

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS UTILIZANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

DANIELA PACHECO HOPPER

Orientador: Prof^a. Dra. Valdinete Lins da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife/Agosto 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS UTILIZANDO
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

DANIELA PACHECO HOPPER

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Orientador: Prof^a. Dra. Valdinete Lins da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife/Agosto 2007

H798t

Hopper, Daniela Pacheco.

Tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando processos oxidativos avançados / Daniela Pacheco Hopper. - Recife: O Autor, 2007.

viii, 59 f., il : grafs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. 2. Corantes. 3. Efluente. 4. Indústria têxtil. 5. Oxidação. 6. Reação Foto-fenton I. Título.

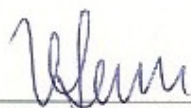
UFPE

660.2

CDD (22. ed.)

BCTG/2010-010

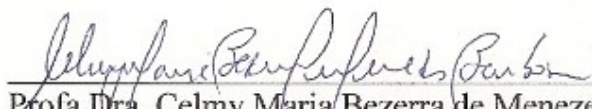
Dissertação de Mestrado defendida em 31 de agosto de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



Profa.Dra. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Marcus Metri Correa
Departamento de Tecnologia Rural da UFRPE

“Deus joga dados com o universo. Mas são dados viciados. E o principal objetivo é descobrir por quais regras eles foram viciados e como podemos usá-las para nossos próprios fins.”

Joseph Ford

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vitória em mais uma etapa da minha vida.

A minha família, por confiar em mim e me guiar sempre pelo melhor caminho. Amo vocês!

A minha querida orientadora Valdinete Lins da Silva, pelos ensinamentos, carinho, confiança, e por me mostrar o verdadeiro sentido da palavra dedicação. Muito obrigada!

Ao meu Co-orientador Mohand Benachour pela presteza, sabedoria e carinho a mim dedicados. Obrigada!

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade.

À pessoa maravilhosa que tenho ao meu lado, José Edson da Silva, por todo amor, dedicação e “puxões de orelha” durante a nossa vida juntos. Te amo!

Aos meus queridos “escravos” Sandra Maria e Hollyson William pela IMENSA ajuda nos experimentos e por serem amigos tão especiais. Adoro vocês!

Aos meus amigos Danielle, Eveline, Arthur e André pelo companheirismo, amizade e momentos de muita alegria.

À Suape Têxtil, pelas amostras do corante Remazol Vermelho, cedidas gentilmente, para utilização neste projeto.

A todos os colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), em especial a Leonardo e Ana Maria, pela ajuda indispensável nos experimentos.

À Lêda Cristina, Ana Cássia e Andréa Monteiro, pela grande ajuda e amizade dispensadas.

Ao Flávio Garret, secretário do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela atenção, dedicação e paciência para comigo e com meus colegas.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos.

Aos meus colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo companheirismo, ajuda e união durante os anos no Mestrado.

À CAPES, pela bolsa de estudo recebida nos dois anos de Mestrado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVOS	3
2.1- OBJETIVO GERAL	3
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 - INDÚSTRIA TÊXTIL	4
3.2 – SUBSTÂNCIAS CORANTES	5
3.3 – USO DE CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL	6
3.4 - IMPACTO AMBIENTAL PROVOCADO POR CORANTES	7
3.5 – TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS CONTENDO CORANTES	9
3.6 – ESTUDOS SOBRE DEGRADAÇÃO DE CORANTES	14
3.7 - DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	16
3.8 - MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%.....	16
3.9 - PLANEJAMENTOS FATORIAIS.....	18
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 – MATERIAIS	20
4.2 – MÉTODOS	21
4.2.1 – Avaliação do Processo de Degradação do Corante Remazol Vermelho RB 133%	21
4.2.1.1 – Otimização	21
4.2.1.2 – Aplicação	23
4.2.2 - Determinação da Demanda Química de Oxigênio para a solução de Remazol Vermelho RB 133%.....	24
4.2.3 – Perfil Temporal da Concentração de Remazol Vermelho RB 133% Durante o Processo de Descoloração.	24
4.2.4 – Modelagem Cinética de Degradação do Corante Remazol Vermelho RB 133%	25
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%... 27	
5.1.1 - Otimização	27
5.1.1.1 – Sistema com irradiação por luz negra	27
5.1.1.2 – Sistema com irradiação por luz branca	29
5.1.2 – Aplicação	31
5.2 – DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO PARA A SOLUÇÃO DE REMAZOL VERMELHO RB 133%	34
5.3 - PERFIL TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE REMAZOL VERMELHO RB 133% DURANTE O PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO	35
5.4 – MODELAGEM CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO REMAZOL VERMELHO RB 133%	40
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	42
6.1 - CONCLUSÕES.....	42
6.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	43
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXOS	48

APÊNDICE.....	51
----------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Indústria Têxtil em funcionamento no Estado de Pernambuco.....	5
Figura 2: Tipos de corante: a) Corante natural Índigo; b) Corante sintético Industrial.	5
Figura 3: Trecho do Rio Capibaribe/PE recebendo descarga de indústria têxtil.	8
Figura 4: Estrutura molecular do corante Remazol Vermelho RB 133% (CATANHO <i>et al.</i> , 2006).	20
Figura 5: Corante Remazol Vermelho RB 133% em pó.....	21
Figura 6: Soluções de Remazol Vermelho RB 133% em diversas concentrações (Da esquerda para a direita: 1; 5; 10; 20 e 30 mg/L).	21
Figura 7: Sistema em batelada laboratorial usando a irradiação de Luz Negra.	23
Figura 8: Sistema em batelada laboratorial usando a irradiação de Luz Branca.	23
Figura 9: Espectro de varredura da solução original do Remazol Vermelho RB 133%.	31
Figura 10: Espectro de varredura da solução após 1 hora de reação com luz negra.....	32
Figura 11: Espectro de varredura da solução após 1 hora de reação com luz branca.	33
Figura 12: Ensaios após 1 hora de reação com luz negra.	33
Figura 13: Ensaios após 1 hora de reação com luz branca.....	34
Figura 14: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton/SAG.....	35
Figura 15: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton com luz negra.	37
Figura 16: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton com luz branca.	37
Figura 17: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton CAG.	38
Figura 18: Espectro de varredura de Luz Branca/CAG (20 min).	38
Figura 19: Espectro de varredura de Luz Negra/CAG (20 min).	39
Figura 20: Curva comparativa dos sistemas Luz Negra/SAG e Luz Branca/CAG.....	39
Figura 21: Curva $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ em função do tempo t para o sistema com Luz Branca/CAG.....	41
Figura 22: Curva da concentração experimental em função da concentração teórica para o sistema Luz Branca/CAG.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas utilizadas no tratamento de águas e efluentes líquidos.....	11
Tabela 2: Alguns tipos de sistemas de tratamento por Processos Oxidativos Avançados (POA), com e sem irradiação UV.	12
Tabela 3: Reagentes utilizados nos experimentos.....	20
Tabela 4: Variáveis e níveis estudados no processo de remoção do corante Remazol Vermelho.....	22
Tabela 5: Matriz de planejamento e resultados do planejamento fatorial 2^3 para a luz negra.....	28
Tabela 6: Efeitos calculados para o Planejamento Fatorial 2^3 para a luz negra.....	29
Tabela 7: Matriz de planejamento e resultados do planejamento fatorial 2^3 para a luz branca.	30
Tabela 8: Efeitos calculados para o Planejamento Fatorial 2^3 para a luz branca.....	31
Tabela 9: DQO inicial e final do corante Remazol Vermelho.	34

