

Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC

Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ in treating synthetic textile wastewater containing the dye Black Biozol UC

Leonardo Madeira Martins

Mestrando em Desenvolvimento e Meio Ambiente na Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Carlos Ernando da Silva

Doutor em Engenharia Química. Professor da UFPI

José Machado Moita Neto

Doutor em Química. Professor da UFPI

Álvaro Silva Lima

Doutor em Engenharia de Alimentos. Professor da Universidade Tiradentes (Unit)

Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Doutora em Química. Professora da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Resumo

Os efluentes têxteis, geralmente, são carregados de corantes não biodegradáveis, o que dificulta o seu tratamento. Dentre as novas alternativas de tratamento estudadas, estão os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os mesmos são processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, capazes de mineralizar a matéria orgânica. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação dos POA (Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂) no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Dentre os processos estudados, o mais eficiente foi o foto-Fenton (H₂O₂ = 1.500 mg.L⁻¹ e Fe²⁺ = 75 mg.L⁻¹), em pH = 3, que obteve 95,4% e 73,0% para as remoções de cor e demanda química de oxigênio (DQO), respectivamente.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados; efluente têxtil sintético; Preto Biozol UC.

Abstract

The textile wastewater is usually loaded with non-biodegradable dyes, which hinder its treatment. Advanced Oxidation Processes (AOP) are among new treatment alternatives. They are processes with potential to produce hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), highly oxidizing species, capable of mineralizing the organic matter. Thus, the aim of this work was to study the application of the AOP (Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂) in the treatment of synthetic textile wastewater containing the Black Biozol UC dye. Among the studied processes, the most efficient was photo-Fenton (H₂O₂ = 1,500 mg.L⁻¹ and Fe²⁺ = 75 mg.L⁻¹), at pH = 3, for color and chemical oxygen demand (COD) removals of 95.4% and 73.0%, respectively.

Keywords: advanced oxidation processes; synthetic textile wastewater; Black Biozol UC

Endereço para correspondência: Leonardo Madeira Martins – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal do Piauí – Avenida Universitária, 1310, Campus Universitário Ministro Petrônio Portela – Ininga – 64049-550 – Teresina (PI), Brasil – Tel.: (86) 9984-0281 – E-mail: leonardomadeirapi@hotmail.com

Recebido: 21/01/11 – **Aceito:** 28/04/11 – **Reg. ABES:** 015 11

Introdução

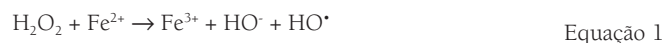
A indústria têxtil tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no que concerne ao tratamento de seus efluentes. Os mesmos são de alta complexidade, pois possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de corantes sintéticos e distintas potencialidades de toxicidade, tornando-os um dos mais difíceis de tratamento e um dos mais poluentes.

Conforme Peralta-Zamora *et al.* (2002), o aumento da complexidade e dificuldades de tratamento dos efluentes têxteis têm levado à busca de novos métodos de tratamento desses rejeitos. Desta forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma boa alternativa. Conforme Teixeira e Jardim (2004), esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais livres.

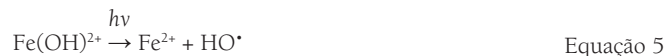
Segundo Stasinakis (2008), o principal mecanismo dos POA é a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que são livres e altamente reativos. Esses radicais são eficazes na destruição de produtos químicos orgânicos porque são eletrófilos e reativos. Os mesmos reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos.

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo o estudo da aplicação dos POA do tipo Fenton, foto-Fenton e UV/ H_2O_2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Esse corante foi escolhido por ser bastante utilizado nas indústrias têxteis da cidade de Teresina, Piauí, e por ser considerado de difícil remoção pela indústria na qual o mesmo foi doado para a pesquisa. Até o momento da produção deste artigo, não foram encontradas evidências de trabalhos semelhantes que estudaram a degradação desse corante em efluentes aquosos em periódicos nacionais e internacionais.

Conforme Lucas e Peres (2006), no processo Fenton, o íon Fe^{2+} inicia e cataliza a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais $\text{HO}\cdot$ (Equação 1). Esses radicais são capazes de rapidamente atacar substratos orgânicos (RH), causando a decomposição química por abstração de H e adição em ligações insaturadas C-C (Equações 2 a 4):



No processo foto-Fenton, diferentemente do Fenton, há a presença da radiação ultravioleta (UV). Segundo Gogate e Pandit (2004), a reação primária do processo foto-Fenton é (Equação 5):



Onde $h\nu$ representa a radiação ultravioleta.

Assim como no processo Fenton, os radicais hidroxila formados no foto-Fenton reagem destruindo os poluentes (RH) (Equação 2). De acordo com Gogate e Pandit (2004), o radical orgânico gerado na sequência de reações reage instantaneamente com o oxigênio dissolvido para produzir um radical peroxil, que inicia a reação em cadeia de radicais livres, levando a uma oxidação posterior (Equação 6):



Segundo a EPA (1998), a geração de $\text{HO}\cdot$ pelo processo UV/ H_2O_2 se dá conforme a Equação 7.



Para Domènech *et al.* (2001), em um meio com excesso de peróxido e altas concentrações de $\text{HO}\cdot$, há a tendência de existirem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação, pois os radicais $\text{HO}\cdot$ são suscetíveis de recombinarem ou de reagirem (Equações 8 a 10):



Materiais e Métodos

Os experimentos com o efluente têxtil sintético foram realizados em fotorreator, com capacidade de 1 L (Figura 1), conforme esquema produzido por Simon *et al.* (2007). O sistema de irradiação é composto de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 80 W, modelo HPLN80W (Philips), sem o bulbo original e encapsulada por um tubo de quartzo de 23 mm de diâmetro e 140 mm de altura.

