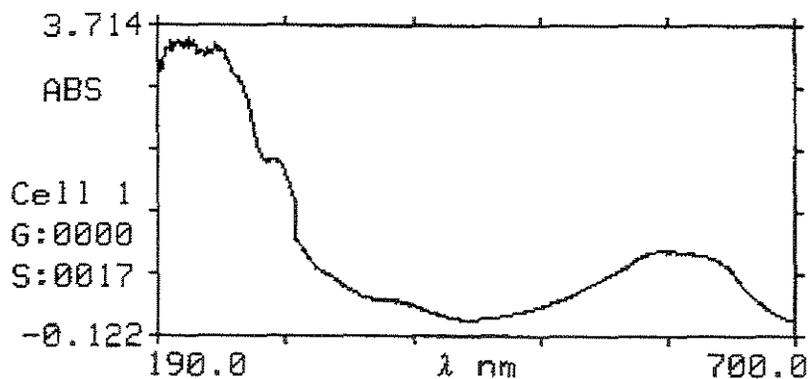


Figura 3.3: Espectro UV-VIS do corante Azul Reativo 19, a 100 mg/L

Embora seja um dos corantes mais utilizados no mercado (MCCALLUM *et al.*, 2000), apresenta uma baixa eficiência de fixação (75-80%) devido à competição entre a reação de fixação de sua forma reativa (Azul 19-Vinil sulfona) à fibra e reações de hidrólise, como pode ser visto na figura 3.4 (WEBER e STICKNEY, 1993).

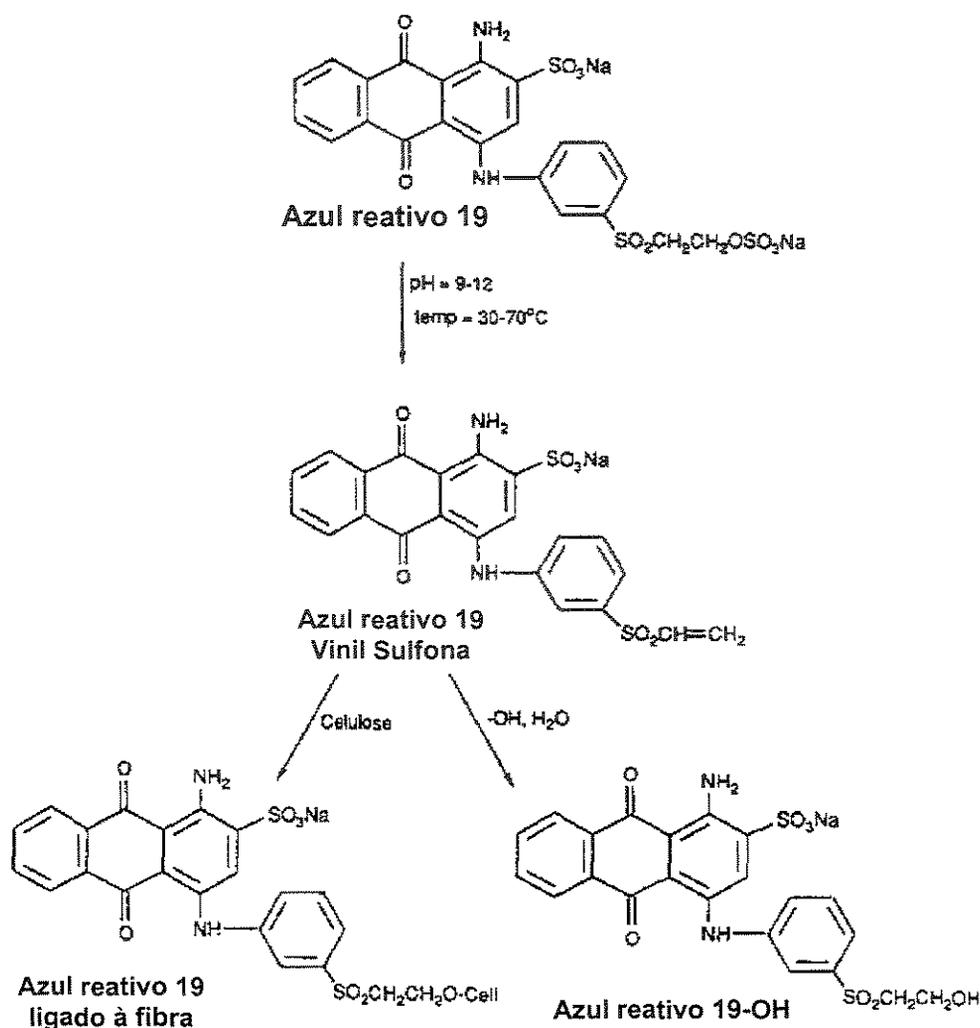


Figura 3.4: Caminho de reação para a fixação do corante Azul Reativo 19 à fibra

Devido à presença do grupo vinil sulfona, de natureza eletrofílica, existe uma preocupação sobre a possibilidade de mutagenicidade deste corante, sendo importante a sua remoção de águas residuárias. O uso de reatores fotoquímicos tem se mostrado uma boa alternativa para a degradação de compostos não-biodegradáveis, tais como este corante, visto que requer relativamente baixo consumo de energia (HERRERA *et al.*, 2000).

3.2. Aspectos ambientais da indústria têxtil

O tratamento de águas residuárias é um dos assuntos mais importantes em controle de poluição. Os poluentes de uma indústria têxtil podem incluir alta concentração de sólidos em suspensão, alta demanda química e bioquímica de oxigênio, elevada temperatura, cor, acidez e basicidade, além de substâncias solúveis indesejáveis (KUO, 1992).

O maior problema no tratamento de efluentes têxteis se deve à presença de corantes oriundos principalmente da etapa de tingimento, durante os chamados beneficiamentos secundários do processamento têxtil. Esses corantes são normalmente não-biodegradáveis sob condições aeróbias ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para os processos biológicos convencionais, além de gerarem efluentes finais (após o tratamento) com uma coloração ainda muito intensa (BAHORSKY e BRYANT, 1995; PERES, 1997; ZOLLINGER, 1991).

A princípio, o volume de corante produzido parece pouco significativo comparado ao parque de máquinas instalado, entretanto, estes compostos possuem um elevado potencial coloridor. O olho humano pode detectar concentrações de corantes reativos da ordem de 5 µg/L em águas claras de rios, particularmente nas regiões de espectro entre o vermelho e o púrpuro (PIERCE, 1994).

Apesar da grande quantidade de água nas correntes de efluente, corantes residuais podem se acumular na água de drenagem, causando um aumento gradativo na concentração de corante e na cor dessas correntes, reduzindo, assim, sua transparência. Isso pode vir a prejudicar as plantas presentes nos cursos d'água que receberão a água residuária, visto que os corantes absorvem a luz do sol, afetando, portanto, o processo de fotossíntese e possivelmente causando sérios danos ao ecossistema (KUO, 1992).

No Brasil, o controle de cor de efluentes líquidos é feito através de padrões de qualidade dos corpos d'água (comumente rios) que recebem estes despejos. Os padrões de qualidade para corantes/cor estão na Resolução Federal Conama nº20 de 18 de Junho de 1986. Nesta mesma resolução, limita-se a concentração de Ferro solúvel (reagente utilizado neste trabalho) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5^{20}) permitida nos corpos aquáticos. Em suma, tem-se nesta legislação:

- Para águas doces:
 - Artigo 4º (rios de classe 1): corantes artificiais virtualmente ausentes; cor – natural; DBO_5^{20} até 3 mg O_2/L ; Ferro solúvel até 0,3 mg/L;
 - Artigos 5º e 6º (rios de classe 2 e 3, respectivamente): não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Cor: até 75,0 mg Pt/L; DBO_5^{20} até 5 mg O_2/L (classe 2) e até 10 mg O_2/L (classe 3); Ferro solúvel até 0,3 mg/L (classe 2) e até 5,0 mg/L (classe 3);
- Para águas salinas:
 - Artigos 8º e 9º (corpos d'água de classe 5 e 6): corantes artificiais virtualmente ausentes. DBO_5^{20} até 5 mg O_2/L (classe 5) e até 10 mg O_2/L (classe 6); Ferro solúvel até 0,3 mg/L (classe 5).

O setor têxtil tem crescido muito nos últimos anos, sendo que no Brasil o consumo de fibra têxtil per capita é estimado em 7,0 kg por ano por habitante, sendo ligeiramente maior do que a média mundial (O'NEILL, 1999).

Uma indústria têxtil de médio porte apresenta um potencial poluidor equivalente a 7.000 pessoas (no que se refere a carga hidráulica), ou 20.000 pessoas (em se tratando de carga orgânica). Além disso, tem-se que os efluentes são de composição extremamente variável, o que apresenta um alto potencial de choque ao corpo receptor (CONCHON, 1995).

Segundo KUO (1992), existem vários métodos de tratamento para águas residuárias têxteis, os quais, entretanto, não se têm mostrado efetivos quando usados individualmente. Por exemplo, o processo de coagulação remove efetivamente corantes insolúveis, tais como corantes dispersos, mas não funciona bem para os corantes solúveis. Há também uma grande quantidade de precipitado criado durante o processo de coagulação, que pode por si mesmo ser considerado um poluente e elevar o custo do tratamento.

Têm-se também os processos de oxidação, como a ozonização, que remove efetivamente quase todos os corantes exceto os corantes dispersos, mas, por outro lado, pouco diminui a demanda química de oxigênio (DQO). A eficácia da descoloração por um processo de oxidação pode também ser reduzida devido à presença de impurezas, o que pode aumentar o consumo de oxidante e o custo de tratamento.

Considerando ainda outros métodos de descoloração, o processo de adsorção por carbono ativado não é adequado para corantes insolúveis, e o processo biológico não é efetivo para a remoção de corantes comerciais, visto que muitos deles são tóxicos aos organismos utilizados no processo. Assim, novas técnicas de tratamento têm sido estudadas para o tratamento de águas residuárias contendo corantes, tais como o uso de radiação ultravioleta e a aplicação de processos oxidativos avançados.

3.3. Processos de tratamento de águas residuárias

De acordo com METCALF & EDDY (1991), os métodos de tratamento de águas residuárias podem ser, de um modo geral, classificados em:

- Operações físicas unitárias;
- Processos químicos unitários;
- Processos biológicos unitários.

As operações físicas e processos químicos e biológicos são geralmente agrupados para promover o tratamento primário, secundário, e avançado (ou terciário).

No tratamento primário, operações físicas tais como gradeamento e sedimentação são usadas para remover sólidos em suspensão e sedimentáveis da água residuária. No tratamento secundário, processos químicos e biológicos são utilizados para remover a matéria orgânica. No tratamento terciário, combinações adicionais de operações e processos são usadas para remover outros constituintes, tais como nitrogênio e fósforo, que não são reduzidos significativamente pelo tratamento secundário.

3.3.1. Operações físicas unitárias

São métodos de tratamento nos quais predomina a aplicação de forças físicas. Foram os primeiros métodos a serem usados para o tratamento de águas residuárias, por envolverem, em sua maioria, as primeiras observações do homem com respeito à natureza. Operações físicas unitárias típicas são: gradeamento, floculação, sedimentação, flotação, filtração, e transferência gasosa.

3.3.2. Processos biológicos unitários

São métodos de tratamento em que a remoção de contaminantes se dá por meio de atividade biológica. O tratamento biológico é usado primeiramente para remover as substâncias orgânicas biodegradáveis (coloidais ou dissolvidas) presentes na água residuária. Basicamente, estas substâncias são convertidas em gases, que podem escapar para a atmosfera, e em tecido celular biológico, que pode ser removido por sedimentação. O tratamento biológico é também utilizado para remover nutrientes

(nitrogênio e fósforo). Com apropriado controle ambiental, a água residuária pode ser tratada biologicamente na maioria dos casos.

3.3.3. Processos químicos unitários

São métodos de tratamento em que a remoção ou conversão de contaminantes ocorre através da adição de produtos químicos, ou devido a reações químicas. Os exemplos mais comuns deste tipo de tratamento de água residuária são: precipitação, adsorção e oxidação química. Os principais processos químicos são descritos a seguir.

3.3.3.1. Precipitação Química

A precipitação química, ou coagulação, em tratamento de águas residuárias envolve a adição de substâncias químicas para alterar o estado físico de sólidos dissolvidos e em suspensão, e para facilitar a sua remoção por sedimentação. Em alguns casos, a alteração é pequena, e a remoção se dá por emaranhamento com um precipitado volumoso consistindo principalmente do coagulante (METCALF & EDDY, 1991).

3.3.3.2. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa de um soluto (adsorbato), presente em uma fase fluida, para a superfície porosa de uma fase sólida (adsorvente), através de interação física ou química das moléculas do soluto com a

superfície do adsorvente (sólido). O soluto adsorvido permanece na superfície porosa do sólido, onde, termodinamicamente, apresenta uma menor energia livre de Gibbs.

A adsorção é causada principalmente por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Desta forma, os adsorventes são caracterizados principalmente por suas propriedades superficiais, tais como área superficial e polaridade. Além dessas propriedades, exercem também importante influência no processo de adsorção a temperatura, o pH, e a presença de solutos diferentes (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.3.3. Oxidação Química

De acordo com ECKENFELDER Jr. (1989), a oxidação química de substâncias presentes nas águas residuárias pode ser empregada para oxidar poluentes a produtos finais ou a produtos intermediários que sejam mais prontamente biodegradáveis ou removíveis por adsorção.

O uso da oxidação química tem aumentado, visto que essa tecnologia é capaz de converter compostos orgânicos a compostos inorgânicos inócuos (dióxido de carbono, água) em contraste com tecnologias tais como "air-stripping", adsorção em carvão ativado ou processos com membranas, que apenas servem para separar os compostos orgânicos da fase aquosa ("air stripping", adsorção), ou concentrar os compostos (membranas).

Entretanto, o tratamento de rotina de contaminantes orgânicos por oxidação química é freqüentemente mais dispendioso do que o tratamento biológico. Sob certas circunstâncias, porém, sistemas de oxidação química podem ser usados economicamente para tratar substâncias orgânicas que sejam normalmente tóxicas ou recalcitrantes a microrganismos, servindo como etapas de pré-tratamento para processos biológicos ou processos de transformação de contaminantes orgânicos ou

inorgânicos a produtos de oxidação/redução ambientalmente aceitáveis (WEBER e LeBOEUF, 1999).

Segundo ECKENFELDER Jr. (1989), estudos recentes em processos oxidativos têm focalizado principalmente as velocidades de reação, desde que é este o aspecto que geralmente governa o desempenho das diferentes reações de oxidantes fortes com seus contaminantes-alvo. Os oxidantes mais comuns são:

- Cloro/ Dióxido de cloro
- Peróxido de hidrogênio
- Ozônio
- Permanganato de potássio

Cada um destes oxidantes tem propriedades e características de reatividade únicas que influenciam em sua adequação e modo de uso para diferentes aplicações.

3.3.3.3.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Pesquisas na área de oxidação química têm conduzido à obtenção de bons resultados em tratamento de águas residuárias utilizando os chamados processos oxidativos avançados (POA). Estes processos têm como característica a geração, principalmente, de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, por meio de abstração de hidrogênio ou por adição, dependendo da natureza do contaminante (LIN e LO, 1997).

Segundo GUIMARÃES (2000), os radicais hidroxila têm vida curta (da ordem de nanosegundos), e podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), combinados ou não com radiação.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos:

Homogêneos – Formação de sistema de uma única fase.

Heterogêneos – Formação de sistema de mais de uma fase. Geralmente são processos que possuem catalisadores na forma sólida.

Nos sistemas homogêneos geralmente utilizam-se processos de oxidação aliados a fotólise direta com ultravioleta (UV), visto que as reações de radicais hidroxila em alguns casos são lentas, podendo ser auxiliadas pela fotólise, e, por outro lado, a fotólise direta atuando sozinha, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Desta forma, obtém-se uma melhor eficiência com os dois processos atuando de forma conjunta, como por exemplo: H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$.

Nos processos com sistema heterogêneo geralmente há presença de catalisador, normalmente na forma sólida, formando um sistema polifásico. Estes catalisadores, ativados na maioria das vezes através de irradiação de fótons ($h\nu$), aumentam a velocidade da reação, atingindo-se o equilíbrio químico mais rapidamente. Esse tipo de reação, envolvendo ativação do catalisador por irradiação de fótons, é denominado fotocatalise (GUIMARÃES, 2000).

Na tabela 3.1 são apresentados os principais processos oxidativos avançados.

Tabela 3.1: Principais processos oxidativos avançados

O_3/H_2O_2	Ozônio combinado com peróxido de hidrogênio
H_2O_2/UV	Peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta
O_3/UV	Ozônio combinado com radiação ultravioleta
$O_3/H_2O_2/UV$	Ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta combinados
H_2O_2/Fe^{2+}	Reagente de Fenton - Peróxido de hidrogênio com íon ferroso
UV/Fenton	Foto-Fenton - Reagente de Fenton combinado com radiação ultravioleta
UV/ TiO_2	Radiação ultravioleta com o fotocatalisador dióxido de titânio

De acordo com HAAS (1995), as aplicações de processos oxidativos avançados para o tratamento de águas residuárias têm sido geralmente para a oxidação de contaminantes orgânicos dissolvidos em águas subterrâneas ou industriais. Águas residuárias contendo frações de sólido significativas tornam estes processos inviáveis, visto que a demanda de oxidante fica muito elevada, provocando um alto custo.

3.4. Processos alternativos para o tratamento de efluente têxtil

A seguir, são apresentados e discutidos os processos de oxidação química que foram objeto de estudo deste trabalho.

3.4.1. Fotólise - Radiação ultravioleta (UV)

A fotólise envolve a interação entre radiação e moléculas com o intuito de trazer estas últimas a uma dissociação em fragmentos.

Os fótons de uma radiação eletromagnética possuem uma energia E que é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ) da luz:

$$E = hc/\lambda = h\nu \quad (3.3)$$

Onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e ν é a frequência.

Para que ocorra fotólise (dissociação) de uma molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton exceda a energia da ligação a ser quebrada. Para a maioria das reações fotolíticas, isto requer que o comprimento de onda esteja na região ultravioleta do espectro.

O espectro de ultravioleta é arbitrariamente dividido em três bandas:

- UV-A: 315 a 400 nm;
- UV-B: 280 a 315 nm;
- UV-C: 100 a 280 nm.

Destas bandas, geralmente o UV-A e o UV-C são as radiações mais utilizadas para fins ambientais.

O alto conteúdo de energia associado com a radiação ultravioleta possibilita a fotólise direta de compostos, além de poder fotolisar a água gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou radicais hidrogênio ($\text{H}\bullet$), que podem atuar na degradação de contaminantes da água.

O processo que utiliza apenas lâmpadas de ultravioleta de alta intensidade, sem a adição de oxidantes ou catalisadores, é limitado a compostos que fortemente absorvem luz entre 200 e 300 nm e fotodegradam com bastante facilidade. Geralmente é um processo prático para a remoção de um componente único presente na água. É aconselhável a adição de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio para auxiliar a oxidação de subprodutos, visto que a mineralização completa normalmente não ocorre com apenas fotólise (GALINDO *et al.*, 2001).

3.4.2. Oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Segundo a US PEROXIDE (2001), o peróxido de hidrogênio tem sido usado para reduzir a DBO e a DQO de águas residuárias industriais há muitos anos. Embora o custo da remoção de DBO e DQO por oxidação química seja tipicamente maior do que por métodos físicos ou biológicos, existem situações específicas que justificam o seu uso, as quais incluem:

- Pré-digestão de águas residuárias que contenham nível moderado a alto de compostos tóxicos, inibidores ou recalcitrantes para tratamento biológico, como por exemplo pesticidas, resinas, fluidos refrigerantes e corantes;
- Pré-tratamento de águas residuárias com elevadas ou muito baixas vazões;
- Intensificação da separação de orgânicos em processos de flotação e sedimentação;
- Suplemento de oxigênio dissolvido (OD) quando ocorre sobrecarga temporária ou falha de equipamentos em sistemas de tratamento biológico.

Assim, dependendo da situação, o peróxido de hidrogênio pode ser usado como um processo individual, ou em conjunto com outros processos (físicos ou biológicos) existentes.

Ozônio, radiação ultravioleta e ferro podem também ser combinados com peróxido de hidrogênio. Se uma grande fração da DBO/DQO da água residuária for devido à presença de compostos inorgânicos reduzidos de enxofre, o tratamento com apenas peróxido de hidrogênio é geralmente efetivo. Entretanto, se compostos tais como fenóis, aminas, parafinas ou outros de difícil degradação por peróxido de hidrogênio forem os principais contaminantes, torna-se necessária a combinação do peróxido com ozônio (H_2O_2/O_3), radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) ou ferro (H_2O_2/Fe^{2+}), obtendo-se processos oxidativos avançados. O tipo de sistema a ser escolhido depende do tipo de composto a ser degradado (US PEROXIDE, 2001).

3.4.3. Peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta (H_2O_2/UV)

No processo oxidativo avançado H_2O_2/UV , uma lâmpada de radiação ultravioleta de alta intensidade é usada para emitir radiação à solução aquosa contendo poluentes. Peróxido de hidrogênio é adicionado, sendo fotolisado pela radiação ultravioleta incidente para geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$), de acordo com a reação:



Se o processo ocorre até sua conclusão, os produtos finais são principalmente dióxido de carbono e água, com pequenas quantidades de íons cloreto, nitrato ou sulfato, dependendo dos contaminantes. Esse tratamento oxidativo é chamado de mineralização dos contaminantes orgânicos, e significa que um tratamento secundário ou disposição de resíduo não são requeridos. Em certas aplicações, catalisadores foto-ativos e não-tóxicos são adicionados para aumentar significativamente o desempenho do sistema (Xu, 2001).

Os principais fatores que influenciam o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em águas residuárias têxteis são a concentração de peróxido de hidrogênio, a intensidade da radiação ultravioleta, o pH, a estrutura do corante e a composição do efluente. Em geral, a descoloração é mais efetiva a pH igual a 7, a elevadas intensidades de radiação ultravioleta, e a uma ótima concentração de peróxido de hidrogênio, que varia de acordo com a classe do corante (SLOKAR e LE MARECHAL, 1998).

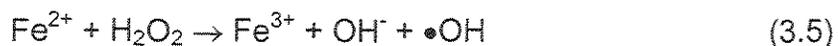
Segundo ECKENFELDER Jr. (1989), a combinação de peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta tem sido aplicada para a oxidação de um grande número de compostos orgânicos incluindo acetatos, ácidos orgânicos, e explosivos.

3.4.4. Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

O peróxido de hidrogênio pode produzir radicais hidroxila em processo utilizando íon ferroso (Fe^{2+}) em meio ácido. Neste caso tem-se o chamado reagente de Fenton (CHEN *et al.*, 2001 apud Fenton, 1894).

O mecanismo básico de tratamento por Fenton é tradicionalmente atribuído à oxidação por radicais hidroxila e coagulação química de compostos orgânicos. Se peróxido de hidrogênio é adicionado a um sistema contendo um substrato orgânico

(RH) em meio ácido e com excesso de íons ferrosos, uma complexa reação de redox ocorrerá (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001, apud WALLING e KATO, 1971):

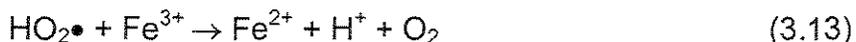
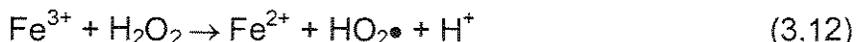


Os íons Fe^{2+} reagem com o peróxido de hidrogênio para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ (equação 3.5), os quais então reagem com os poluentes orgânicos RH, causando sua decomposição química.

Outras reações competitivas que podem também ocorrer são mostradas abaixo:

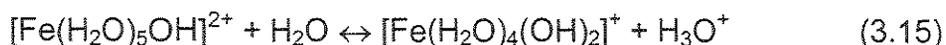
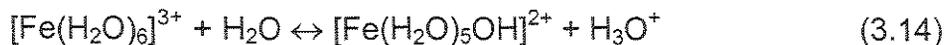


A decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é também catalisada pelo íon Fe^{3+} . Neste processo, o peróxido é decomposto a moléculas de água (H_2O) e oxigênio (O_2), e uma concentração estacionária de Fe^{2+} é mantida durante a decomposição, como mostrada nas equações (3.12) e (3.13).

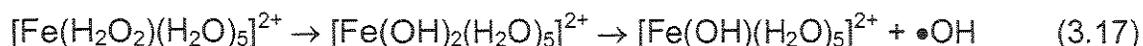
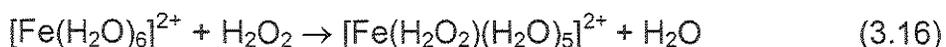


A velocidade inicial de remoção de poluentes orgânicos pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito menor do que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} com respeito ao H_2O_2 .

O processo de coagulação, que ocorre simultaneamente à oxidação, envolve a formação de complexos de ferro:



O mecanismo de reação do processo Fenton é muito discutido e é um assunto ainda bastante controverso. Recentemente, propôs-se que as etapas de reação passam pela formação de um complexo de ferro intermediário (Bossmann *et al.*, 1998):



Há correntemente um questionamento se a oxidação pelo reagente de Fenton é causada mais por espécies tais como $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ do que pelos radicais hidroxila, sendo que até o momento não se obteve evidências conclusivas.

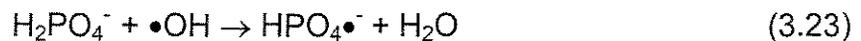
O ferro atua como catalisador, sendo o íon ferroso regenerado pela reação do íon férrico com H_2O_2 , embora este processo seja relativamente lento, ocasionando a presença de ferro na forma de Fe^{3+} , em sua maioria.

A eficiência do processo Fenton depende profundamente de fatores tais como pH da solução, quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada e dosagem de íon ferroso.

O reagente de Fenton é mais efetivo a pH entre 2 e 4, com um pH ótimo de aproximadamente 3 (AHN *et al.*, 1999, SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996, SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001, APLIN e WAITE, 2000, HERRERA *et al.*, 2000). SAFARZADEH-AMIRI *et al.* (1996) explicam que o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ tem uma atividade catalítica máxima a pH entre 2,8 e 3,0. Um decréscimo no pH reduz essa atividade catalítica, sendo que a baixos pH, a complexação do Fe^{3+} com H_2O_2 (mostrada na equação 3.12) é inibida.

Em pH elevados, flocos e precipitados de ferro podem se formar. A inatividade do reagente de Fenton a pH maiores que 4 pode ocorrer devido a três fatores: decomposição mais rápida de H_2O_2 em água e oxigênio; oxidação de Fe^{2+} por outro oxidante que não seja o peróxido de hidrogênio; ou a ausência de produção de radicais hidroxila pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 nesta região de pH (APLIN e WAITE, 2000).

A presença de certos íons, tais como carbonatos e ânions de ácidos utilizados para acidificar efluentes, pode prejudicar a atuação do radical hidroxila na oxidação dos compostos poluentes, devido a reações entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e estes íons, como pode ser visto nas equações abaixo (GALINDO *et al.*, 2001):



Excessos de peróxido de hidrogênio também contribuem para o “seqüestro” dos radicais hidroxila, ocorrendo reação entre o radical $\bullet\text{OH}$ e o H_2O_2 , reduzindo a eficiência de degradação do poluente, segundo a equação abaixo (BALANOSKY *et al.*, 2000, HERRERA *et al.*, 2000, FUNG *et al.*, 1999, GALINDO *et al.*, 2001, ARSLAN *et al.*, 2000).



O reagente de Fenton é bastante adequado para a oxidação de compostos presentes em águas residuárias que sejam tóxicos ou que inibam o tratamento biológico. Embora ofereça as vantagens de redução de DQO, cor e toxicidade, este processo também possui desvantagens, visto que o mecanismo pode também envolver floculação, e, deste modo, impurezas podem ser transferidas da água para o lodo. Já o

processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ não possui este problema, pois o peróxido de hidrogênio é o único reagente químico utilizado, que ao fim é decomposto em oxigênio (SLOKAR e LE MARECHAL, 1998).

3.4.5. Reagente de Fenton combinado com radiação ultravioleta - Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

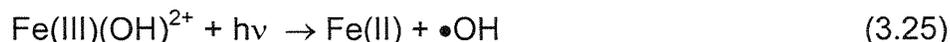
A velocidade de remoção de poluentes orgânicos e a mineralização com os reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ podem ser consideravelmente aumentada por radiação ultravioleta ou luz visível. Este processo é chamado de foto-Fenton.

Uma pequena quantidade de catalisador contendo Fe^{2+} é adicionada à água, o pH é ajustado para um valor entre 2 e 4, e segue-se um tratamento com radiação.

O aumento das velocidades de reação é provavelmente devido a (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996):

- Foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ;
- Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico;
- Fotólise de H_2O_2 .

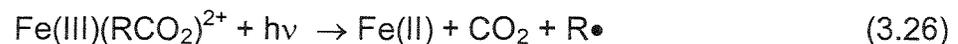
Foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} - A incidência de radiação ultravioleta ao íon Fe(III) hidroxilado Fe(III)(OH)^{2+} em solução aquosa produz o íon Fe^{2+} e o radical $\bullet\text{OH}$:



Esta é uma reação dependente do comprimento de onda da luz, sendo que a geração de Fe^{2+} e $\bullet\text{OH}$ diminui com o aumento do comprimento de onda. Além da produção de radicais hidroxila da eq. (3.25), tem-se que o íon Fe^{2+} gerado pode

participar da reação de Fenton (eq. (3.5)), gerando radicais •OH adicionais e, portanto, acelerando a remoção dos contaminantes orgânicos.

Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico - Os íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos (por exemplo, o ânion do ácido oxálico). Estes complexos são fotoquimicamente ativos e geram íons Fe^{2+} quando irradiados, conforme pode ser visto abaixo:



O radical $R\bullet$ pode sofrer degradação ao reagir com oxigênio (O_2) dissolvido. Os íons Fe^{2+} podem, por sua vez, participar da reação de Fenton, gerando radicais •OH adicionais. Os carboxilatos são formados durante oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos e, portanto, a foto-descarboxilação, como mostrado na equação (3.26), geralmente desenvolve um papel importante no tratamento e mineralização de contaminantes orgânicos.

Fotólise de H_2O_2 - Alguma fotólise direta de H_2O_2 pode ocorrer, segundo a eq. (3.4); entretanto, na presença de complexos de ferro de alta absorvância, essa reação contribui muito pouco para a foto-degradação de contaminantes orgânicos.

É igualmente importante ressaltar que os custos com o ajuste de pH e a complexidade adicional dos processos Fenton e foto-Fenton em comparação ao processo UV/ H_2O_2 devem ser considerados na avaliação desta alternativa de tratamento (EPA, 1998).

3.5. Tratamento de efluentes têxteis e remoção de corantes – Estado da arte

Muitos pesquisadores têm buscado tecnologias de tratamento ao mesmo tempo econômicas e tecnicamente satisfatórias para efluentes têxteis, sendo que as principais

técnicas envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, e biodegradação (GUARATINI e ZANONI, 2000).

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, resinas de troca iônica, e derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem um método lento, porém efetivo principalmente para volumes de pequena escala, sendo um método bastante eficiente para a remoção de poluentes muito estáveis para os métodos convencionais (ROBINSON *et al.*, 2001).

FERREIRA (2001) estudou a adsorção do corante Azul Reativo 19 em hidróxidos duplos lamelares, obtendo uma redução de cor de mais de 98% em 20 minutos, além de redução de COT e DQO de 40 e 35%, respectivamente.

Membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também têm sido utilizadas, propiciando uma boa remoção de cor. Nesta técnica, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corante com dimensões suficientemente grandes para serem separadas do efluente. A técnica permite o tratamento de grandes volumes de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A precipitação química tem sido aplicada como pré ou pós-tratamento, ou mesmo como processo principal de tratamento de efluentes têxteis. Envolve a adição de sulfato ferroso e/ou cloreto férrico, permitindo excelente remoção de corantes diretos de águas residuárias. Entretanto, a remoção de cor é insuficiente para determinados tipos de corantes, tais como os corantes ácidos e os reativos. Todavia, novos floculantes têm sido desenvolvidos com uma grande afinidade por estes últimos. A produção de grandes quantidades de precipitado tóxico, que requer combustão, é um dos principais problemas deste processo (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

O uso de processos eletroquímicos é relativamente recente e se tem mostrado efetivo e econômico para a remoção de corantes. Neste sistema, a degradação da

molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. Há pouco ou nenhum consumo de substâncias químicas, e não há geração de precipitado. (ROBINSON *et al.*, 2001).

PELEGRINI *et al.* (1999) estudaram um processo fotocatalítico assistido eletroquimicamente para a degradação do corante Azul Reativo 19 em um eletrodo de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$. Obteve-se descolorações maiores que 95% e redução de COT de aproximadamente 52% durante um período de 120 min.

Os processos biotecnológicos para o tratamento de efluentes têxteis podem ser agrupados em duas áreas: sistemas microbiológicos e enzimas. Em tratamento microbiológico, uma combinação de processos anaeróbios e aeróbios parece ser benéfica para atingir suficiente descontaminação (GUBITZ e CAVACO-PAULO, 2001).

Sistemas de tratamento biológico por lodos ativados convencional são claramente ineficientes na descoloração de efluentes têxteis, mesmo quando estes são misturados e tratados com esgoto doméstico. Os corantes sintéticos são, em sua maioria, xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas, e sob condições anaeróbicas, a degradação do corante se processa muito lentamente (SLOKAR e LE MARECHAL, 1998).

PANSWAD e LUANGDILOK (2000) estudaram a descoloração de uma água residuária têxtil sintética contendo o corante Azul Reativo 19, por processo biológico anaeróbio seguido de processo aeróbio de lodos ativados. A eficiência de descoloração do corante foi de 64 a 66%, e ocorreu principalmente devido a adsorção nos flocos suspensos do meio reacional, e não por meio de degradação.