RESUMO

A presença de poluentes no sistema aquático provoca uma série de impactos negativos ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito à saúde humana e à destruição dos ecossistemas. A produção de corantes e sua utilização na indústria têxtil resultam na geração de efluentes contendo uma grande variedade de cor. Esses efluentes ao penetrarem nos corpos hídricos, além de provocarem mudanças estéticas, absorvem luz solar, impedem a fotossíntese de plantas aquáticas, liberam compostos de elevada toxicidade ou formam intermediários muito tóxicos, comprometendo todo o ecossistema. O tratamento de efluentes contendo corantes normalmente é feito por processos biológico, físico ou a combinação destes, que não possuem a eficiência adequada ou apenas transfere o problema de uma fase para outra. Dessa forma, a utilização de técnicas mais eficientes, que promovam a completa destruição das moléculas de corantes, se faz necessária. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são bastante efetivos na degradação de uma ampla faixa de poluentes orgânicos por produzirem espécies químicas muito reativas que interagem com a molécula do poluente, convertendo-a em produtos inertes. Entre esses processos está a reação Foto-Fenton que se baseia na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pela reação com o íon ferroso (Fe^{2+}), em meio ácido, na presença de luz. A reação Foto-Fenton destaca-se pela alta eficiência na destruição de compostos orgânicos e relativa simplicidade operacional em comparação a outros POA, tornando-se apropriada para degradação de corantes em meio aquoso. Neste trabalho foi proposta a utilização do processo Foto-Fenton, com auxílio de luz artificial (negra e branca), num sistema em batelada, para remoção do corante Remazol Vermelho RB 133% de soluções aquosas. Para se definir as melhores condições de operação do sistema, foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 , onde foram avaliados os efeitos de alguns parâmetros sobre a remoção da cor, como concentração da solução de Fe^{2+} (8×10^{-5} ; 12×10^{-5} e 16×10^{-5} mg/L), concentração de H_2O_2 (145; 217,5 e 290 mg/L) e o tempo de exposição da solução à irradiação (1, 2 e 3 h). Os ensaios foram realizados com soluções aquosas contendo 100 mg/L do corante com o pH ajustado para 3 com H_2SO_4 0,05 mol/L e a resposta a ser otimizada foi o percentual de descoloração. A concentração residual do corante foi determinada por espectrofotometria UV-visível em 518 nm. Analisando-se os dados do planejamento experimental, verificou-se que os resultados dos sistemas (luz negra e branca) foram bastante satisfatórios, pois a remoção foi maior que 89% em todos os ensaios. Portanto, para o estudo da viabilidade e da cinética do processo, utilizou-se as variáveis em seus menores níveis. Do ponto de vista econômico, o sistema com luz branca e homogeneização foi considerado o mais apropriado para a descoloração do Remazol Vermelho RB 133%, o qual foi o escolhido para o estudo cinético, onde o modelo proposto para a remoção do corante foi ajustado satisfatoriamente. Por fim, mediu-se a Demanda Química de Oxigênio (DQO) do corante e constatou-se que houve não só a descoloração como também a degradação do mesmo, comprovando a eficácia da reação Foto-Fenton na remoção do corante Remazol Vermelho RB 133%.

Palavras-chave: corantes, efluentes, tratamento, oxidação avançada, reação Foto-Fenton, planejamentos fatoriais.

ABSTRACT

The presence of pollutants in the aquatic system causes a series of negative impacts to the environment, mainly in what concerns the public health and the destruction of the ecosystems. The dyes production and its use in the textile industry result in the effluents generation containing a great color variety. Those effluents penetrate in the superficial and underground waters causing aesthetic changes, absorption solar light, harming the photosynthesis of aquatic plants, liberating high toxicity substances or forming very poisonous intermediary compounds, affecting the ecosystem. The effluents treatment containing dyes is usually done by biological, physical processes or by combination of both. These processes don't have a appropriate efficiency, just transferring the problem of a phase for other. In that way, the use of more efficient techniques, that promotes the complete destruction of the molecules of colors, it is done necessary. The Advanced Oxidation Processes (AOP) are plenty effective in the degradation of a wide variety of organic pollutants. This kind of treatment produces very reactive chemical species that interact with the pollutants molecules, converting it all at inert products. The Photo-Fenton Reaction is a AOP based at the generation of hydroxil radicals ($\bullet\text{OH}$) by reaction of peroxide hydrogen (H_2O_2) with ferrous ion (Fe^{2+}), in acid middle, under irradiation. The Photo-Fenton reaction presents a high efficiency in the destruction of organic compounds and relative operational simplicity in comparison with others AOP, becoming appropriate for dyes degradation in aqueous solutions. In this work, was proposed a Photo-Fenton process, with aid of artificial light (black and white), into a batch system, for removal of the dye Remazol Red RB 133% of aqueous solutions. To define the best conditions of operation of the system, a factorial planning 23 was applied, analyzing the effects of some parameters that influence the removal of the color, as Fe^{2+} concentration (8×10^{-5} ; 12×10^{-5} and 16×10^{-5} mg/L), concentration H_2O_2 (145; 217,5 and 290 mg/L) and the light exposition time of the solution (1, 2 and 3 h). The runs were realized with dye aqueous solutions containing 100 mg/L, with the adjusted pH for 3 with H_2SO_4 0,05 mol/L and the answer to be optimized was the percentual discolorization. The residual concentration of the dyes was measured by UV-visible spectrometry ar 518 nm. It was verified that the results of the systems (black and white lights) were quite satisfactory, because the removal was larger than 89% at all runs. Therefore, for the study of the viability and of the kinetics of the process, it was used the variables in their smallest levels. Of the economical point of view, the system with white light and agitation was considered the most appropriate for Remazol Red RB 133% discolorization, which was the chosen for the kinetic study, where the proposed model was adjusted satisfactorily. Finally, the Chemical Demand of Oxygen of dyes solution was measured (COD) concluding that there was discolorization as well as the degradation processes, proving the effectiveness of the Photo-Fenton system in the removal of the color Remazol Vermelho RB 133%.

keywords: dyes, effluents, treatment, advanced oxidation, Photo-Fenton reaction, factorial plannings.

1- INTRODUÇÃO

A indústria têxtil gera efluentes ricos em substâncias tóxicas, as quais, se descartadas de forma desordenada em corpos hídricos, podem causar danos irreparáveis ao meio ambiente e à saúde pública. Dentre essas substâncias, podemos citar os corantes sintéticos e naturais, utilizados no processo de tingimento de tecidos. Estima-se que pelo menos 20% desses corantes sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da cor às fibras (SAQUIB & MUNEER, 2002).

A remoção de corantes dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Além de não pertencerem todos à mesma classe de compostos químicos, requerendo métodos específicos para a identificação, quantificação e degradação, os mesmos absorvem luz solar, impedindo a fotossíntese de plantas aquáticas e, desta forma, comprometem todo o ecossistema (ROBINSON, 2001).

O tratamento biológico é o mais utilizado em efluentes contendo corantes, por ser de baixo custo e fácil aplicação. Porém, para corantes sintéticos, esse tratamento não tem a eficiência adequada, devido a sua estrutura química bastante complexa (KUNZ, *et al.*, 2002).

Tratamentos como adsorção e coagulação não resolvem este problema, apesar da ampla utilização na indústria têxtil, pois nestes processos ocorre apenas uma transferência do poluente da fase aquosa para a fase sólida (DANESHVAR, 2004). Dessa forma, se faz necessária a adoção de técnicas mais eficientes que promovam a completa destruição das moléculas de corantes.

Neste sentido, têm-se empregado os **Processos Oxidativos Avançados (POA)** para tratamento de poluentes orgânicos, levando-se em consideração seu alto potencial de degradação. Os POA caracterizam-se por usar espécies químicas extremamente reativas que interagem com as moléculas do poluente (KUNZ *et al.*, 2002).

Em princípio, a utilização de POA como pré-tratamento permite uma equalização preliminar dos resíduos, degradando espécies tóxicas ao próprio sistema biológico (por exemplo, pesticidas). Utilizados como pós-tratamento, os POA podem servir como polimento final, reduzindo parâmetros que o processo biológico não consegue como, por exemplo, a cor.