A lâmpada ficou imersa no efluente, protegida por um tubo de quartzo. A homogeneidade da solução foi mantida por meio de um agitador magnético; para manter as condições isotérmicas em torno de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, foi utilizado um banho ultratermostatizado.

As amostras foram coletadas em intervalos pré-estabelecidos, entre 0 e 120 minutos, medindo-se a demanda química de

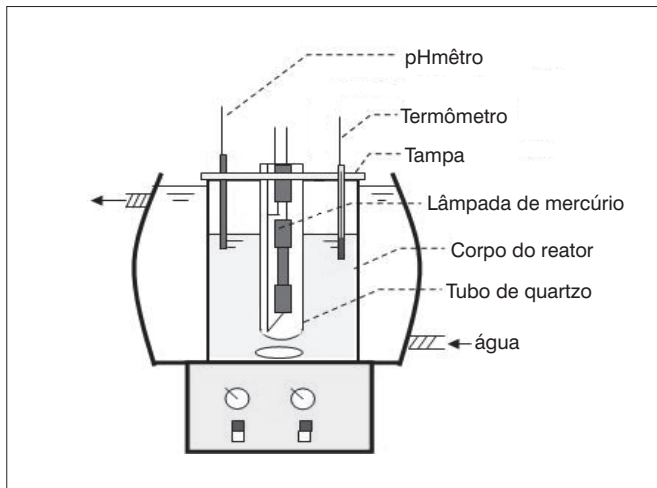


Figura 1 – Esquema do foto-reator, adaptado pelos autores.

oxigênio (DQO) no início e no final da reação, por meio do método do refluxo fechado, conforme APHA, AWWA, WEF (1999). A cor era analisada através de espectrofotômetro de feixe simples, após agitação de cada amostra em centrifuga durante 3 minutos, a 2.000 rpm, com o fim de coagular e sedimentar o material coloidal e em suspensão.

A concentração residual de peróxido de hidrogênio foi determinada pelo método iodométrico segundo Ohlweiler (1968), pois a mesma interfere na análise de DQO.

Para fazer essa correção, foram utilizadas as Equações 11 e 12, indicadas por Kang *et al.* (1999), conforme descrito abaixo:

$$\text{DQO (mg.L}^{-1}\text{)} = \text{DQO}_{\text{final}} - f[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Equação 11}$$

$$f = 0,4706 - 4,06 \times 10^{-5}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Equação 12}$$

O efluente têxtil sintético foi produzido a partir do corante Preto Biozol UC, conforme metodologia apresentada por Mo *et al.* (2007), conforme a Tabela 1.

É importante ressaltar que não foi objetivo da pesquisa testar diferentes tipos de efluentes sintéticos, mas apenas simular a situação de carga orgânica juntamente com corante. A oxidação do corante é sempre mais rápida que a do efluente sintético. O método de medida não acompanhou o efluente sintético, apenas o corante. A medida de DQO garante o conhecimento do que aconteceu com a matéria orgânica antes e depois do experimento.

As principais características do corante Preto Biozol UC, conforme sua Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), encontram-se na Tabela 2. Não foi identificado o número do corante Preto Biozol UC no *Colour Index International*.

Devido à escassez de informações sobre a estrutura molecular do corante, foi necessário fazer algumas análises complementares, tais como: análise elementar (CHNOS), análise termogravimétrica

(TGA), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de infravermelho.

Conforme Neyens e Baeyens (2003), o processo Fenton é mais eficiente em meio ácido. Assim, todos os POA estudados (Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂) foram aplicados no efluente têxtil sintético em meio ácido (pH 2 e 3), ajustados com H₂SO₄ antes do início e NaOH no final (t = 120 minutos) de cada processo.

Em todos os processos, foram utilizados H₂O₂ (35% w/w). Foi utilizado também FeSO₄·7H₂O para o Fenton e foto-Fenton, como fonte de Fe²⁺.

Para a definição da melhor relação entre os reagentes ([H₂O₂]:[Fe²⁺]), estudou-se a relação 5 e 20, escolhidas aleatoriamente. Tais relações foram utilizadas em processo Fenton aplicado num efluente têxtil sintético, em pH = 3, utilizando-se a remoção de cor como parâmetro de análise. Conforme mostrado na seção Resultados e Discussões, a relação 20 foi a que mostrou maior eficiência quanto ao parâmetro analisado. Assim, para os experimentos Fenton e foto-Fenton, foi utilizada essa relação, em pH = 2 e 3 (Tabela 3).

É importante destacar que os valores das concentrações de H₂O₂ foram escolhidos aleatoriamente.

Tabela 1 – Composição do efluente sintético

Composição	Concentração (g.L ⁻¹)
Corante	0,10
Álcool polivinílico	0,50
NaCl	0,25
Na ₂ SO ₄	0,75

Tabela 2 – Principais características do corante Preto Biozol UC

Caracterização química	Corante azo aniônico
Risco para a saúde	Irritante para os olhos
Densidade a granel	840 kg.(m ³) ⁻¹
Solubilidade em água	< 1 g.L ⁻¹ (25°C) pouco solúvel
Toxicidade oral aguda	LD50 > 5.000 mg.kg ⁻¹ (Ratazana)
Biodegradabilidade	- 15% (28 d, DQO) Método: OCDE 302B*1992 Zahn-Wellens/ EMPA (inerente) - 3% (28 d, CO ₂) Método: OCDE 302B*1992 Zahn-Wellens/ EMPA (inerente)

d: dias; DQO: demanda química de oxigênio.

Tabela 3 – Concentrações dos reagentes

H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)
500	25
750	37,5
1.000	50
1.250	62,5
1.500	75

A determinação da relação dos reagentes ($[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$) segundo o substrato é uma forma de se minimizarem os efeitos sequestradores dos radicais hidroxila, provocados em alguns casos pelo excesso de H_2O_2 (Equações 8 e 9).

Foram realizados 10 experimentos para cada processo (Fenton, foto-Fenton e UV/ H_2O_2) em pH 2 e 3, totalizando 30 experimentos.