Pesquisas sobre aplicações enzimáticas na indústria têxtil vêm sendo realizadas desde o início do século XX. Enzimas ligninolíticas tais como lacases e

peroxidases têm obtido descoloração de efluentes têxteis tanto por polimerização como por degradação dos corantes (GUBITZ e CAVACO-PAULO, 2001).

Diferentes fungos produtores de enzimas têm sido estudados para a descoloração de efluentes têxteis e mineralização de corantes. O fungo de decomposição branca *Phanerochaete chrysosporium* tem sido grandemente investigado devido à sua capacidade de mineralizar uma grande variedade de poluentes (ROBINSON *et al.*, 2001).

Estudos da degradação enzimática do corante Azul Reativo 19 mostraram que lignina parcialmente purificada pode ter um papel importante na descoloração deste corante (OLLIKA *et al.*, 1993).

MINUSSI *et al.* (2001) estudaram a descoloração de efluente têxtil e corantes reativos por quatro diferentes tipos de fungo. O corante Azul Reativo 19 teve uma descoloração de 50% após 10 dias em contato com o fungo *Phanerochaete chrysosporium*; descoloração completa após 7 dias com o fungo *Lentinus edodes*; e após 12 dias com os fungos *Trametes versicolor* e *T. villosa*.

A descoloração do corante Azul Reativo 19 através de lacase foi estudada por SOARES *et al.* (2001), que concluíram que a lacase sozinha não é capaz de descolorir a solução do corante, sendo necessária a adição de um mediador de redox de baixa massa molecular.

Outros estudos envolvendo lacase para a degradação do corante Azul Reativo 19 foram realizados por SCHLIEPHAKE e LONERGAN (1996). Culturas do fungo *P. cinnabarinus* foram cultivadas em um biorreator de 200 L, o corante foi adicionado no terceiro dia de fermentação, e foram necessárias mais de 48 horas para 75% de descoloração (SOARES *et al.*, 2001, apud SCHLIEPHAKE e LONERGAN, 1996).

MOREIRA *et al.* (2001) estudaram a descoloração do corante Azul Reativo 19 por oxidação através de enzimas produzidas pelo fungo *Bjerkandera* sp. Não se obteve

descoloração nos primeiros 5 dias, mas após 11 dias a descoloração atingiu um máximo de 96%.

Em relação aos métodos químicos de tratamento de efluentes têxteis, a utilização de ozônio tem se mostrado mais efetiva do que o uso de cloro, que é insatisfatório para alguns tipos de corante (dispersos e diretos). Além disso, o tratamento com ozônio apresenta a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos. O método é baseado na remoção de cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante. Uma grande vantagem deste processo é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto, não aumenta o volume da água residuária, podendo ser usado para grandes volumes de efluente, de modo razoavelmente rápido. As principais desvantagens são o curto tempo de vida deste oxidante (20 minutos) e os elevados custos do tratamento por este processo (ROBINSON *et al.*, 2001).

Devido à simplicidade de aplicação, os métodos químicos têm sido os mais usados para a descoloração e tratamento de efluentes têxteis, sendo que, na maioria dos casos, o agente oxidante é o peróxido de hidrogênio catalisado por íons Fe^{2+}/Fe^{3+} e/ou radiação ultravioleta (SLOKAR e LE MARECHAL, 1998).

SZPYRKOWICZ *et al.* (2001) estudaram a destruição de corantes dispersos por ozônio, hipoclorito e Fenton. O processo com ozônio obteve excelentes resultados de remoção de cor, levando a completa descoloração em 1 minuto numa dosagem de ozônio de 50 mg/L, tendo-se removido previamente da solução as partículas coloidais e suspensas. Entretanto, a remoção de DQO foi insuficiente, e os melhores resultados de tratamento obtidos foram para o processo Fenton, que, sob um pH ótimo igual a 3 e concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso de 600 e 550 mg/L, respectivamente, obteve um efluente final incolor e com DQO residual de apenas 100 mg/L.

FUNG *et al.* (1999) estudaram a introdução de ultra-som (US) ao processo UV/H₂O₂ para a degradação do corante amarelo RL, e verificaram que houve um aumento da remoção do corante de 53 para 94%.

O trabalho de ALATON e BALCIOGLU (2001) foi centrado na degradação do corante Preto reativo 5 (RB 5) hidrolisado, pelos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$. No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ obteve-se completa descoloração, e mineralização com uma média de remoção de DQO e COT de 62 e 75%, respectivamente, após 2 horas de reação. A variação de pH neste processo pouco afetou a eficiência de tratamento, ocorrendo um pequeno aumento na redução de COT e DQO para valores de pH mais elevados. No processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, a remoção de cor foi completa após 1 hora de tratamento, e as reduções de DQO e COT para duas horas de reação foram de 80,4 e 70,0%, respectivamente.

ARSLAN *et al.* (2000) compararam os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ para a degradação de águas residuárias têxteis simuladas contendo corantes reativos. A eficiência de descoloração foi maior para o processo foto-Fenton, seguida pelo processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e, por último, pelo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$. Já a remoção de COT seguiu a ordem decrescente: foto-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$.

KUO (1992) estudou o processo Fenton utilizando cinco tipos de águas residuárias contendo corantes. Seus resultados mostraram que o pH mais efetivo para descoloração está abaixo de 3,5. A média percentual de redução de DQO obtida foi de 90%. Foi observado também que aumentos nas concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro utilizadas provocavam uma melhoria no processo. A descoloração média obtida foi em torno de 97%.

SOLOZHENKO *et al.* (1995), analisaram o processo Fenton para degradação do azo corante AYL, e concluíram que o melhor pH para a reação de Fenton é o pH igual a 3. Observaram também que aumentos na concentração inicial de peróxido de hidrogênio causam uma elevação do seu consumo. Além disso, verificaram que o peróxido de hidrogênio não é capaz de reagir com o corante na ausência do íon ferroso. O uso de aeração não teve efeito adicional aos resultados.

LIN e LO (1997) simularam uma água residuária contendo um corante reativo (Black B) e um direto (Blue G) para investigar os efeitos de variáveis tais como pH,

temperatura e concentração de reagentes no processo Fenton. Os resultados mostraram que aumentos nas concentrações de peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro utilizadas provocam uma melhoria no processo. O pH e temperatura ótimos observados foram 3 e 30°C, respectivamente.

INCE e TEZCANLI (1999) estudaram os processos H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton para a degradação de um corante reativo (Procion Red HE7B). Para 20 minutos de exposição à radiação ultravioleta houve remoção completa de cor e 79% de degradação de COT, para pH igual a 3 e relação molar H_2O_2/Fe^{2+} de 20:1. A remoção de cor para o sistema H_2O_2/UV foi de 90%, contra 97% obtido pelo sistema $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$. A faixa de pH que mostrou melhores resultados foi entre 2 e 6.

Os processos H_2O_2 , H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton foram analisados por BALANOSKY *et al.* (2000) para águas residuárias provenientes de nanofiltração de efluentes têxteis de tratamento biológico secundário. Os resultados mostraram que a oxidação por apenas peróxido de hidrogênio é menos efetiva do que quando o íon ferroso é adicionado. Do mesmo modo, a utilização de ultravioleta tornou o processo mais eficaz, tendo sido o processo foto-Fenton o de melhores resultados, apresentando uma degradação de 57% do COT inicial em 2 horas.

MORAES (1999) estudou a remoção de cor por fotocatalise heterogênea utilizando radiação ultravioleta e semicondutores livres e imobilizados (TiO_2 e ZnO), e por processos biológicos envolvendo os fungos *P.chrysosporium*, *T. villosa*, *T. versicolor*, *L. edodes*, *G. trabeum* e as bactérias *A. vinelandii* e *P. fluorescence*. Estudos desses processos com o corante Azul Reativo 19 mostraram uma elevada eficiência de degradação com o sistema fotoquímico, permitindo uma descoloração praticamente completa em tempos inferiores a 4 horas. Os melhores resultados de degradação obtidos com fungos foram com o fungo *L. edodes*, microrganismo que foi capaz de descolorir o corante Azul Reativo 19 em 6 dias de tratamento.

LIZAMA *et al.* (2001) estudaram a degradação fotocatalítica do corante Azul Reativo 19 utilizando um sistema de recirculação com TiO_2 imobilizado e um sistema

com TiO_2 em suspensão. Os sistemas foram submetidos a radiação ultravioleta com emissão máxima a 254 nm e potência de 125 W. Observou-se maior eficiência para remoção de cor e COD quando se utilizou o fotocatalisador em suspensão.

PERALTA-ZAMORA *et al.* (1999) estudaram os processos fotocatalítico, enzimático e ozonização para a degradação do corante Azul Reativo 19. O processo de ozonização levou a completa descoloração em um curto espaço de tempo, porém não foi observada uma efetiva mineralização do corante. O processo enzimático promoveu rápida descoloração do corante, todavia, o grau de descoloração máximo obtido foi de 30%, pequeno em relação aos demais processos. Os melhores resultados encontrados foram para o processo fotocatalítico, onde o uso dos fotocatalisadores ZnO e TiO_2 permitiram total descoloração e mineralização do corante em tempos de reação de 60 minutos.

ROT e MINKE (1999) propõem a integração de processos físicos, químicos e biológicos como uma alternativa econômica e efetiva para o tratamento de efluentes têxteis. Segundo KUNZ *et al.* (2002), estes métodos podem ser utilizados de maneira complementar, de modo que possam suprimir as deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

LEDAKOWICZ e SOLECKA (2000), seguindo a proposta de ROT e MINKE, estudaram a aplicação de POA em efluentes têxteis antes de tratamento por processo biológico de lodos ativados. O processo utilizado como pré-tratamento foi o $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que permitiu um aumento da biodegradabilidade dos compostos presentes no efluente, apresentando um efeito muito positivo na subsequente biodegradação.

É difícil definir um método universal que possa ser usado para a eliminação de todos os tipos de substâncias orgânicas das águas residuárias. Entretanto, tem se conseguido grandes avanços em termos de tecnologias de tratamento ao longo dos anos, sendo a pesquisa primordial para o desenvolvimento não só de novos processos de tratamento como também de novos corantes, capazes de atender às necessidades do fabricante e de proteção ao ser humano e ao meio ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O aparato experimental consiste em um reservatório, uma bomba, e um reator contendo uma lâmpada de radiação ultravioleta. As soluções de corante ou efluente têxtil foram bombeadas do reservatório para o reator, no interior do qual escoaram em fluxo ascendente, retornando para o reservatório após a saída do reator, formando um circuito fechado. Um esquema do experimento pode ser visto na fig. 4.1, e nas figuras 4.2 e 4.3 são mostradas fotografias do sistema em operação.

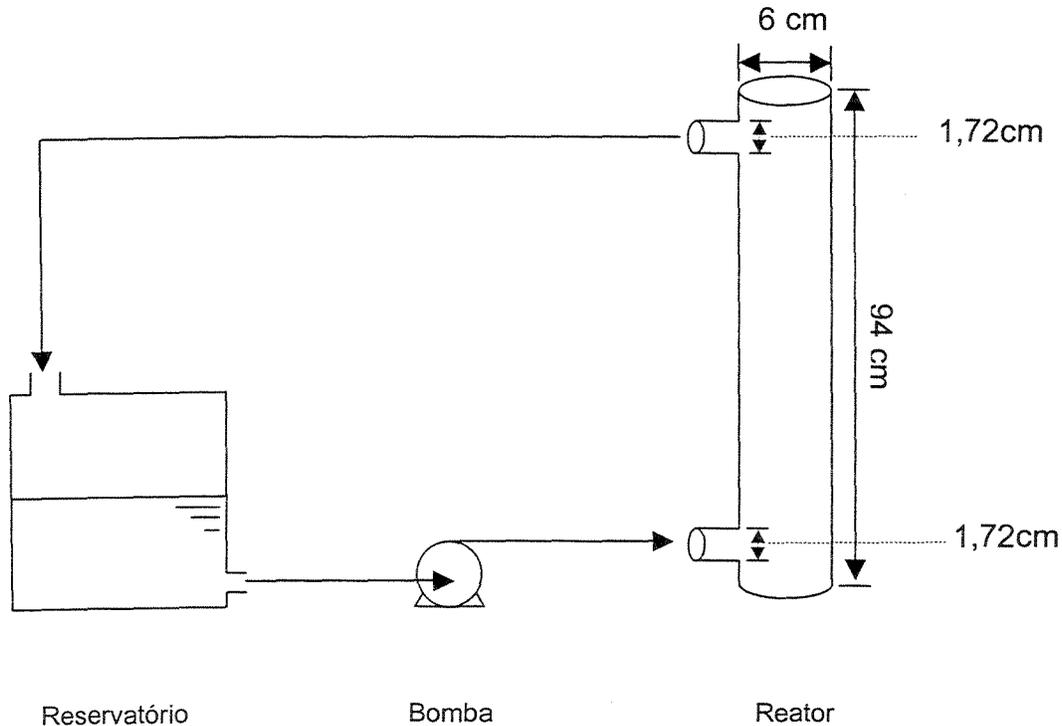


Figura 4.1: Esquema do experimento

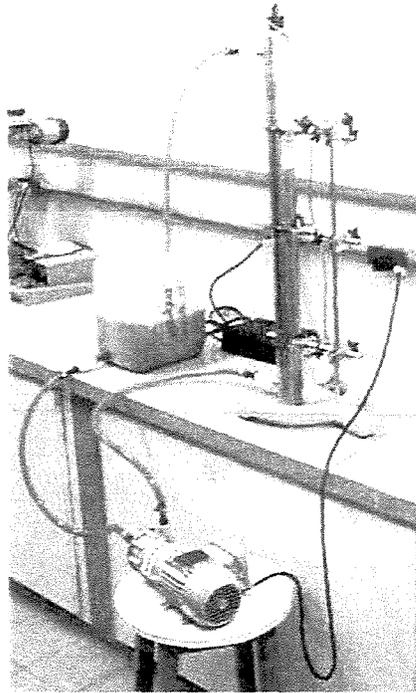


Figura 4.2: Aparato experimental

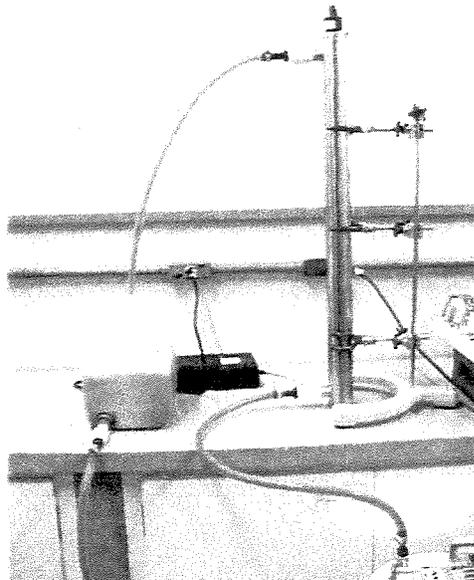


Figura 4.3: Reator e reservatório

Os processos de tratamento foram estudados da seguinte forma:

- Fotólise (UV) – Foi estudada para quatro concentrações diferentes de corante: 10, 20, 30 e 100 mg/L;
- Oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – Foi estudada para uma concentração fixa de corante igual a 100 mg/L e quatro concentrações diferentes de peróxido de hidrogênio (100, 300, 500 e 800 mg/L);
- Oxidação por peróxido de hidrogênio com ultravioleta (H_2O_2/UV) – Foi estudada nas mesmas concentrações de corante e peróxido de hidrogênio utilizadas no processo H_2O_2 ;
- Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) - Foi estudado para uma concentração fixa de corante (100 mg/L), duas concentrações de H_2O_2 (150 e 300 mg/L), e quatro concentrações diferentes de Fe^{2+} (15, 30, 60 e 200 mg/L);
- Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) - Foi estudado nas mesmas concentrações de corante, peróxido de hidrogênio e íon ferroso utilizadas no processo Fenton.

O efluente têxtil bruto e o pré-tratado foram submetidos ao processo foto-Fenton, utilizando-se a proporção $H_2O_2:Fe^{2+}:COD$ que obteve melhores resultados no processo com corante, ou seja, a melhor combinação entre os parâmetros estudados anteriormente.

4.1. Reagentes

O corante Azul Reativo 19 e o efluente têxtil (bruto e pré-tratado) foram cedidos por uma indústria têxtil localizada no distrito industrial do município de Santa Bárbara d'Oeste – SP.

Os reagentes utilizados para os processos de tratamento foram:

- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P. A., Dinâmica, 29-32%;
- Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P. A., Merck, 99,5%;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A., Merck, 95-97%;

Os reagentes utilizados para as análises foram:

- Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) P.A., Riedel-de-Haen, 99%;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A., Merck, 95-97%;
- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A., Synth, 97%;
- Ácido clorídrico (HCl) P.A., Merck, 37%;
- Acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) P. A., Synth;
- Ácido acético glacial P.A., Synth, 99,7%;
- 1,10-fenantrolina monohidratada (orto) ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) P.A., Synth;
- Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A., Synth;
- Permanganato de sódio (NaMnO_4) P.A., Aldrich, 97%;
- Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) P.A., Synth;
- Sulfato de prata (Ag_2SO_4) P.A., Merck, 98,5%;
- Sulfato de mercúrio II (HgSO_4) P.A., Synth, 98%;
- Catalase bovina, Sigma, 2390 U/mg (1 U destrói 1 μmol de H_2O_2);
- Fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) P.A., Synth;
- Fosfato dibásico de potássio (K_2HPO_4) P.A., Synth;
- Fosfato dibásico de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A., Ecibra;
- Cloreto de amônio (NH_4Cl) P.A., Ecibra;
- Sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A., Synth;
- Cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) P.A., Synth;
- Cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A., Synth.

4.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram:

- Reator anular de radiação ultravioleta da marca TROJAN TECHNOLOGIES Inc., modelo Advantage 12, produzido comercialmente, com as seguintes características: volume interno útil de 2,25 L; 94,0 cm de comprimento; 6,0 cm de diâmetro interno. A lâmpada se localiza no centro do reator e possui comprimento de onda com emissão máxima a 254 nm, potência de 65 W e diâmetro de 1,87 cm;
- Analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC 5000A;
- Espectrofotômetro UV visível, marca Hach, modelo DR4000;
- Analisador de pH com eletrodo combinado, marca Orion, modelo 250A;
- Bomba motor WEG, 1/6HP, 3420 rpm;
- Reservatório de 12 litros;
- Termômetro Incoterm;
- Cronômetro analógico Technos;
- Digestor para DQO Hach;
- Estufa incubadora para DBO, marca Marconi, modelo MA 415;
- Balança analítica Mettler Toledo;
- Sistema de filtração Millipore® (diâmetro 0,45 mm)
- Agitador magnético Fisatom, modelo 752;
- Bomba compressora aspiradora Fanem;
- Oxímetro marca Orion, modelo 810.

4.3. Métodos

O corante Azul Reativo 19 foi pesado e dissolvido em água para o preparo de uma solução estoque, na concentração aproximada de 3 g/L. A partir desta solução estoque, foram preparados 8,8 litros de solução de corante de determinada concentração para cada experimento. No caso dos efluentes têxteis (bruto e pré-tratado biologicamente), estes foram coletados na indústria e armazenado a 4°C em pH ácido. Foram utilizados 8,8 litros, também, para cada ensaio.

A solução de corante (ou efluente) foi colocada no reservatório, e então corrigiu-se o pH, no caso dos processos Fenton e foto-Fenton, para pH igual a 3.

Em seguida foi adicionado sulfato ferroso heptahidratado (apenas para Fenton e foto-Fenton) e peróxido de hidrogênio (exceto na fotólise).

Simultaneamente foram ligadas a bomba, a lâmpada (no caso dos processos envolvendo radiação ultravioleta), e acionado o cronômetro. A solução foi então recirculada no reator a uma vazão de 22,3 L/min.

Os tempos de reação para os experimentos foram estipulados com base em experimentos semelhantes de outros autores (INCE e TEZCANLI, 1999; KUO, 1992; LIN e LO, 1997; SOLOZHENKO *et al.*, 1995; TUNAY *et al.*, 1996), e em ensaios preliminares realizados. Os tempos de reação podem ser vistos na tabela 4.1:

Tabela 4.1: Tempos de reação para cada processo

Processo	Tempo de reação (horas)
UV	5
H ₂ O ₂	3
H ₂ O ₂ /UV	3
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	1
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	1

4.4. Análises

Foram realizadas, no caso do corante, análises de pH e cor (método ADMI), ao início e ao término de cada experimento. Absorvância, COD (carbono orgânico dissolvido), temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio, e concentração de íon ferroso foram medidos ao longo do tempo. Para os efluentes têxteis foram realizadas, além das análises descritas, medições de DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) antes e após o tratamento.

O tempo de exposição das soluções estudadas à radiação ultravioleta foi calculado de acordo com a equação (4.1):

$$t_{irr} = t_{tot} \times V_r / V_{tot} \quad (4.1)$$

Onde t_{irr} é o tempo de exposição à radiação ultravioleta, t_{tot} é o tempo total do experimento, V_r é o volume útil do reator de ultravioleta, e V_{tot} é o volume total de solução.

4.4.1. pH

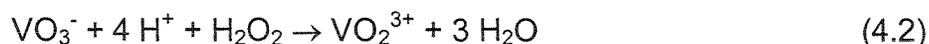
As medidas de pH foram realizadas no pHmetro marca Orion, modelo 250A.

4.4.2. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A concentração de peróxido de hidrogênio durante o experimento foi analisada por espectrofotometria UV-VIS, utilizando-se metavanadato de amônio, uma técnica

analítica muito empregada em rotina de laboratórios, devido a seu baixo custo e simplicidade de operação (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

O método se baseia na reação da solução contendo peróxido de hidrogênio com uma solução ácida de metavanadato de amônio, que se dá através de oxidação e redução, formando um produto colorido que absorve luz na região visível do espectro (região azul, 435-480 nm). A reação pode ser vista na equação 4.2.



Átomos de vanádio presentes na forma de metavanadato (solução amarela, em meio ácido) são oxidados pelo peróxido de hidrogênio que, por sua vez, é decomposto (reduzido), produzindo moléculas de água. A coloração da solução passa de amarela para vermelha-alaranjada, e a concentração de peróxido de hidrogênio (que está relacionada com a cor da solução e a quantidade de luz absorvida) pode ser medida por meio de espectrofotometria.

4.4.3. Ferro

O método utilizado para a análise do ferro dissolvido nas amostras coletadas durante o experimento foi o método da fenantrolina, que é um método padrão (APHA-AWWA, 1995), que foi adaptado para determinar apenas o íon ferroso (Fe^{2+}). A adaptação realizada foi a não-utilização de hidroxilamina, substância responsável pela redução de todo Fe^{3+} em solução a Fe^{2+} .

O método da fenantrolina consiste na combinação de 1,10-fenatrolina com o íon Fe^{2+} formando um íon complexo de cor laranja-avermelhada. A cor produzida é proporcional à concentração de íon ferroso presente, o qual pode ser quantificado, utilizando-se para isso a lei de Beer, em colorímetros ou espectrofotômetros.

4.4.4. Cor - Absorvância

A remoção de cor das soluções tratadas foi avaliada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda de absorvância máxima das soluções, que no caso do corante Azul Reativo 19 é de 591 nm (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1999, FERREIRA, 2001).

A absorvância foi lida em pH igual a 7,6 utilizando-se o espectrofotômetro UV visível, marca Hach, modelo DR4000, segundo metodologia padrão da APHA-AWWA (1995).

4.4.5. Cor - ADMI

A cor também foi medida pelo método ADMI, desenvolvido pelo *American Dye Manufactures Institute*. É um método padrão proposto pela APHA-AWWA (1995) para águas residuárias industriais de intensa coloração, e que tem sido utilizado em alguns países para o estabelecimento de parâmetros de cor na legislação de efluentes industriais (LIAO *et al.*, 2000, KAO *et al.*, 2001).

O valor de cor por unidades de ADMI traz uma medida verdadeira de cor, independente da nuance, e, portanto, leva a uma definição mais exata da cor nas águas residuárias do que métodos baseados em comparações visuais.

Neste método, a transmitância da solução é medida de 400 a 700 nm, a pH igual a 7,6, e convertida a números abstratos. Estes números descrevem a cor como é vista pelo olho humano, e são então convertidos em um único número, calculado pela fórmula de Adams-Nickerson (1970). Este número é então interpolado em uma curva de calibração construída a partir de soluções padrões do método Platina-Cobalto da APHA-AWWA, obtendo-se, assim o valor da cor indicado em unidades de ADMI (APHA-

AWWA, 1995). Embora as soluções padrão do método Platina-Cobalto sejam de coloração amarela, o método ADMI funciona para todas as nuances de cores.

A medição de ADMI foi feita utilizando-se o espectrofotômetro UV visível, marca Hach, modelo DR4000.

4.4.6. DQO - Demanda Química de Oxigênio

As análises de DQO foram realizadas através do método colorimétrico padrão de refluxo fechado (APHA-AWWA, 1995). Neste método, adiciona-se 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora, e 3,5 mL de reagente de ácido sulfúrico a um tubo ou ampola de 16 x 100 mm, ou ampola padrão de 10 mL. A ampola ou tubo é selado e invertido diversas vezes para mistura completa e é então colocado em um digestor pré-aquecido a 150°C, onde permanece por duas horas. O tubo ou ampola é então retirado do digestor. Após atingir temperatura ambiente, lê-se a absorvância da solução a 600 nm, por meio de um espectrofotômetro, e compara-se com a curva de calibração.

No caso das amostras de efluente têxtil coletadas ao final do processo foto-Fenton, que continham residual de peróxido de hidrogênio, foi adicionada a enzima catalase para consumir esse residual, para que não houvesse interferência do peróxido de hidrogênio no valor da DQO final.

4.4.7. DBO₅²⁰ - Demanda Bioquímica de Oxigênio

A análise de DBO foi realizada segundo metodologia padrão da APHA-AWWA (1995). O método consiste na medição do consumo de oxigênio pelo metabolismo de microrganismos aeróbios que promovem a estabilização da matéria orgânica, durante

um período específico de incubação a uma determinada temperatura. A DBO padrão (DBO_5^{20}) determina que o teste seja efetuado em um período de incubação de 5 dias, à temperatura de 20°C.

O teste consiste basicamente das seguintes etapas:

- Coleta-se uma amostra da água a ser analisada;
- Determina-se a concentração de oxigênio dissolvido (OD) nesta amostra;
- Mantém-se a amostra em frasco fechado e incubada a 20°C por cinco dias;
- Determina-se a nova concentração de oxigênio dissolvido, que deve ser menor do que a inicial, devido ao consumo durante o período de incubação.
- Calcula-se a diferença entre o teor de OD no dia zero e o teor de OD no dia cinco. Essa diferença representa o oxigênio consumido para a oxidação da matéria orgânica, sendo, portanto, a DBO_5^{20} .

Às amostras de efluente têxtil coletadas ao final do processo foto-Fenton, que continham residual de peróxido de hidrogênio, foi adicionada a enzima catalase para consumir esse residual, para que não houvesse inibição dos microrganismos no consumo da matéria orgânica para a medição de DBO.

4.4.8. COD – Carbono Orgânico Dissolvido

A análise de COD das amostras dos experimentos foi realizada por meio de um aparelho analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC 5000A. As amostras foram filtradas utilizando meio filtrante de diâmetro de poro igual a 0,45 μm , e foram então introduzidas no aparelho analisador, no qual a determinação do carbono total dissolvido (CT) se dá através de oxidação com aquecimento (680°C), catalisada por platina adsorvida em um óxido de alumínio. A quantificação do carbono inorgânico (CI) é feita por meio de um analisador de infravermelho não-dispersivo. O CI

da amostra é convertido a CO_2 quando o mesmo reage com a solução acidificada pelo reagente para sua determinação. O COD é determinado pela diferença entre CT e CI (APHA-AWWA, 1995).

4.5. Estudos complementares

Também foi realizada uma breve análise de custos envolvendo uma otimização de tempo de reação e reagentes, discutida e comentada no item 5 – Resultados e Discussão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos estudados no presente trabalho, bem como as concentrações de corante e reagentes utilizadas estão apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Processos estudados

Processo	C _{corante} (mg/L)	C _{H₂O₂} (mg/L)	C _{Fe²⁺} (mg/L)
UV	10	-	-
	20	-	-
	30	-	-
	100	-	-
H ₂ O ₂	100	100	-
	100	300	-
	100	500	-
	100	800	-
H ₂ O ₂ /UV	100	100	-
	100	300	-
	100	500	-
	100	800	-
Fenton	100	300	15
	100	300	30
	100	300	60
	100	300	200
	100	150	15
	100	150	30
Foto-Fenton	100	300	15
	100	300	30
	100	300	60
	100	300	200
	100	150	15
	100	150	30

O tempo de exposição à radiação ultravioleta, calculado pela equação (4.1), pode ser visto na tabela 5.2. Nota-se que os valores são bem diferentes, e são dependentes do volume útil do reator (2,25L) e do volume total da solução (8,8L).

Tabela 5.2: Tempos de exposição a radiação ultravioleta para cada processo

Processo	Tempo total de reação (min)	Tempo de exposição a UV (min)
UV	300	76,7
H ₂ O ₂	180	-
H ₂ O ₂ /UV	180	46,0
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	60	-
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	60	15,3

5.1. Fotólise - Radiação ultravioleta (UV)

O corante Azul Reativo 19 em diferentes concentrações foi submetido a radiação ultravioleta com o objetivo de se estudar qual o efeito da mesma sobre o corante na ausência de peróxido de hidrogênio e íon ferroso.

Na figura 5.1 é mostrada a concentração de carbono orgânico dissolvido no decorrer do tempo de ensaio.

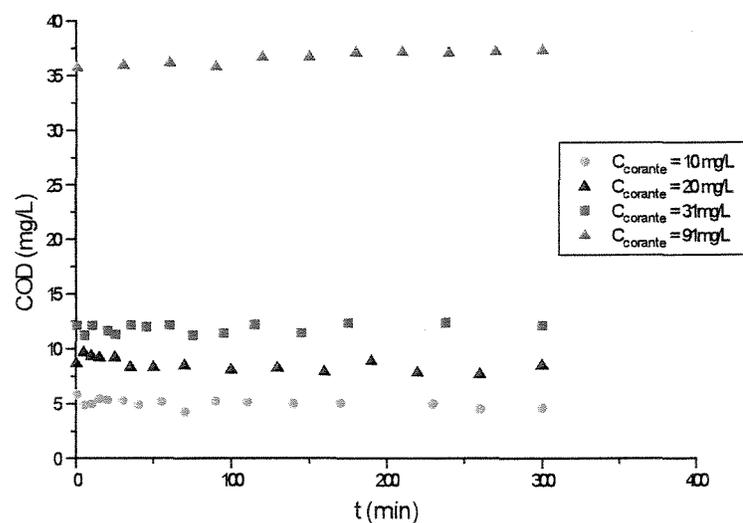


Figura 5.1: Variação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo UV para degradação do corante Azul Reativo 19 a pH=5,5-6,0; T_m=30°C.

Nota-se que o efeito da radiação ultravioleta sobre o corante quanto à redução do carbono orgânico dissolvido foi desprezível, em um tempo de exposição de 76,7 minutos sob essa fonte de energia.

LIAO *et al.* (2000) e GALINDO *et al.* (2001) também verificaram um efeito insignificante da radiação ultravioleta quando atuando sozinha sobre soluções de corante e efluentes têxteis, no que diz respeito a reduções de DQO e cor.

Segundo TSUI *et al.* (2001), a maioria dos corantes usados na indústria têxtil é resistente a degradação por UV e, assim, no ambiente natural, a fotólise direta dessa classe de compostos, presentes em água residuária têxtil, pode ser difícil e/ou extremamente lenta.

PELEGRINI *et al.* (1999) submeteram uma solução do corante Azul Reativo 19 (na concentração de 30 mg/L) a radiação ultravioleta proveniente de duas lâmpadas de 250 W e obtiveram uma redução de COT de apenas 2,5% em 120 minutos.

Na tabela 5.3 é mostrada a redução da concentração de carbono orgânico dissolvido para o processo UV, nas concentrações de corante estudadas nos ensaios do presente projeto.

Tabela 5.3: Redução da concentração de COD no processo UV

	$C_{\text{corante}} =$ 10 mg/L	$C_{\text{corante}} =$ 20 mg/L	$C_{\text{corante}} =$ 31 mg/L	$C_{\text{corante}} =$ 91 mg/L
	COD	COD	COD	COD
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Inicial	5,8	8,7	12,1	35,7
Final	4,6	8,5	12,1	37,3
Redução	20,0 %	1,8 %	0,0 %	0,0 %

Nota-se que a redução de COD para a solução de corante, na concentração de 10 mg/L, foi de 20,0%, entretanto, é importante salientar que essa redução corresponde a apenas 1,2 mg/L de COD. Este valor é questionável, uma vez que o próprio erro analítico, nessa faixa de concentração, também deve ser levado em consideração. Isso

é confirmado com os dados relativos à maior concentração de corante (91 mg/L), onde o valor final foi maior que o inicial. Provavelmente nesse caso não houve redução da concentração de COD e essa diferença é inerente ao método analítico empregado na análise.

A absorvância do corante, a 591 nm, foi monitorada no decorrer do tempo e os dados referentes a essa análise podem ser vistos na figura 5.2.