Dentre os POA pode-se destacar a reação de Fenton, na qual é gerado radical hidroxila com elevado poder de oxidação pela decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por ferro (Fe^{2+}) em meio ácido (KUO, 1992). Combinando-se a reação de Fenton com irradiação, ocorre uma aceleração na produção do radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com conseqüente aumento da degradação. O processo assim descrito é denominado Foto-Fenton (TORRADES, 2004).

Neste trabalho foi proposto o emprego de um tratamento baseado na reação Foto-Fenton para a descoloração e degradação do corante **Remazol Vermelho RB** 133% de soluções aquosas em reator de batelada laboratorial operando a temperatura ambiente (30°C) e a pressão atmosférica.

2- OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é aplicar a reação de Fenton em presença de luz artificial (branca e negra) para a descoloração e degradação do corante **Remazol Vermelho RB 133%** de soluções aquosas, num sistema em batelada laboratorial, operado a temperatura ambiente (30°) e a pressão atmosférica.

2.2- Objetivos Específicos

A presente pesquisa envolve no âmbito de seu objetivo geral, os seguintes itens:

- Avaliar o processo Foto-Fenton no tratamento de efluentes líquidos contendo o corante Remazol Vermelho RB 133%;
- Otimizar os níveis das variáveis (tempo; $[H_2O_2]$; $[Fe^{2+}]$), utilizando planejamento fatorial 2^3 ;
- Estimar a eficiência e a viabilidade da degradação do corante;
- Quantificar e modelar a cinética de descoloração do corante em condições otimizadas de degradação do Remazol Vermelho RB 133%.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Indústria Têxtil

A manufatura dos tecidos é uma das mais velhas tecnologias do homem. Os tecidos mais antigos conhecidos datam aproximadamente do ano de 5000a.c. As primeiras fibras a serem transformadas em fios e tecidos foram o linho e o algodão (KAUR & SINGH, 2007).

A indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário, têxteis domésticos (roupa de cama e toalha de mesa) ou em artigos para aplicações técnicas (geotêxteis, airbags, cintos de segurança etc.).

A automação da indústria têxtil coincidiu com a Revolução Industrial, quando as máquinas, até então acionadas por força humana ou animal, passaram a ser acionadas por máquinas a vapor e, mais tarde, por motores elétricos (STEIN, 1979).

O setor têxtil, hoje em dia, traz efeitos positivos diretos para o desenvolvimento industrial. Isso significa mais produção e consumo de fibras sintéticas e de uma infinidade de produtos químicos auxiliares, como compostos inorgânicos, polímeros e produtos orgânicos que são usados para polimento, branqueamento, tingimento, impressão e acabamento dos tecidos. Somente no processo de coloração, existem mais de 8.000 produtos químicos utilizados nos tecidos, substâncias que podem ser tanto inorgânicas como orgânicas. Entre as substâncias orgânicas, os corantes são as empregadas em maior quantidade (BANAT *et al.*, 1996).

No Brasil, existem mais de 30 mil empresas, produzindo anualmente cerca de 4 milhões de toneladas de produtos têxteis, gerando um faturamento de 22 bilhões de dólares. Os maiores pólos têxteis do país, em volume de produção, são os estados de São Paulo e Santa Catarina (HASSEMER & SENS, 2002). Em Pernambuco, de acordo com levantamentos realizados pela Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco (FIEPE), encontram-se instaladas 83 indústrias têxteis, cujo perfil segue o cenário nacional, ou seja, cerca de 90% são micro, pequenas e médias empresas (FIEPE, 2002).

A Figura 1 mostra uma indústria têxtil em funcionamento no Estado de Pernambuco.



Figura 1: Indústria Têxtil em funcionamento no Estado de Pernambuco.

3.2 – Substâncias Corantes

A importância dos corantes para a civilização é evidente e bem documentada. Há mais de 4.000 anos, os homens utilizavam pigmentos para fazer inscrições rupestres. Eram, inicialmente, obtidos de fontes naturais, muito embora esses tipos de corante já se encontrem praticamente em desuso (ZANONI & CARNEIRO, 2001). Entretanto, atualmente, alguns corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados em larga escala. Como exemplo, pode-se mencionar o índigo, um pigmento azul, extraído da planta homônima, *indigofera tinctoria* (Figura 2a), a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta européia (madder) e a henna, utilizada, principalmente, na indústria de cosméticos (QMCWEB, 2005).

O uso de corantes artificiais na indústria se iniciou em 1856, sendo alguns deles apresentados na Figura 2b. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo (KUNZ *et al.*, 2002).



Figura 2: Tipos de corante: a) Corante natural Índigo; b) Corante sintético Industrial.

Existem dois meios de se colorir um objeto: cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazer com que este objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar sua coloração superficial. Deve-se, contudo, diferenciar os pigmentos dos corantes solúveis. Os pigmentos são pequenos corpúsculos corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes (como verniz ou laca), produzem tintas para cobertura. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram no material a tingir (sobretudo têxteis), não apenas lhe fornecendo coloração, mas também reagindo com este material (GEOCITIES, 2007).

A química orgânica desde cedo relacionou a presença de certos grupos com a cor das substâncias; estes grupos foram chamados de "Cromóforos". Os principais cromóforos conhecidos hoje são: $-N=N-$ (azo), $>C=S$ (tio), $-N=O$ (nitroso), etc. O grupo azo ($-N=N-$) ligado a sistemas aromáticos é o grupo cromóforo mais representativo, os quais abrangem cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo. Os corantes que possuem o grupo azo em sua estrutura são chamados de azocorantes (KUNZ *et al.*, 2002). Há ainda substâncias que possuem a capacidade de aumentar a cor devido aos cromóforos presentes; são chamadas "Auxocromos". Um exemplo de auxocromos são os halogênios (cloro, bromo e iodo).

O corante utilizado neste trabalho, Remazol Vermelho RB 133%, é um azocorante que possui um Auxocromo, no caso o cloro, em sua estrutura, provavelmente para aumentar o poder de coloração, visto que o mesmo só possui um grupo azo.

3.3 – Uso de corantes na Indústria Têxtil

Aproximadamente 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil, dados referentes ao ano de 2002 (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes utilizados industrialmente são hidrolisados, geralmente de 60°C a 135°C, e suas concentrações variam de 10 mg/L a 1000 mg/L, dependendo do poder de reação do corante e do processo de coloração (intensidade da cor). O tecido absorve do banho de tingimento, 50% a 70% das moléculas hidrolisadas, e a solução residual conserva de 20% a 40% dos corantes adicionados (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os corantes são aplicados em diversas fibras, a partir de um líquido no qual são, totalmente ou parcialmente solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com a fibra a qual são associados. Os mesmos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias.

A molécula do corante, utilizada para o tingimento da fibra têxtil é dividida em duas partes principais. A primeira consiste no grupo cromóforo. A outra parte da molécula promove a fixação do corante à fibra através de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de coloração (KUNZ *et al.*, 2002).

3.4 - Impacto Ambiental Provocado por Corantes

Os parâmetros mais tradicionais utilizados na avaliação do impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes contendo matéria orgânica nos corpos receptores, são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Esses dois parâmetros representam métodos indiretos, de análise simples e de custo relativamente baixo, para a quantificação do potencial poluidor dos efluentes industriais.

Inúmeras indústrias apresentam efluentes contendo elevada carga orgânica, mas podem conter outras substâncias que aumentam consideravelmente o potencial poluidor dos efluentes, tais como metais pesados, matéria orgânica não-biodegradável e outras substâncias inorgânicas tais como cianetos, sulfetos, amônia, etc.

A capacidade de autodepuração do corpo receptor indica a quantidade de efluentes ou de matéria orgânica que poderá ser lançada no curso d'água, a fim de que a uma determinada distância do ponto de lançamento, existam condições adequadas de vida e de uso da água.