Não foi feito estudo toxicológico do efluente, *in natura* ou tratado, pois o mesmo não se tratava de um efluente real.

Resultados e Discussões

Caracterização do corante Preto Biozol UC

A análise elementar foi realizada com o objetivo de se determinarem os teores de nitrogênio, carbono, hidrogênio e enxofre no corante, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.

A determinação do teor de oxigênio na amostra foi realizada com o auxílio da análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera oxidante. Nessa análise, a amostra foi submetida a uma temperatura aproximada de 950°C. A massa inicial da amostra foi de 23,436497 mg e, ao final do teste, 13,602131 mg. A partir daí, foi possível calcular o teor de cinzas, a saber, 58,04%. A soma dos percentuais dos elementos mostrada na Tabela 4 com o percentual de cinzas resulta em 86,84% da amostra; portanto, por diferença, o teor de oxigênio é de 13,16%.

Tabela 4 – Análise elementar do corante Preto Biozol UC

	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Enxofre
Percentual (%)	4,3	20,25	2,25	2,00

Tabela 5 – Grupos funcionais identificados no corante a partir do infravermelho

Grupos funcionais	Faixa do espectro de absorvância
CH ₂	v, m, 1465 (Metileno)
CH ₃	v, m, 1375 (Metil)
C=C	v, m-f, 1660-1600 (Alceno) v, m-f, 1600-1475 (Aromático)
C-O	v, F, 1300-1000 (Álcool ou Éter ou Anidridos)
O-H	v, F, 3650-3100 (Álcool ou Fenol)
N-H	v, f-m, 3600-3200 (Amina ou Amida)
NO ₂	v, F, 1380-1300 (Nitro)
C-N	v, f-m, 1230-1030 (Alquil-Amina) v, f-m, 1360-1250 e v, f-m, 1280-1180 (Aрил-Alquil-Amina)
S=O	v, F, 1050 (Sulfóxido) v, F, 1375-1300 e 1350-1140, (Sulfônico ou Cloretos de Sulfonila ou Sulfatos ou Sulfonamidas)
C-X	v, F, 1400-500 (Haleto de Alquila)

v: estiramento; F: forte; m: média; f: fraca.

Os resultados da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) indicaram a existência de O, Cl e Na com os seguintes percentuais de peso na amostra, 2,94, 75,5, e 19,4%, respectivamente.

De acordo com os resultados do EDS e TGA, é possível dizer que há a presença de NaCl no corante, porém em quantidade desconhecida, e que o elemento Cl também pode fazer parte da molécula do mesmo, já que o espectro de infravermelho identificou a presença do(s) grupamento(s) haleto de alquila, conforme Tabela 5.

Os grupamentos funcionais existentes no corante estão relacionados na Tabela 5. Os mesmos foram identificados conforme Lopes e Fascio (2004) e Pavia *et al.* (2001).

Não foi observada, no espectro de infravermelho do corante, absorção entre 1.820 a 1.630 cm^{-1} ; portanto, conforme Lopes e Fascio (2004), o mesmo não possui o grupo funcional (C=O).

Caracterização do efluente têxtil sintético

A solução aquosa do corante apresentou comprimento de onda de máxima absorvância igual a 494 nm (Figura 2). Já o efluente têxtil sintético produzido possui comprimento de onda de máxima absorvância de 507 nm (Figura 3), com pH = 8,5 ± 0,5, a 25°C.

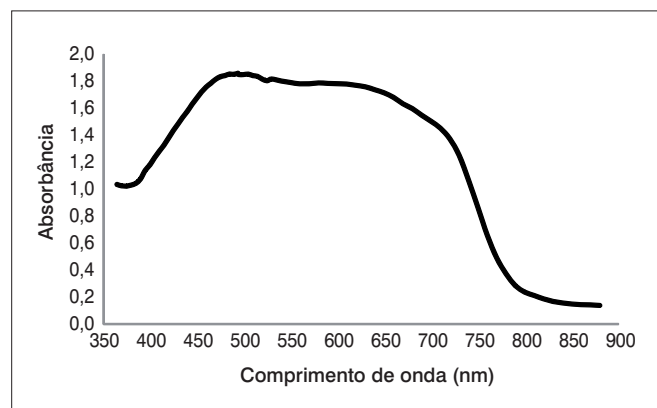


Figura 2 – Espectro de absorção UV-visível da solução aquosa do corante.

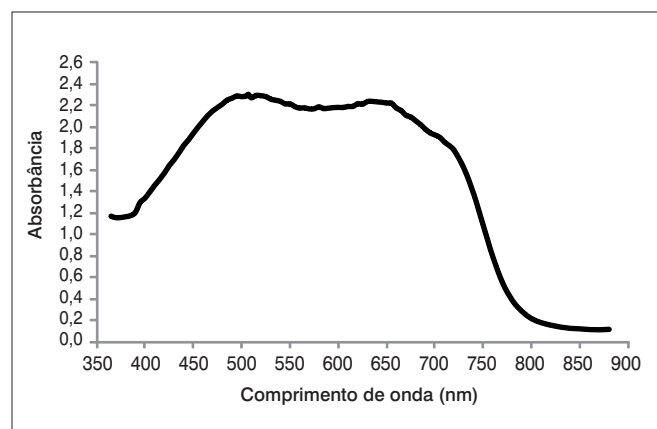


Figura 3 – Espectro de absorção UV-visível do efluente têxtil sintético.

A partir de várias soluções do corante Preto Biozol UC diluído em água destilada, foi determinada uma curva padrão para o mesmo ($y = 0,0253x$), sendo y a absorbância e x a concentração (mg.L^{-1}) do corante na amostra, com $R^2 = 0,9985$. A mesma é necessária para a determinação da concentração do corante.