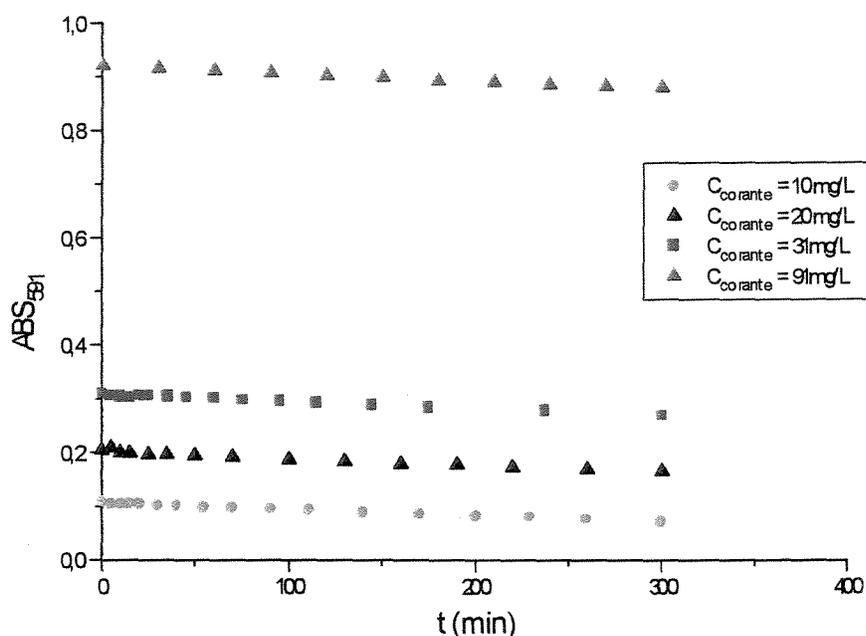


Figura 5.2: Variação da absorvância a 591 nm (Abs_{591}) durante processo UV para degradação do corante Azul Reativo 19 a $pH=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ C$.

Observa-se uma pequena diminuição na absorvância do corante Azul Reativo 19 a 591 nm, que deve ter ocorrido devido à quebra das ligações de alguns grupos cromóforos responsáveis pela cor. Os dados de absorvância são mostrados na figura 5.3 e na tabela 5.4.

ARSLAN *et al.* (1999) também estudaram a aplicação de UV em uma solução contendo corantes reativos, e verificaram uma descoloração pequena e muito lenta, num período de 1 hora, sob radiação UV de potência 25 W.

ALATON e BALCIOGLU (2001), em seu trabalho sobre a degradação do corante Preto reativo 5 (RB 5) hidrolisado, observaram que o uso somente de radiação UV, sem adição de H_2O_2 , acarretava uma pequena diminuição na cor, sem contudo haver reduções em DQO e COT. Segundo eles, o mecanismo de reação para a fotólise direta de compostos orgânicos por UV-C é de uma natureza complexa, e pode-se especular que, durante a exposição à luz UV-C, um estado eletronicamente excitado do corante tenha sido gerado, quando então o corante pode ter sofrido transformações intermoleculares sem, entretanto, ocorrer decomposição adicional das moléculas excitadas a radicais e/ou espécies oxidadas.

Na figura 5.3 são mostrados os espectros de absorção da solução de Azul Reativo 19, antes e após sua exposição a radiação UV.

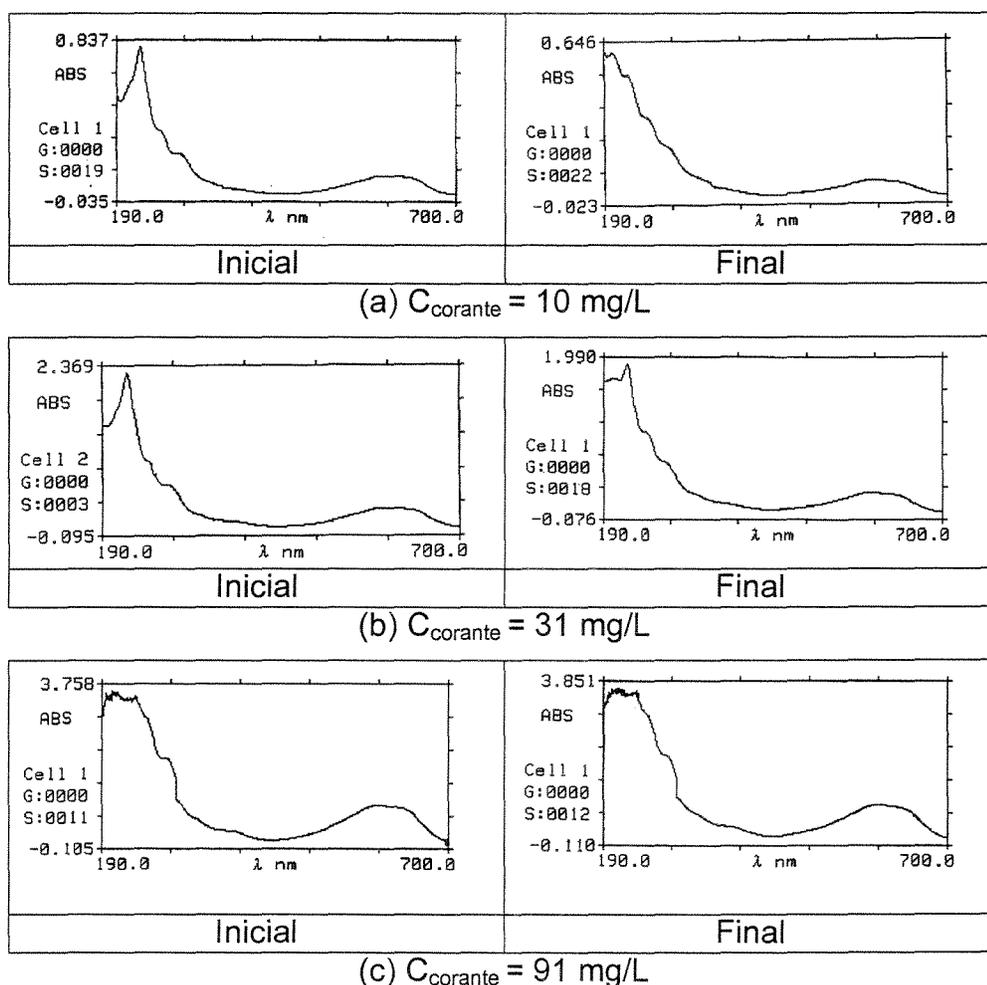


Figura 5.3: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo UV, a pH=5,5-6,0; $T_m=30^\circ\text{C}$, 5 horas de reação.

Poucas alterações nos espectros podem ser notadas, demonstrando a ineficiência do processo UV na descoloração das soluções e a estabilidade fotolítica do corante estudado.

Na tabela 5.4 é mostrada a redução da absorvância a 591 nm para o processo UV.

Tabela 5.4: Redução da absorvância a 591 nm para o processo UV

	C_{corante} = 10 mg/L	C_{corante} = 20 mg/L	C_{corante} = 31 mg/L	C_{corante} = 91 mg/L
	Abs₅₉₁	Abs₅₉₁	Abs₅₉₁	Abs₅₉₁
Inicial	0,106	0,204	0,309	0,921
Final	0,072	0,165	0,269	0,880
Redução	32,1 %	19,1 %	12,9 %	4,5 %

Observa-se que, quanto menor a concentração de corante, maior a descoloração. Isso provavelmente ocorre devido à maior facilidade da luz em penetrar as soluções de menor intensidade de cor.

Embora se tenha obtido uma certa diminuição de cor com a radiação ultravioleta sobre as soluções de corante, a remoção de COD foi insignificante, mostrando a necessidade de se aliar este processo a oxidantes tais como H₂O₂. No entanto, outros resultados podem ser alcançados se forem utilizadas lâmpadas de maior potência e/ou maior tempo de ensaio, ou seja, altas doses de radiação.

5.2. Oxidação por peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Estudou-se o efeito do peróxido de hidrogênio no processo de oxidação do corante Azul Reativo 19 na ausência de radiação ultravioleta e íons Fe(II). Diferentes concentrações de H₂O₂ foram utilizadas. A figura 5.4 mostra a variação do carbono orgânico dissolvido no decorrer do tempo.

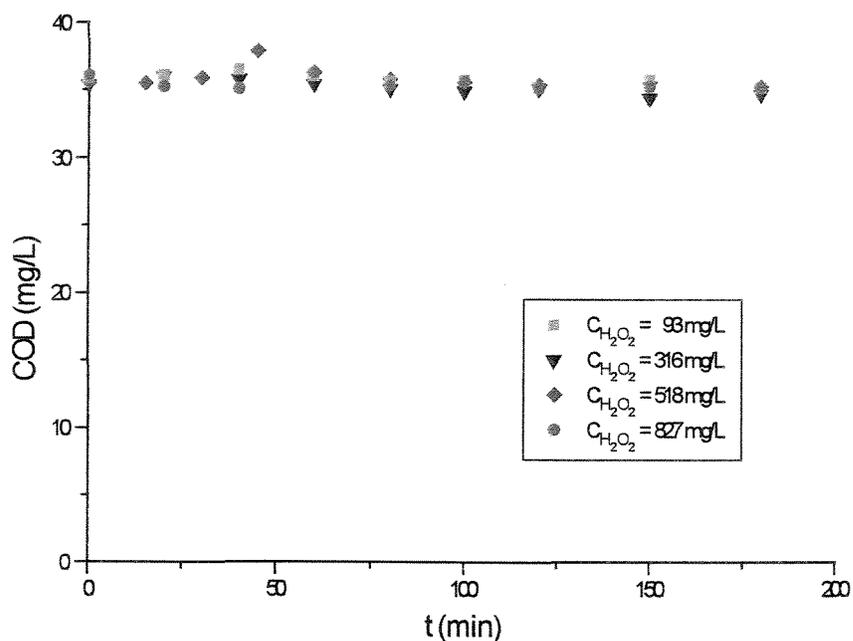


Figura 5.4: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo H_2O_2 para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Na tabela 5.5 é mostrada a redução do carbono orgânico dissolvido antes e após 3 horas em contato com peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.5: Redução da concentração de COD no processo H_2O_2 , $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$

	$C_{H_2O_2}=93 \text{ mg/L}$	$C_{H_2O_2}=316 \text{ mg/L}$	$C_{H_2O_2}=518 \text{ mg/L}$	$C_{H_2O_2}=827 \text{ mg/L}$
	COD	COD	COD	COD
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Inicial	35,9	35,4	35,5	36,1
Final	35,2	34,7	35,3	35,2
Redução	1,9 %	1,9 %	0,7 %	2,4 %

Verifica-se que praticamente não houve redução do carbono orgânico dissolvido, mostrando que o corante é estável à ação de peróxido de hidrogênio, quando atuando sozinho.

ARSLAN *et al.* (2000) e ARSLAN *et al.* (1999), que estudaram a degradação de corantes reativos, verificaram que utilizando somente H_2O_2 não houve degradação, mesmo durante 4 horas de experimento, e explicam que isso acontece porque os corantes reativos são especialmente fabricados para permanecerem estáveis química e fotoliticamente. O mesmo foi observado nos experimentos de ALATON e BALCIOGLU (2001) com o corante preto reativo 5 (RB 5) hidrolisado, onde não houve degradação do corante com apenas H_2O_2 , em ausência de radiação UV, concluindo-se que o poder oxidante do peróxido de hidrogênio não é suficiente para levar o corante a decomposição.

BALANOSKY *et al.* (2000) e LIAO *et al.* (2000), em seus experimentos com água residuária têxtil, também não obtiveram sucesso com respeito a degradação dos compostos presentes no efluente, quando foi utilizado H_2O_2 sem presença de radiação.

Na figura 5.5 é mostrada a absorvância da solução de corante a 591 nm durante o processo H_2O_2 , nos ensaios do presente projeto.

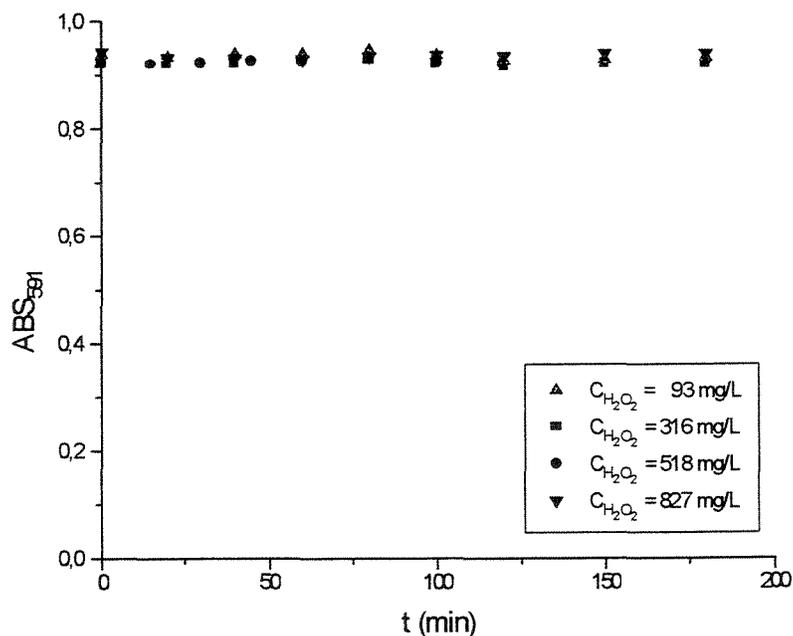


Figura 5.5: Variação da absorvância a 591nm (Abs_{591}) durante processo H_2O_2 para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $pH=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Os espectros de absorvância das soluções de corante podem ser vistos na figura 5.6, e os valores de absorvância a 591 nm antes e após o processo H_2O_2 estão na tabela 5.6.

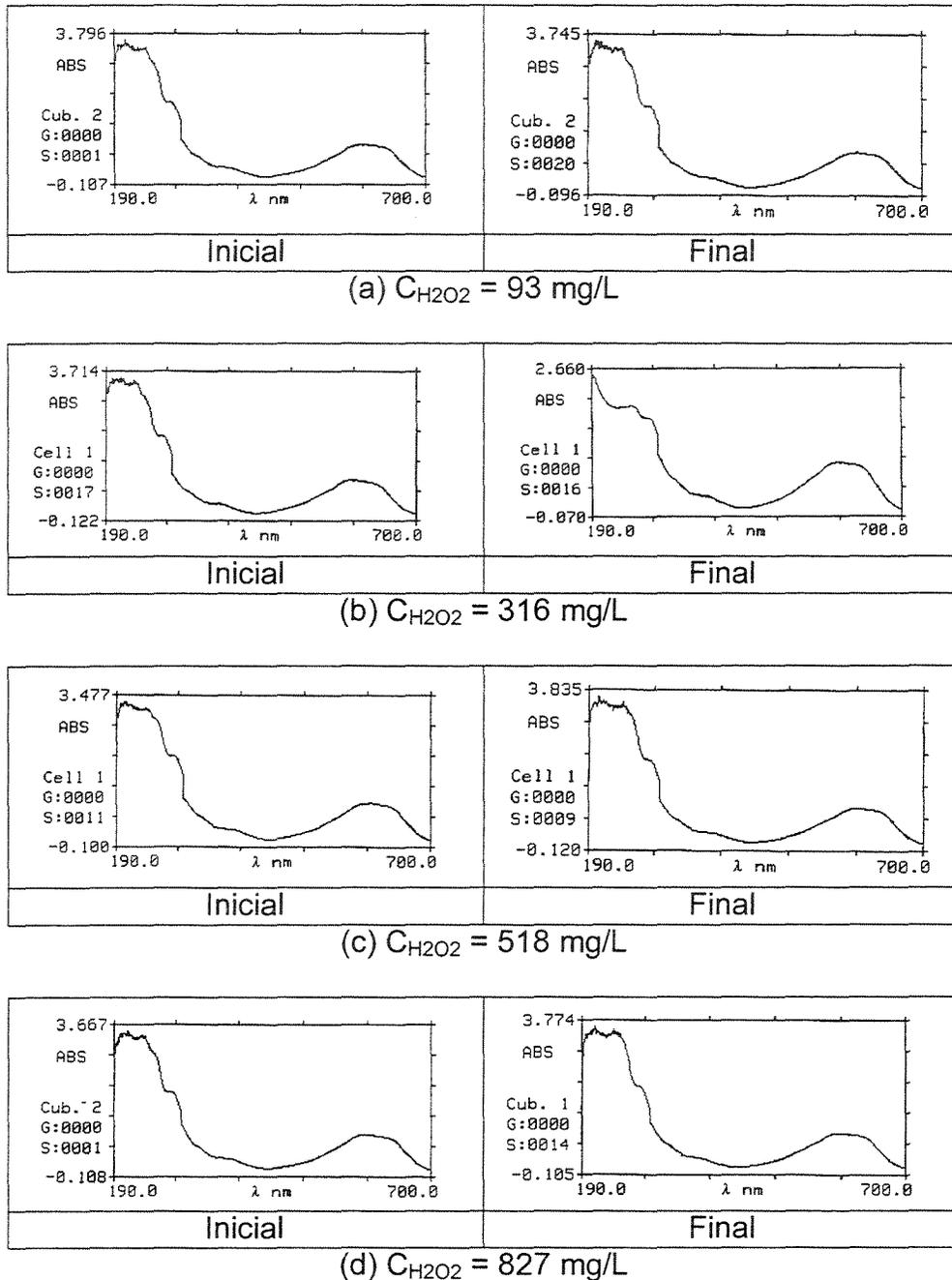


Figura 5.6: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo H_2O_2 , com $C_{\text{corante}}=100\text{mg/L}$, 3 horas de reação a $\text{pH}=5,5-6,0$ e $T_m=30^\circ\text{C}$.

Tabela 5.6: Redução da absorvância a 591 nm no processo H_2O_2 , $C_{\text{corante}}=100$ mg/L

	$C_{H_2O_2}=93$ mg/L	$C_{H_2O_2}=316$ mg/L	$C_{H_2O_2}=518$ mg/L	$C_{H_2O_2}=827$ mg/L
	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}
Inicial	0,938	0,922	0,924	0,942
Final	0,932	0,921	0,926	0,940
Redução	0,6 %	0,1 %	0,0 %	0,2 %

Nota-se que a absorvância da solução a 591 nm permaneceu praticamente constante, e os espectros não mostram variação significativa nos vários comprimentos de onda medidos. Tudo isso sugere que não houve degradação ou modificação significativa na estrutura e grupos moleculares do corante Azul Reativo 19 pela aplicação de peróxido de hidrogênio, mesmo na concentração mais alta estudada.

Monitorou-se a concentração de peróxido de hidrogênio no decorrer do tempo de experimento, com a finalidade de avaliar o consumo deste oxidante. O resultado pode ser visto na figura 5.7, para diferentes níveis de concentração de H_2O_2 .

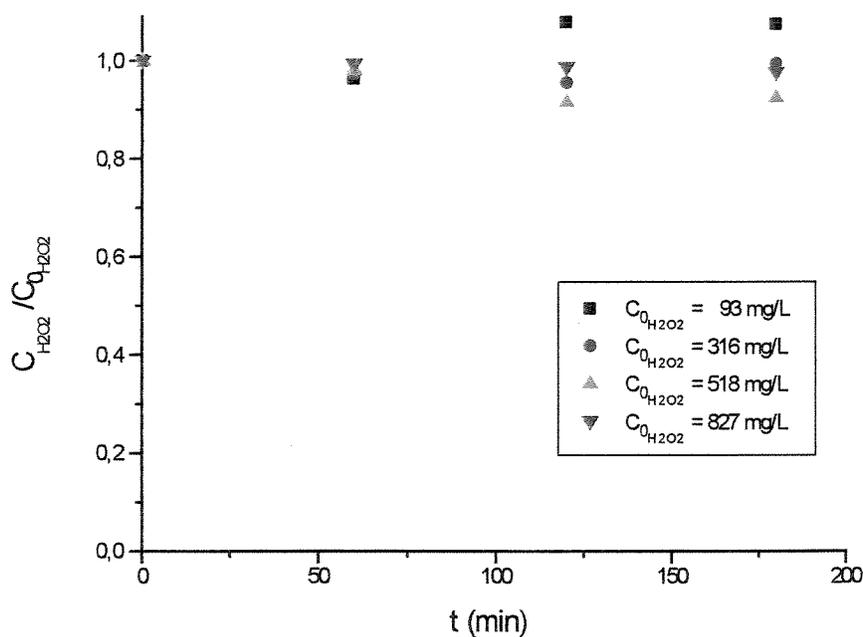


Figura 5.7: Redução da concentração de H_2O_2 durante processo H_2O_2 para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $pH=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ C$.

As concentrações de peróxido de hidrogênio antes e após as três horas de experimento, ou seja, durante todo o período de ensaio, podem ser vistas na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo H_2O_2 , $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)
Inicial	93	316	518	827
Final	100	314	479	807

A figura 5.7 e a tabela 5.7 mostram uma variação muito pequena na concentração de peróxido de hidrogênio, podendo-se concluir que este oxidante não promoveu uma oxidação do corante, o que já foi sugerido pelos outros parâmetros de monitoramento apresentados anteriormente.

5.3. Peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta (H_2O_2/UV)

Estudou-se a atuação conjunta de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta para a degradação do corante Azul Reativo 19. Na figura 5.8 é mostrada a variação da concentração de carbono orgânico dissolvido no decorrer das 3 horas de experimento, e na tabela 5.8 é mostrada a redução de COD obtida.

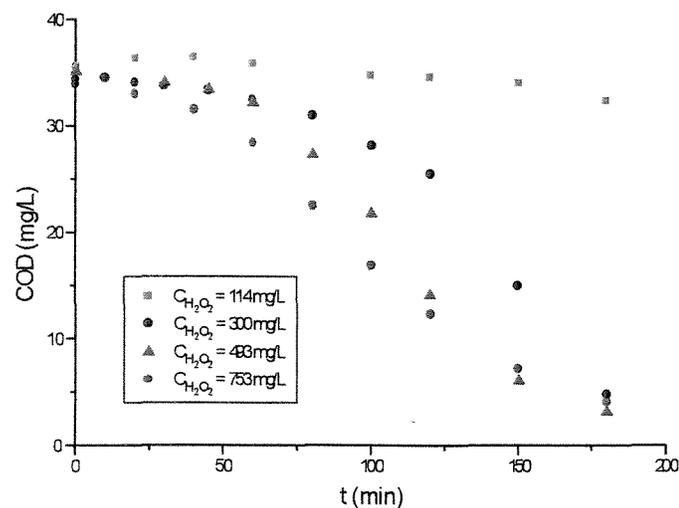


Figura 5.8: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 5,5-6,0$; $T_m = 30^\circ\text{C}$.

Tabela 5.8: Redução do carbono orgânico dissolvido no processo H_2O_2/UV , com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{H_2O_2} =$ 114 mg/L	$C_{H_2O_2} =$ 300 mg/L	$C_{H_2O_2} =$ 493 mg/L	$C_{H_2O_2} =$ 753 mg/L
	COD	COD	COD	COD
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Inicial	35,6	34,0	35,1	35,3
Final	32,4	4,8	3,1	4,0
Redução	9,0 %	85,9 %	91,1 %	88,6 %

Apesar de os processos UV e H_2O_2 isolados não terem sido capazes e eficientes para promover uma redução significativa do carbono orgânico dissolvido, nota-se que a união dos dois processos (H_2O_2 e fótons de radiação UV simultaneamente presentes em solução) apresenta bons resultados, em relação à redução de COD e mesmo em relação à variação da absorvância das soluções teste.

As concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio afetaram as velocidades de oxidação do corante quando utilizado o processo H_2O_2/UV . A velocidade de remoção de COD aumentou com o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Quando se utilizou peróxido de hidrogênio numa concentração de 114 mg/L, observou-se uma degradação muito lenta e pequena (redução de COD de 9,0%). No entanto, para concentrações de 300 a 753 mg/L de H_2O_2 , o teor de COD sofreu uma diminuição em torno de 90%.

Observando-se a figura 5.8, nota-se uma diferença entre a concentração de COD no tempo de 100 minutos de ensaio, nos vários experimentos.

No tempo igual a 120 minutos pode-se notar uma grande diferença de COD entre os ensaios utilizando 114, 300 e 493 mg/L de peróxido de hidrogênio inicial, entretanto, essa diferença é pequena (5,3%) para as concentrações de 493 e 753 mg/L de H_2O_2 .

No final do experimento, em tempo igual a 180 minutos, apenas o ensaio com menor teor de peróxido de hidrogênio é muito diferente, sendo que para os três últimos não há praticamente variação entre os níveis de COD, ou seja, entre o maior e o menor há apenas uma diferença de 5,2%. Isso mostra que aumentos na concentração inicial de peróxido de hidrogênio tornam a degradação do carbono orgânico dissolvido mais rápida, e a dosagem de reagente a ser utilizada deve levar em consideração o tempo de reação disponível. No caso de 120 minutos, seria mais vantajoso o uso de 493 mg/L de peróxido, mas para tempo de 180 minutos, compensa diminuir essa dosagem.

A elevação da dosagem inicial de peróxido de hidrogênio de 493 para 753 mg/L não ocasionou um grande aumento na velocidade de remoção de COD. HERRERA *et al.* (2000), que estudaram a degradação da forma hidrolisada do corante Azul Reativo 19, observaram o mesmo efeito, e explicam que quando há excesso de peróxido de hidrogênio ocorre uma reação competitiva entre os radicais hidroxila livres e o peróxido de hidrogênio (equação (5.1)).



Segundo eles, embora os radicais $\bullet\text{HO}_2$ promovam reações de radical em cadeia e sejam oxidantes efetivos, seu potencial de oxidação é muito menor do que o do radical hidroxila. Assim, a presença de H_2O_2 em excesso pode diminuir a eficiência de tratamento dos POA, pois diminui a eficiência da hidroxilação do anel aromático pelos radicais hidroxila disponíveis, a qual ocorre segundo a equação 5.2.



Na figura 5.9 é mostrada a absorvância da solução de corante a 591 nm no decorrer do tempo de ensaio, para os diferentes teores de H_2O_2 adicionados inicialmente na solução.

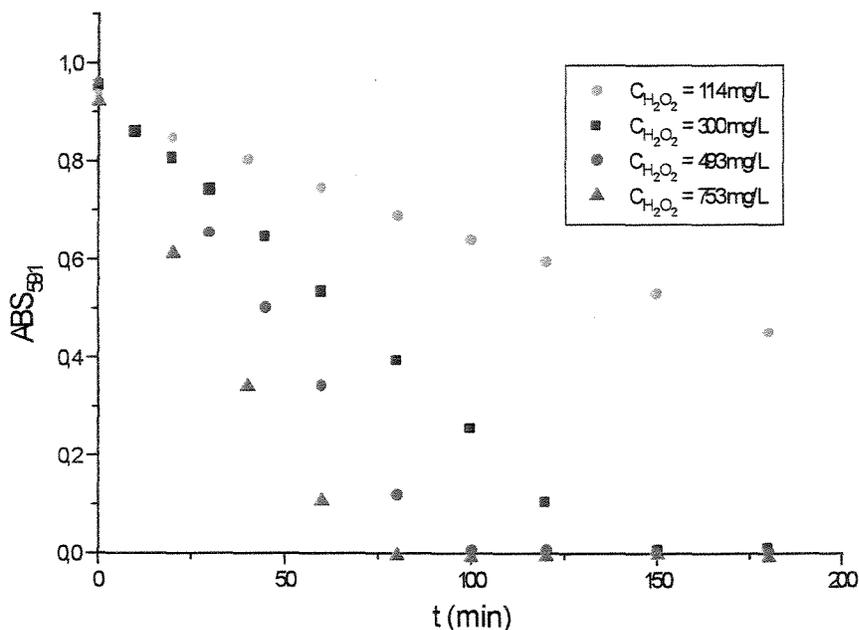


Figura 5.9: Variação da absorvância a 591nm (Abs_{591}) durante processo H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $pH=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ C$.

Verifica-se que quanto maior a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, mais rapidamente se dá a descoloração. Isso também foi observado por ARSLAN *et al.* (2000), FUNG *et al.* (1999) e GALINDO *et al.* (2001), que observaram que o aumento nas concentrações de peróxido de hidrogênio iniciais melhorava a eficiência de degradação.

Isso ocorre porque quando grandes quantidades de peróxido de hidrogênio estão presentes em solução, a fração de radiação absorvida por ele e, conseqüentemente, sua velocidade de fotólise aumentam. Logo, mais radicais hidroxila são produzidos para a oxidação do corante. Entretanto, isso só acontece até um certo limite, além do qual pode haver diminuição da velocidade de degradação do corante, devido ao “seqüestro” dos radicais $\bullet OH$ pelo H_2O_2 . Deste modo, torna-se importante a otimização da dose de peróxido de hidrogênio aplicada para maximizar a eficiência do processo.

O aumento da velocidade de descoloração com a elevação da concentração inicial de H_2O_2 pode ser visto na tabela 5.9, onde é mostrado o tempo aproximado para obtenção de remoção acima de 99% da absorvância a 591 nm para cada concentração de H_2O_2 utilizada.

Tabela 5.9: Tempo aproximado para obtenção de remoção acima de 99% da absorvância a 591 nm para o processo H_2O_2/UV .

	$C_{H_2O_2} =$ 114 mg/L	$C_{H_2O_2} =$ 300 mg/L	$C_{H_2O_2} =$ 493 mg/L	$C_{H_2O_2} =$ 753 mg/L
Tempo mínimo de reação (min)	346	150	100	80
Tempo correspondente de exposição a UV (min)	88	39	26	21

O tempo para remoção de 99% da absorvância a 591 nm, com concentração inicial de H_2O_2 igual a 114 mg/L, foi calculado pela equação da reta correspondente ao gráfico da figura 5.9, e pode-se observar que este é um tempo longo (346 minutos) quando comparado ao tempo obtido com as demais concentrações de peróxido de hidrogênio estudadas. Cabe também ressaltar que o tempo de exposição à radiação ultravioleta é bem menor que o tempo da reação, visto que este inclui o tempo em que a solução passa pelo reservatório, quando então não é exposta à radiação ultravioleta da lâmpada presente no reator. O tempo de exposição à radiação foi calculado segundo a equação (4.1).

Comparando-se a figura 5.9, onde é mostrada a redução da absorvância a 591 nm, com a figura 5.8, onde é apresentada a redução do carbono orgânico dissolvido, pode-se notar que a oxidação e mineralização do corante (fig. 5.8) foi consideravelmente lenta se comparada à quebra das ligações dos grupos cromóforos que leva à remoção da cor (fig. 5.9). Esse fato é atribuído à formação de produtos intermediários durante o processo de oxidação avançada que são mais resistentes ao ataque do radical hidroxila, podendo controlar ou ao menos limitar a cinética de redução de DQO e COD.

LIAO *et al.* (2000) verificaram o mesmo fenômeno ao estudar o processo H_2O_2/UV para redução de DQO e descoloração de efluente têxtil pré-tratado

biologicamente por processo de lodos ativados, sendo que a maioria dos corantes presentes no efluente eram do tipo reativo. Observaram que o processo H_2O_2/UV foi capaz de remover simultaneamente DQO e cor, tendo sido a cor removida muito mais rapidamente do que a DQO.

Na figura 5.10 são mostrados os espectros de absorvância da solução de corante antes e após o tratamento pelo processo H_2O_2/UV , e na tabela 5.10 pode ser vista a redução da absorvância a 591nm.

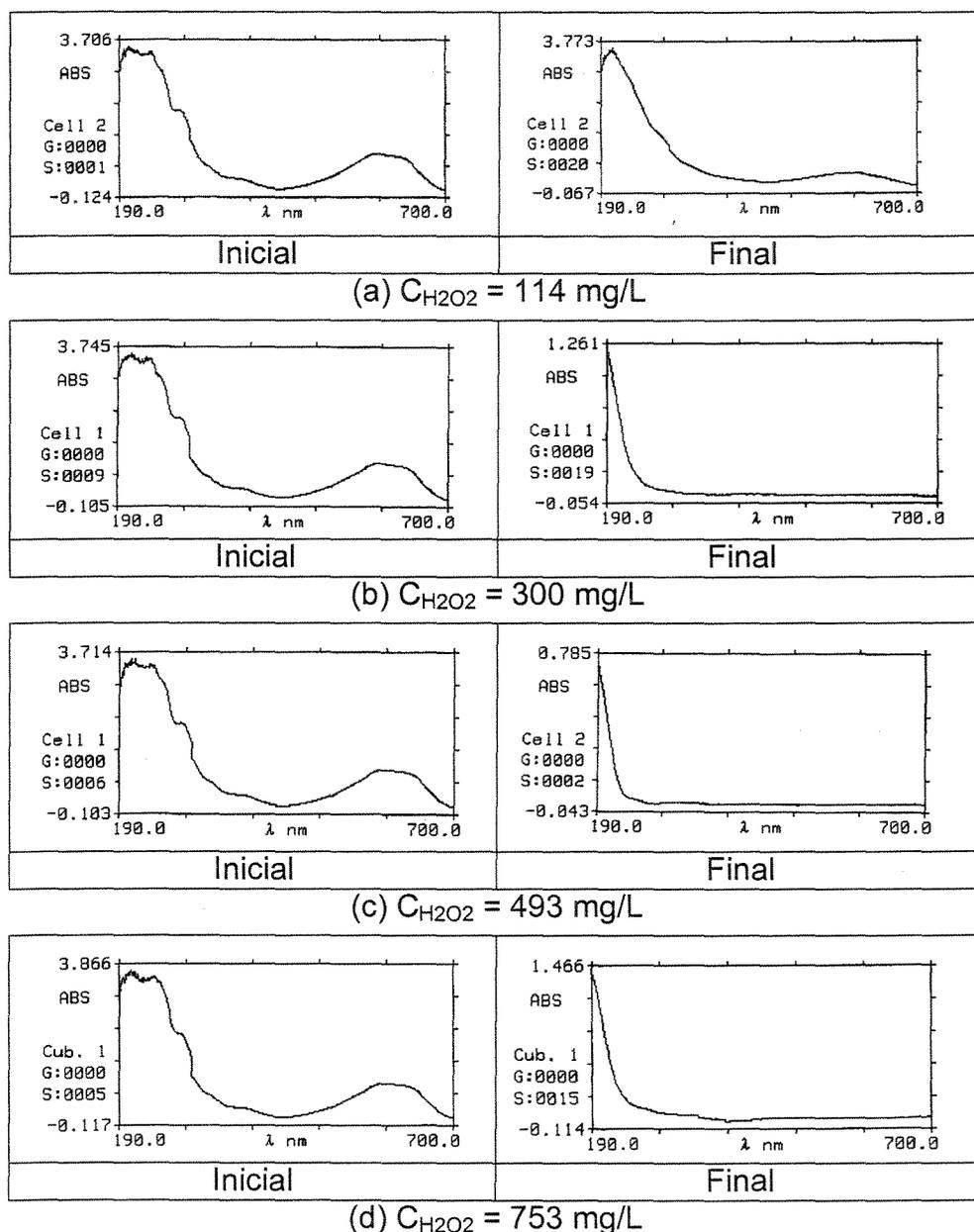


Figura 5.10: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo H_2O_2/UV por 3 horas, com $C_{\text{corante}}=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Tabela 5.10: Redução da absorvância a 591 nm no processo H_2O_2/UV , $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{H_2O_2} = 114 \text{ mg/L}$	$C_{H_2O_2} = 300 \text{ mg/L}$	$C_{H_2O_2} = 493 \text{ mg/L}$	$C_{H_2O_2} = 753 \text{ mg/L}$
	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}
Inicial	0,935	0,956	0,959	0,921
Final	0,450	0,008	0,001	-0,008
Remoção	51,9 %	99,2 %	99,9 %	100 %

Nota-se que para a menor concentração de peróxido de hidrogênio (114 mg/L) inicial, existe ainda uma absorvância de 0,450 a 591 nm, após três horas de reação. Já para as demais concentrações, a absorvância é praticamente nula, e não se vêem picos na região visível do espectro (de 400 a 700 nm), ou seja, a cor foi eliminada.