Compostos recalcitrantes ou refratários não são degradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas de tratamento biológico, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados, como também não são por aqueles organismos que vivem nos corpos receptores. Devido ao efeito de acumulação, no meio aquático, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Na indústria têxtil, os corantes sintéticos são os maiores responsáveis pela carga poluidora do efluente, por serem substâncias recalcitrantes. Os riscos toxicológicos de

corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Recentes estudos indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos durante o processamento e que 20% dos corantes utilizados na indústria têxtil penetram no ambiente através dos efluentes industriais, podendo chegar até a 50% (SAQUIB & MUNEEER, 2002).

A poluição de corpos hídricos por corantes provoca alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese. Além disso, pesquisas mostram que alguns azocorantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ *et al.*, 2002). Os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Em Pernambuco, um dos grandes problemas enfrentados pelo Órgão Ambiental (CPRH) é a poluição hídrica provocada pelo lançamento de efluentes das indústrias têxteis, em especial àquelas localizadas na Região do Agreste, especificamente no Pólo de confecções localizado nos municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama. Essas empresas se enquadram na tipologia de pequenas tingidoras industriais (lavanderias). O problema ambiental se agrava na medida em que os descartes desses efluentes são realizados em corpos hídricos da Região, como o rio Capibaribe (Figura 3) responsável pelo abastecimento de água dos municípios citados, o que vem acarretando problemas de qualidade da água para abastecimento, elevando de certa forma o custo do tratamento pela empresa de saneamento público.



Figura 3: Trecho do Rio Capibaribe/PE recebendo descarga de indústria têxtil.

3.5 – Técnicas de Tratamento de Efluentes Têxteis Contendo Corantes

O grau de tratamento necessário para um despejo será sempre função do corpo receptor, das características do uso da água a jusante do ponto de lançamento, da capacidade de autodepuração e da diluição do corpo hídrico. De forma geral, inclui etapas denominadas de tratamento primário, secundário, terciário e quaternário.

O tratamento primário envolve processos físicos para remover sólidos grosseiros e óleos. O secundário se destina a retirar materiais solúveis que não podem ser removidos por métodos mais simples. Numerosas são as técnicas aplicáveis, dependendo do tipo de contaminação. Tratamento terciário e quaternário são etapas de polimento do efluente, para remover contaminantes específicos não removidos nas etapas de tratamento primário e secundário.

Os processos biológicos são os mais econômicos dentre os utilizáveis na remoção de matéria orgânica. Por esse motivo, são amplamente utilizados no tratamento de efluentes líquidos. O tratamento biológico consiste na decomposição da matéria orgânica do efluente, através da utilização de microorganismos. Este tipo de tratamento é dividido em tratamento aeróbio e anaeróbio.

No tratamento biológico aeróbio, os microorganismos, mediante processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como "alimento" e fonte de energia. Dentre os processos aeróbios, o processo de lodo ativado é um dos mais aplicados e também, de maior eficiência. O termo lodo ativado designa a massa microbiana floculenta que se forma quando esgotos e outros efluentes biodegradáveis são submetidos à aeração.

No tratamento biológico anaeróbio, são utilizadas bactérias anaeróbias para decomposição das substâncias orgânicas presentes no efluente. O esgoto ou lama é introduzido em um tanque fechado sob condições anaeróbias (ausência de oxigênio) e às vezes aquecido, com o intuito de agilizar a digestão. O tempo de retenção no tanque varia de alguns dias a semanas. O tratamento anaeróbio é geralmente apropriado para tratamento de efluentes contendo altas concentrações de substâncias orgânicas (KURITA, 2007).

Além da remoção de matéria orgânica, os processos biológicos podem ser aplicados para a oxidação de compostos reduzidos como nitrogênio amoniacal e sulfetos, bem como na redução de nitratos (desnitrificação) e de sulfatos.

Devido à relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala, a relação custo/benefício do tratamento biológico é bastante atrativa.

A desvantagem dos processos aeróbios é a necessidade de fornecimento de oxigênio ao meio, através de equipamentos que consomem energia. Considera-se, também, como desvantagem dos processos aeróbios, o excesso de lodo biológico produzido, que deve ser descartado diariamente. Este excesso de lodo produzido, expresso em Sólidos Suspensos Voláteis, é cerca de cinco a dez vezes superior àquele produzido por processos anaeróbios. A melhor solução seria a combinação dos dois processos para a degradação da matéria orgânica, o que elevaria o custo operacional do tratamento.

Em relação ao efluente da indústria têxtil, apenas o tratamento biológico não é suficiente devido à presença de substâncias tóxicas que podem matar os microrganismos. Outras opções de tratamento bastante utilizadas são a adsorção e a coagulação/floculação. Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície - os sólidos porosos como o carvão são ótimos adsorventes (ROBINSON *et al.*, 2002)

O carvão ativado é o adsorvente mais efetivo e extensivamente usado para o tratamento de efluentes. Entretanto, sua eficiência na adsorção de corantes de caráter catiônico pode ser limitada, dependendo dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Ultimamente, tem-se procurado materiais de baixo custo que possam ser usados para adsorver corantes. Vários materiais têm sido testados, como argilas, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos (BHATNAGAR & JAIN, 2005).

A coagulação consiste essencialmente na introdução no meio líquido de um produto capaz de anular as cargas, geralmente eletronegativas, dos colóides presentes, de forma a gerar um precipitado. A floculação, geralmente, resulta da aglomeração dos colóides sem carga eletrostática, através dos choques mecânicos sucessivos causados por processo de agitação mecânica; um floculante, portanto, é um estimulante da coagulação (VENDRUSCOLO & MARTINS, 2004). Em tratamento de efluentes, utiliza-se a coagulação, normalmente, como um pré-tratamento, antes do tratamento químico ou biológico, a fim de remover sólidos suspensos e espumas. Também é

largamente usada para a remoção da turbidez na clarificação de águas, e para a remoção da matéria orgânica (DQO, DBO), tanto em efluentes como em água de abastecimento público. Como coagulantes, em geral, são usados sais de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) e alumínio (Al^{3+}).

A principal desvantagem dos processos tradicionais de tratamento de efluentes é que os mesmos não resolvem o problema completamente, ocorrendo apenas uma transferência do poluente da fase líquida para a fase sólida, gerando um resíduo que necessita de um tratamento posterior (ZANONI & CARNEIRO, 2001). Diante disso, se faz necessária à implantação de tecnologias mais eficientes que promovam uma degradação completa dos poluentes ou os converta em subprodutos menos tóxicos que possam ser removidos através de um tratamento biológico posterior. Dessa forma, os processos oxidativos avançados surgem como uma opção bastante atraente para o tratamento de corantes em efluentes na indústria têxtil, devido à sua elevada eficiência (CISNEIROS *et al.*, 2002).

Nas últimas duas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm emergido como uma nova e promissora tecnologia para a degradação de poluentes orgânicos. POA são processos de oxidação, ocorridos à temperatura ambiente (30°) e pressão atmosférica, que geram espécies químicas muito reativas. Na Tabela 1 estão listadas algumas espécies químicas comumente utilizadas no tratamento de águas e efluentes juntamente com seu potencial de oxidação (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Tabela 1: Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas utilizadas no tratamento de águas e efluentes líquidos.

Espécies oxidativas	Potencial redox (V)
Flúor (F_2)	3,00
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,69
Ácido hipocloroso (HClO)	1,58
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: Teixeira & Jardim. (2004).

Dentre estas espécies, pode-se destacar os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são oriundos de reações que envolvem oxidantes fortes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), etc. Os radicais hidroxila são altamente oxidantes, perdendo apenas

para o flúor. Os mesmos promovem a mineralização da matéria orgânica em CO₂, água, íons inorgânicos e ácidos minerais. Esta é uma vantagem que este método possui em relação às formas convencionais de tratamento: o composto não é apenas transferido de uma fase para outra, é destruído completamente, dependendo das condições utilizadas (VINODGOPAL *et al.*, 1998; FREIRE *et al.*, 2000). O ataque inicia-se pela extração de um átomo de hidrogênio da molécula ou pela adição do •OH a um átomo participante de ligações insaturadas nas moléculas. Nos corantes, o ataque do •OH ocorre nos anéis aromáticos e na ligação –N=N– do grupo cromóforo (SWAMINATHAN *et al.*, 2002).