Foi construída também uma curva de calibração para a determinação da concentração de DQO, a partir de uma solução padrão de bifalato de potássio em diferentes concentrações, conforme APHA, AWWA, WEF (1999), cuja equação da reta foi $y = 0,0005x - 0,0025$, sendo y a absorbância e x a concentração (mg.L^{-1}) do corante na amostra, com $R^2 = 0,9965$.

Estudo da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$

De acordo com Gulkaya *et al.* (2006), o estudo da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ é muito importante para a otimização da reação, já que o principal objetivo é saber a quantidade de ferro necessária a ser adicionada para a máxima produção de $\bullet\text{OH}$.

Para a aplicação no efluente têxtil sintético produzido a partir do corante Preto Biozol UC, a melhor relação encontrada foi 20, utilizando-se a remoção de cor como critério após aplicação do processo Fenton em pH igual a 3, conforme a Figura 4.

Aplicação do processo Fenton

De acordo com as Figuras 5 e 6, é possível observar que o processo foi mais eficiente na remoção de cor quando o pH foi 3, no tempo de 120 minutos. As melhores remoções de cor em pH = 2 e pH = 3 foram 65,9 e 86,2%, respectivamente.

As curvas na Figura 5 sugerem uma tendência crescente até o tempo de 80 minutos. Após isso, os valores de remoção de cor ($t = 80$, $t = 100$ e $t = 120$ minutos) tornam-se muito semelhantes, deixando as curvas com aspecto constante. Já as curvas da Figura 6 sugerem dois processos ocorrendo simultaneamente com tempo de meia-vida diferente.

O processo Fenton foi menos eficiente em pH = 2, tanto na remoção de cor (Figura 5), quanto na remoção de DQO (41,1%), quando $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo Spinks e Woods (1990) *apud* Nogueira *et al.* (2007), pH abaixo de 2,5 é prejudicial, pois a velocidade de degradação também diminui apesar de as espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila.

Conforme Wang *et al.* (2008), para valores de pH superiores a 4, os íons ferrosos facilmente se convertem a íons férricos que, na presença de hidróxido, produzem os complexos hidróxido-férricos, capazes de coagular e precipitar não só a matéria orgânica como também outros sólidos remanescentes após a oxidação por Fenton.

Em todos os experimentos, a DQO foi analisada no início ($t = 0$) e no final ($t = 120$ minutos) de cada processo, sempre em pH de trabalho,

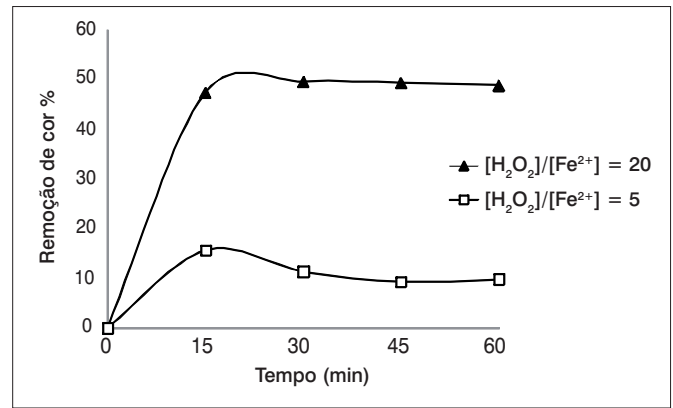


Figura 4 – Remoção de cor, considerando-se a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$, após aplicação de Fenton em pH = 3.

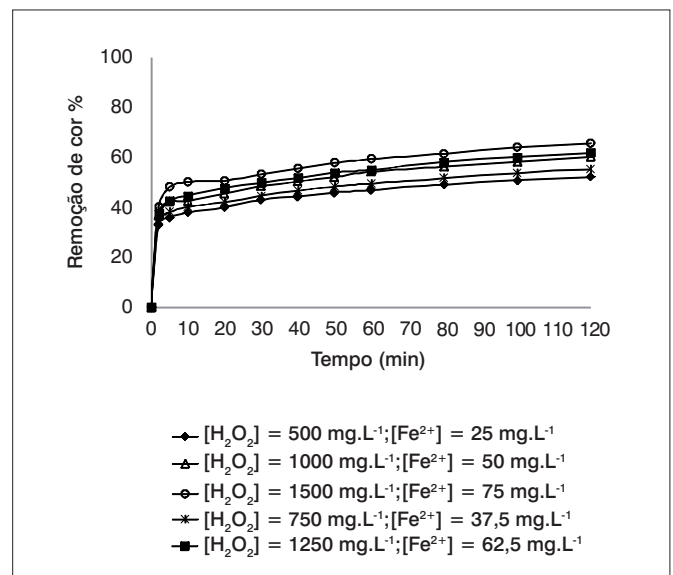


Figura 5 – Remoção de cor com a aplicação de Fenton em pH = 2.

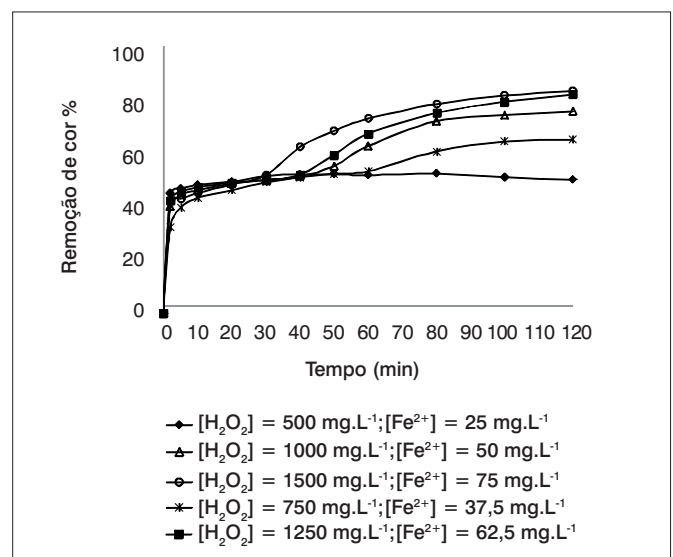


Figura 6 – Remoção de cor com a aplicação de Fenton em pH = 3.

ou seja, ácido. Não foram realizados experimentos no efluente quando o pH foi elevado a 7 para se verificar a contribuição disso na remoção de matéria orgânica.