Na figura 5.11 é mostrada a redução da concentração de peróxido de hidrogênio ($C_{H_2O_2}$) em função de sua concentração inicial ($C_{0(H_2O_2)}$), e na tabela 5.11 estão colocadas as concentrações iniciais e finais desse reagente.

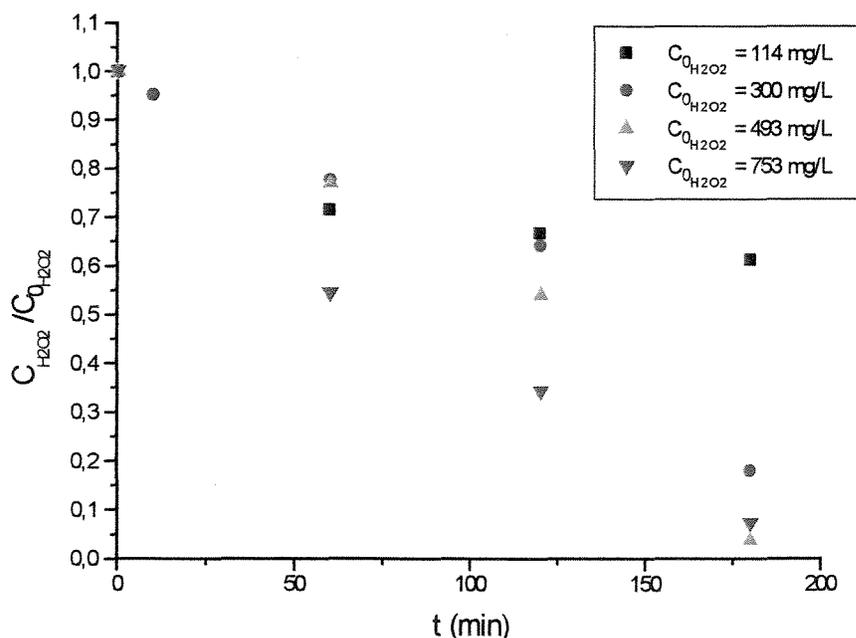
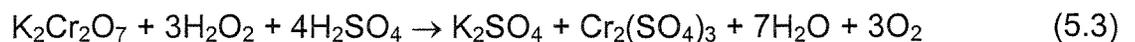
**Figura 5.11:** Redução da concentração de H_2O_2 durante processo H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 5,5-6,0$; $T_m = 30^\circ C$.

Tabela 5.11: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo H₂O₂/UV, com C_{corante} = 100 mg/L

	C _{H2O2} (mg/L)	C _{H2O2} (mg/L)	C _{H2O2} (mg/L)	C _{H2O2} (mg/L)
Inicial	114	300	493	753
Final	70	54	18	54

Nota-se que o consumo de peróxido de hidrogênio foi pequeno para a menor concentração de H₂O₂ utilizada (38,8%), aumentando com a elevação da dosagem desse reagente. Para as concentrações iniciais de 493 mg/L e 753 mg/L, o consumo ao final das três horas de reação foi muito próximo (em torno de 95%), resultado parecido ao observado na figura 5.8, que mostrou que a redução de COD para essas duas concentrações iniciais do oxidante estudadas foi muito semelhante.

É importante ressaltar que o peróxido de hidrogênio residual, dependendo de sua concentração, leva a um aumento de toxicidade da solução final, tendo um efeito letal sobre alguns microrganismos. Além disso, ele pode elevar o valor da DQO das águas residuárias tratadas, de acordo com a equação (5.3).



É possível favorecer a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio gasoso e água com aumentos de pH acima de 7 (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001).

Torna-se então necessário o estudo da dosagem certa desse reagente para que o residual seja o mínimo possível, e como já colocado anteriormente, excessos também podem diminuir a eficiência de oxidação dos radicais hidroxila. Pesquisas adicionais acerca do efeito do H₂O₂ residual ou alguns outros peróxidos orgânicos na vida aquática ainda não são totalmente conhecidas e devem ser exploradas.

A título de comparação, na figura 5.12 é mostrada a solução de corante Azul Reativo 19 a concentração de 100 mg/L antes e após três horas de tratamento pelo processo H_2O_2/UV .

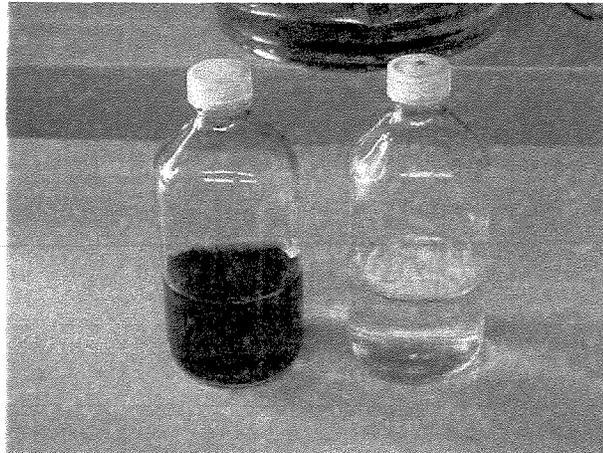


Figura 5.12: Foto da solução de corante Azul Reativo 19 antes e após tratamento pelo processo H_2O_2/UV durante três horas

Como pode ser observado, visualmente houve uma eliminação total da cor da solução inicial. Esse fenômeno é bastante importante do ponto de vista sanitário e ambiental.

A seguir comparam-se os processos H_2O_2 e H_2O_2/UV quanto à remoção de carbono orgânico dissolvido, com o intuito de observar o efeito da radiação ultravioleta. Na figura 5.13 (a) a (d) esse efeito é mostrado para as quatro faixas de concentração de peróxido de hidrogênio estudadas: 100; 300; 500 e 800 mg/L, respectivamente.

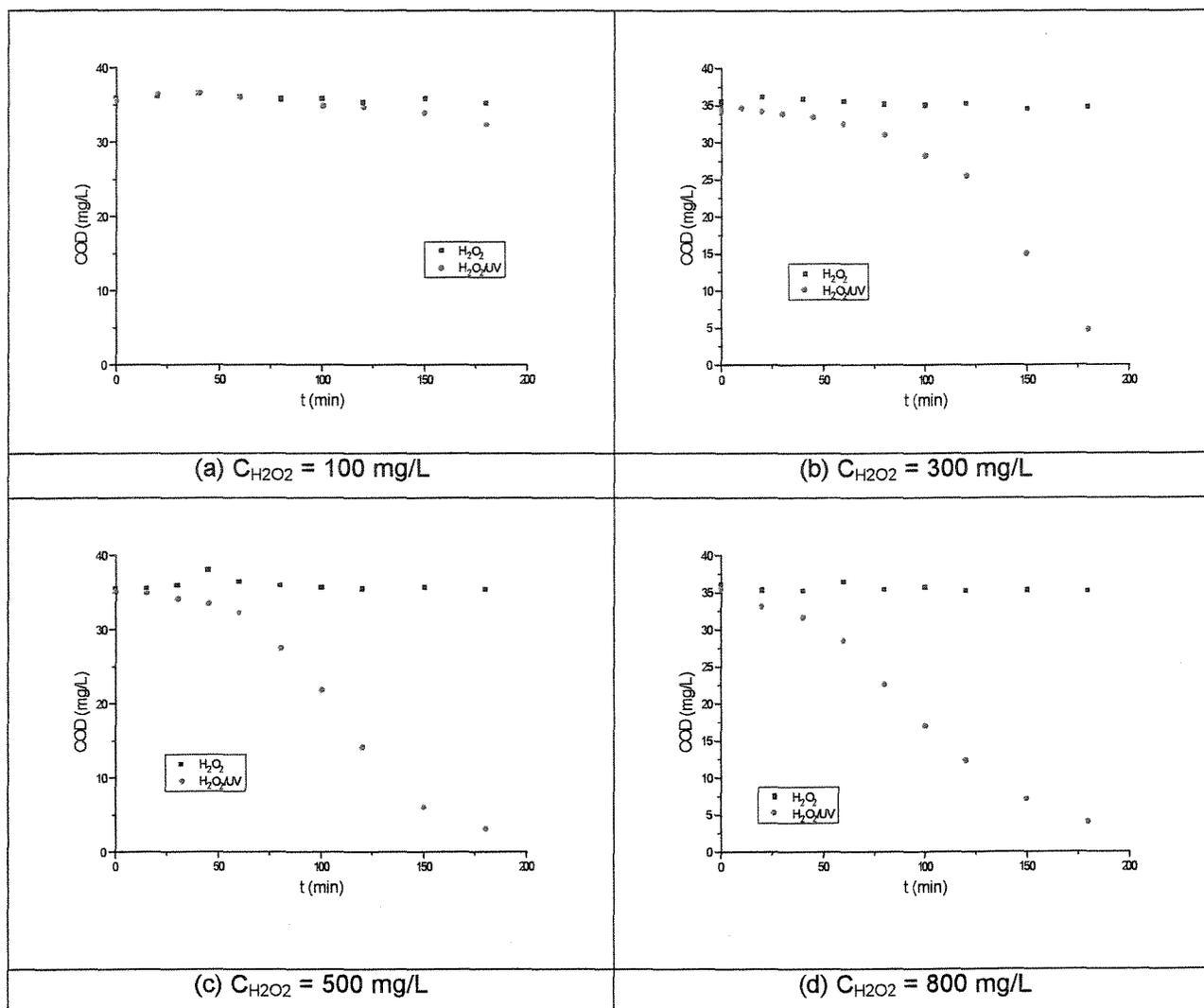


Figura 5.13: Comparação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante os processos H_2O_2 e H_2O_2/UV para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $pH=5,5-6,0$; $T_m=30^\circ C$.

Na figura 5.13 é notado claramente que, apesar de o peróxido de hidrogênio sozinho não ter sido capaz de promover significativa degradação do corante, sua união com radiação ultravioleta proporciona uma oxidação efetiva, capaz de reduzir até mais de 90% da concentração inicial de carbono orgânico dissolvido, em três horas de reação. É importante salientar que a redução de COD significa que houve um processo de mineralização das moléculas orgânicas presentes na solução, ou seja, o carbono passou de orgânico para inorgânico.

5.4. Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

O processo utilizando o reagente de Fenton foi estudado para duas faixas de concentração de peróxido de hidrogênio inicial (150 e 300 mg/L) e quatro faixas de concentração inicial de Fe^{2+} (15; 30; 60 e 200 mg/L).

Na figura 5.14 é mostrado o resultado do monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido ao longo do tempo de ensaio, quando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio utilizada foi de 300 mg/L.

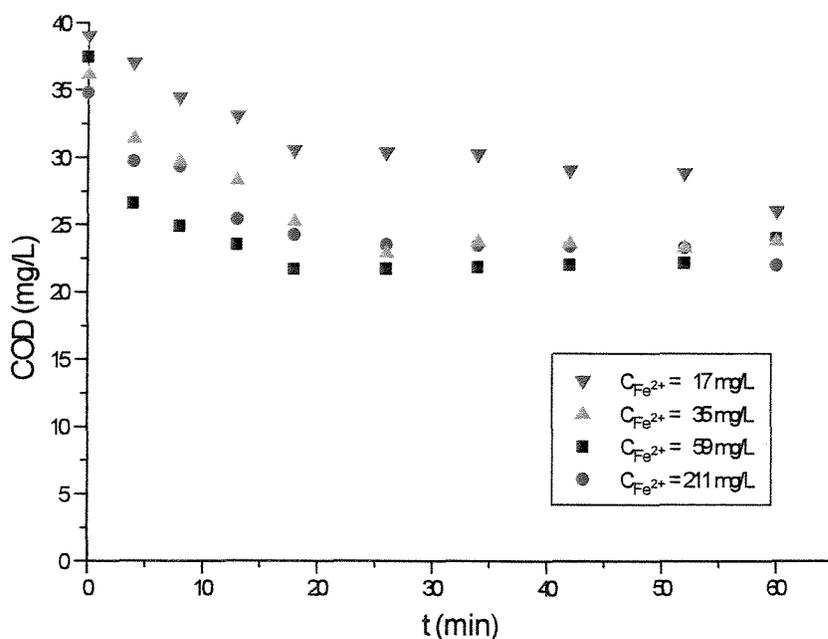


Figura 5.14: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=300 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Comparando-se a figura 5.14, referente ao processo Fenton, com a figura 5.8, referente ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, percebe-se que a introdução de Fe^{2+} ao sistema, contendo H_2O_2 , promove um aumento nas velocidades de reação bem mais drástico do que a introdução de radiação ultravioleta, ao menos no início dos ensaios.

Nota-se que para concentrações iniciais de Fe^{2+} acima de 17 mg/L o processo se mostrou mais eficiente, e pode-se ver que até 18 minutos os aumentos nas concentrações iniciais de Fe^{2+} tornaram a degradação de COD mais rápida, havendo decréscimos significativos nas concentrações de carbono orgânico dissolvido. Contudo, depois desse tempo o COD permaneceu praticamente constante, formando um patamar em torno de 23 mg/L para as três concentrações maiores de Fe^{2+} iniciais (35; 59 e 211 mg/L), e em torno de 29 mg/L para a concentração inicial de Fe^{2+} de 17 mg/L. Esses patamares correspondem a uma redução de COD de aproximadamente 35% e 26%, respectivamente. A partir de 18 minutos, não há diferença significativa entre o COD dos processos com as três maiores concentrações de Fe^{2+} , e torna-se então mais interessante, em termos de custos, a dosagem inicial de 35 mg/L de Fe^{2+} para os 300 mg/L de H_2O_2 , já que apresenta resultados semelhantes às dosagens superiores.

No trabalho de BALANOSKY *et al.* (2000) com o processo Fenton para tratamento de águas residuárias provenientes de nanofiltração de efluentes têxteis de tratamento biológico secundário, também se observou que a mineralização do COD foi acelerada por aumentos nas concentrações iniciais de Fe^{2+} , atingindo, entretanto, um patamar. Segundo SAFARZADEH-AMIRI *et al.* (1996), a reação de Fenton pode oxidar e transformar, porém não consegue mineralizar completamente os poluentes orgânicos, os quais são parcialmente oxidados e transformados em alguns intermediários resistentes a oxidação adicional. Uma oxidação de Fe^{2+} pelos radicais hidroxila compete com a reação lenta do radical $\bullet\text{OH}$ com alguns intermediários orgânicos, tais como ácidos carboxílicos.

Na figura 5.15 é mostrado o resultado do monitoramento da oxidação, em termos de concentração de carbono orgânico dissolvido ao longo do tempo de ensaio, para o processo utilizando reagente de Fenton, na concentração de peróxido de hidrogênio de 150 mg/L, ou seja, metade daquela utilizada no ensaio anterior.

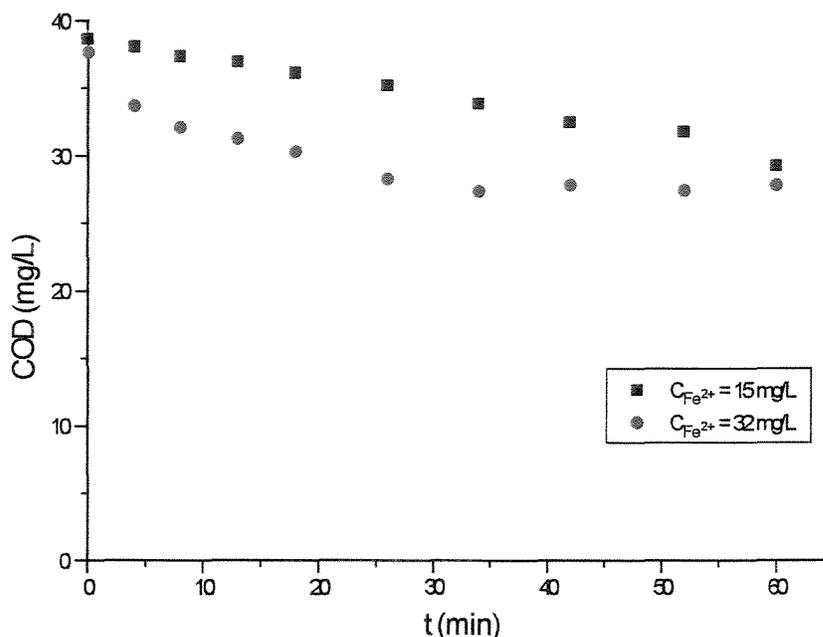


Figura 5.15: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{H_2O_2}=150 \text{ mg/L}$, $pH=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Novamente pode-se notar o mesmo efeito do ensaio anterior, onde o aumento da concentração de Fe^{2+} inicial acarretou uma aceleração da velocidade de degradação de COD. Para tempo de reação de 26 minutos, por exemplo, tem-se COD igual a 35,2 mg/L para a menor concentração inicial de Fe^{2+} , e COD igual a 28,3 mg/L para a maior concentração. Observa-se a formação de um patamar para COD em torno de 28 mg/L a partir de 26 minutos para o processo com concentração de Fe^{2+} de 32 mg/L. Isso sugere que, a partir de um determinado tempo e concentração do íon $Fe(II)$, ocorre um equilíbrio da reação de degradação das moléculas orgânicas, ou mesmo uma drástica diminuição da velocidade de oxidação.

O efeito da variação da concentração inicial de peróxido de hidrogênio pode ser avaliado nas figuras 5.16 e 5.17, em relação à redução de COD ao longo do tempo de reação.

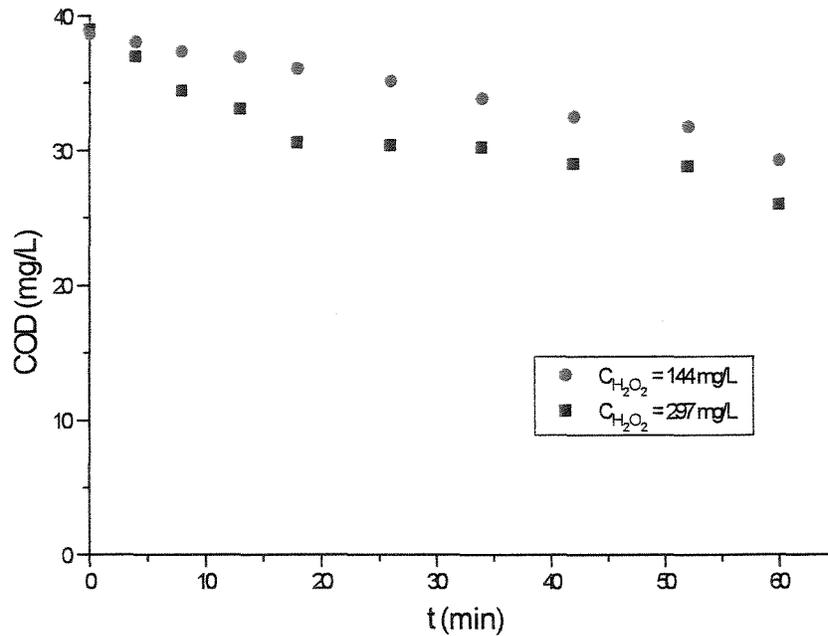


Figura 5.16: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}}=15$ mg/L, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

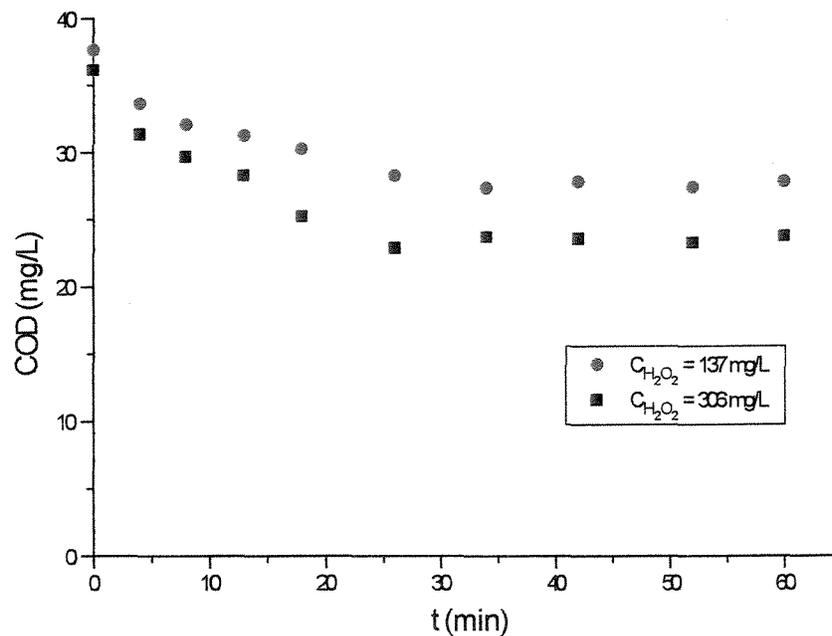


Figura 5.17: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}}=30$ mg/L, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Pode-se notar que o aumento das concentrações iniciais de H_2O_2 implica um aumento da velocidade de degradação das moléculas do corante, ou seja, diminuição do COD.

Na tabela 5.12 são mostradas as reduções de COD obtidas para cada concentração de peróxido de hidrogênio e de íons Fe(II) .

Tabela 5.12: Redução do carbono orgânico dissolvido para o processo Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$				$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$	
	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 17 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 35 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 59 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 211 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 32 \text{ mg/L}$
	COD	COD	COD	COD	COD	COD
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Inicial	39,0	36,2	37,5	34,8	38,7	37,6
Final	26,0	23,8	24,0	22,0	29,3	27,8
Redução	33,3%	34,3%	35,9%	36,8%	24,3%	26,1%

Da figura 5.14 concluiu-se que a dosagem ótima de reagentes em termos de custo e de eficiência, dentre as estudadas, foi aquela na faixa de 30 mg/L de Fe^{2+} para 300 mg/L de peróxido de hidrogênio. Comparando-se as figuras 5.14 a 5.17 e observando-se a tabela 5.12 pode-se tirar as seguintes conclusões acerca da eficiência do processo para a degradação do corante Azul Reativo 19 a 100 mg/L, quanto a dosagem de reagentes ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$):

$$30:300 > 15:300 > 30:150 > 15:150 \text{ (mg:mg)}$$

A concentração inicial de COD para uma solução de corante de 100 mg/L é de aproximadamente 36 mg/L. Desta forma, observando-se também o COD inicial, tem-se que a dosagem de reagentes (em mg) que apresentou melhores resultados para redução de COD, considerando-se ao mesmo tempo custo e eficiência foi a de 30:300:36 ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$).

Os espectros de monitoramento de absorvância da solução de corante antes e após 1 hora de tratamento pelo processo Fenton, nas concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 estudadas, são mostrados nas figuras 5.18 e 5.19.

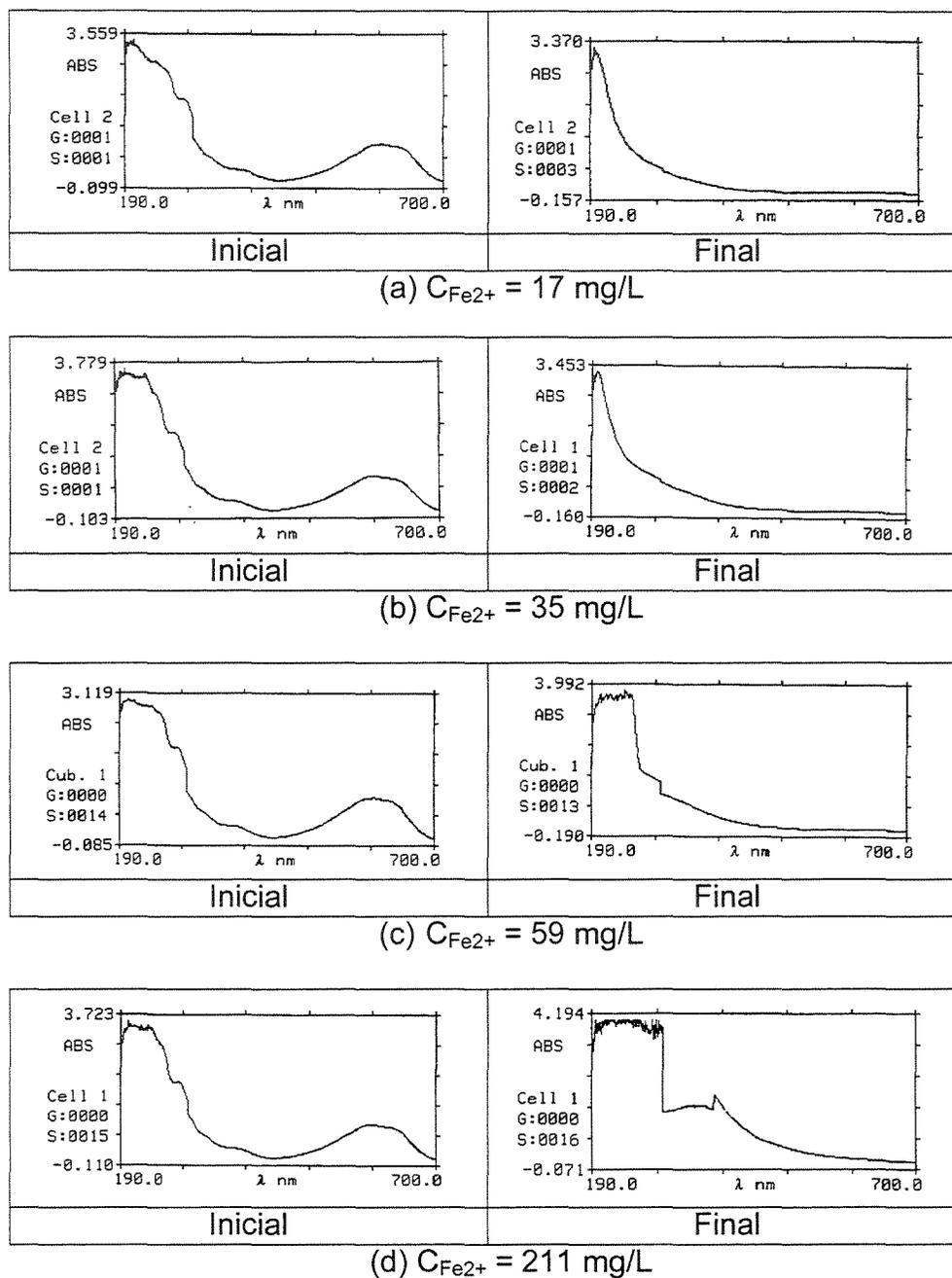


Figura 5.18: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo Fenton por 1 hora, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

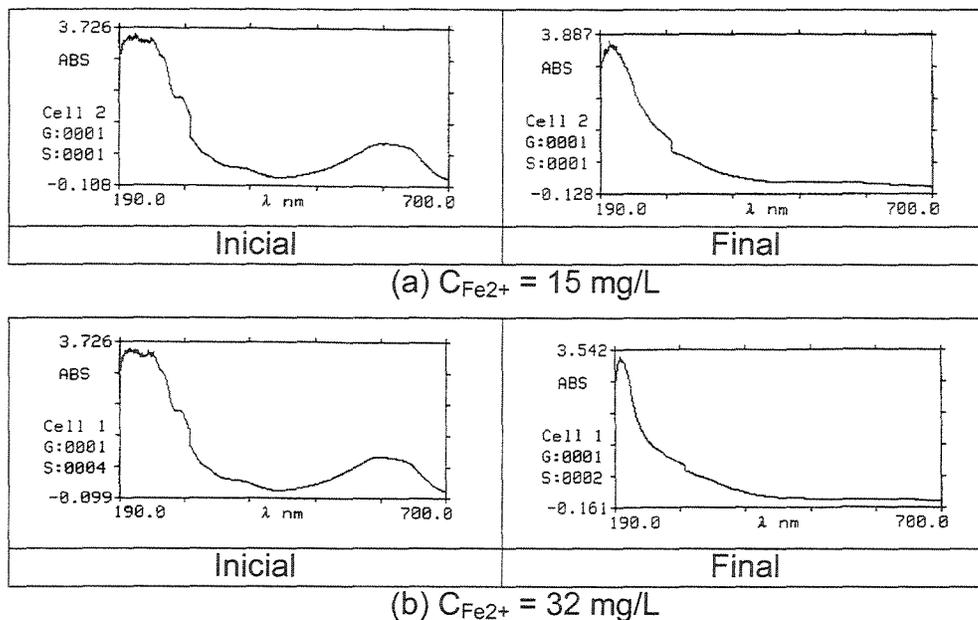


Figura 5.19: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo Fenton por 1 hora, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se a ausência de picos de absorção na faixa do visível (400 a 700 nm) ao final dos ensaios com o reagente de Fenton, indicando que houve descoloração da solução, com exceção da figura 5.18 (d), que corresponde a uma concentração de Fe(II) inicial igual a 211 mg/L, onde se verificam absorvâncias elevadas ainda na faixa do visível. Todavia, essas absorvâncias não se devem ao corante em solução, pois sua absorção máxima na faixa do visível se dá a 591 nm, comprimento de onda em que não se verificou a presença de pico de absorção. Pode-se concluir que essa elevada absorvância se deve à presença de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que estavam em excesso e provocaram uma coloração amarela clara na solução que pôde ser notada visualmente. Verifica-se ainda nessa figura a presença de um pico de absorção de 1,998 a 381 nm. Segundo BALANOSKY *et al.* (2000), o íon Fe^{3+} absorve luz entre 330 e 390 nm, o que comprova que foi o excesso de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução que causou esse pico de absorvância.

Na tabela 5.13 é mostrada a absorvância a 591 nm da solução de corante antes e após tratamento durante o período de 1 hora pelo processo utilizando o reagente de Fenton.

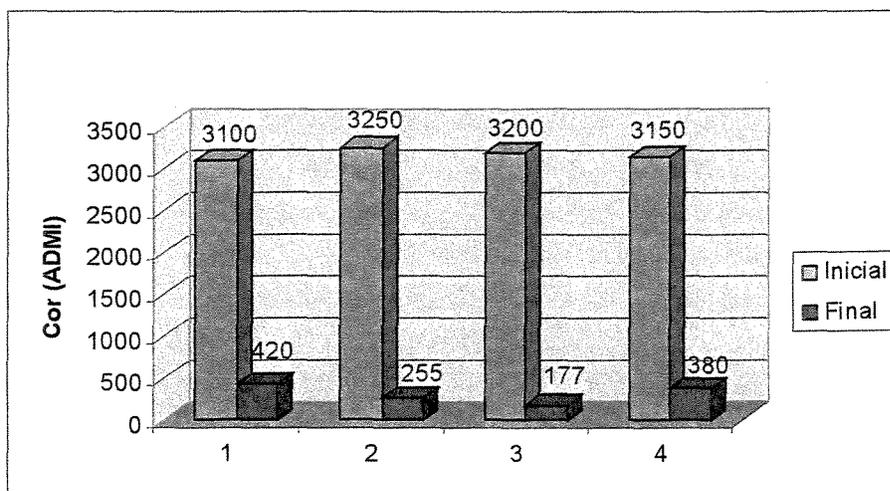
Tabela 5.13: Redução da absorvância a 591 nm no processo Fenton, $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$				$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$	
	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 17 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 35 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 59 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 211 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 32 \text{ mg/L}$
	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}
Inicial	0,943	0,934	0,908	0,942	0,932	0,924
Final	0,013	0,010	0,011	0,234	0,158	0,012
Redução	98,6%	98,9%	98,8%	75,2%	83,0%	98,7%

Observam-se reduções de mais de 98% a 591 nm, indicando a degradação do corante, ou ao menos dos grupos responsáveis pela cor. A absorvância final a 591 nm para concentração inicial de Fe(II) de 211 mg/L foi alta (0,234) devido à presença de excesso de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução, conforme já explicado.

O gráfico da absorvância a 591 nm pelo tempo não foi feito devido à ocorrência de uma descoloração das soluções de corante muito rápida (poucos minutos), não permitindo essa análise. Esse fenômeno deve ser ressaltado, pois o processo se mostrou altamente eficiente em relação a redução de cor da solução.

A redução de cor, medida em termos de unidades de ADMI, pode ser vista na figura 5.20 e na tabela 5.14, para as quatro menores dosagens de reagentes.