Os POA se dividem em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos gerando radicais hidroxila, com ou sem o uso de radiação ultravioleta. Na Tabela 2 estão apresentados os principais tipos de POA comumente encontrados (HERMANN, 1993; ZHOU, 2002).

Tabela 2: Alguns tipos de sistemas de tratamento por Processos Oxidativos Avançados (POA), com e sem irradiação UV.

Tipo de POA	Tipo de Sistema	Irradiação UV
O ₃	■	●
H ₂ O ₂	■	●
O ₃ /H ₂ O ₂	■	●
O ₃ /H ₂ O ₂	■	○
O ₃ /OH ⁻	■	○
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	▣	○
TiO ₂	□	●
TiO ₂ /H ₂ O ₂	□	●
Foto-Fenton	▣	●

■ Sistemas homogêneos; □ Sistemas heterogêneos; ● Com luz ultravioleta;
○ Sem luz ultravioleta. ▣ Sistemas homogêneos ou heterogêneos

Em 1894, H.J.H. Fenton publicou que o íon ferroso (Fe²⁺) promovia a oxidação do ácido málico em solução aquosa na presença de peróxido de hidrogênio. Trabalhos subsequentes demonstraram que a combinação de ferro com peróxido de hidrogênio, chamada de “reagente de Fenton”, é um oxidante efetivo para uma ampla variedade de substratos orgânicos (DUTTA *et al.*, 2001).

A degradação dos compostos orgânicos na reação de Fenton é feita pelos radicais hidroxila gerados pela decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido, descrita na Equação 1. (KUSVURAN *et al.*, 2004):



O reagente de Fenton tem sido empregado com sucesso no tratamento de vários tipos de poluentes orgânicos, tais como: clorofenóis, surfactantes, corantes, etc. Além disso, o mesmo pode preceder um tratamento biológico objetivando diminuir a toxicidade do efluente, aumentando a biodegradabilidade do contaminante (DUTTA *et al.*, 2001).

O método de Fenton não pode ser aplicado em pH maior que 4, pois os íons Fe^{2+} começam a precipitar e o H_2O_2 se torna mais instável, se decompondo mais rapidamente. Outra desvantagem do método de Fenton é a produção de um lodo contendo ferro, quando há variação do pH ou durante um tratamento por precipitação. Por outro lado, o custo da aplicação da reação de Fenton é mais baixo comparado a outros processos oxidativos. O uso do peróxido de hidrogênio encarece um pouco o processo, por isso é importante otimizar a quantidade utilizada, para evitar perdas desnecessárias. Este é um fator essencial a se observar quando a etapa de tratamento pelo método de Fenton antecede o tratamento biológico, onde o excesso de H_2O_2 poderia inibir ou matar os microrganismos. Além disso, algumas análises como DQO poderiam sofrer a mesma interferência (DUTTA *et al.*, 2001; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A fotodecomposição do H_2O_2 é a técnica mais eficiente para a geração de radicais hidroxila. Em consequência, o rendimento da remoção do contaminante também é maior, em comparação ao processo tradicional (ZHOU, 2002). A reação de Fenton, quando executada na presença de luz, dá origem ao processo chamado de Foto-Fenton. A fonte de luz utilizada pode ser uma lâmpada UV, luz visível ou luz solar. A absorção de um fóton por uma molécula de H_2O_2 gera dois radicais hidroxila (Eq. 02).



Muitas técnicas que utilizam fontes de luz requerem fótons de alta energia gerados por luz UV, tornando o custo do processo muito alto para aplicações práticas. Contudo, o processo Foto-Fenton pode ser executado utilizando fótons de baixa energia na região visível do espectro, como, por exemplo, os fornecidos pela luz branca, tornando esta técnica economicamente viável. (TORRADES *et al.*, 2004)

As características mencionadas tornam a reação de Fenton, auxiliada por irradiação, adequada à remediação de soluções aquosas contendo o corante Remazol Vermelho RB 133%, como proposto neste trabalho.

3.6 – Estudos Sobre Degradação de Corantes

Os estudos sobre métodos para se remover a cor de efluentes, proveniente da contaminação por corantes têm aproximadamente três décadas. Acher & Rosenthal, 1977 propuseram a aplicação da luz UV ou solar para tratamento de efluentes contendo azul de metileno, constatando uma eficiência de 90% na redução da cor.

A necessidade de se tratar volumes de efluentes têxteis contendo corantes cada vez maiores acarretou no desenvolvimento de várias metodologias para tentar solucionar o problema. Diversos trabalhos sobre o tema em questão foram propostos, utilizando desde processos simples até técnicas combinadas, sendo as mais comuns a adsorção, tratamentos biológicos, ozonização direta ou com luz ultravioleta, luz ultravioleta isoladamente ou associada a agentes oxidantes e catalisadores e, até mesmo, o uso de ultra-som para mineralização de soluções contendo corantes (BANAT, 1996; ARSLAN & BALCIOGLU, 1999 (a); DUTTA *et al.*, 2001; GEORGIOU *et al.*, 2002; HASSEMER & SENS, 2002; SWAMINATHAN *et al.*, 2002; DANESHVAR, *et al.*, 2004; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004; BHATNAGAR & JAIN, 2005; SHU & CHANG, 2005). Em geral, esses trabalhos estabelecem comparações entre diversos tratamentos ou analisa os parâmetros operacionais de forma univariada.

Tratando-se da reação de Fenton, merece destaque o trabalho de Kuo (1992), onde esta técnica foi aplicada à degradação de cinco tipos diferentes de corantes sintéticos, constatando-se que um pH de 3,5 e o aumento de temperatura fornece uma eficiência de remoção da cor de aproximadamente 97%. Solozhenko *et al.*, 1995 também constataram um aumento na eficiência do processo, estudando a degradação do corante *yellow lightfast*, quando a reação de Fenton foi executada sob irradiação solar. Apesar dos referidos autores utilizarem luz solar, poucos trabalhos empregam esta fonte de energia no processo Foto-Fenton. Em sua maioria, a fonte de luz é uma lâmpada de UV ou uma lâmpada de luz visível colocada num foto-reator (WU, 1999; XIE, 2000; SHEN & WANG, 2002). Um trabalho recente que emprega luz solar no processo Foto-Fenton é o de Torrades *et al.*, 2004 que também verificaram um aumento na taxa de degradação e mineralização de soluções aquosas de três tipos diferentes de corantes,

explicando que os fótons solares ajudam a acelerar a perda do caráter aromático dos corantes e a quebra do grupo cromóforo.

Pesquisas atuais propõem uma modificação do sistema Foto-Fenton imobilizando o íon férrico (Fe^{3+}) numa resina de troca iônica (LV, 2005). O uso da resina faz com que a molécula do corante fique adsorvida nela e com isso ocorre um aumento na transferência de elétrons da molécula excitada para os íons Fe^{3+} . A grande vantagem apresentada por esta forma de tratamento é que a quantidade de ferro disponível na solução é significativamente menor em relação ao processo Foto-Fenton tradicional. Entretanto, a resina sofre considerável degradação pela luz ultravioleta, o que pode se tornar uma desvantagem.

O trabalho de Vinodgopal *et al.*, 1996 usou a irradiação ultra-sônica para mineralização de soluções aquosas do corante Remazol Black B, acompanhando-se o espectro de absorção da solução que desapareceu completamente após 90 min. Apesar de eficiente, esta é uma técnica pouco indicada devido à aparelhagem requerida (instrumento de ultra-som, ar comprimido, etc). Outro trabalho utiliza a ozonização direta para degradação do Remazol Black B. Embora as vantagens deste tratamento sejam conhecidas, a geração de ozônio *in situ* torna o processo muito caro (WANG, 2003).