Quanto à remoção de DQO do efluente, o processo Fenton mostrou-se mais eficiente, quando o pH era 3, chegando a 64,8% quando $[H_2O_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 75 \text{ mg.L}^{-1}$.

Considerando-se os resultados das remoções de cor nas Figuras 5 e 6, é possível observar que nos pontos 80, 100 e 120 minutos, os percentuais são muito semelhantes – as curvas seguem quase constantes. Neste sentido, resolveu-se analisá-los estatisticamente como se os mesmos representassem os pontos 120 de cada reação feita em triplicata. Esse mesmo raciocínio foi aplicado também aos processos foto-Fenton e UV/ H_2O_2 .

Após aplicação da ANOVA (Tabela 6) e do teste de Tukey nos dados referentes à remoção de cor, foi possível determinar o melhor processo Fenton em pH = 3.

De acordo com o resultado do Teste F, foram encontradas evidências de diferenças, ao nível de 5% de probabilidade, entre os tratamentos com relação à remoção de cor.

Após isso, foi aplicado o teste Tukey ($\alpha = 5\%$), para a comparação das médias dos tratamentos utilizados, cujos resultados mostraram que os processos $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1.000/50$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1.250/62,5$, são estatisticamente semelhantes, assim como $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1.250/62,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1.500/75$.

Considerando-se os resultados para o processo Fenton, o experimento mais eficiente na remoção de cor e DQO é aquele cujas concentrações dos reagentes são: $[H_2O_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 75 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH = 3.

Cinética de remoção de cor no processo Fenton pH = 3

A remoção de cor é diretamente influenciada pela concentração dos reagentes. Conforme a Figura 7, quanto maior a concentração, maior é a remoção de cor num menor intervalo de tempo. O processo que utiliza $[H_2O_2] = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 37,5 \text{ mg.L}^{-1}$ tem, aos 60 minutos, 54,86% de remoção de cor, enquanto o processo que utiliza o dobro da concentração dos reagentes tem remoção de cor de 53,48% em 30 minutos.

Conforme as Figuras 6 e 7, na etapa mais rápida, o peróxido de hidrogênio é consumido intensamente, devido à formação catalítica dos radicais $\bullet OH$. Porém, o Fe^{3+} produzido pode também reagir com o H_2O_2 , formando radicais com menor poder oxidante ($HO_2\bullet$), os

quais diminuem a quantidade do peróxido de hidrogênio. À medida que a concentração de H_2O_2 se reduz na solução, a formação de $\bullet OH$ é prejudicada, iniciando-se a etapa lenta da reação.

Os símbolos representados na Figura 7 referem-se a valores experimentais, enquanto as linhas cheias, a valores calculados, segundo o modelo de pseudo-primeira ordem ajustado em cada caso. Os valores de R^2 , calculados para cada POA, foram considerados satisfatórios para as situações estudadas. Esse raciocínio também é válido para as figuras que mostram a cinética de pseudo-primeira ordem para remoção de cor, utilizando os processos Fenton e UV/ H_2O_2 .

Para Núñez *et al.* (2007), considerando-se que a concentração da espécie reativa deve alcançar rapidamente um regime de estado estacionário durante o processo, e contanto que a concentração do oxidante (C_{OH}) possa ser considerada constante, a lei da taxa para o processo de degradação pode ser tratada como pseudo-primeira ordem, nos termos do consumo do composto orgânico – no caso, o corante. Portanto, o estudo cinético foi baseado na remoção de cor.

Para o efluente sintético, foi confirmado que o tratamento oxidativo empregado caracterizou-se por uma reação com cinética de pseudo-primeira ordem ($K = 2,08324 \times 10^{-3} \text{ L/mg.minuto}$), segundo a Equação 13:

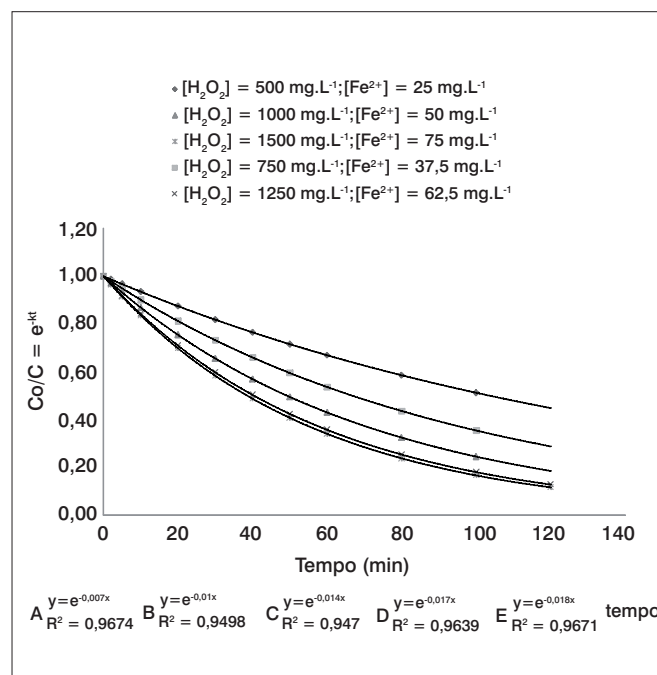


Figura 7 – Cinética de pseudo-primeira ordem para remoção de cor, utilizando-se o processo Fenton em pH = 3.