**Figura 5.20:** Remoção de Cor pelo processo Fenton

1 - $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 144 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$

2 - $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 137 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 32 \text{ mg/L}$

3 - $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 297 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 17 \text{ mg/L}$

4 - $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 306 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 35 \text{ mg/L}$

Corante Azul Reativo 19, 1 hora de reação a $\text{pH} = 3,0$; $T_m = 30^\circ\text{C}$

Tabela 5.14: Remoção de cor (ADMI) para o processo Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$		$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$	
	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 17 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 35 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 32 \text{ mg/L}$
	Cor	Cor	Cor	Cor
Inicial	3200	3150	3100	3250
Final	177	380	420	255
Remoção	94,5%	87,9%	86,5%	92,2%

Pode-se observar que a redução de cor foi maior para as concentrações iniciais $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 297 \text{ mg/L}$ e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 17 \text{ mg/L}$, fato que pode ser explicado pela baixa concentração de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução, diminuindo sua possível interferência na cor; e pela maior dosagem de H_2O_2 , promovendo uma descoloração eficiente. A redução de cor foi menor quando as concentrações iniciais $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 144 \text{ mg/L}$ e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$ foram utilizadas, visto que essas concentrações de reagentes eram baixas e insuficientes para promover uma descoloração mais efetiva.

A redução de cor observada, ocorrida em poucos minutos após se adicionarem os reagentes, foi mais rápida do que a remoção de COD, que levou em torno de 20 minutos para atingir o patamar de máxima redução. Visto que após 20 minutos não se consegue grandes reduções de COD, torna-se interessante a utilização de menores tempos de reação.

Se o tempo de reação do processo Fenton para as concentrações ótimas de reagentes sugeridas (faixa de 300 mg/L de peróxido de hidrogênio e 30 mg/L de íons ferrosos) for reduzido de 1 hora para 26 minutos, por exemplo, para se ter uma segurança de que tenha atingido o patamar de redução máxima de COD, obtém-se os seguintes dados de COD e absorvância a 591 nm, na tabela 5.15:

Tabela 5.15: COD e Absorvância a 591 nm para o processo Fenton, nos tempos de reação de 26 minutos e 1 hora. $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 306 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 35 \text{ mg/L}$

	COD (mg/L)	Abs₅₉₁
Inicial	36,2	0,934
t = 26 min	22,9	0,010
t = 1 hora	23,8	0,010

Os espectros de absorção UV-VIS da solução do corante após 26 minutos e após 1 hora de reação podem ser vistos na figura 5.21.

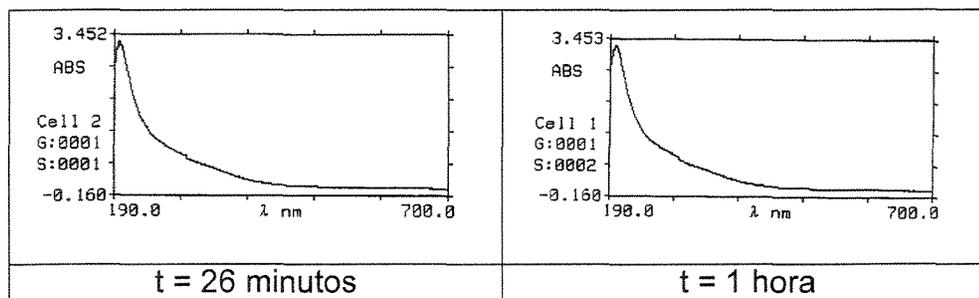


Figura 5.21: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 após 26 minutos e após 1 hora de processo Fenton, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=306$ mg/L e $C_{\text{Fe}^{2+}}=35$ mg/L; reação a pH=3,0; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se que não há diferença significativa na redução de COD e absorvância entre 26 minutos e 1 hora, podendo o processo ter seu tempo de reação reduzido para o menor tempo de contato dos reagentes com o composto a ser degradado.

A solução teve uma descoloração mais rápida do que a redução de COD, assim como foi visto no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Segundo SZPYRKOWICZ *et al.* (2001), que estudaram a destruição de corantes dispersos por Fenton e verificaram o mesmo fenômeno, as substâncias mais facilmente oxidáveis são removidas mais prontamente, sendo que as reações que ocorrem na primeira etapa do processo são aquelas que levam a modificação da estrutura do corante, uma observação que pode ser confirmada pela rápida descoloração da solução em oposição à remoção mais lenta de COD.

O pH das soluções de corante se manteve constante e em torno de 3 em todos os experimentos com reagente de Fenton, havendo decréscimos máximos de 0,2.

As concentrações de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo no processo Fenton podem ser vistas na figura 5.22, e as concentrações iniciais e finais podem ser vistas na tabela 5.16.

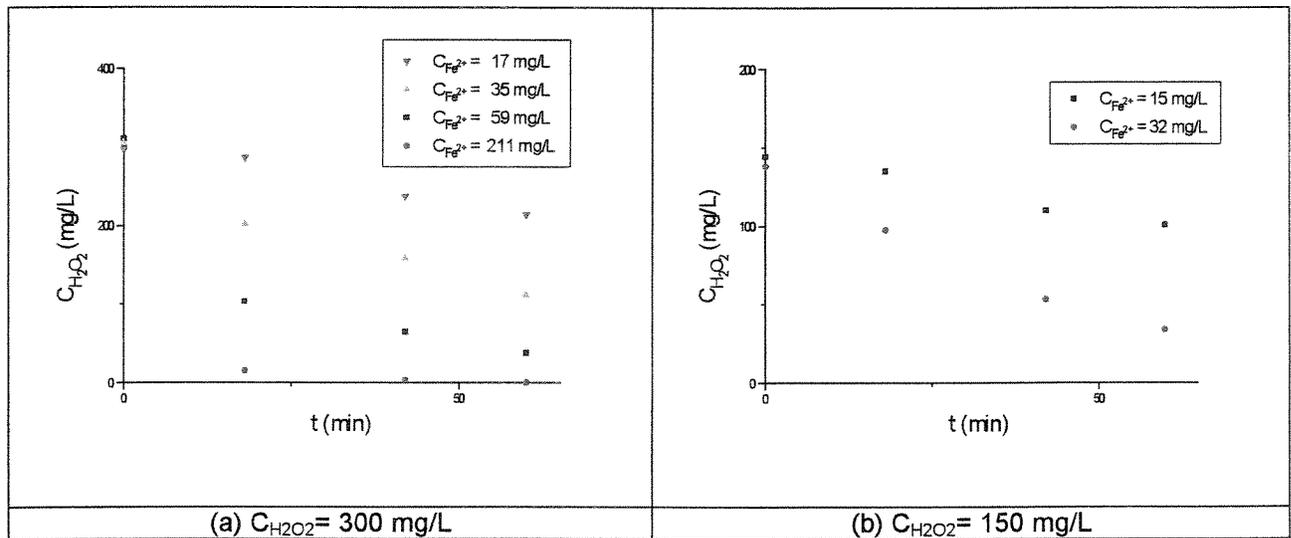


Figura 5.22: Concentração de H_2O_2 durante processo Fenton para degradação do corante Azul 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Tabela 5.16: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio no processo Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 17 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 35 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 59 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 211 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 32 \text{ mg/L}$
	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Inicial	297	306	311	303	144	137
Final	215	112	37	1	101	34

Pode-se observar na figura 5.22 que o aumento da concentração inicial de Fe^{2+} acelerou as velocidades de consumo de peróxido de hidrogênio, e que, com exceção da reação com concentração mais alta de íon ferroso empregada, o peróxido de hidrogênio não foi totalmente consumido, havendo um residual após 1 hora de experimento que chegou a ser 215 mg/L para a concentração inicial de Fe^{2+} igual a 17 mg/L e de H_2O_2 igual a 297 mg/L.

A figura 5.23 mostra a relação C/C_0 (concentração do reagente em um tempo t dividida pela sua concentração inicial) para análise do consumo de peróxido de hidrogênio em função da sua concentração inicial.

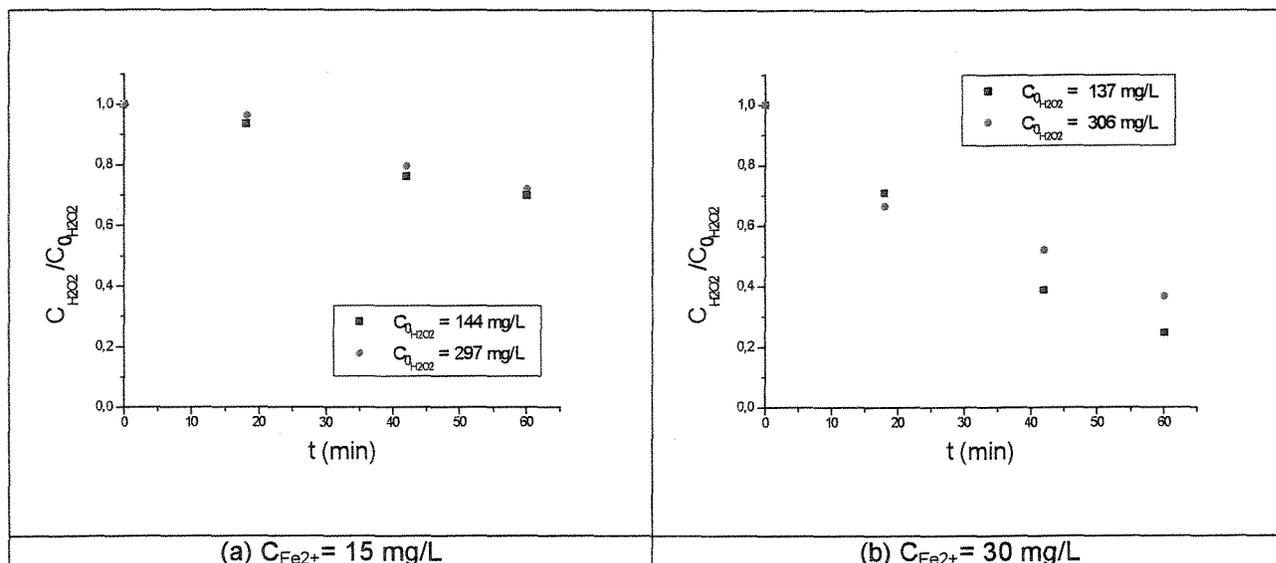


Figura 5.23: Redução da concentração de H₂O₂ durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, pH=3,0; $T_m=30^\circ C$.

Nota-se que a variação da concentração inicial de peróxido de hidrogênio não acarretou muita modificação em suas velocidades de consumo, que foram bastante semelhantes, além disso, observa-se um consumo maior quando se utilizou a dosagem maior de ferro, obtendo-se consumos de aproximadamente 70% (fig. 5.23 (b)).

Como também foi discutido no processo H₂O₂/UV, é importante otimizar a concentração de peróxido de hidrogênio para que o residual seja o menor possível, devido à toxicidade deste reagente. Deve-se levar em conta, todavia, a eficiência do processo, para que não seja prejudicada.

Na figura 5.24 é mostrada a concentração de Fe²⁺ no decorrer do tempo, para o processo Fenton, e as concentrações iniciais e finais de Fe²⁺ podem ser vistas na tabela 5.17.

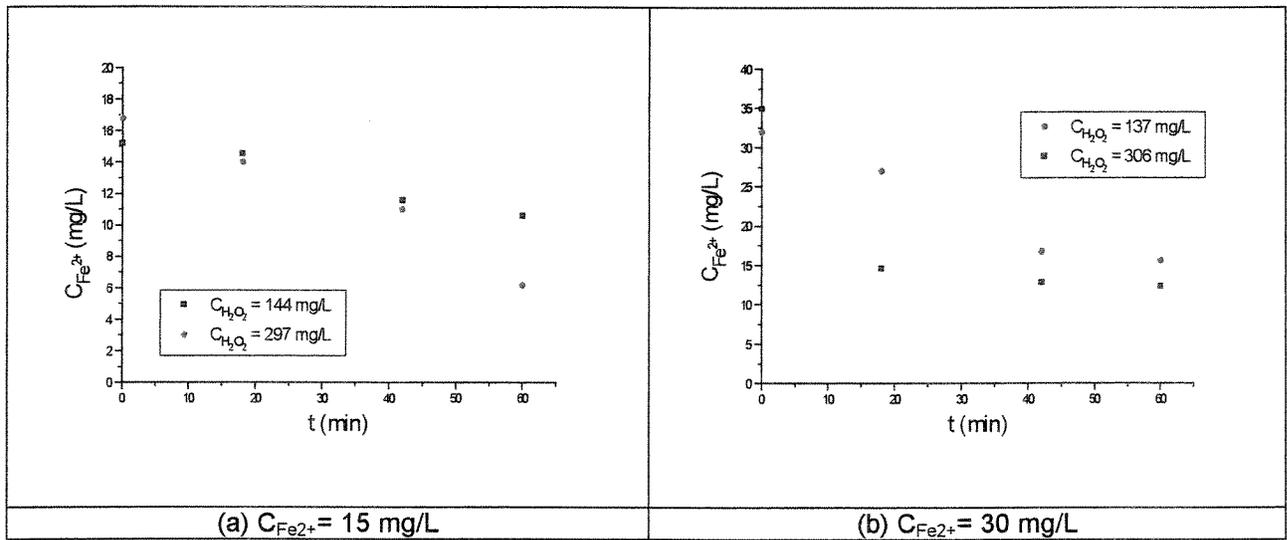


Figura 5.24: Concentração de Fe^{2+} durante processo Fenton para degradação do corante R-19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $pH=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Tabela 5.17: Variação da concentração de Fe(II) no processo Fenton, $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	$C_{H_2O_2} = 300 \text{ mg/L}$				$C_{H_2O_2} = 150 \text{ mg/L}$	
	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)
Inicial	17	35	59	211	15	32
Final	6	12	23	3	11	16

Observa-se que o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio levou a uma elevação da velocidade de consumo de Fe^{2+} , o que está de acordo com as reações propostas quando se utiliza o reagente de Fenton.

Na figura 5.25 é mostrada a relação C/C_0 para o íon ferroso no decorrer do tempo de ensaio.

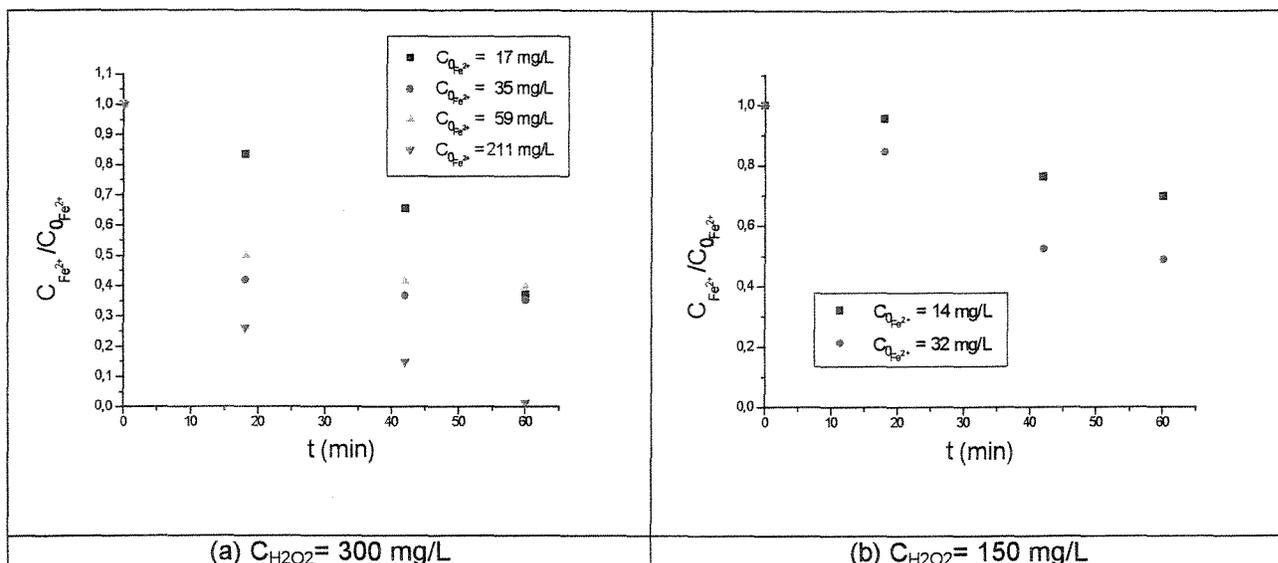


Figura 5.25: Redução da concentração de Fe^{2+} durante processo Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{corante} = 100$ mg/L, $pH = 3,0$; $T_m = 30^\circ C$.

Pode-se perceber que quanto maior a concentração de Fe^{2+} inicial empregada, maior a velocidade de seu consumo (fig. 5.25).

O consumo de Fe^{2+} para o processo com 150 mg/L de peróxido de hidrogênio inicial aumentou para a maior dosagem de Fe(II) utilizada, obtendo-se um consumo de até 50% (fig. 5.25 (b)). Já para o processo com concentração inicial de peróxido de hidrogênio igual a 300 mg/L (fig. 5.25 (a)), a porcentagem de Fe(II) consumida foi praticamente a mesma para as três menores concentrações iniciais de Fe^{2+} (em torno de 63%), sendo que para a maior houve consumo quase total do íon ferroso (98,7%), havendo ao final do processo apenas 3 mg/L de Fe^{2+} (tab. 5.17). Neste último caso, devido à alta dosagem de ferro, provavelmente ocorreu um processo de coagulação em conjunto com a reação de Fenton, formando complexos de Fe(III), uma observação que pôde ser confirmada pela formação de precipitado no reator.

A geração de precipitado ocorreu para todas as concentrações iniciais de Fe^{2+} utilizadas, contudo, para as concentrações iniciais de íon ferroso abaixo de 211 mg/L, esse precipitado foi gerado em pequena quantidade, que ao decantar formou apenas uma fina película no fundo do reservatório. O precipitado é constituído de complexos

tais como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ e $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, que podem polimerizar em pH entre 3,5 e 7,0 formando $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_3]^{3+}$ e $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_4]^{5+}$ (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001).

O problema da geração de precipitado, contudo, pode ser resolvido através de processos de reciclagem, ou mesmo por disposição adequada desse resíduo. SLOKAR e LE MARECHAL (1998) relatam que, para evitar o problema da disposição do precipitado formado durante o processo Fenton, a empresa Peroxide-Chemie GmbH desenvolveu o processo FRS (Sistema de reciclagem de precipitado de Fenton), no qual a disposição de precipitado de Fe(III) é eliminada.

Seria importante também verificar, em trabalhos futuros, se não ocorre um processo de adsorção dos compostos orgânicos do meio pelo precipitado, ou seja, uma transferência de fase, e não uma degradação do composto.

Na figura 5.26 é mostrada a solução de corante Azul Reativo 19, na concentração de 100 mg/L, antes e após 1 hora de tratamento pelo processo Fenton.

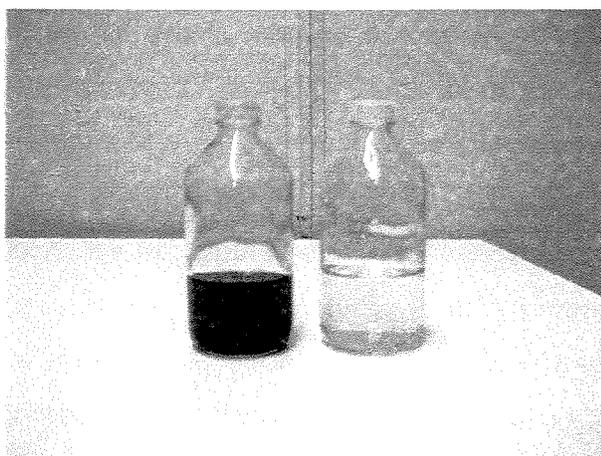


Figura 5.26: Foto da solução de corante R-19 antes e após 1 hora de tratamento pelo processo Fenton

Pode-se concluir, pelo estudo deste processo, que o tratamento utilizando reagente de Fenton é mais eficiente para a descoloração do que o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,

analisado anteriormente. Quanto à remoção de COD, observou-se no processo Fenton uma rápida redução do carbono orgânico dissolvido nos primeiros minutos, havendo uma estabilização do valor de COD depois de determinado tempo, obtendo-se uma redução máxima de 36,8%. Já no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi possível a obtenção de reduções de COD acima de 90%, ainda que em três horas de reação.

5.5. Reagente de Fenton combinado com radiação ultravioleta - Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

O processo foto-Fenton foi estudado para as mesmas condições de concentração de reagentes que o processo Fenton, a fim de se comparar ambos os tipos de tratamento.

Na figura 5.27 é mostrada a concentração de carbono orgânico dissolvido ao longo do tempo de ensaio para o processo foto-Fenton.

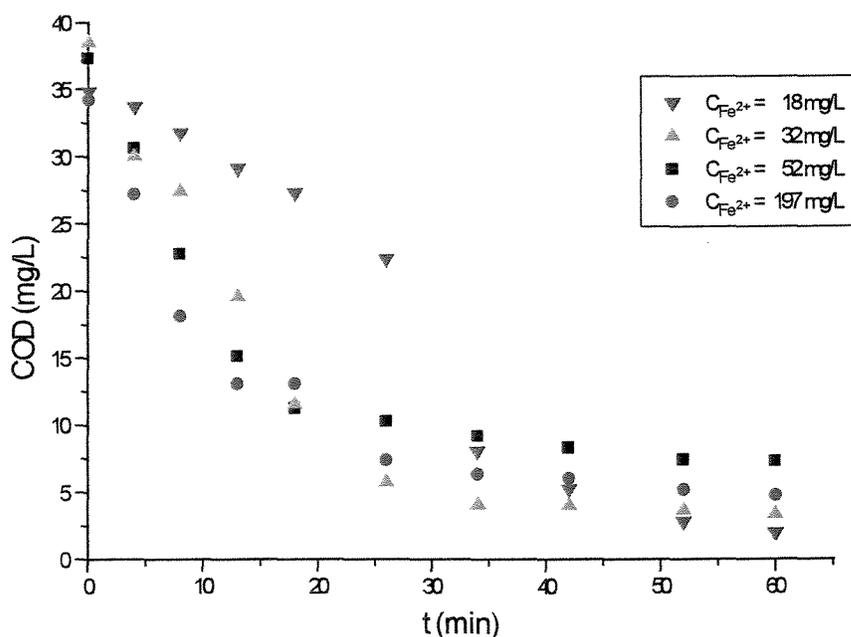


Figura 5.27: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=300 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se que, para a concentração de Fe^{2+} mais baixa utilizada (18 mg/L), a degradação de COD foi mais lenta no início, atingindo, entretanto, o menor valor de COD ao final de 1 hora de reação. Devido à baixa concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, provavelmente, o processo de coagulação teve um efeito insignificante e a interferência das partículas de ferro sobre a dispersão da luz foi desprezível. Já nos processos com maior dosagem de ferro, possivelmente houve interferência dessas partículas, ocasionando menor dispersão da luz incidente.

Nota-se um decaimento exponencial do COD com o tempo, tendo outros pesquisadores verificado o mesmo em tratamento de efluentes contendo corantes (BALANOSKY *et al.*, 2000).

Novamente é importante salientar que a dosagem de ferro a ser escolhida depende do tempo de reação e dos objetivos a serem atingidos. Em tempo igual a 26 minutos, verifica-se um valor de COD de 22,4 mg/L para a concentração inicial de íon ferroso de 18 mg/L, sendo que para as demais concentrações o valor de COD fica em torno de 7,5 mg/L. Já para tempos superiores, a menor dosagem de Fe^{2+} se mostra mais vantajosa.

A variação de COD ao longo do tempo para a concentração de peróxido de hidrogênio inicial de 150 mg/L pode ser vista na figura 5.28.

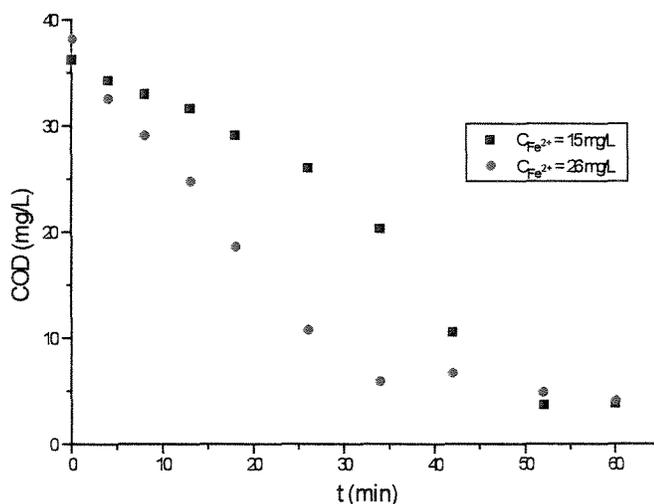


Figura 5.28: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=150 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Nota-se que o aumento da concentração inicial do íon ferroso teve um efeito significativo, intensificando a velocidade de degradação de COD. Observa-se que, apesar de a maior dosagem de ferro ter sido mais efetiva para redução de COD no início da reação, ao final de 1 hora as duas dosagens iniciais estudadas não provocaram diferenças nos valores de COD, que foram muito semelhantes, e em torno de 4 mg/L. Todavia, percebe-se que, para a concentração inicial de Fe^{2+} de 26 mg/L, a redução de COD até 34 minutos é bastante drástica, não sofrendo grandes alterações após esse tempo. Deste modo, pode-se sugerir um tempo menor que 1 hora para a reação, quando utilizada essa dosagem de reagentes.

O efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio para concentrações iniciais de Fe^{2+} fixadas pode ser visto nas figuras 5.29 e 5.30, quando variou-se a dosagem de peróxido de 300 para 150 mg/L.

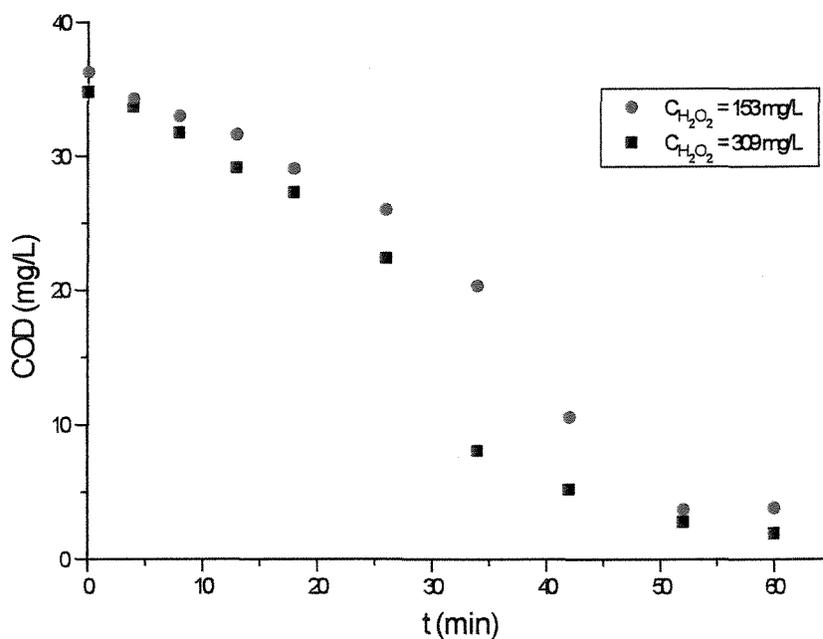


Figura 5.29: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}}=15 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

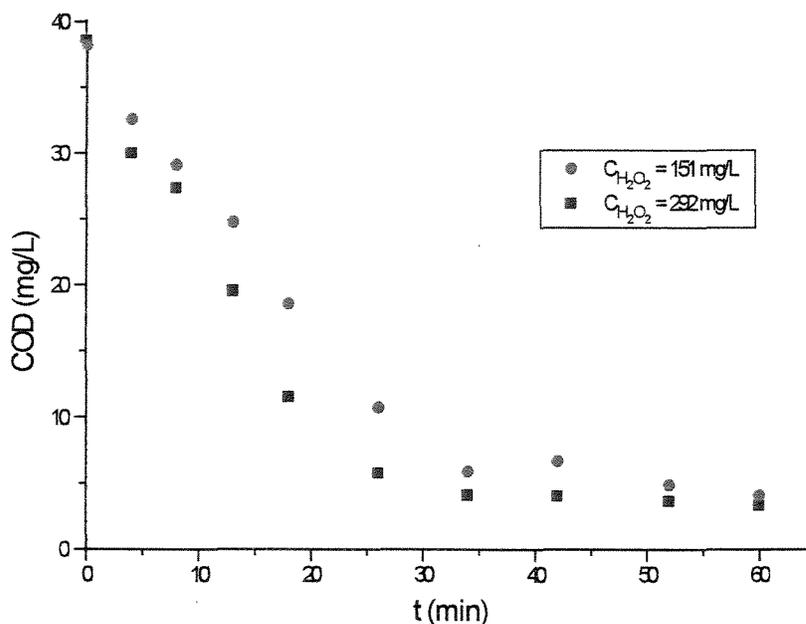


Figura 5.30: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}}=30$ mg/L, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se que a variação da concentração inicial de peróxido de hidrogênio não teve efeito significativo na velocidade de remoção de COD, a qual sofreu apenas um leve aumento. Isso se deve possivelmente ao “seqüestro” de radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio quando este está presente em excesso, como já foi discutido anteriormente.

A remoção do carbono orgânico dissolvido para todas as concentrações iniciais de reagentes estudadas pode ser vista na tabela 5.18.

Tabela 5.18: Redução do carbono orgânico dissolvido para o processo Foto-Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L

	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ mg/L				$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150$ mg/L	
	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 18$ mg/L	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 32$ mg/L	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 52$ mg/L	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 197$ mg/L	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 15$ mg/L	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 26$ mg/L
	COD	COD	COD	COD	COD	COD
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Inicial	34,8	38,5	37,3	34,2	36,3	38,2
Final	1,9	3,3	7,3	4,8	3,8	4,1
Remoção	94,5%	91,3%	80,4%	86,1%	89,5%	89,4%

Examinando-se as figuras 5.27 a 5.30 e a tabela 5.18, e levando-se em consideração custo, eficiência e possibilidade de redução de tempo de reação, conclui-se que a dosagem de reagentes ótima dentre as estudadas é a da faixa de 150 mg/L de peróxido de hidrogênio para 30 mg/L de Fe(II), sendo possível para esta dosagem a redução do tempo de reação para 34 minutos. Chegou-se a essa conclusão ao verificar que aumentos na concentração inicial de peróxido de hidrogênio para esta concentração inicial de íon ferroso não acarretam alterações significativas nas velocidades de reação (fig. 5.30), e ao notar, conforme a figura 5.28, que para a dosagem inicial de peróxido de 150 mg/L, a concentração inicial de Fe^{2+} na faixa de 30 mg/L permite uma diminuição no tempo de reação devido à elevada velocidade de degradação de COD.

Vale salientar que a introdução de radiação ultravioleta ao sistema contendo peróxido de hidrogênio e íon ferroso possibilitou a redução da dosagem de reagentes. A dosagem ótima encontrada, em mg/L, para o processo Fenton, foi na faixa de 30:300 ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$), sendo que para o processo foto-Fenton encontrou-se uma dosagem ótima de 30:150 ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$), diminuindo-se, portanto, pela metade a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária.

As relações mássicas $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (em mg:mg) de 30:150 (foto-Fenton) e 30:300 (Fenton), correspondem a razões molares aproximadas de 1:8 e 1:16, respectivamente, relações parecidas às proporções ótimas encontradas por ARSLAN *et al.* (2000) (1:10 para o processo foto-Fenton) e INCE e TEZCANLI (1999) (1:20 para o processo Fenton). Vale lembrar que o COD inicial da solução de corante estudada foi em torno de 36 mg/L.

O pH das soluções de corante se manteve constante e em torno de 3 para todas as concentrações de reagente utilizadas no processo foto-Fenton.

As figuras 5.31 e 5.32 mostram os espectros de absorvância da solução de corante antes e após 1 hora de tratamento pelo processo foto-Fenton nas concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 estudadas.