Alguns trabalhos que utilizam POA para degradação do corante Remazol Vermelho RB 133% merecem destaque. Catanho *et al.*, 2006 estudaram a degradação fotocatalítica, eletroquímica e fotoeletroquímica deste corante usando eletodos DSA e constataram que a baixas densidades de corrente, a taxa de remoção fotoeletroquímica é a soma das taxas de remoção eletroquímica e fotocatalítica. Por outro lado, em altas densidades de correntes, a taxa de remoção fotoeletroquímica é bem maior que a soma dos outros dois tipos de degradação, aumentando em dobro a produção de oxigênio no anodo, favorecendo bastante a remoção do corante. O estudo de Meriç *et al.*, 2004, analisou a remoção e desintoxicação de uma mistura de três corantes, incluindo o Remazol Vermelho RB 133%, aplicando a reação de Fenton. Os resultados foram satisfatórios tanto para a diminuição de DQO quanto para a desintoxicação dos corantes, onde obteve-se uma oxidação completa com resíduo de H_2O_2 de menos de 3,5 mg/L.

Mahmoodi *et al.*, 2005 estudaram a degradação e descoloração do Remazol Vermelho RB 133%, utilizando TiO_2 imobilizado num reator fotocatalítico, quantificadas por Cromatografia iônica, Espectrofotometria UV-Visível e Demanda

Química de Oxigênio (DQO). A descoloração completa foi conseguida após 35 minutos de tratamento, numa concentração de 50 mg/L do corante.

Uma observação importante que deve ser feita é que em todos os trabalhos a descoloração obtida foi superior a 90%. Todavia, a otimização das principais variáveis interferentes no processo, como concentração inicial do corante, pH, temperatura, concentração de peróxido e ferro, incidência e ausência de luz (solar ou artificial) e tempo de irradiação, foi realizada de forma univariada. Essa é a principal diferença em relação ao estudo aqui apresentado, onde a avaliação de algumas dessas variáveis foi realizada de forma multivariada, através da técnica de Planejamentos Fatoriais.

3.7 - Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é uma medida do equivalente de oxigênio da porção de matéria orgânica na amostra que é susceptível à oxidação por um oxidante forte. Amostras de água naturais ou efluentes líquidos contendo substâncias orgânicas e inorgânicas oxidáveis são oxidadas com solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e ácido Sulfúrico (volume por volume), sob refluxo. O excesso de dicromato de potássio é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal, utilizando ferroína como indicador. A quantidade de matéria orgânica oxidável é proporcional ao dicromato de potássio consumido e é medida como oxigênio equivalente. Neste processo, o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água.

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente biodegradável será o efluente.

3.8 - Modelagem Cinética da Degradação do Corante Remazol Vermelho RB

133%

Vários mecanismos foram propostos na literatura para caracterizar a oxidação de compostos orgânicos, corantes, em sua maioria, em matrizes líquidas ou sólidas.

Rathi *et al.*, 2003, propuseram um modelo cinético para degradação do corante Direct Yellow-12 utilizando reação de Fenton e luz UV num reator fotocatalítico.

A reação de degradação do corante é vista abaixo:



Assumiu-se que a taxa de oxidação do corante era de primeira ordem, mas a concentração do radical hidroxila é maior do que a concentração do corante. Nestas condições, a reação pôde ser considerada de pseudo-primeira ordem.

A taxa de reação foi expressa da forma:

$$\log C_t = \log C_0 - \left(\frac{k}{2,303} \right) t \quad (04)$$

Sendo C_0 é a concentração inicial do corante; C_t é a concentração no tempo 't'; e k é a constante de velocidade global, dada por unidade de tempo (t^{-1}).

O modelo de Chan & Chu, 2003 propôs uma cinética de degradação para a Antrazina por reagente de Fenton. Um modelo matemático descreveu o processo teoricamente:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1-t}{(\rho + \sigma t)} \quad (05)$$

Sendo ρ (min) uma constante relacionada com a cinética de reação e σ (adimensional) é uma constante relacionada com a capacidade de oxidação. Através de um estudo comparativo entre as curvas teóricas e experimentais, os autores encontraram a adequação do modelo matemático aos resultados obtidos.

O trabalho de Bali *et al.*, 2004 estudou a fotodegradação de três azocorantes utilizando UV; UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Fe⁺². Os resultados obtidos revelaram que o processo Foto-Fenton foi o mais eficiente para remoção de cor (85 a 98%) e mineralização dos corantes (98 a 100%). O estudo seguiu uma cinética de primeira ordem, através da reação:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -kt \quad (06)$$

Além dos trabalhos citados acima, outros utilizam uma cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem para caracterizar a descoloração de corantes no processo Fenton ou Foto-Fenton. (ARSLAN & BALCIOGLU, 1999 (b); KUSIC *et al.*,

2006; MOHEY EL-DEIN *et al.*, 2003; LUCAS & PERES, 2006; MAHMOODI *et al.*, 2005). Os trabalhos de Aleboyeh *et al.*, 2005 e Bali *et al.*, 2004 identificaram de fato uma cinética de primeira ordem, capaz de representar de modo satisfatório os resultados experimentais obtidos na degradação do corante.

3.9 - Planejamentos Fatoriais

Geralmente um dos problemas mais encontrados na realização de experimentos, está na determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira etapa a ser feita é decidir quais são os fatores interferentes, variáveis controladas pelo experimentador, e as respostas de interesse. Os fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Deve-se definir, também, o objetivo do experimento para se optar pelo tipo de planejamento mais adequado.

O Planejamento Fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas para serem estudadas em um sistema têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Para se executar um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis (superior e inferior), em que cada variável será estudada, ou seja, estabelecer os valores dos fatores empregados nos experimentos. Os níveis inferior e superior são representados por (-) e (+), respectivamente.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver n_1 níveis na variável 1, n_2 na variável 2,..., n_k na variável k, o planejamento fatorial terá $n_1 \times n_2 \times n_k$ ensaios diferentes. Costuma-se representar um planejamento fatorial de dois níveis e k variáveis por 2^k . Se, por exemplo, for desejado realizar um experimento onde o número de variáveis é 3 e cada uma dessas variáveis for estudada em dois níveis, o número de ensaios do fatorial completo é 2^3 , ou seja, 8 experimentos deverão ser realizados (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Para que seja evitada a ocorrência de qualquer distorção estatística nos resultados, é recomendado que os ensaios sejam realizados em ordem totalmente aleatória. Desejando-se estimar o erro experimental, esses ensaios devem ser realizados em replicata. Para testar o ajuste do modelo linear, costuma-se incluir um ponto, chamado de ponto central, representado por (0), que é a média entre os valores dos

níveis superiores e inferiores de cada variável, e realizar repetições neste ponto (duplicata, triplicata, etc.). É preciso tomar cuidado com a autenticidade das repetições. A preparação de todas deve seguir exatamente os mesmos passos para que os erros cometidos (durante a preparação) não levem à uma falsa interpretação dos efeitos (BARROS NETO *et al.*, 2001).

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, com exceção do peróxido de hidrogênio 53% e do corante têxtil. As soluções foram preparadas com água destilada com condutividade 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A pesagem do corante foi realizada numa balança analítica com quatro casas decimais.

Os reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados nos experimentos.

REAGENTE	FABRICANTE
Sulfato Ferroso Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	MERCK S.A. Ind. Químicas Ltda
Peróxido de Hidrogênio 53% (H_2O_2)	Assunção Representações e Com. Ltda
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	F.Maia – Indústria e Comércio Ltda
Corante Remazol Vermelho RB 133%	DyStar

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol Vermelho RB 133% ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$), pertencente à classe dos azocorantes. Sua estrutura molecular está demonstrada na Figura 4.