Tabela 6 – Resultados da ANOVA aplicada aos processos Fenton pH = 3

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	Significância
Entre grupos	1946,650	4	486,663	78,335	0,000
Dentro dos grupos	62,126	10	6,213		
Total	2008,776	14			

$$dC/dt = -k.C^\alpha \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

C: concentração do composto orgânico submetido à degradação por Fenton;

k: constante cinética;

α : ordem da reação;

t: tempo de reação.

A Equação 13 foi integrada para $\alpha = 1$ (pseudo-primeira ordem), obtendo-se a Equação 14. A mesma deu origem ao ajuste dos dados experimentais, como apresentado na Figura 7.

$$C/C_0 = e^{-kt} \quad \text{Equação 14}$$

Aplicação do processo foto-Fenton

Durante o processo foto-Fenton, foi possível observar que, em pH = 2, conforme Figura 8, a reação seguiu uma tendência crescente. Já em pH = 3, a maior remoção de cor ocorreu nos primeiros 30 minutos de reação, como demonstra a Figura 9. Após esse tempo, as taxas de remoção de cor foram praticamente constantes.

Comparando-se as Figuras 5 e 8 e 6 e 9, é possível observar a influência da radiação UV na eficiência dos processos. Como mostrado anteriormente, a maior remoção de cor obtida com o processo Fenton foi de 86,2%, aos 120 minutos, quando $[H_2O_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 75 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH = 3 (Figura 6). Nessa mesma condição, o processo foto-Fenton com apenas 20 minutos de reação remove 84,38% de cor (Figura 9). Portanto, no foto-Fenton, há uma maior remoção de cor num menor espaço de tempo.

A máxima remoção de cor obtida foi de 97,9%, nas concentrações: $[H_2O_2] = 1.250 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 62,5 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 2, em 120 minutos de reação e remoção de DQO de 55,9%. Já em pH = 3 e em concentrações de $[H_2O_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}] = 75 \text{ mg.L}^{-1}$, o processo conseguiu 92,1% de remoção de cor em apenas 30 minutos de reação, ou seja, apenas 1/4 do tempo total de análise. O mesmo chegou ao pico de 95,4% de remoção de cor e de 73,0% de remoção de DQO no fim dos 120 minutos.

Assim como no processo Fenton, conforme o resultado da ANOVA (Tabela 7), foram encontradas evidências de diferenças, ao nível de 5% de probabilidade, entre os tratamentos com relação à remoção de cor.

Os resultados do teste Tukey ($\alpha = 5\%$) mostraram que todos os processos foto-Fenton em pH = 3 são estatisticamente diferentes.

De acordo com os resultados, o processo foto-Fenton de maior eficiência em termos de remoção de cor e DQO está em pH = 3 (Figura 9) – 95,4 e 73,0%, respectivamente. As concentrações dos reagentes nesse processo foram: $H_2O_2 = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 75 \text{ mg.L}^{-1}$.

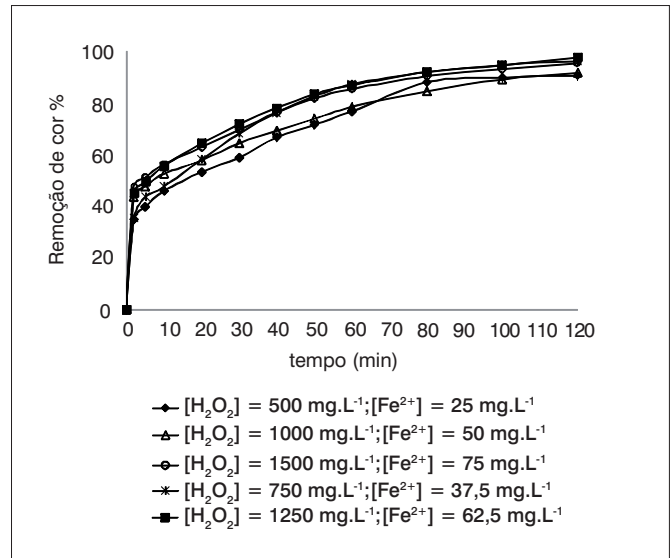


Figura 8 – Remoção de cor no processo foto-Fenton em pH = 2.

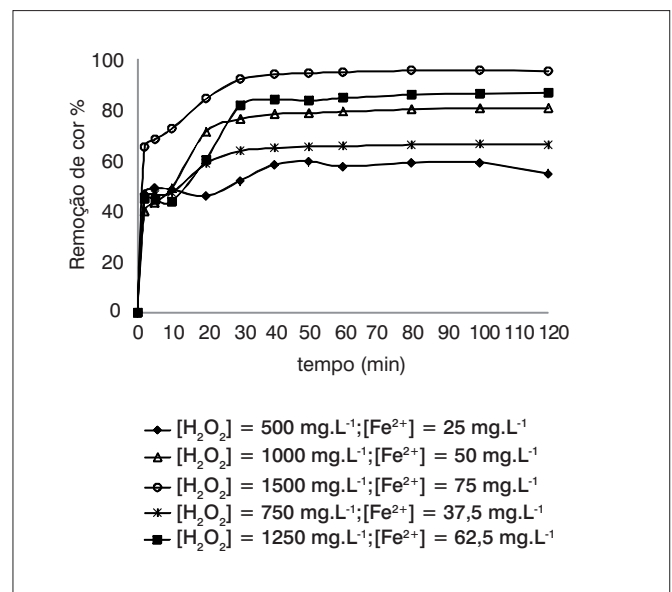


Figura 9 – Remoção de cor no processo foto-Fenton em pH = 3.

Tabela 7 – Resultados da ANOVA aplicada aos processos foto-Fenton pH = 3

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	Significância
Entre grupos	2833,166	4	708,291	513,453	0,000
Dentro dos grupos	13,795	10	1,379		
Total	2846,960	14			

Cinética do processo foto-Fenton pH = 3

Assim como o processo Fenton em pH = 3, o foto-Fenton em pH = 3 obedeceu a cinética de pseudo-primeira ordem ($K = 3,77321 \times 10^{-5}$ L/mg.minuto) para a remoção de cor (Figura 10).