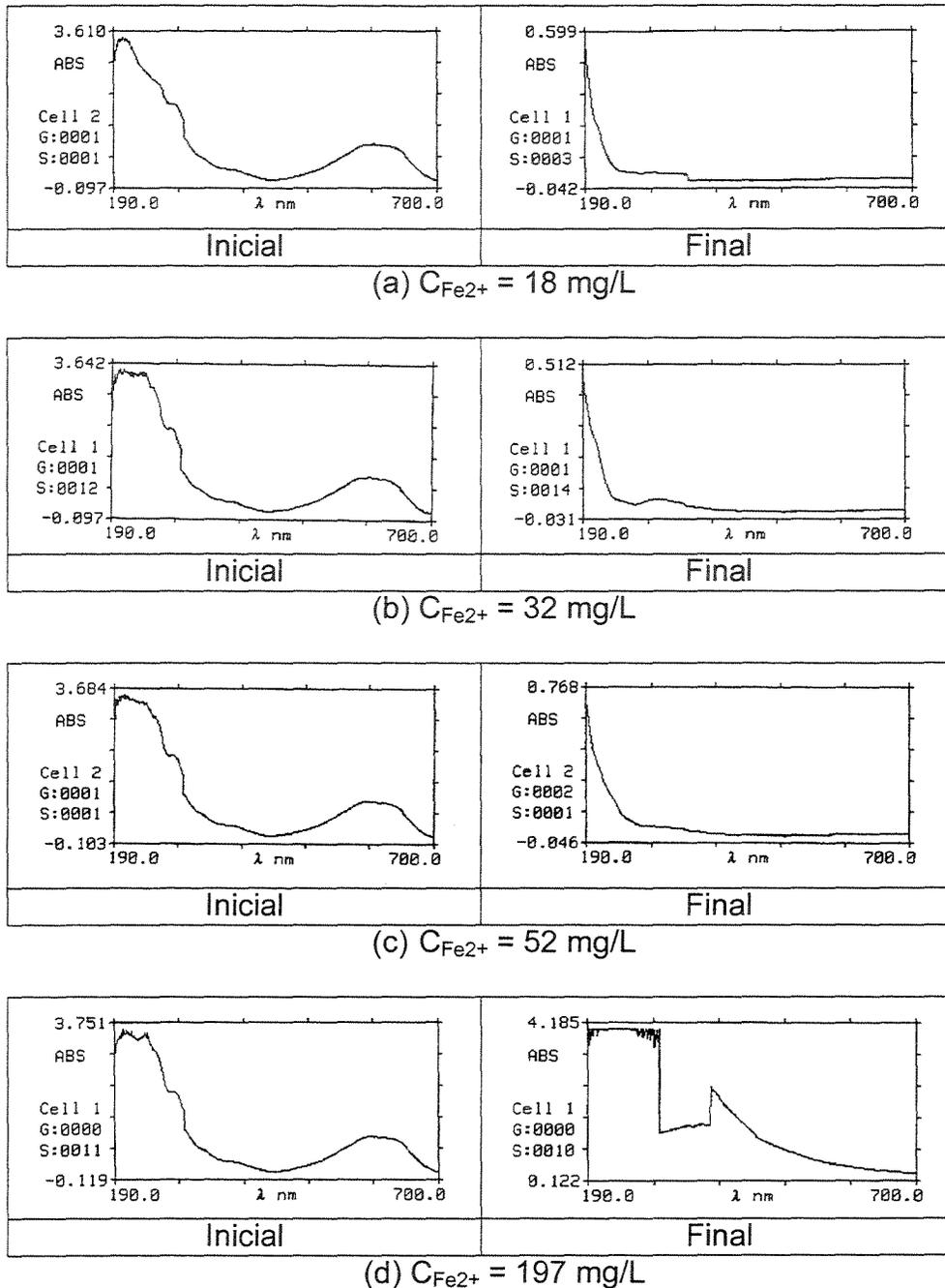


Figura 5.31: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo Foto-Fenton por 1 hora, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{H_2O_2} = 300 \text{ mg/L}$, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

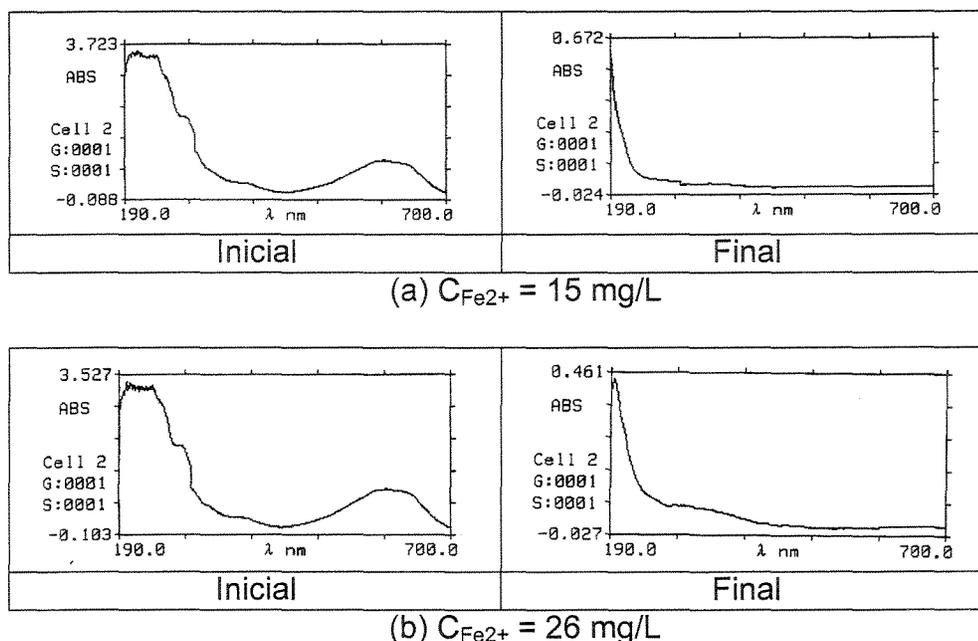


Figura 5.32: Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 submetido a processo Foto-Fenton por 1 hora, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Com exceção da figura 5.31 (d), pode-se observar, ao final dos experimentos, que não há picos de absorção na faixa do visível (400 a 700 nm), e a absorvância nesta faixa apresenta valores em torno de zero, o que demonstra completa descoloração da solução. A figura 5.31 (d), final, apresenta uma absorvância elevada ainda na faixa do visível devido ao excesso de partículas de ferro em solução, pois a concentração inicial de Fe(II) foi alta: 197 mg/L, ocasionando a presença de um pico de absorção de 2,510 a 381 nm. Para essa concentração de Fe(II), obteve-se uma absorvância de 0,502 a 591 nm (tabela 5.19), que também não se refere à presença do corante, mas à presença dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em solução, conforme explicado.

A absorvância a 591 nm (comprimento de onda de máxima absorção pelo corante), antes e após o processo foto-Fenton, é mostrada na tabela 5.19.

Tabela 5.19: Redução da absorvância a 591 nm para o processo Foto-Fenton, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L

	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ mg/L				$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150$ mg/L	
	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 18$ mg/L	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 32$ mg/L	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 52$ mg/L	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 197$ mg/L	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 15$ mg/L	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 26$ mg/L
	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}	Abs_{591}
Inicial	0,932	0,942	0,938	0,934	0,866	0,927
Final	-0,005	-0,003	-0,002	0,502	0,009	-0,002
Remoção	100,0%	100,0%	100,0%	46,3%	99,0%	100,0%

É muito importante destacar que a descoloração da solução de corante foi muito rápida, levando poucos minutos, motivo pelo qual não se pôde estudar a redução da absorvância a 591 nm no decorrer do tempo.

A redução de cor, em unidades de ADMI, após 1 hora de processo foto-Fenton, pode ser vista na figura 5.33 e na tabela 5.20, para as quatro menores concentrações de reagente estudadas.

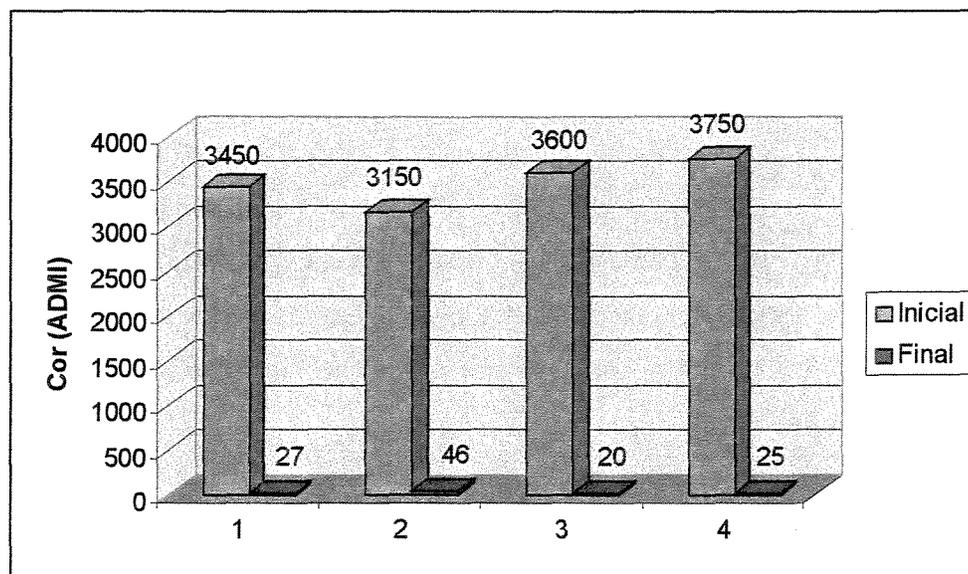


Figura 5.33: Remoção de Cor pelo processo Foto-Fenton
 1 – $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 153$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 15$ mg/L
 2 – $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 151$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 26$ mg/L
 3 – $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 309$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 18$ mg/L
 4 – $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 292$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 32$ mg/L
 Corante Azul Reativo 19, 1 hora de reação a pH = 3,0; $T_m = 30^\circ\text{C}$

Tabela 5.20: Remoção de cor (ADMI) para o processo Foto-Fenton, $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

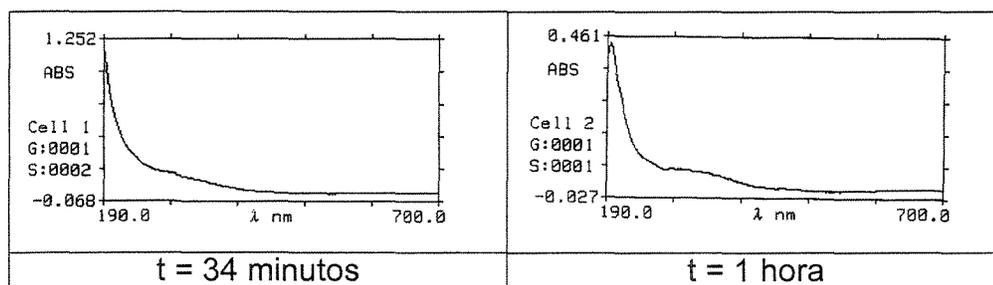
	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg/L}$		$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 150 \text{ mg/L}$	
	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 18 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 32 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 15 \text{ mg/L}$	$C_{\text{Fe}^{2+}} = 26 \text{ mg/L}$
	Cor	Cor	Cor	Cor
Inicial	3600	3750	3450	3150
Final	20	25	27	46
Remoção	99,4%	99,3%	99,2%	98,5%

Observa-se uma descoloração bastante elevada da solução de corante, para todas as concentrações de reagentes analisadas, havendo porcentagens de redução de cor muito parecidas, em torno de 99%.

Novamente verificou-se que a descoloração, que levou poucos minutos, foi muito mais rápida do que a redução de COD. Conforme analisado anteriormente, é possível reduzir o tempo de reação para algumas das dosagens de reagente utilizadas. Para a dosagem ótima sugerida de 30:150 ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$), em mg:mg, discutiu-se que o tempo de reação poderia ser diminuído para 34 minutos, visto que além deste tempo não houve reduções significativas de COD. Os dados obtidos de COD e absorvância a 591 nm para $t = 34$ minutos e $t = 1$ hora podem ser vistos na tabela 5.21, e os espectros de absorção UV-VIS podem ser vistos na figura 5.34.

Tabela 5.21: COD e Absorvância a 591 nm para o processo foto-Fenton, nos tempos de reação de 34 minutos e 1 hora, $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 151 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 26 \text{ mg/L}$

	COD (mg/L)	Abs₅₉₁
Inicial	38,2	0,927
t = 34 min	5,9	-0,005
t = 1 hora	4,1	-0,002

**Figura 5.34:** Espectros UV-VIS do corante Azul Reativo 19 após 34 minutos e após 1 hora de processo Foto-Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 151 \text{ mg/L}$ e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 26 \text{ mg/L}$; reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Pode-se observar que não há diferenças significativas para o COD e a absorvância da solução entre 34 minutos e 1 hora, podendo o tempo de reação ser reduzido para o menor período.

As concentrações de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo no processo Foto-Fenton podem ser vistas na figura 5.35, e as concentrações iniciais e finais podem ser vistas na tabela 5.22.

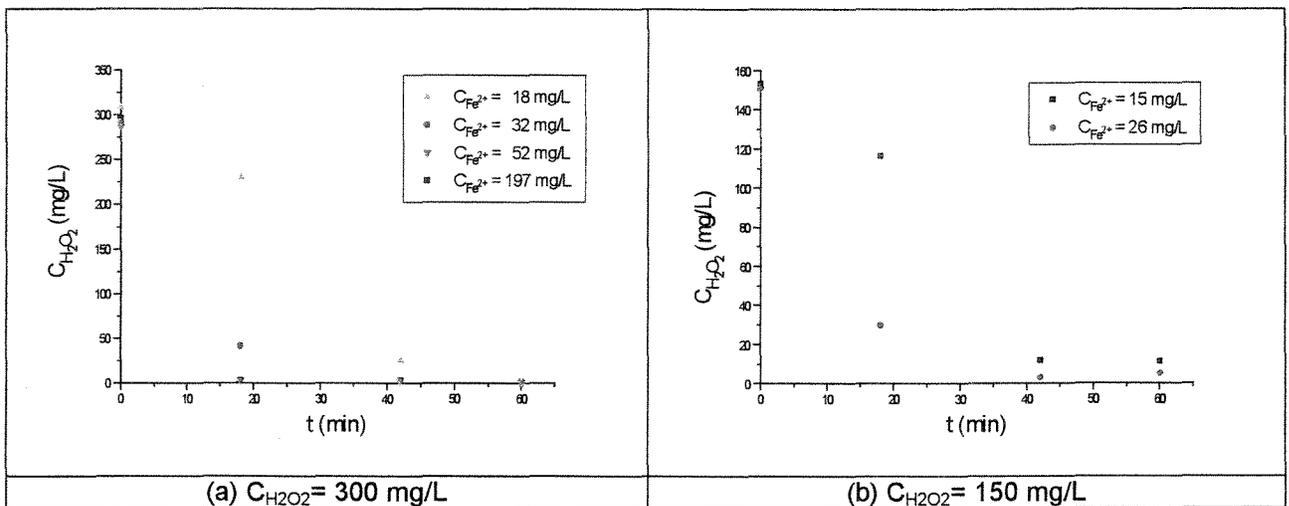


Figura 5.35: Concentração de H_2O_2 durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L, $pH = 3,0$; $T_m = 30^\circ C$.

Tabela 5.22: Variação da concentração de peróxido de hidrogênio para o processo Foto-Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L

	$C_{Fe^{2+}} =$ 18 mg/L	$C_{Fe^{2+}} =$ 32 mg/L	$C_{Fe^{2+}} =$ 52 mg/L	$C_{Fe^{2+}} =$ 197 mg/L	$C_{Fe^{2+}} =$ 15 mg/L	$C_{Fe^{2+}} =$ 26 mg/L
	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)
Inicial	309	292	287	296	153	151
Final	1	0	1	2	11	5

Pode-se perceber que o aumento nas concentrações iniciais de Fe^{2+} ocasionaram aumento da velocidade de consumo de H_2O_2 . Nota-se também na figura 5.35 (a), que no tempo de reação igual a 18 minutos, a concentração de peróxido de hidrogênio era praticamente nula para as concentrações maiores de Fe^{2+} . Comparando-

se esta figura com a figura 5.27, observa-se que a degradação de COD ainda não havia cessado, o que demonstra e sugere que tal degradação foi realizada também por outras espécies oxidantes intermediárias que não apenas o peróxido de hidrogênio.

A tabela 5.22 mostra que ao final de 60 minutos de reação praticamente todo o peróxido de hidrogênio foi consumido, para a dosagem de 300 mg/L; e que restou apenas um pequeno residual, para a dosagem de 150 mg/L. É importante lembrar que é desejável que haja o mínimo de residual de peróxido de hidrogênio possível, devido à sua toxicidade, e principalmente quando se esteja tratando um efluente que será lançado num corpo aquático.

A figura 5.36 mostra a relação C/C_0 para análise do consumo de peróxido de hidrogênio em função da sua concentração inicial.

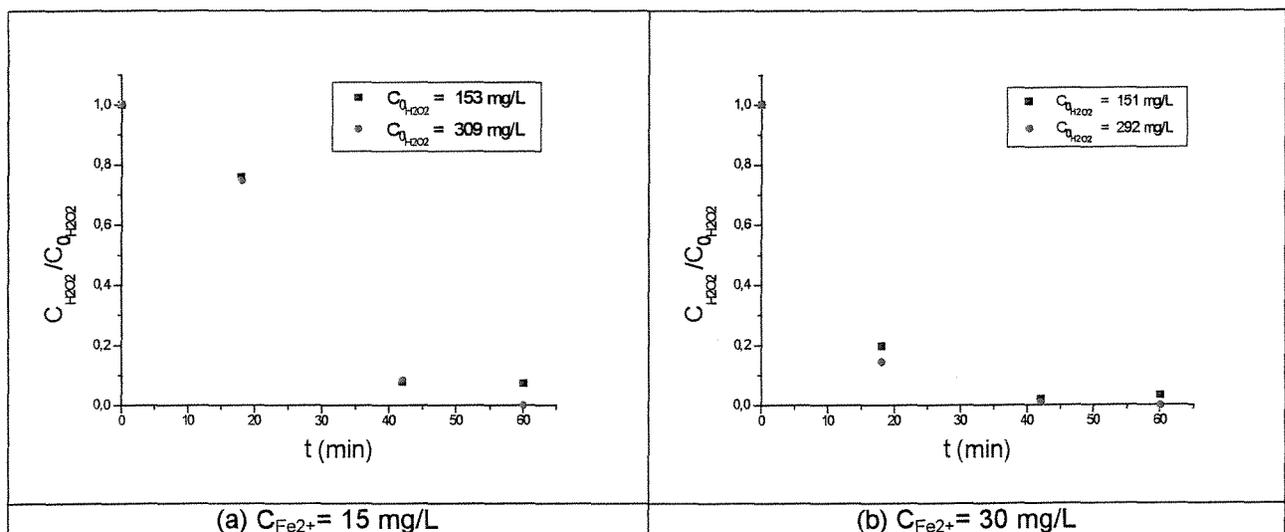


Figura 5.36: Redução da concentração de H_2O_2 durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Pode-se notar, assim como no processo Fenton, que o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio não ocasionou muita variação nas velocidades de consumo deste reagente. O peróxido de hidrogênio foi praticamente todo consumido, sendo que o consumo mínimo obtido foi de 92,7%, para as concentrações iniciais mínimas de reagentes ($C_{Fe^{2+}}=15 \text{ mg/L}$ e $C_{H_2O_2}=153 \text{ mg/L}$).

A concentração de Fe^{2+} ao longo do tempo, para o processo foto-Fenton pode ser vista na figura 5.37, e as concentrações iniciais e finais podem ser observadas na tabela 5.23.

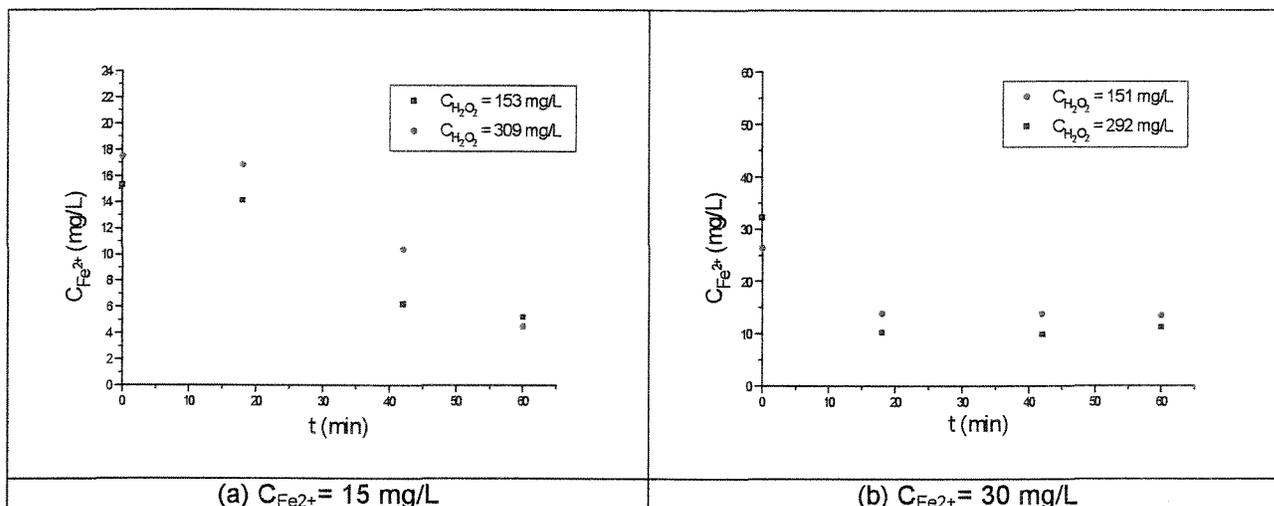


Figura 5.37: Concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $pH=3,0$; $T_m=30^\circ C$.

Tabela 5.23: Variação da concentração de Fe(II) utilizando o processo Foto-Fenton, com $C_{\text{corante}} = 100$ mg/L

	$C_{H_2O_2} = 300$ mg/L				$C_{H_2O_2} = 150$ mg/L	
	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)
Inicial	18	32	52	197	15	26
Final	5	11	14	80	5	13

Nota-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio não acarretou muitas alterações na velocidade de consumo de Fe^{2+} (fig. 5.37), e quanto maior foi a dosagem inicial do íon ferroso, maior foi a concentração de Fe^{2+} em solução ao final do processo (tab. 5.23).

Na figura 5.38 é mostrada a relação C/C_0 para o íon ferroso no decorrer do tempo de ensaio.

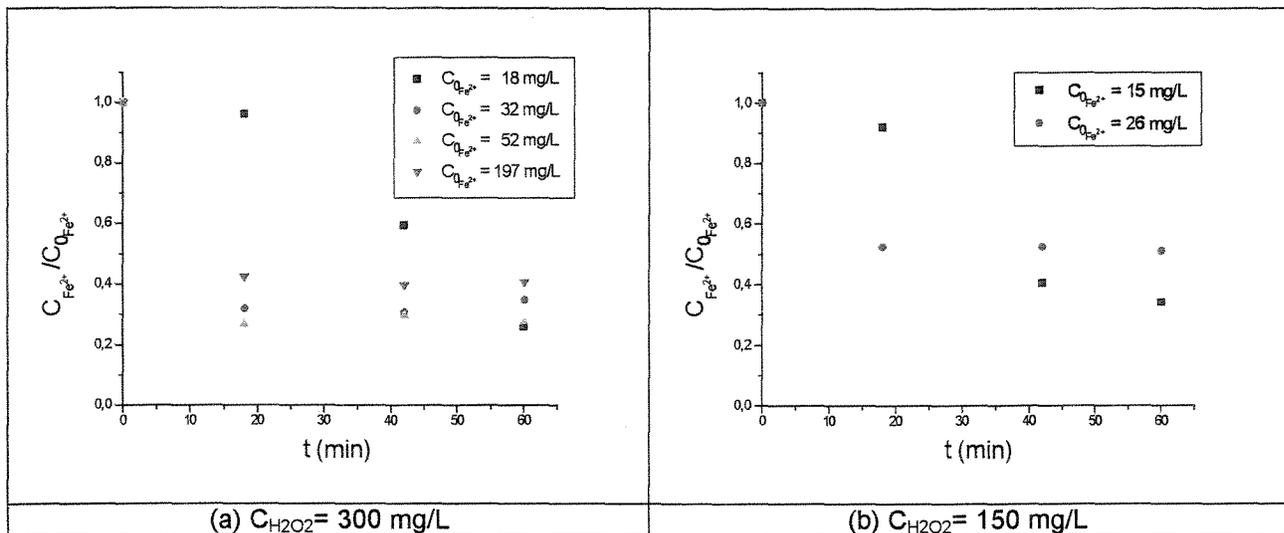


Figura 5.38: Redução da concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $pH=3,0$; $T_m=30^\circ C$.

Pode-se perceber que houve, para as três maiores concentrações iniciais de Fe^{2+} utilizadas, um consumo intenso nos primeiros 18 minutos, sendo que além desse tempo a concentração do íon ferroso permaneceu praticamente constante. Os consumos máximos obtidos para ambas as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio se deram para a concentração mínima de $Fe(II)$ inicial, tendo sido 65,9% para a menor concentração de H_2O_2 (fig. 5.38 (b)) e 74,1% para a maior (fig. 5.38 (a)).

Uma menor geração de precipitado foi observada neste processo em comparação ao processo Fenton, devido à regeneração de Fe^{3+} a Fe^{2+} ocasionada pela radiação ultravioleta.

Na figura 5.39 é mostrada uma foto ilustrativa da solução de corante Azul Reativo 19 na concentração de 100 mg/L antes e após 1 hora de tratamento pelo processo foto-Fenton.

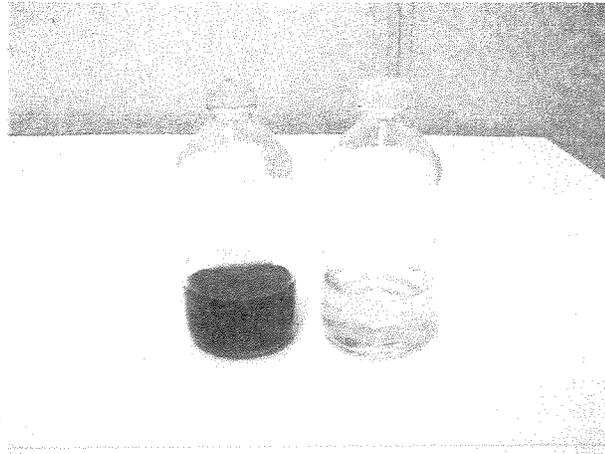


Figura 5.39: Foto da solução de corante R-19 antes e após tratamento pelo processo Foto-Fenton por 1 hora

Comprova-se, visualmente, que houve uma alta remoção de cor, e que a cor levemente amarelada certamente corresponde ao hidróxido férrico formado durante a reação.

A seguir comparam-se os processos Fenton e foto-Fenton quanto a remoção de carbono orgânico dissolvido, com o intuito de se observar o efeito da radiação ultravioleta. Esse efeito é mostrado na figura 5.40 (a) a (f), para todas as faixas de concentração de peróxido de hidrogênio e Fe(II) estudadas.

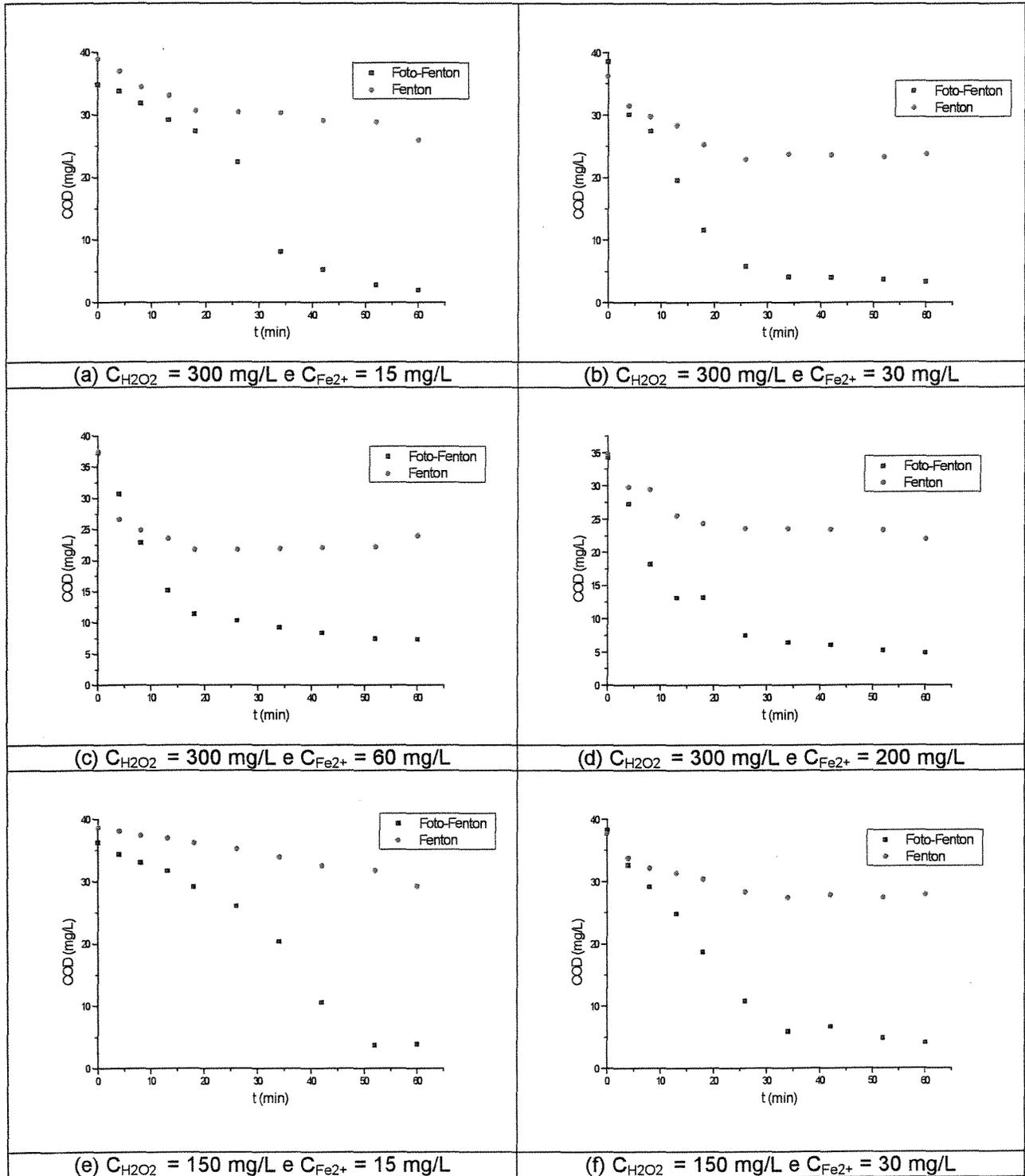


Figura 5.40: Comparação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), durante os processos Fenton e Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Pode-se notar claramente o efeito da radiação ultravioleta, acelerando as velocidades de degradação de COD e eliminando a formação de patamares de máxima redução de COD, que ocorria no processo Fenton, e além dos quais não era possível degradação adicional.

O uso de radiação acelera a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e a fotólise do H_2O_2 e de complexos de Fe^{3+} que são sensíveis a luz, envolvendo a foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , com adicional geração de radicais hidroxila (BALANOSKY *et al.*, 2000).

Muitos pesquisadores têm estudado esses dois processos para a degradação de corantes e efluentes têxteis, sempre observando a superior eficiência do processo foto-Fenton em relação ao Fenton. CHEN *et al.* (2001) estudaram a degradação do corante metil orange pelos processos Fenton e foto-Fenton, e verificaram que aproximadamente 60% do corante foi removido pelo processo Fenton após 40 minutos de reação, e quase todo o corante foi decomposto em 20 minutos sob as mesmas condições, porém utilizando radiação na faixa do visível.

Em comparação ao processo foto-Fenton, o processo Fenton requer quantidades maiores de reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2), e mais precipitado de ferro é formado, o qual deve ser removido após o processo (TANG e CHEN, 1996). Além disso, o Fenton não consegue mineralizar completamente os poluentes orgânicos, os quais são parcialmente oxidados e transformados em intermediários resistentes a oxidação adicional. Normalmente não mais de 50% do carbono orgânico é convertido a CO_2 (ARSLAN *et al.*, 1999).

5.6. Comparação de processos

Os cinco processos estudados são comparados a seguir.

Na figura 5.41 é mostrada a concentração de carbono orgânico dissolvido no decorrer do tempo de ensaio para os cinco processos, utilizando-se, basicamente, as mesmas concentrações iniciais de reagentes.

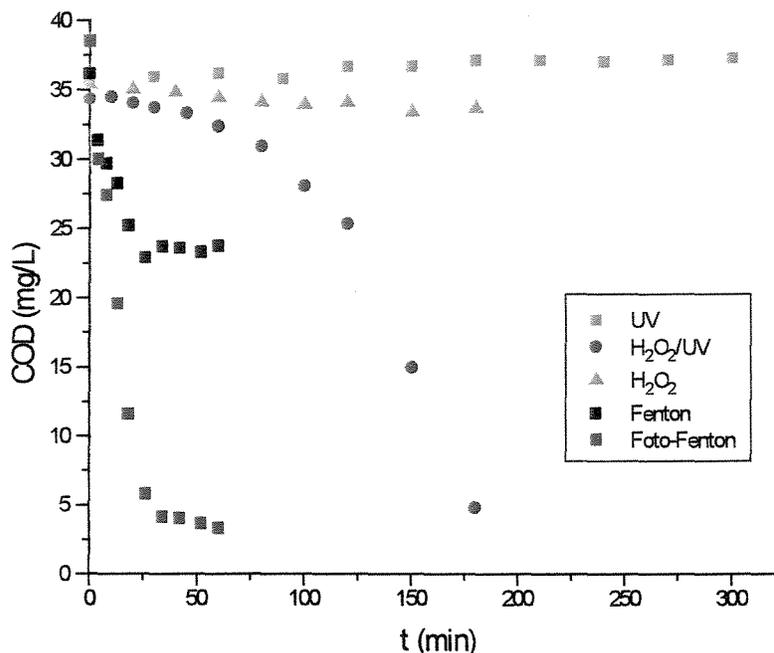


Figura 5.41: Comparação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD), durante os processos UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 30$ mg/L.

Nota-se que o processo mais eficiente para a degradação de COD foi o foto-Fenton, seguido dos processos H₂O₂/UV, Fenton, H₂O₂ e UV, sendo que nestes dois últimos a oxidação do COD foi desprezível.

Pelos dados obtidos, nota-se que, tanto para o processo Fenton como para o foto-Fenton, a velocidade de degradação no início do ensaio é bastante alta, e, após este período de alta mineralização, há uma estabilização no COD, sugerindo que houve a formação de um composto altamente recalcitrante. No entanto, esse efeito parece acontecer ao contrário para o processo H₂O₂/UV, onde o composto inicial, ou mesmo

um intermediário, é degradado mais lentamente no início do ensaio, sendo que em seguida essa velocidade de degradação é aumentada.

A título de comparação, foi verificado o valor da variável COD em 34 minutos de reação. Foi encontrado o valor de 4,1 mg/L para o processo foto-Fenton; 23,7 mg/L para o Fenton; aproximadamente 33,5 mg/L para o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; em torno de 34,9 mg/L para o H_2O_2 ; e na faixa de 36,0 mg/L para o processo UV. Nesse tempo de reação, a maior redução obtida no valor de COD foi, aproximadamente, 89%, para o processo foto-Fenton.

Na figura 5.42 é mostrada a comparação da absorvância a 591 nm no decorrer do tempo para os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, H_2O_2 e UV. Devido à rapidez de descoloração dos processos Fenton e foto-Fenton, ou seja, desaparecimento da cor em poucos minutos, estes processos não são apresentados nesta figura.