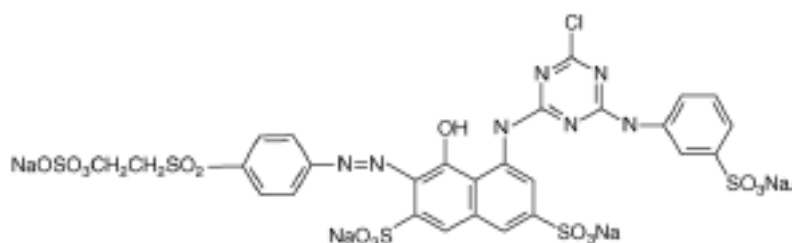


Figura 4: Estrutura molecular do corante Remazol Vermelho RB 133% (CATANHO *et al.*, 2006).

Pode-se observar a presença de cinco anéis aromáticos e um grupo azo, locais susceptíveis ao ataque do radical $\bullet\text{OH}$. Seu peso molecular é de 983,5 g/mol. Na forma de pó, apresenta uma coloração negra (Figura 5). Em solução exibe tonalidades variadas de vermelho (Figura 6).

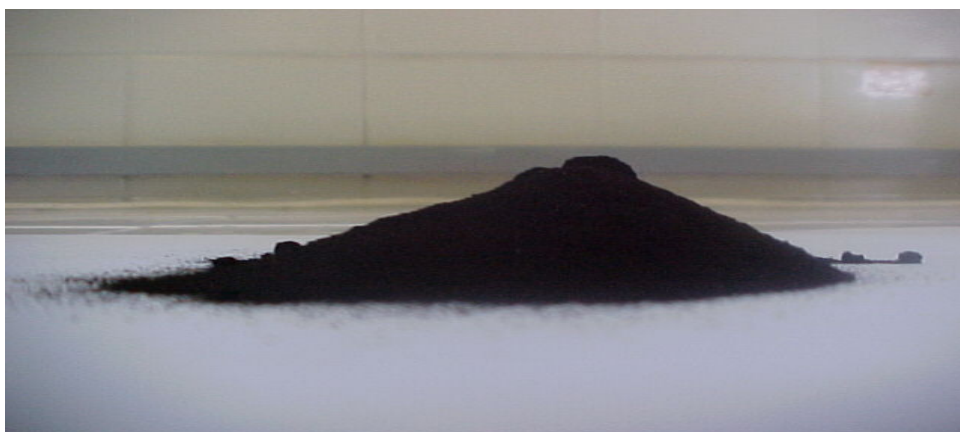


Figura 5: Corante Remazol Vermelho RB 133% em pó.



Figura 6: Soluções de Remazol Vermelho RB 133% em diversas concentrações (Da esquerda para a direita: 1; 5; 10; 20 e 30 mg/L).

4.2 – Métodos

4.2.1 – Avaliação do Processo de Degradação do Corante Remazol Vermelho RB 133%

4.2.1.1 – Otimização

No processo Foto-Fenton as principais variáveis são o teor de ferro, peróxido de hidrogênio e o tempo de irradiação. O ferro, como já mencionado, tem a função de acelerar a produção de radicais hidroxila, agindo como o catalisador. Porém, se estiver em excesso pode gerar um lodo contendo alto teor deste elemento, exigindo tratamento posterior.

O peróxido de hidrogênio tem influência direta na degradação do corante, pois o mesmo fornece os radicais hidroxila, responsáveis pela degradação. Entretanto, se a quantidade de peróxido utilizada for muito pequena, a degradação pode ser comprometida devido à baixa produção de $\bullet\text{OH}$. Da mesma forma, se o peróxido estiver em excesso, ele poderá reagir com o $\bullet\text{OH}$ formando produtos secundários, comprometendo também a descoloração. O tempo de irradiação é de extrema importância, visto que aumenta a eficiência na decomposição do peróxido pelos íons Fe^{2+} , aumentando por consequência a degradação.

Pelos motivos expostos acima, se faz necessária uma otimização desses três fatores. Dessa forma, foram avaliados: **a)** Concentração de ferro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ **b)** Concentração inicial de peróxido de hidrogênio 53% e **c)** Tempo de irradiação, aplicando-se um Planejamento Fatorial 2^3 completo, acrescido de quatro pontos centrais. A resposta a se otimizar neste estudo foi a percentagem de descoloração do corante Remazol Vermelho RB 133% em soluções aquosas.

Na Tabela 4 estão apresentadas as variáveis e os níveis estudados neste trabalho.

Tabela 4: Variáveis e níveis estudados no processo de remoção do corante Remazol Vermelho RB 133%.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Ponto Central (0)	Superior (+)
1 – Concentração da solução de Fe^{2+} (mg/L)	8×10^{-5}	12×10^{-5}	16×10^{-5}
2 – Concentração de H_2O_2 (mg/L)	145	217,5	290
3 - Tempo de irradiação (h)	1	2	3

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados usando-se uma solução aquosa contendo 100 mg/L do corante, usualmente utilizada pela literatura, com pH ajustado para 3,0 (meio ácido favorece a não precipitação do Fe^{3+}) com H_2SO_4 0,05 mol/L. Volumes de 60 mL dessa solução foram transferidos para placas de Petri e em seguida foram adicionados os volumes da solução de Fe^{2+} (6,4; 9,6 e 12,8 μL) e H_2O_2 (15,4; 23,1 e 30,8 μL). O estudo foi feito sem homogeneização.

As placas foram colocadas num sistema em batelada composto por uma caixa de madeira fechada, com três lâmpadas de 20 W (luz negra ou luz branca) na parte interna, situadas a 4,0 cm de altura das placas (Figuras 7 e 8). Decorrido o tempo definido, as placas foram retiradas e as concentrações do corante foram medidas por

Espectrofotometria UV – Visível (Aquamate, Thermo Spectronic), no comprimento de onda de 518 nm.

A curva de calibração foi feita diluindo-se em água a solução de 100 mg/L para 1, 5, 10, 20, 30 e 50 mg/L. Os ensaios foram feitos em duplicata, de forma aleatória.



Figura 7: Sistema em batelada laboratorial usando a irradiação de Luz Negra.



Figura 8: Sistema em batelada laboratorial usando a irradiação de Luz Branca.

4.2.1.2 – Aplicação

A partir da condição mais adequada, de acordo com a etapa de otimização, avaliou-se a eficiência na descoloração do Remazol Vermelho RB 133% nos sistemas com luz branca e com luz negra, através dos espectros de varredura das soluções finais, comparados ao da solução inicial do corante, numa faixa de comprimento de onda de 190 a 600 nm, nos tempos estabelecidos no planejamento fatorial.

4.2.2 - Determinação da Demanda Química de Oxigênio para a solução de Remazol Vermelho RB 133%

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do corante Remazol Vermelho RB 133% foi feita utilizando os valores otimizados no processo de descoloração. Fez-se a DQO da solução do corante antes e após a descoloração.

O H_2O_2 residual, contido na amostra final, foi devidamente medido, através de titulação com KMnO_4 , 1N, sendo adicionado à água pura, tomada como a determinação em branco para a amostra descolorida.

O procedimento para a DQO foi o mesmo para as amostras inicial e final. 2,5 mL de cada amostra e dos brancos foram transferidos para tubos de ensaio, aos quais adicionou-se 1,5 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,025N, e 3,5 mL de H_2SO_4 (P.A), catalisado com Ag_2SO_4 . Foram feitas quatro repetições de cada ensaio, num total de 16 tubos.

Os tubos foram levados a chapa de aquecimento por 2 horas e, em seguida, as soluções foram tituladas com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,025N. O indicador utilizado foi a ferroína (1mL).

4.2.3 – Perfil Temporal da Concentração de Remazol Vermelho RB 133% Durante o Processo de Descoloração.