Considerando-se as mesmas condições de pH e reagentes, o processo Fenton mais eficiente obteve remoção de cor de 86,2% aos 120 minutos de reação; já o processo foto-Fenton obteve remoção semelhante (84,4%) aos 20 minutos.

Conforme Rathi *et al.* (2003), a degradação de corante têxtil é mais eficiente e mais rápida quando há a combinação da luz UV com o reagente de Fenton, diferentemente de quando há a ausência de qualquer um dos constituintes.

Aplicação do processo UV/H₂O₂

Em pH = 2, houve uma proporcionalidade direta entre o aumento da concentração de H₂O₂ e a remoção de cor, ou seja, quanto maior a concentração do H₂O₂, maior eficiência na remoção de cor no processo UV/H₂O₂. Aos 120 minutos, o percentual de remoção de cor do experimento cuja concentração de peróxido foi 1.500 mg.L⁻¹ quase que dobrou com relação ao experimento que usou metade da concentração desse reagente. A melhor remoção de cor em pH = 2 foi de 75,9%, e DQO, de 34,0%, usando [H₂O₂] = 1.500 mg.L⁻¹, conforme Figura 11.

Araújo *et al.* (2006) observaram que, aumentando-se demasiadamente a quantidade de H₂O₂, o processo UV/H₂O₂ diminui a eficiência. Os mesmos verificaram que isso acontece, provavelmente, pela captura do •OH pelo H₂O₂, formando um radical menos reativo HO₂• (Equação 8).

Já em pH = 3, não houve nenhuma proporcionalidade. A maior eficiência em termos de remoção de cor (73,2%) e DQO (6,5%) ocorreu no experimento cuja concentração de H₂O₂ foi de 1.000 mg.L⁻¹, conforme Figura 12.

As curvas mostradas nas Figuras 11 e 12 possuem comportamento semelhante. As mesmas seguem uma tendência crescente. Em pH = 2, o processo UV/H₂O₂, quando [H₂O₂] = 1.500 mg.L⁻¹ (Figura 11), é mais eficiente que o processo Fenton, quando [H₂O₂] = 1.500 mg.L⁻¹ e [Fe] = 75 mg.L⁻¹ (Figura 5), em termos de remoção de cor.

Após aplicação da ANOVA (Tabela 8) nos resultados de remoção de cor, pode-se observar que também foram encontradas evidências

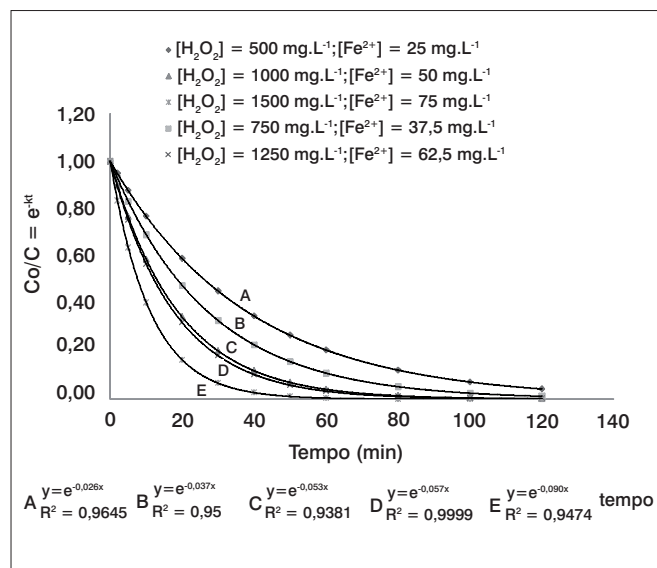


Figura 10 – Cinética de pseudo-primeira ordem para remoção de cor, utilizando-se o processo foto-Fenton em pH = 3.

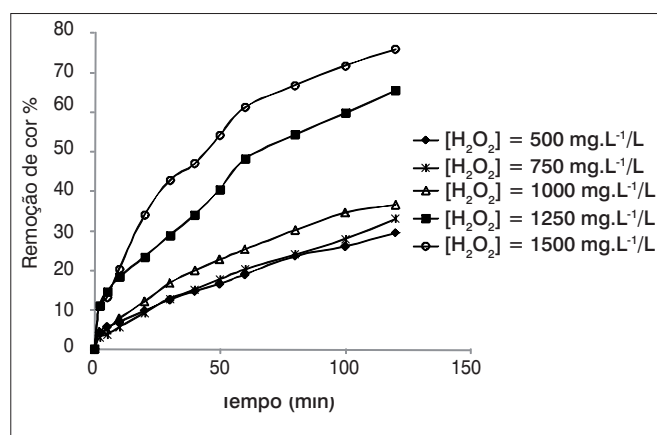


Figura 11 – Remoção de cor no processo UV/H₂O₂ em pH = 2.

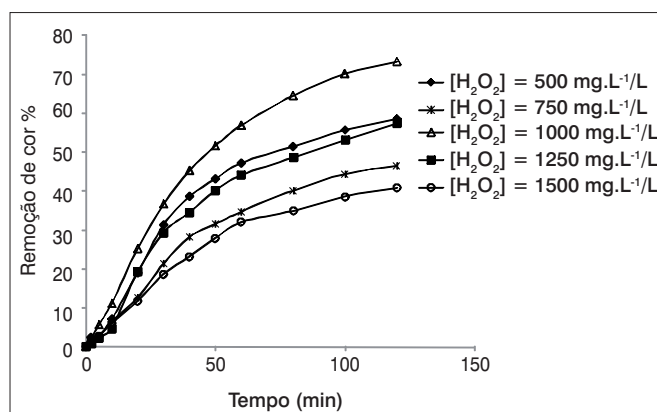


Figura 12 – Remoção de cor no processo UV/H₂O₂ em pH = 3.