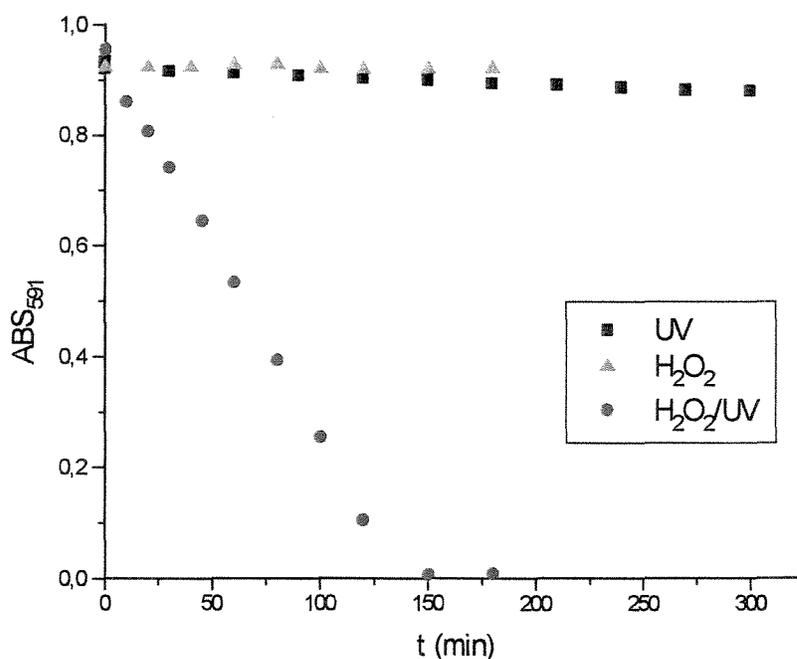


Figura 5.42: Comparação da absorvância a 591 nm (Abs₅₉₁) durante os processos UV, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L e $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ mg/L.

Pode-se perceber que, embora os processos H_2O_2 e UV tenham demonstrado uma degradação muito lenta e pequena dos grupos responsáveis pela cor, a união dos dois promove uma degradação total em tempos superiores a 150 minutos, devido à geração dos radicais hidroxila pela fotólise do H_2O_2 promovida pela radiação ultravioleta.

Observou-se que o processo que teve maior eficiência e rapidez de descoloração foi o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, seguido pelos processos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV e H_2O_2 , nesta ordem. Vale lembrar que a descoloração obtida pelos processos H_2O_2 e UV foi praticamente desprezível. A mesma seqüência de eficiência foi observada por Xu (2001), que estudou a degradação do corante Vermelho Brilhante reativo.

A concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo para os processos H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e foto-Fenton pode ser vista na figura 5.43.

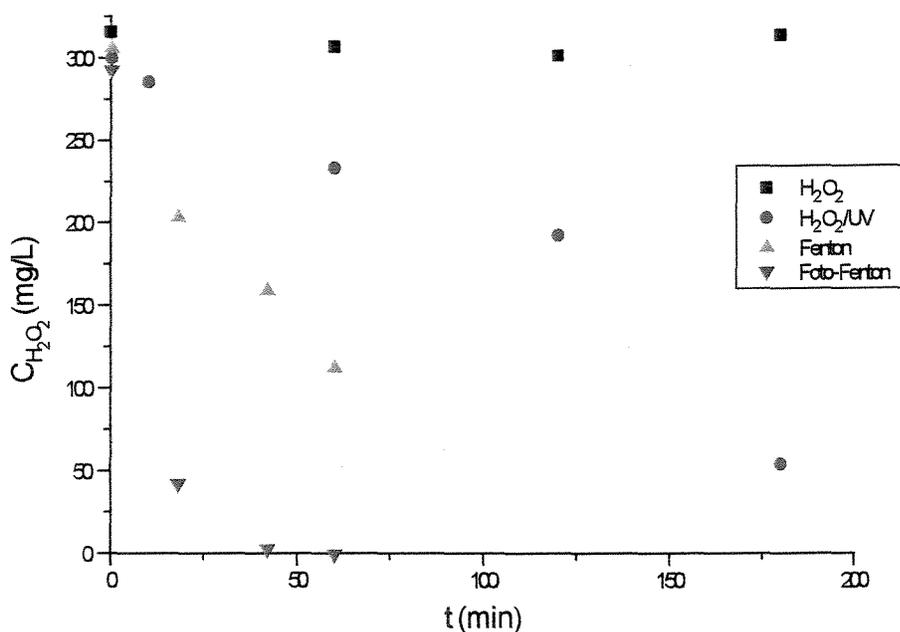


Figura 5.43: Comparação da concentração de H_2O_2 durante os processos H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e Foto-Fenton para a degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 30$ mg/L.

Observa-se que o uso de radiação ultravioleta em conjunto com Fe(II) aceleram as velocidades de consumo de peróxido de hidrogênio, havendo total consumo para tempo em torno de 50 minutos. Isso ocorre porque o peróxido de hidrogênio é consumido por três reações simultâneas: a reação de Fenton, a foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (foto-regeneração do reagente de Fenton), e a fotólise direta do H_2O_2 pela radiação UV. Esse fator é altamente importante e desejável em tratamento de águas residuárias em geral, pois a presença de peróxido de hidrogênio certamente confere ao efluente um potencial de toxicidade.

No processo H_2O_2 a concentração de peróxido de hidrogênio permaneceu praticamente constante, indicando a ineficácia deste reagente, quando atuando sozinho, para a degradação do corante Azul Reativo 19. Nota-se também que a introdução de Fe^{2+} em solução com H_2O_2 (Fenton) gera um maior poder de oxidação do que a introdução da radiação ultravioleta (processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), nas condições em que foram estudadas.

A figura 5.44 mostra a concentração de Fe^{2+} ao longo do tempo para os processos Fenton e foto-Fenton, na concentração inicial de Fe^{2+} na faixa de 30 mg/L.

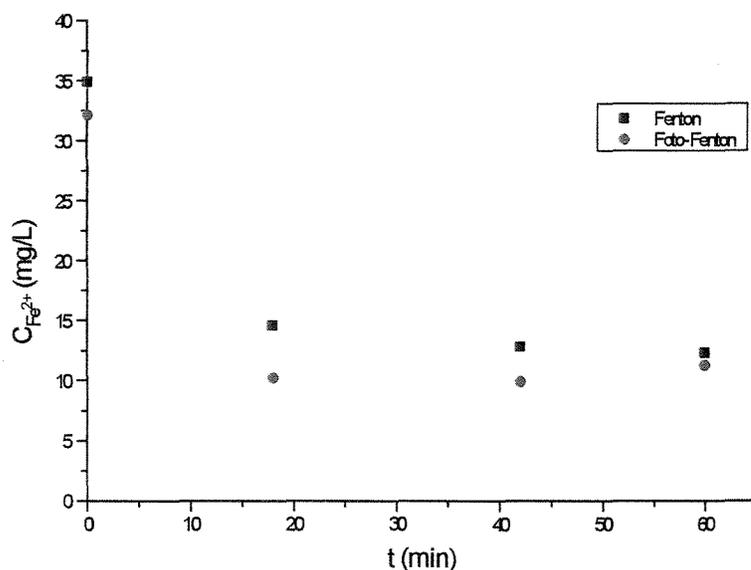


Figura 5.44: Comparação da concentração de Fe^{2+} durante os processos Fenton e Foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, com $C_{\text{corante}}=100$ mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ mg/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 30$ mg/L.

Nota-se que, nas condições estudadas, houve apenas um pequeno aumento da velocidade de consumo de Fe^{2+} , no início do ensaio, pela introdução da radiação ultravioleta. Todavia, após 18 minutos, a concentração de íon ferroso permaneceu praticamente constante e em torno de 11 mg/L, em ambos os processos.

Uma comparação dos cinco processos, nas melhores condições obtidas e dosagens ótimas de reagentes estudadas, é apresentada na tabela 5.24.

Tabela 5.24: Comparação dos processos, com $C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$

	UV	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Fenton	Foto-Fenton
$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ inicial (mg/L)	-	316	300	306	151
$C_{\text{Fe}^{2+}}$ inicial (mg/L)	-	-	-	35	26
Tempo de reação (horas)	5	3	3	1	1
Remoção de COD	0,0%	1,9%	85,9%	34,3%	89,4%
Remoção de Abs_{591}	4,5%	0,1%	99,2%	98,9%	100,0%
Remoção de cor - ADMI	-	-	-	87,9%	98,5%
Consumo de H_2O_2	-	0,6%	82,0%	63,4%	96,7%
Consumo de Fe^{2+}	-	-	-	65,7%	50,0%

Da tabela 5.24 pode-se observar que o processo foto-Fenton, nas concentrações estudadas, foi o que obteve maior remoção de cor e COD. O consumo de Fe^{2+} foi menor que no processo Fenton, provavelmente devido à regeneração de Fe^{3+} a Fe^{2+} provocada pela radiação ultravioleta, conforme já discutido anteriormente.

O processo Fenton apresentou menor consumo de peróxido de hidrogênio que o processo foto-Fenton, possivelmente devido à formação de intermediários resistentes a oxidação, o que pode ser confirmado pela pequena remoção de COD (34,3%), que foi ainda menor que a remoção de COD para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (85,9%). É importante lembrar, porém, que o tempo de reação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi de 3 horas, em contraste com o tempo de reação do processo Fenton, de 1 hora.

Os processos H_2O_2 e UV não se mostraram eficientes para a degradação do corante estudado, apresentando reduções de COD e cor muito pequenas.

5.7. Tratamento de efluente têxtil

Estudou-se a aplicação do processo foto-Fenton em efluente têxtil real contendo o corante Azul Reativo 19. Foram analisados dois tipos de efluente:

- Efluente têxtil bruto;
- Efluente têxtil pré-tratado biologicamente por processo de lodos ativados.

Ambos os efluentes foram coletados em uma indústria têxtil localizada no distrito industrial do município de Santa Bárbara d'Oeste-SP.

Os efluentes foram submetidos ao processo foto-Fenton na proporção $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ ótima obtida para o corante Azul Reativo 19, ou seja, 150:30 (mg:mg).

5.7.1. Efluente têxtil bruto

O efluente têxtil bruto foi coletado à montante do sistema de lodos ativados, e não continha em sua composição esgoto doméstico, mas apenas água residuária do processamento têxtil. Possuía as seguintes características:

- pH = 7,22;
- COD = 1346,0 mg/L;
- Cor = 1056 unidades de ADMI;
- DQO = 5388 mg O_2 /L;
- DBO_5^{20} = 1746 mg O_2 /L.

As concentrações iniciais de reagentes utilizadas foram 7,852 g/L de H_2O_2 e 1,572 g/L de Fe^{2+} .

Na figura 5.45 é mostrada a concentração de carbono orgânico dissolvido ao longo do tempo de ensaio para o processo foto-Fenton com efluente têxtil bruto.

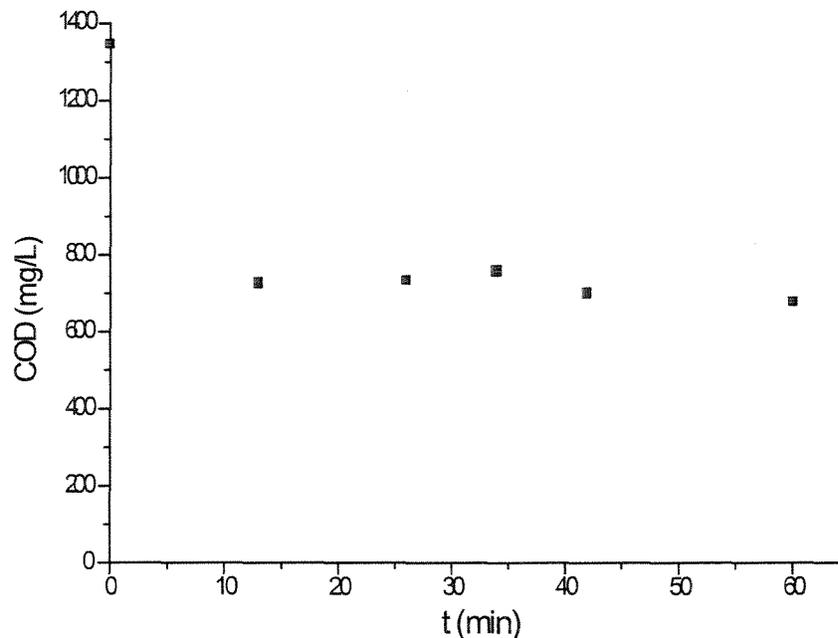


Figura 5.45: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton para tratamento de efluente têxtil bruto, com $C_{H_2O_2} = 7,852$ g/L, $C_{Fe^{2+}} = 1,572$ g/L, pH=3,0; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se que houve uma degradação de COD em torno de 46,1% nos primeiros 13 minutos, mas após este tempo a concentração de carbono orgânico dissolvido permaneceu praticamente constante. Vale lembrar que o tempo de exposição a radiação ultravioleta correspondente ao tempo de reação de 13 minutos é de 3,3 minutos.

Segundo ARSLAN *et al.* (2000), a composição da água residuária têxtil pode ter grande influência sobre o processo de oxidação fotoquímica. Certos íons inorgânicos, cuja presença em efluentes têxteis se dá em altas concentrações, não podem ser ignorados. Há um efeito inibidor do Cl^- , tipicamente encontrado em água residuária têxtil em grandes concentrações, o qual pode reagir com os radicais hidroxila, competindo por sítios ativos (APLIN e WAITE, 2000). Assim, o fato de não se ter conseguido a mineralização completa da matéria orgânica se deve à presença de várias espécies

orgânicas e inorgânicas em solução, formando uma matriz complexa e de difícil tratamento.

Os espectros de absorção UV-VIS do efluente têxtil antes e após tratamento pelo processo foto-Fenton durante 1 hora podem ser vistos na figura 5.46.

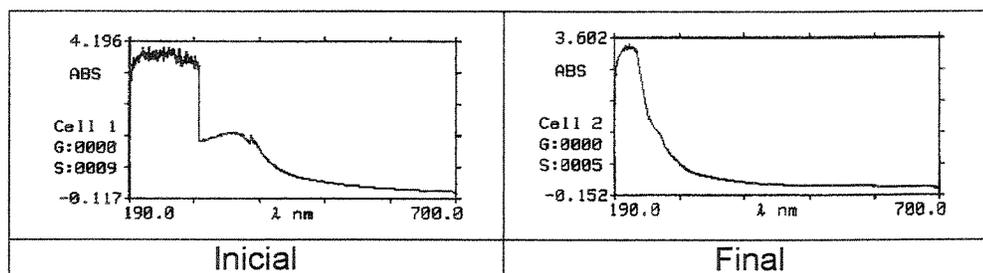


Figura 5.46: Espectros UV-VIS do efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton durante 1 hora, com $C_{H_2O_2} = 7,852$ g/L, $C_{Fe^{2+}} = 1,572$ g/L, reação a $pH=3,0$; $T_m=30^\circ C$.

Notam-se reduções em absorvância tanto na faixa do visível (400 a 700 nm) como também na faixa ultravioleta (região abaixo de 400 nm). A redução de cor (ADMI) pode ser vista na figura 5.47.

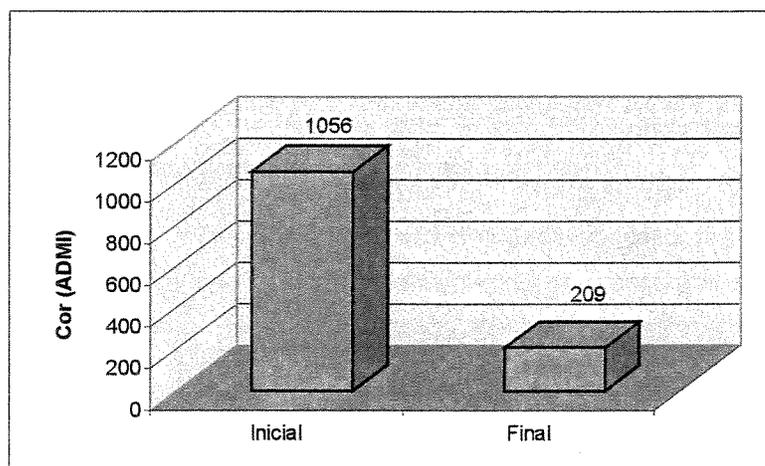


Figura 5.47: Remoção de Cor de efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton durante 1 hora, com $C_{H_2O_2} = 7,852$ g/L, $C_{Fe^{2+}} = 1,572$ g/L, reação a $pH=3,0$; $T_m=30^\circ C$.

Observa-se uma redução de 80,2% na cor. Mediu-se a cor em tempo igual a 26 minutos e obteve-se 300 unidades de ADMI. Visto que este já é um valor baixo para

cor, e além desse tempo não há reduções adicionais de COD, torna-se possível otimizar o processo e diminuir o tempo de tratamento.

Na figura 5.48 são mostrados os valores de concentração de peróxido de hidrogênio no decorrer do tempo de ensaio, utilizando-se o processo foto-Fenton.

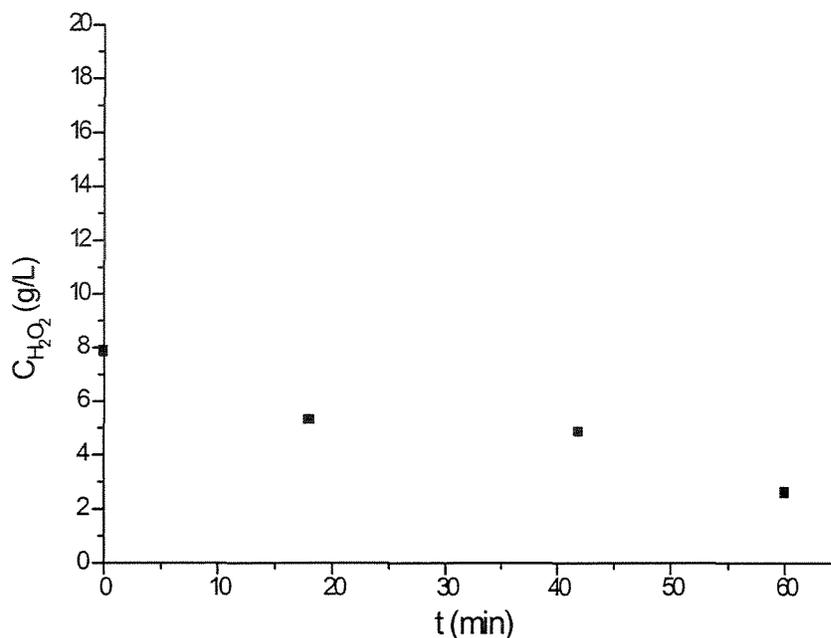


Figura 5.48: Concentração de H₂O₂ durante processo Foto-Fenton para tratamento de efluente têxtil bruto, com C_{H₂O₂} = 7,852 g/L, C_{Fe²⁺} = 1,572 g/L, pH=3,0; T_m=30°C.

Observa-se um consumo de, aproximadamente, 67% do peróxido de hidrogênio inicial após 1 hora de reação, havendo um residual de 2,611 g/L, mostrando que este reagente esteve em excesso e que sua dosagem pode ser diminuída.

Como comentado anteriormente, é importante analisar qual a concentração de peróxido de hidrogênio inicial ótima para que o residual seja o menor possível, devido à toxicidade deste reagente e à sua capacidade de elevar o valor da DQO da água residuária tratada, além de sua atuação inibidora como “seqüestrador” de radicais hidroxila quando em excesso.

O monitoramento da concentração de Fe^{2+} ao longo do tempo do ensaio de tratamento do efluente têxtil e os dados referentes a esse parâmetro podem ser vistos na figura 5.49.

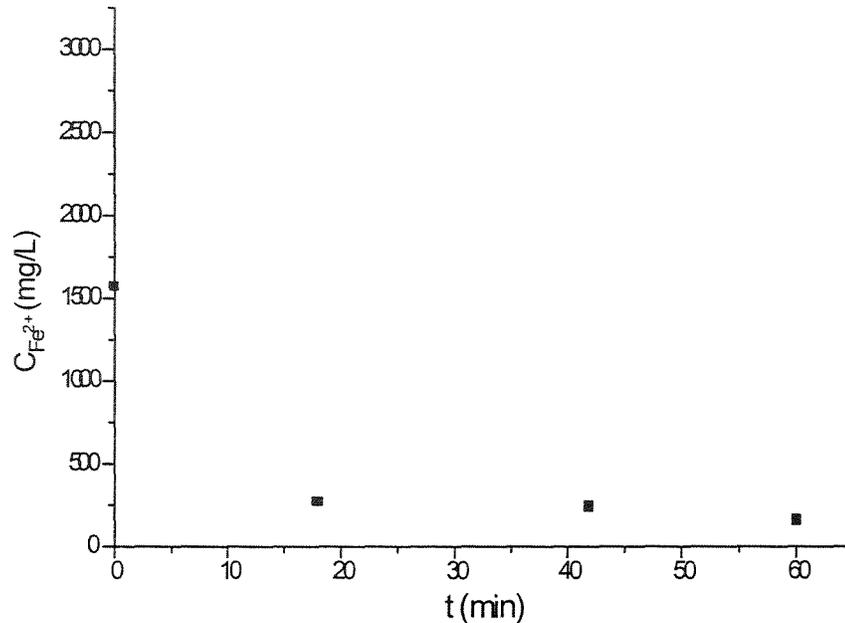


Figura 5.49: Concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton para tratamento de efluente têxtil bruto, com $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,852$ g/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,572$ g/L, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Verifica-se um decaimento rápido da concentração de Fe^{2+} nos primeiros 20 minutos, seguido de um decréscimo bastante lento até o final do ensaio, ou seja, 60 minutos.

Foi observada a formação de um precipitado durante o ensaio, o qual pode também ter sido gerado por um processo de coagulação paralelo às reações de oxidação. O elevado consumo do íon ferroso durante o processo (em torno de 90%), a grande quantidade de peróxido de hidrogênio residual obtida, e o fato de não se ter atingido mineralização completa da matéria orgânica condizem com essa suposição.

Apesar da formação de precipitado, o processo se mostrou bastante eficiente para remoção de COD, havendo, em 13 minutos, um decréscimo de aproximadamente 46,1% na concentração de COD.

Na figura 5.50 é mostrada a redução de DBO_5^{20} obtida para o efluente têxtil bruto após 1 hora de processo foto-Fenton.

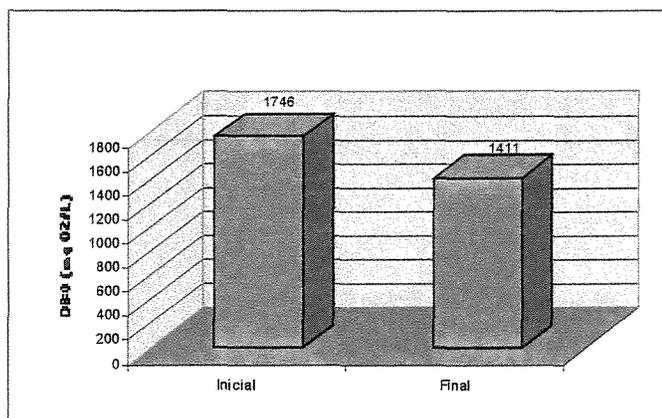


Figura 5.50: Remoção de DBO_5^{20} de efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton durante 1 hora, com $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,852 \text{ g/L}$, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,572 \text{ g/L}$, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se que apenas uma pequena parcela da DBO_5^{20} , de 19,2%, foi removida. Também é importante levar em consideração a hipótese de um possível processo de coagulação, que teria consumido o ferro em solução e transferido parte da matéria orgânica para a fase sólida.

Na figura 5.51 é mostrada a remoção de DQO obtida no ensaio com o efluente têxtil bruto.

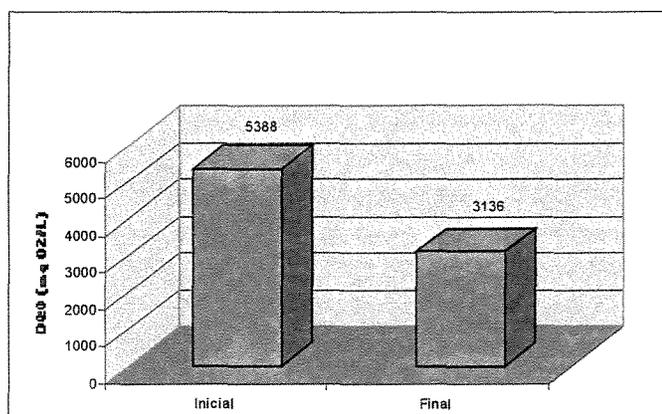


Figura 5.51: Remoção de DQO de efluente têxtil bruto submetido a processo Foto-Fenton durante 1 hora, com $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,852 \text{ g/L}$, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,572 \text{ g/L}$, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Houve uma redução de DQO de 41,8%. A relação $\text{DBO}_5^{20}/\text{DQO}$, que indica a biodegradabilidade de um efluente, era inicialmente de 0,32, e subiu para 0,45, o que mostra um aumento na biodegradabilidade de compostos orgânicos presentes na água residuária têxtil.

AHN *et al.* (1999) estudaram o processo Fenton como um pré-tratamento a um processo biológico, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade do efluente têxtil (relação $\text{DBO}_5^{20}/\text{DQO}$). Segundo esses pesquisadores, não é necessário aumentar a razão $\text{DBO}_5^{20}/\text{DQO}$ acima de 0,6 porque o custo do uso do reagente de Fenton é alto, e a razão $\text{DBO}_5^{20}/\text{DQO}$ igual a 0,4 já é suficiente como um valor mínimo para um tratamento biológico posterior.

Deste modo, pode-se pensar na utilização do processo estudado como um pré-tratamento a um sistema biológico, visto que se obteve reduções pequenas em DBO_5^{20} e DQO, e essa parceria foto-Fenton/processo biológico iria tornar o tratamento menos custoso, visto que se poderia aplicar foto-Fenton ao efluente até que este se tornasse biodegradável o suficiente para um processo biológico, o que se verificou possível, pois o processo foto-Fenton foi capaz de aumentar a biodegradabilidade da água residuária têxtil estudada.

A tabela 5.25 mostra as condições iniciais e finais do tratamento do efluente têxtil bruto pelo processo foto-Fenton durante 1 hora.

Tabela 5.25: Redução de COD, cor, concentração de peróxido de hidrogênio e de Fe^{2+} , DBO_5^{20} e DQO. Efluente têxtil bruto, submetido a processo Foto-Fenton durante 1 hora, com $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,852 \text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,572 \text{ g/L}$

	COD	Cor	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}$	DBO_5^{20}	DQO	$\text{DBO}_5^{20}/\text{DQO}$
	(mg/L)	(Un. ADMI)	(g/L)	(g/L)	(mg O_2/L)	(mg O_2/L)	
Inicial	1346,0	1056	7,852	1,572	1746	5388	0,32
Final	677,3	209	2,611	0,158	1411	3136	0,45
Remoção	49,7%	80,2%			19,2%	41,8%	

De acordo com SZPYRKOWICZ *et al.* (2001), é interessante que haja uma segregação de linhas de efluente na indústria têxtil, para um pré-tratamento de águas provenientes apenas da etapa de tingimento, as quais contêm elevadas concentrações de corante, e onde não seria necessária a adição de tão grandes quantidades de reagentes como no caso do tratamento da corrente principal de efluente.

Já LEDAKOWICZ e SOLECKA (2000) sugerem a seguinte seqüência para o tratamento de efluentes têxteis: uma etapa biológica, seguida de tratamento por oxidação química, finalizando com biodegradação novamente.

O processo de tratamento utilizado na indústria onde foi coletado o efluente têxtil é um processo biológico contínuo de lodos ativados. Como comparação, os resultados deste processo na planta industrial são mostrados na tabela 5.26.

Tabela 5.26: Redução de COD, cor, DBO₅²⁰ e DQO. Sistema de lodos ativados de indústria têxtil, tempo de residência hidráulica aproximado de 3 dias.

	COD	Cor	DBO₅²⁰	DQO
	(mg/L)	(Un. ADMI)	(mg O₂/L)	(mg O₂/L)
Inicial	1346	1056	1746	5388
Final	211	550	144	1580
Remoção	84,3%	47,9%	91,7%	70,7%

Nota-se que, com exceção da cor, as remoções de COD, DBO₅²⁰ e DQO foram bem superiores às obtidas pelo processo foto-Fenton. Entretanto, vale lembrar que o tempo de reação levado pelo processo foto-Fenton foi de 1 hora, enquanto que a oxidação biológica se deu durante três dias. Todavia, é bem provável que uma boa parcela dessas reduções se devam a adsorção da matéria orgânica nos bioflocos, e não à oxidação biológica, visto que a biodegradabilidade dos compostos presentes na água residuária têxtil é bastante baixa, ocorrendo, assim, apenas uma transferência de fase dos contaminantes em solução para a fase sólida.

LEDAKOWICZ *et al.* (2001) estudaram o pré-tratamento de uma água residuária têxtil sintética contendo o corante antraquinona Azul ácido 40 pelo processo

H_2O_2/UV , e observaram que não houve biodegradação sem que antes houvesse um pré-tratamento pelo processo oxidativo avançado, havendo apenas adsorção do corante nos flocos do lodo ativado. O pré-tratamento por processo oxidativo avançado diminuiu a inibição dos microrganismos ao efluente têxtil no sistema de lodos ativados, verificando-se uma biodegradação mais rápida e menor resistência dos poluentes pré-tratados à oxidação biológica. Isso ocorre porque a quebra das moléculas orgânicas contaminantes gera fragmentos menores mais facilmente biodegradáveis. Como consequência, o uso de processos oxidativos avançados para este propósito têm aumentado.

A título de ilustração, na figura 5.52 é mostrada a foto do efluente têxtil bruto antes e após 1 hora de tratamento pelo processo foto-Fenton.

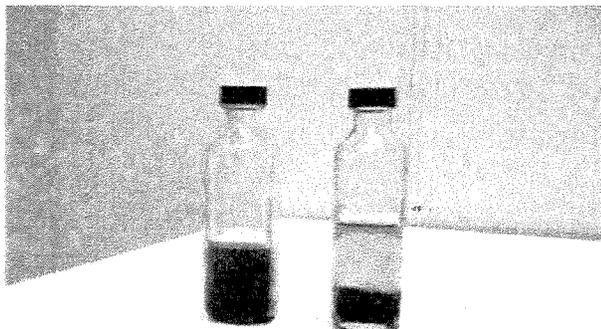


Figura 5.52: Foto do efluente têxtil bruto antes e após 1 hora de tratamento pelo processo Foto-Fenton

Visualmente é possível notar a redução de cor obtida pelo processo foto-Fenton, como também a formação de precipitado, provavelmente devido a processo de coagulação. A cor levemente amarelada pode ser atribuída à presença de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} dissolvidos na solução.

Evidentemente, essa tecnologia se mostra bastante interessante para esse tipo de água residuária. Estudos mais detalhados deveriam ser realizados, principalmente na aplicação do processo fotoquímico como uma etapa prévia ao tratamento biológico.

5.7.2. Efluente têxtil pré-tratado biologicamente por processo de lodos ativados

Com o objetivo de verificar a aplicação do processo foto-Fenton como uma etapa seguinte ao tratamento biológico, realizou-se um ensaio com o efluente da indústria têxtil proveniente do processo de lodos ativados. Amostras do efluente têxtil foram coletadas à jusante do sistema de lodos ativados, e possuíam as seguintes características:

- pH = 6,17;
- COD = 211,0 mg/L;
- Cor = 550 unidades de ADMI;
- DQO = 1580 mg O₂/L;
- DBO₅²⁰ = 144 mg O₂/L.

As concentrações iniciais de reagentes utilizadas foram: 1,310 g/L de H₂O₂ e 0,254 g/L de Fe²⁺.

Na figura 5.53 é mostrada a variação da concentração de carbono orgânico dissolvido no decorrer do tempo de ensaio, para o processo foto-Fenton com efluente têxtil pré-tratado biologicamente.

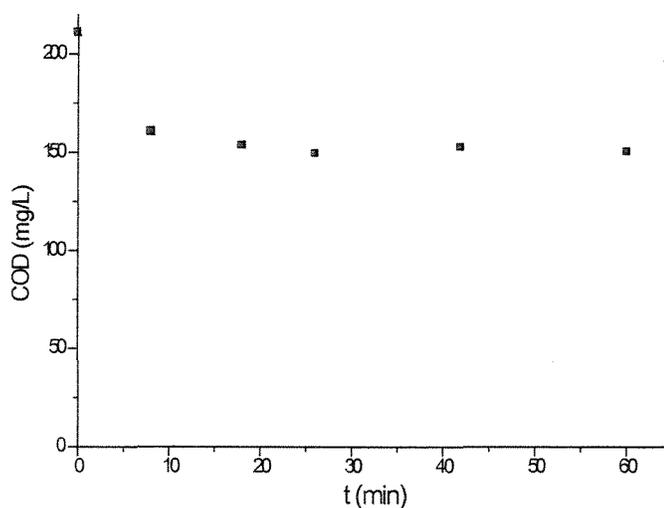


Figura 5.53: Variação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados); $C_{H_2O_2} = 1,310$ g/L, $C_{Fe^{2+}} = 0,254$ g/L, pH=3,0; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Novamente observa-se uma redução de COD acelerada nos primeiros minutos (24% em 8 minutos), seguida de uma degradação bastante lenta, tornando o COD após 26 minutos quase constante e em torno de 150 mg/L. Conforme explicado anteriormente, esse fenômeno ocorre provavelmente devido à presença de espécies tais como o íon Cl^- , que compete pelo radical hidroxila, diminuindo a sua eficiência de degradação da matéria orgânica. Uma outra explicação seria a adsorção dos compostos orgânicos presentes no efluente pelos complexos de ferro do meio reacional que precipitaram.

Os espectros UV-VIS do efluente antes e após 1 hora de tratamento pelo processo foto-Fenton podem ser vistos na figura 5.54.

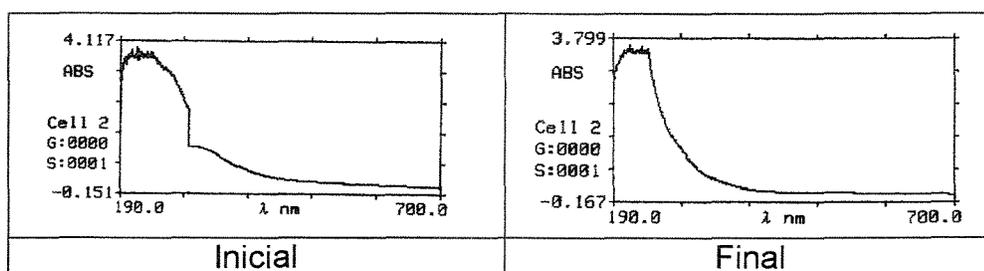


Figura 5.54: Espectros UV-VIS do efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados) submetido a processo Foto-Fenton, com $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,310$ g/L, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}=0,254$ g/L, 1 hora de reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Nota-se visualmente que houve reduções da absorvância em toda a faixa do espectro. A redução de cor (ADMI) pode ser vista pelos dados de monitoramento colocados na figura 5.55.

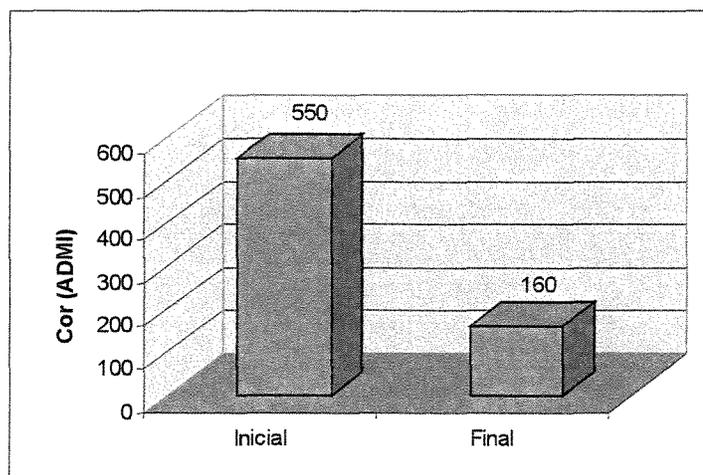


Figura 5.55: Remoção de Cor de efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados) submetido a processo Foto-Fenton, com $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,310$ g/L, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}=0,254$ g/L, 1 hora de reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se uma redução na cor de 70,9% após 60 minutos de ensaio. No entanto, em 26 minutos, a cor medida era de 200 unidades de ADMI, a qual já era bastante baixa, tendo havido uma redução de 63,6%. Visto que após esse tempo o COD permaneceu, praticamente, constante, é possível diminuir o tempo de reação se o efluente já estiver suficientemente descolorido.

A variação na concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo de reação pode ser vista na figura 5.56.

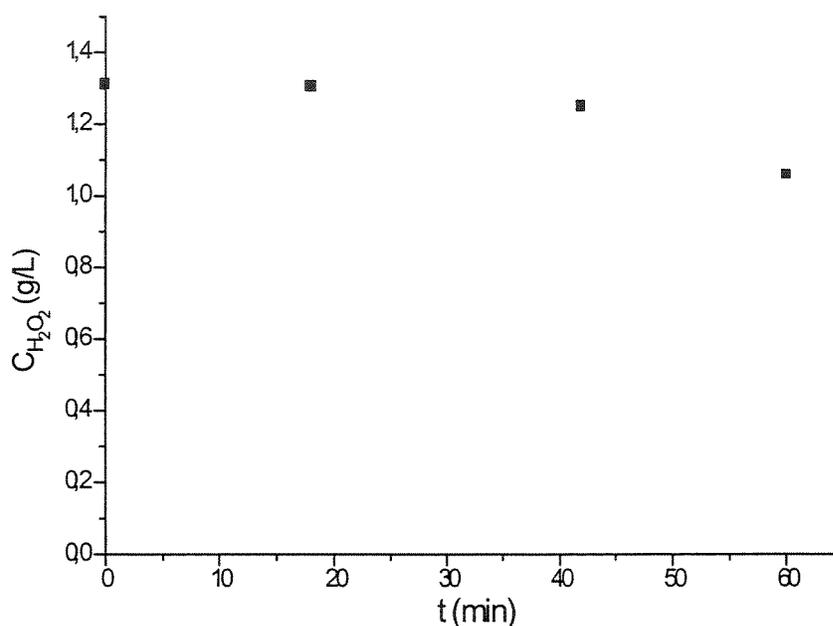


Figura 5.56: Concentração de H₂O₂ durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados), com C_{H₂O₂}=1,310 g/L, C_{Fe²⁺} = 0,254 g/L, pH=3,0; T_m=30°C.

Nota-se um consumo lento e pequeno deste reagente, sendo que ao final de 1 hora, apenas 19,3% foi consumido, havendo um residual de 1,057 g/L em solução. Isso indica que havia excesso de H₂O₂ e que é possível a diminuição de sua dosagem, o que tornaria o processo mais econômico, reduziria a toxicidade e DQO do efluente final, e diminuiria a possibilidade de ocorrência de “seqüestros” de radicais hidroxila pelo excesso deste reagente.

Uma outra sugestão para a realização deste ensaio seria a adição de H_2O_2 em várias etapas e não de uma única vez. Dessa forma poderia não haver excesso do oxidante e a reação poderia acontecer numa maior extensão.

A concentração de Fe^{2+} ao longo do tempo de ensaio pode ser vista na figura 5.57.

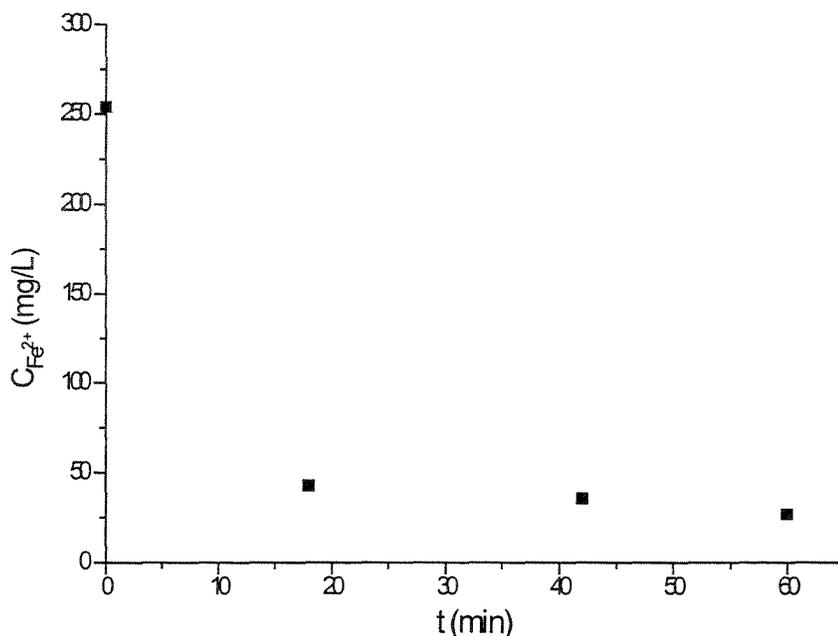


Figura 5.57: Concentração de Fe^{2+} durante processo Foto-Fenton em efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados), com $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,310$ g/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,254$ g/L, $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Assim como foi observado para o efluente bruto, houve uma redução drástica na concentração de Fe^{2+} nos primeiros 20 minutos, seguida por um consumo mais lento. Em 18 minutos obteve-se um consumo de 83,2% de Fe^{2+} , e em 1 hora, 89,4%.

O fato de o consumo de íon ferroso ser tão mais elevado do que o consumo de peróxido de hidrogênio pode ser explicado pela possível ocorrência de um processo de coagulação envolvendo este íon, em paralelo às reações de oxidação da matéria orgânica, o que pode ser confirmado também pela baixa remoção de COD obtida

(28,7%) e pela formação de uma camada de precipitado, ainda que em quantidades bem inferiores do que no processo onde foi utilizado o efluente têxtil bruto.

Na figura 5.58 é mostrada a redução de DBO_5^{20} obtida após 1 hora de processo foto-Fenton.

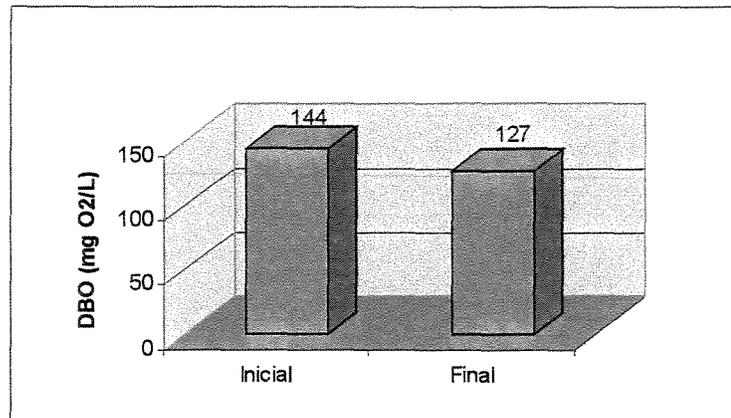


Figura 5.58: Remoção de DBO_5^{20} de efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados) submetido a processo Foto-Fenton, com $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,310$ g/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,254$ g/L, reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Observa-se uma redução de DBO_5^{20} muito pequena (11,9%), o que é bastante condizente com o fato de este efluente já ter sido previamente tratado por um processo biológico, o qual então removeu uma boa parcela da matéria orgânica biodegradável, restando apenas a fração mais recalcitrante para ambos os processos.

A remoção de DQO pelo processo foto-Fenton pode ser vista pelos resultados apresentados na figura 5.59.

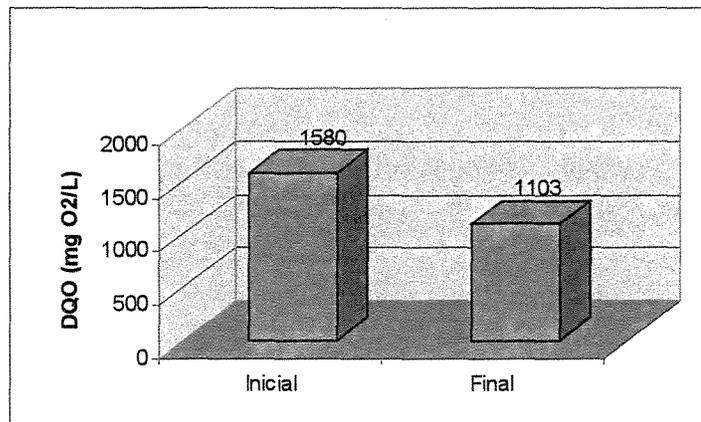


Figura 5.59: Remoção de DQO de efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados) submetido a processo Foto-Fenton, com $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,310$ g/L, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,254$ g/L, 1 hora de reação a $\text{pH}=3,0$; $T_m=30^\circ\text{C}$.

Nota-se uma redução de DQO de 30,2%. A biodegradabilidade desta água residuária subiu de 0,09 para 0,12, indicando que houve quebra das moléculas contaminantes em fragmentos menores e mais facilmente oxidáveis. Mesmo assim, comprova-se que o efluente possui moléculas bastante refratárias à oxidação biológica ou fotoquímica.

Na tabela 5.27 são mostradas as características e condições do efluente têxtil pré-tratado biologicamente, antes e após 1 hora de processo foto-Fenton.

Tabela 5.27: Redução de COD, cor, concentração de peróxido de hidrogênio e de Fe^{2+} , DBO_5^{20} e DQO. Efluente têxtil pré-tratado biologicamente, submetido a 1 hora de processo Foto-Fenton, com $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,310 \text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,254 \text{ g/L}$.

	COD	Cor	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}$	DBO_5^{20}	DQO	$\text{DBO}_5^{20}/\text{DQO}$
	(mg/L)	(Un. ADMI)	(g/L)	(g/L)	(mg O_2/L)	(mg O_2/L)	
Inicial	211,0	550	1,310	0,254	144	1580	0,09
Final	150,4	160	1,057	0,027	127	1103	0,12
Remoção	28,7%	70,9%			11,9%	30,2%	

Em contraste com as reduções de COD, DBO_5^{20} e DQO, a remoção de cor foi bastante elevada (70,9%), mostrando o grande potencial de aplicação deste processo para eliminação da problemática da cor nos efluentes de indústrias têxteis.

KAO *et al.* (2001) coletaram um total de 186 amostras de efluentes de 75 plantas de tratamento de indústrias têxteis, e verificaram que apenas 65% estavam abaixo do limite exigido pela legislação de Taiwan (400 unidades de ADMI), usando o método ADMI. Isso mostra a necessidade de modificações nos processos de tratamento existentes e de seleção de tecnologias de pós-tratamento para esses efluentes.

Uma foto ilustrativa do efluente pré-tratado biologicamente pode ser vista na figura 5.60, antes e após 1 hora de reação, onde foi utilizado o processo foto-Fenton.



Figura 5.60: Foto do efluente têxtil pré-tratado biologicamente (lodos ativados) antes e após 1 hora de processo Foto-Fenton

Pode-se perceber visualmente a redução de cor obtida pelo processo foto-Fenton, bem como a formação de uma fina camada de precipitado.

Evidentemente que outros estudos devem ser realizados para a otimização do processo, principalmente no que diz respeito à concentração dos reagentes, bem como a sua forma de adição. No entanto, não há dúvida sobre o potencial de aplicação dessa tecnologia para o tratamento dessa classe de efluentes industriais.

5.8. Cálculo de custos

A seguir são apresentados os cálculos de custo realizados para os vários processos utilizados no presente trabalho.

Na tabela 5.28 podem ser vistos os preços, com frete incluído, dos reagentes utilizados nos processos estudados.

Tabela 5.28: Preços de reagentes

Reagentes	Preço	Fonte
H ₂ O ₂ 30%	R\$ 1,54/kg	Chenco
FeSO ₄ .7H ₂ O	R\$ 0,15/kg	Agroplanta
H ₂ SO ₄ 98%	R\$ 0,30/kg	Cloromatic

A tarifa da energia elétrica para o setor industrial é de R\$ 85,60/MWh para a região Sudeste (ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2001).

O custo dos processos (C_P) foi calculado como a soma entre custo de reagentes (C_R) e custo com energia elétrica (C_E) (equação 5.4).

$$C_P = C_R + C_E \quad (5.4)$$

O custo com energia elétrica é dado pela equação 5.5.

$$C_E = 1,45 \times C_L + C_B \quad (5.5)$$

Onde C_E é o custo total com energia elétrica, C_B é o custo da energia elétrica utilizada pela bomba de recirculação, e C_L é o custo da energia elétrica consumida pela lâmpada. O custo com troca de lâmpada pode ser estimado como 45% do custo de energia elétrica devido a consumo pela lâmpada (C_L), e sua inclusão no custo C_E foi feita através da adição do fator $0,45 \times C_L$ (BOLTON e BIRCHER, 1996).

Os custos com energia e reagentes calculados para as melhores dosagens nos processos H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton podem ser vistos na tabela 5.29. Os processos UV e H_2O_2 não são apresentados pela incapacidade de degradação de COD demonstrada nas concentrações de corante, H_2O_2 e dosagem de UV utilizadas.

Tabela 5.29: Custo dos processos estudados

Processo	Solução	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg/L)	Tempo (h)	Custo (R\$/m ³)	Custo (R\$/kg de COD removido)
H_2O_2/UV	Corante, 100 mg/L	300	-	3	6,84	2.060,40
Fenton	Corante, 100 mg/L	306	35	1	1,69	1.200,85
Foto-Fenton	Corante, 100 mg/L	151	26	1	2,37	611,80
Foto-Fenton	Efluente têxtil bruto	7852	1572	1	14,84	195,30
Foto-Fenton	Efluente têxtil pré-tratado	1310	254	1	4,35	631,84

O custo da energia elétrica por unidade de tempo é igual para todos os processos, sendo aproximadamente R\$ 0,011/h devido ao consumo pela bomba de recirculação, e R\$ 0,006/h devido ao consumo pela lâmpada, totalizando R\$ 0,017/h.

O elevado custo apresentado pelo processo H₂O₂/UV (tabela 5.29) se deve ao extenso tempo de reação, 3 horas, que gera um consumo maior de energia elétrica, tornando esse processo inviável economicamente quando comparado aos outros casos estudados neste trabalho.

O processo Fenton, por não atingir mineralização completa do corante, formando um patamar de máxima redução de COD, levou a custos elevados em termos de COD removido, sendo interessante neste processo a redução do tempo de reação.

O processo foto-Fenton para o efluente têxtil bruto foi o que obteve menor custo em termos de COD removido, o que pode ser explicado pela alta concentração de COD inicial. Já em termos de R\$/m³, foi o processo que teve maior custo, o que ocorre devido à alta dosagem de reagente necessária.

Com o efluente têxtil pré-tratado, o custo por remoção de COD foi bastante elevado, pois a água residuária têxtil foi pré-tratada biologicamente, restando em solução, em maioria, compostos não-biodegradáveis, recalcitrantes, e certamente de mais difícil oxidação. Entretanto, pode-se ver que o custo por metro cúbico (R\$ 4,35/m³) foi bem menor do que para o processo com efluente bruto (R\$ 14,84/m³), de onde se pode sugerir que um pré-tratamento biológico seria uma boa alternativa para a viabilidade econômica do processo, já que sistemas de lodos ativados normalmente são bem mais econômicos do que sistemas utilizando o processo foto-Fenton (LEDAKOWICZ *et al.*, 2001).

Como analisado anteriormente, existe a possibilidade de redução do tempo de reação para as dosagens ótimas estudadas nos processos Fenton e foto-Fenton, o que levaria a menores custos, os quais podem ser vistos na tabela 5.30.

Tabela 5.30: Custos para os processos Fenton e foto-Fenton, nas dosagens ótimas de reagentes, e tempo mínimo de reação.

Processo	Solução	C _{H2O2} (mg/L)	C _{Fe2+} (mg/L)	Tempo (min)	Custo (R\$/m ³)	Custo (R\$/kg de COD removido)
Fenton	Corante, 100 mg/L	306	35	26	1,01	666,62
Foto-Fenton	Corante, 100 mg/L	151	26	34	1,45	395,07
Foto-Fenton	Efluente têxtil bruto	7852	1572	13	13,18	187,05
Foto-Fenton	Efluente têxtil pré-tratado	1310	254	18	2,86	438,26

É interessante observar que o processo Fenton, apesar de não utilizar lâmpada UV, teve a maior redução de custo (40,2% para R\$/m³ e 44,5% para R\$/kg de COD removido). Isso pode ser explicado pela formação do patamar de máxima redução de COD que ocorre neste processo, tornando a redução do tempo de reação bastante vantajosa.

A redução de custo para o processo com efluente pré-tratado foi de 34,3% para R\$/m³ e 30,6% para R\$/kg de COD removido, bem mais significativa do que a redução para o processo com efluente bruto, que foi 11,2% para R\$/m³ e 4,2% para R\$/kg de COD removido. Isso acontece porque a maior parcela dos custos envolvidos no tratamento do efluente bruto é devido a custos com reagentes, que permanecem constantes ao se diminuir o tempo de reação. Já no processo com efluente pré-tratado, o custo com reagentes é bem menor, devido à menor concentração de COD em solução.

De qualquer forma, vale ressaltar que a redução das quantidades de reagentes empregadas nos processos, bem como a diminuição do tempo de reação, levam a custos menores, sendo de fundamental importância o estudo das dosagens e tempo de reação ótimos para otimização dos processos.

6. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos no presente estudo, observou-se que o corante R-19 é química e fotoliticamente muito estável, visto que sua degradação não foi possível com o uso de apenas UV ou somente peróxido de hidrogênio nas dosagens estudadas.

A aplicação de peróxido de hidrogênio, em doses apropriadas, catalisado por radiação ultravioleta, pôde levar a redução de COD de até 91,1% e descoloração total da solução de corante. Entretanto, o processo H_2O_2/UV é comparativamente lento e necessita altas doses de H_2O_2 e UV para descoloração efetiva. Embora seja capaz de destruir a maioria dos compostos orgânicos em meio aquoso, e esteja sendo cada vez mais empregado para a remediação de águas contaminadas, existem situações (elevadas concentrações e DQO) em que seu custo se torna inviável. Observou-se também que o aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio a partir de um certo valor (493 mg/L) não exercia grande influência na velocidade de degradação de COD, provavelmente devido ao “seqüestro” de radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio, quando presente em excesso.

No processo Fenton, a descoloração da solução de corante foi muito rápida, levando poucos minutos. Observou-se que aumentos na concentração de Fe^{2+} inicial aceleravam a velocidade de degradação, contudo, após 18 minutos de reação, a concentração de COD permaneceu praticamente constante, o que deve ter ocorrido devido à formação de alguns intermediários resistentes a oxidação adicional. A degradação máxima de COD obtida foi de 36,8%, e a redução máxima de cor (ADMI) e de absorvância a 591 nm foram 94,5 e 98,9%, respectivamente.

No processo foto-Fenton para degradação do corante Azul Reativo 19, observou-se que aumentos na concentração inicial de íon ferroso aceleravam a degradação de COD. Contudo, após 1 hora de reação, as concentrações finais de COD eram muito parecidas. As remoções máximas de COD, cor e absorvância a 591 nm obtidas foram 94,5; 99,4 e 100%, respectivamente.

Nos processos Fenton e foto-Fenton observou-se a formação de um precipitado, gerado provavelmente devido a processo de coagulação que ocorreu paralelamente às reações de oxidação. Todavia, observou-se que, quando houve radiação ultravioleta, uma menor quantidade de precipitado foi formada, facilitando a disposição e re-dissolução dos complexos de ferro em solução.

A dosagem ótima de reagentes (proporção $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ em mg/L) obtida foi de 30:300:36 para o processo Fenton e 30:150:36 para o foto-Fenton, notando-se que, para o processo foto-Fenton, é possível a diminuição das quantidades de reagentes.

O estudo da degradação de efluente bruto da indústria têxtil por foto-Fenton obteve reduções de COD, cor, DBO e DQO de 49,7; 80,2; 19,2 e 41,8%, respectivamente, e para o efluente têxtil pré-tratado pelo processo de lodos ativados, obteve-se 28,7; 70,9; 11,9 e 30,2%, respectivamente. Para ambos os efluentes, observou-se aumento da biodegradabilidade e formação de precipitado. Notou-se também uma inibição da oxidação fotoquímica, provavelmente devido à presença de espécies tais como o Cl^- , entre outras, em solução. O estudo econômico mostrou ser mais interessante a utilização do processo foto-Fenton após um tratamento biológico.

Em suma, observou-se que a introdução de radiação ultravioleta ao sistema contendo reagente de Fenton acelera a degradação de COD, elimina a formação de patamares de máxima redução de COD, que ocorre no processo Fenton, e permite a utilização de menores quantidades de reagentes, além de gerar menos precipitado. Sob o ponto de vista econômico, é um processo mais caro em termos de R\$/m³, porém, mais barato que o processo Fenton, em termos de R\$/massa de COD removida.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do tema, os seguintes estudos são propostos:

- Variação da concentração inicial de corante nos processos;
- Uso de luz solar e lâmpadas de diferentes potências;
- Variação da vazão/taxa de recirculação;
- Uso de diferentes sais de Ferro, como por exemplo $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nos processos Fenton e foto-Fenton;
- Utilização de outras classes de corantes (azo, dispersos, etc);
- Adição contínua de reagentes;
- Análise dos subprodutos das reações fotoquímicas;
- Caracterização do precipitado formado nos processos Fenton e foto-Fenton;
- Estudo da possibilidade de reciclagem do precipitado dos processos Fenton e foto-Fenton;
- Otimização da dosagem de reagentes para processo com efluente têxtil;
- Conjugação de POA e processos biológicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, D. H., CHANG, W. S., YOON, T. I. (1999). **Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process.** *Process Biochemistry*, **34**, 429-439.

ALATON, I. A., BALCIOGLU, I. A. (2001). **Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 247-254.

ALCÂNTARA, M. R., DALTIM, D. (1996). **A química do processamento têxtil.** *Química Nova*, **19**, 320-330.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica (2001). **Tarifas Médias por Classe de Consumo.**

Disponível no site da ANEEL. URL: <http://www.aneel.gov.br/>

(Acessada em Dezembro de 2001)

APHA-AWWA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 19^a ed., Washington DC: American Public Health Association-American Water Works Association, 1995. p. 2.3-2.6, 3.66-3.68, 4.65-4.69, 5.12-5.17.

APLIN, R., WAITE, T. D. (2000). **Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes.** *Water Science and Technology*, **42** (5-6), 345-354.

- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I. A., TUHKANEN, T. *et al.* (2000). **H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater.** *Journal of Environmental Engineering*, October 2000, 903-911.
- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I. A., TUHKANEN, T. (1999). **Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent.** *Chemosphere*, **39** (15), 2767-2783.
- BAHORSKY, M. S., BRYANT, D. H. (1995). **Textiles.** *Water Environmental Research*, **67**, 544-548.
- BALANOSKY, E., HERRERA, F., LOPEZ, A. *et al.* (2000). **Oxidative degradation of textile wastewater. Modeling reactor performance.** *Water Research*, **34** (2), 582-596.
- BECKMANN, W., SEWEKOW, U. (1991). *Textil Praxis*, **4**, 346.
- BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G. (1996). **Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes.** *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **1** (1), 13-17.
- BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., GOB, S. *et al.* (1998). **New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions.** *Journal of Physics and Chemistry A.*, **102** (28), 5542-5550.
- CHEN, F., XIE, Y, HE, J. *et al.* (2001). **Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **138**, 139-146 apud Fenton, H. J. H., (1894). *Journal of the Chemical Society*, **6**, 899.
- CONCHON, J. A. (1995). **Indústria têxtil e o meio ambiente.** *Calquim*, p. 12-16.

- COOPER, P. (1993). *Journal of the Society of Dyers Colourist*, **100**, 96.
- ECKENFELDER Jr., W. W. **Industrial Water Pollution Control**. Chicago: McGraw-Hill, 1989. p. 300-302.
- ECKENFELDER Jr., W. W. **Principles of water quality**. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p. 130.
- EPA. **Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook**. Cincinnati: Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, 1998. p. 2.1-2.4.
- FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNICAMP, 2001.
- FUNG, P. C., HUANG, Q., TSUI, S. M. *et al.* (1999). **Treatability study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide**. *Water Science and Technology*, **40** (1), 153-160.
- GALINDO, C., JACQUES, P., KALT, A. (2001). **Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 47-56.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. (2000). **Corantes têxteis**. *Química Nova* **23** (1), 71-78.
- GUBITZ, G. M., CAVACO-PAULO, A. (2001). **Biotechnology in the textile industry – perspectives for the new millennium**. *Journal of Biotechnology*, **89**, 89-90.
- GUIMARÃES, J. R. **Apostila de Processos Oxidativos Avançados**. Campinas, 2000.

- HAAS, C. N., VAMOS, R. J. **Hazardous and Industrial Waste Treatment**, New Jersey: Ed. Prentice Hall, 1995. p.56-65.
- HERRERA, F., LOPEZ, A., KIWI, J. (2000). **Photochemical activated degradation of reactive dyes. Statistical modeling of the reactor performance.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **135**, 45-51.
- INCE, N. H., TEZCANLI, G. (1999). **Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: Preparation for reuse.** *Water Science and Technology*, **40** (1), 183-190.
- KAO, C. M., CHOU, M. S., FANG, W. L. *et al.* (2001). **Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength admittance methods in Taiwan.** *Chemosphere*, **44**, 1055-1063.
- KUEHNI, R. G. **Color - An Introduction to Practice and Principles**, 1^a ed., New York: John Wiley & Sons, 1997. p.18-20, 109-113.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. *et al.* (2002). **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, **25** (1), 78-82.
- KUO, W. G. (1992). **Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent.** *Water Research*, **26** (7), 881-886.
- LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R. (2001). **Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes.** *Journal of Biotechnology*, **89**, 175-184.
- LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M. (2000). **Impact of advanced oxidation processes on the biodegradation kinetics of industrial wastewater.** *Water Science and Technology*, **41** (12), 157-164.

- LIAO, C., LU, M., YANG, Y. *et al.* (2000). **UV-catalysed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater.** *Environmental Engineering Science*, **17** (1), 9-18.
- LIN, S. H., LO, C. C. (1997). **Fenton process for treatment of desizing wastewater.** *Water Research*, **31** (8), 2050-2056.
- LIZAMA, C., YEBER, M. C., FREER, J. *et al.* (2001). **Reactive dyes decolouration by TiO₂ photo-assisted catalysis.** *Water Science and Technology*, **44** (5), 197-203.
- MCCALLUM, J. E. B., MADISON, S. A., ALKAN, S. *et al.* (2000). **Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye Uniblue A.** *Environmental Science and Technology*, **34**, 5157-5164.
- METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering**, 3^a ed., New York: McGraw-Hill, 1991, 1334p.
- MINUSSI, R. C., MORAES, S. G., PASTORE, G. M. *et al.* (2001). **Biodecolorization screening of synthetic dyes by four white-rot fungi in a solid medium: possible role of sidephores.** *Letters in Applied Microbiology*, **33**, 21-25.
- MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis.** Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- MOREIRA, P. R., ALMEIDA-VARA, E., SENA-MARTINS, G. *et al.* (2001). **Decolourisation of Remazol Brilliant Blue R via a novel *Bjerkandera* sp. strain.** *Journal of Biotechnology*, **89**, 107-111.
- OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., GOMES NETO, J. A., JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. (2001) **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton.** *Química Nova*, **24** (2), 188-190.

- OLLIKA, P., ALHONMAKI, K., LEPPANEN, V. *et al.* (1993). **Decolorization of azo, triphenyl methane, heterocyclic, and polymeric dyes by lignin peroxidase isoenzymes from *Phanerochaete chrysosporium*.** *Applied Environmental Microbiology*, **59**, 4010-4016.
- O'NEILL, C., HAWKES, F. R., HAWKES, D. L. *et al.* (1999). **Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74**, 1009-1018.
- PANSWAD, T. LUANGDILOK, W. (2000). **Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions.** *Water Research*, **34** (17), 4177-4184.
- PELEGRINI, R., PERALTA-ZAMORA, P., ANDRADE, A. R. *et al.* (1999). **Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes.** *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 83-90.
- PERALTA-ZAMORA, P., KUNZ, A., MORAES, S. G. *et al.* (1999). **Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes.** *Chemosphere*, **38** (4), 835-852.
- PERES, C. S. (1997). **Compostos recalcitrantes à degradação biológica.** *Livro de resumos do 3º Seminário Internacional de Tecnologia Enzimática, 29 a 31 de Outubro de 1997.* Rio de Janeiro, RJ.
- PIERCE, J. (1994). **Colour in textile effluents - the origins of the problem.** *Journal of the Society of Dyers Colourist*, **110**, 131-133.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R. *et al.* (2001). **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** *Bioresource Technology*, **77**, 247-255.

- ROT, U., MINKE, R. (1999). **Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry.** *Water Science and Technology*, **40** (1), 137-144.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R. (1996). **The use of iron in advanced oxidation processes.** *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **1** (1), 18-26.
- SLOKAR, Y. M., LE MARECHAL, A. M. (1998). **Methods of Decoloration of Textile Wastewaters.** *Dyes and Pigments*, **37** (4), 335-356.
- SOARES, G. M. B., COSTA-FERREIRA, M., AMORIM, M. T. P. (2001). **Decolorization of an anthraquinone-type dye using a laccase formulation.** *Bioresource Technology*, **79**, 171-177 apud SCHLIEPHAKE, K., LONERGAN, G. T. (1996). **Laccase variation during dye decolourisation in a 200L packed-bed bioreactor.** *Biotechnology Letters*, **18** (8), 881-886.
- SOLOZHENKO, E. G., SOBOLEVA, N. M., GONCHARUK, V. V. (1995). **Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation.** *Water Research*, **29** (9), 2206-2210.
- SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S. N. (2001). **A comparative study of oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent.** *Wat. Res.*, **35** (9), 2129-2136 apud WALLING, C., KATO, S. (1971) **The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion.** *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 4275-4281.
- TANG, W. Z., CHEN, R. Z. (1996). **Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/Iron powder system.** *Chemosphere*, **32** (5), 947-958.
- TSUI, S. M., CHU, W., FUNG, P. C. *et al.* (2001). **Removal of hydrophobic dyestuff from dyeing wastewater by photo-sensitization process.** *Water Science and Technology*, **43** (2), 305-312.

- TUNAY O., KABDASLI, I., EREMEKTAR, G. *et al.* (1996). **Color removal from textile wastewaters**. *Water Science and Technology*, **34** (11), 9-16.
- US PEROXIDE (2001). **BOD and COD reduction using hydrogen peroxide**. Disponível no site da US Peroxide.
URL: <http://h2o2.com/applications/industrialwastewater.html>
(Acessada em Julho de 2001)
- VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W. (1998). **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **72**, 289-302.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, Vol. 1, 2^a ed., Belo Horizonte: SEGRAC, 1995. p.66-68.
- WEBER W. J., Jr., LeBOEUF E. J. (1999). **Processes for advanced treatment of water**. *Water Science and Technology*, **40** (4-5), 11-19.
- WEBER, E. J., STICKNEY, V. C. (1993). **Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone**. *Water Research*, **27** (1), 63-67.
- Xu, Y. (2001). **Comparative studies of the Fe^{3+/2+} - UV, H₂O₂ - UV, TiO₂ - UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water**. *Chemosphere*, **43**, 1103-1107.
- ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**, 2^a ed., New York: V. C. H. Publishers, 1991. 496p.