Tabela 8 – Resultados da ANOVA aplicada aos processos UV/H₂O₂ em pH = 2

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	Significância
Entre grupos	5002,189	4	1250,547	67,083	0,000
Dentro dos grupos	186,419	10	18,642		
Total	5188,608	14			

de diferenças, ao nível de 5% de probabilidade, entre os tratamentos com relação à remoção de cor.

Os resultados do teste Tukey ($\alpha = 5\%$) mostraram que todos os processos UV/H₂O₂ cujas concentrações de peróxido utilizadas foram [H₂O₂] = 500 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 750 mg.L⁻¹ e [H₂O₂] = 1.000 mg.L⁻¹ são estatisticamente semelhantes, assim como os que utilizaram [H₂O₂] = 1.250 mg.L⁻¹ e [H₂O₂] = 1.500 mg.L⁻¹.

Considerando-se os resultados obtidos para o processo UV/H₂O₂, o experimento mais eficiente foi em pH = 2, com [H₂O₂] = 1.500 mg.L⁻¹.

Cinética do processo UV/H₂O₂ em pH = 2

Assim como os outros processos estudados, o UV/H₂O₂ em pH = 2 obedeceu uma cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 13), onde K = 6,18481 x 10⁻⁷ L/mg.minuto.

Conclusão

Dentre os POA, o que alcançou maior eficiência foi o foto-Fenton, na remoção de cor (95,4%) e DQO (73,0%), em pH = 3, com concentrações de [H₂O₂] = 1.500 mg.L⁻¹ e [Fe²⁺] = 75 mg.L⁻¹. O mesmo, também em termos de cinética do processo, foi o que obteve a maior remoção dos parâmetros estudados num menor intervalo de tempo. Portanto, o foto-Fenton é uma alternativa eficiente na remoção do corante Preto Biozol UC.

É interessante estudar a aplicabilidade desse processo em efluente têxtil real e extrapolar os resultados para escala real, comparando-se com os de bancada obtidos aqui. Além disso, é importante também o estudo da influência do pH na remoção de DQO.

Em todos os processos estudados, a remoção de DQO sempre foi maior nos experimentos que obtinham melhor remoção de cor em

determinado pH. No processo Fenton, a melhor remoção de DQO ocorreu em pH = 3, assim como a remoção de cor. Da mesma forma ocorreu no foto-Fenton. Já no processo UV/H₂O₂, a melhor remoção de DQO ocorreu em pH = 2, assim como a remoção de cor.

Vale ressaltar que é importante uma análise custo-benefício do processo foto-Fenton. A busca por fontes alternativas de Fe²⁺ para aplicação nesse processo tem importância econômica e ambiental.

O estudo da relação entre as concentrações dos reagentes ([H₂O₂]:[Fe²⁺]) contribuiu para a otimização das reações em termos de eficiência de processo.

A identificação do número do corante Preto Biozol UC no *Colour Index International* não foi possível durante a produção do artigo, embora seja de suma importância.

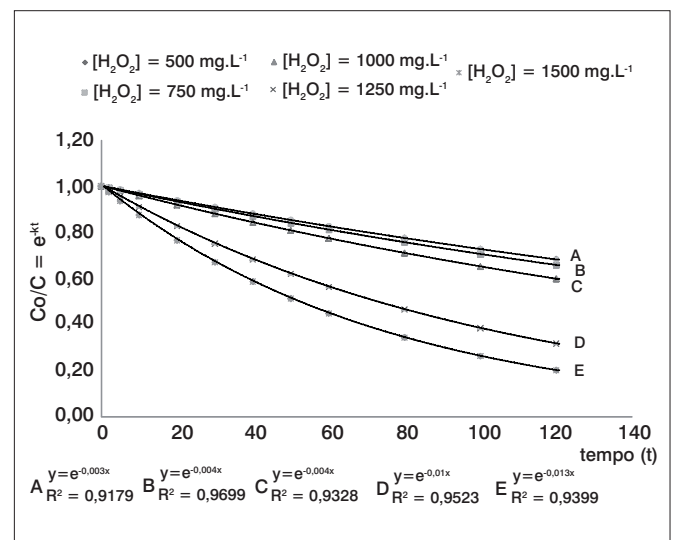


Figura 13 – Cinética de pseudo-primeira ordem para remoção de cor, utilizando-se o processo UV/H₂O₂ em pH = 2.

Referências

APHA, AWWA, WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1999.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com UV/H₂O₂. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. *Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes*. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*. EPA/625/R-98/004, Washington, DC, 1998.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for

wastewater treatment II: hybrid methods. *Advanced in Environmental Research*, v. 8, p. 553-597, 2004.

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Harzadous Materials*. v. B136, p. 763-769, 2006.

KANG, Y. W.; CHO, M.; HWANG, K. Corection of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*. v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999.

LOPES, N. A.; FASCIO, M. Esquemas para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black

- 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dye and Pigments*, v. 71, p. 236-244, 2006.
- MO, J. et al. Pretreatment of a Dyeing Wastewater Using Chemical Coagulants. *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 240-245, 2007.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. v. B98, p. 33-50, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NÚÑES, L.; GARCÍA-HORTAL, A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dye and Pigments*, v. 75, p. 647-652, 2007.
- OHLWEILER, O. A. *Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica*. v. 4. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1968.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction of Spectroscopy: a guide for student of organic chemistry*. London: Brooks/Cole, 2001.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.
- RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, v. B102, p. 31-241, 2003.
- SIMON, F. et al. Estudo da degradação do corante Blue L por Processos Oxidativos Avançados. In: VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - IC, 2007, São Carlos. Anais... v. 1. p. 1-6, 2007.
- STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.
- WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. v. 153, p. 810-816, 2008.