A análise do perfil temporal da concentração de Remazol Vermelho RB 133% durante o processo de descoloração foi feita a partir da condição mais apropriada dos níveis das variáveis estudadas. A concentração inicial do corante escolhida para este estudo foi 100 mg/L. Os ensaios foram feitos nos sistemas de luz branca e luz negra, em duplicata, repetindo-se o procedimento da etapa de otimização até o acréscimo dos volumes de H_2O_2 e Fe^{2+} às placas de Petri. Em seguida, agitou-se a mistura. A primeira alíquota foi retirada imediatamente, a seguinte com 5 minutos e as demais a cada 15 minutos, até o tempo final de 1 hora e 50 minutos. O volume de amostra retirado era de 3,3 mL e sua concentração era medida num Espectrofotômetro UV- Visível, a cada retirada. Logo após a medida, os volumes das alíquotas eram devolvidos para as placas correspondentes. A varredura dos espectros dos ensaios foi feita para cada tempo, a fim de se acompanhar, também, a possível quebra dos anéis aromáticos presentes no corante e a formação de intermediários da reação.

Esta primeira parte permitiu a otimização da cinética do processo de descoloração do Remazol Vermelho RB 133%, avaliando-se qual o sistema mais eficiente para um modelo cinético posteriormente aplicado.

4.2.4 – Modelagem Cinética de Degradação do Corante Remazol Vermelho RB 133%

Com base no conhecimento do perfil da variação da concentração do corante em função do tempo, em condições otimizadas (menores níveis das variáveis), foi proposto um modelo cinético a fim de tentar representar os resultados experimentais obtidos.

O estudo cinético foi feito partindo-se do balanço de massa num reator batelada operado a temperatura (30°C), pressão (atmosférica) e volume da mistura reacional constantes:

$$-\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (07)$$

Sendo: N_A : Número de moles do corante no tempo t ;

t : Tempo de reação;

V : Volume da mistura reacional;

r_A : Velocidade da reação;

A volume constante, a equação (07) torna-se:

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (08)$$

sendo C_A a concentração do corante no tempo t .

Considerando que a velocidade da reação é de segunda ordem, tem-se:

$$r_A = k C_A^2 \quad (09)$$

com k a constante de velocidade da reação.

A equação (09) fica, portanto:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (10)$$

Sendo C_0 a concentração inicial do corante ($t = 0$).

A plotagem de $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ em função do tempo da reação evidencia uma reta de coeficiente angular igual a constante de velocidade aparente da reação k .

Para testar a veracidade do modelo cinético, plotou-se a curva da concentração do corante obtida experimentalmente em função da concentração teórica prevista pelo modelo cinético proposto para a degradação do corante, como será vista mais adiante em Resultados e Discussão.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados obtidos na degradação do Remazol Vermelho RB 133% em sistema de batelada laboratorial, operando a temperatura de 30°C, pressão de 1 atm, com irradiação de luz negra e luz branca, adotando o planejamento experimental 2³, exposto no item 3.9 do presente trabalho de pesquisa.

Na etapa final, foi proposto um modelo cinético para apresentar os resultados experimentais da remoção do corante em condições otimizadas de operação.

5.1 – Avaliação do Processo de Descoloração do Corante Remazol Vermelho RB 133%

5.1.1 - Otimização

5.1.1.1 – Sistema com irradiação por luz negra

Na Tabela 5 está apresentada a matriz de planejamento do fatorial 2³, juntamente com os resultados dos ensaios, expressos como remoção do composto Remazol Vermelho RB 133% para o sistema em batelada laboratorial, com luz negra, operando a temperatura de 30°C e pressão atmosférica. Nos ensaios 1 a 8 os valores mostrados são a média das duplicatas. Observa-se que a descoloração do corante variou de 92,6% a 96,8%. O erro experimental estimado através das repetições no ponto central foi de aproximadamente 0,5%.

Tabela 5: Matriz de planejamento e resultados do planejamento fatorial 2^3 para luz negra. * (-) Menor valor; (+) Maior valor.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>			<i>Remoção do corante (%)</i>
	<i>Conc. Fe²⁺ (mg/L)</i>	<i>Conc. H₂O₂ (mg/L)</i>	<i>Tempo de Irradiação (h)</i>	
1	-	-	-	92,6
2	+	-	-	95,7
3	-	+	-	94,7
4	+	+	-	96,4
5	-	-	+	96,8
6	+	-	+	96,3
7	-	+	+	95,7
8	+	+	+	96,2
9A	0	0	0	96,4
9B	0	0	0	95,3
9C	0	0	0	96,3
9D	0	0	0	95,6

A Tabela 6 mostra os efeitos das diferentes variáveis estudadas, assim como das interações entre elas, calculados para o planejamento fatorial 2^3 , onde observou-se que apenas as variáveis concentração do H₂O₂ e tempo de irradiação influenciaram significativamente no processo, com 95% de confiança, devido as suas estimativas serem maiores que a do efeito t de Student (**t x s**), não havendo qualquer interação relevante entre essas variáveis nos níveis estudados. O aumento dos níveis da concentração do H₂O₂ ou do tempo eleva a degradação do corante em 1,4% e 1,2%, respectivamente.

A opção de aumentar apenas o tempo de irradiação se torna mais vantajosa do ponto de vista econômico e ambiental, visto que o aumento do H₂O₂ poderia acarretar um custo equivalente ou maior que o da energia utilizada no sistema e ainda comprometer um possível tratamento biológico posterior com o excesso de peróxido. Além disso, a luz UV artificial também é capaz de degradar compostos orgânicos menores, que não apresentam cor visível, provenientes da quebra da molécula do corante, promovendo sua mineralização completa.

Porém, não se faz necessário variar os parâmetros estudados, visto que a remoção obtida está acima de 92%.

Tabela 6: Efeitos calculados para o Planejamento Fatorial 2^3 para a luz negra.

		Estimativa
M	Média global	$95,6 \pm 0,2$
Efeitos principais		
Fe²⁺	Concentração da solução de Fe ²⁺	$0,6 \pm 0,4$
H₂O₂	Concentração de H ₂ O ₂	$1,4 \pm 0,4$
	Tempo	$1,2 \pm 0,4$
Efeito de interação de dois fatores		
12	Fe ²⁺ x H ₂ O ₂	$- 0,3 \pm 0,4$
13	Fe ²⁺ x Tempo	$- 0,8 \pm 0,4$
23	H ₂ O ₂ x Tempo	$- 1,0 \pm 0,4$
Efeito de interação de três fatores		
123	Fe ²⁺ x H ₂ O ₂ x Tempo	$0,4 \pm 0,4$
t x s		1,1

5.1.1.2 – Sistema com irradiação por luz branca

Na Tabela 7 está apresentada a matriz de planejamento do fatorial 2^3 , juntamente com os resultados dos ensaios, expressos como remoção do composto Remazol Vermelho RB 133% para o sistema em batelada laboratorial a temperatura (30°C) e pressão constantes, utilizando luz branca. Nos ensaios 1 a 8 os valores mostrados são a média das duplicatas. Observa-se que a descoloração do corante variou de 87,7% a 96,7%. O erro experimental estimado através das repetições no ponto central foi de aproximadamente 0,35%.

Tabela 7: Matriz de planejamento e resultados do planejamento fatorial 2^3 para luz branca. * (-) Menor valor; (+) Maior valor.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>			<i>Remoção do corante (%)</i>
	<i>Conc. Fe²⁺ (mg/L)</i>	<i>Conc. H₂O₂ (mg/L)</i>	<i>Tempo de Irradiação (h)</i>	
1	-	-	-	89,1
2	+	-	-	90,5
3	-	+	-	92,9
4	+	+	-	87,7
5	-	-	+	96,7
6	+	-	+	95,1
7	-	+	+	95,6
8	+	+	+	95,0
9A	0	0	0	95,7
9B	0	0	0	95,1
9C	0	0	0	95,8
9D	0	0	0	95,2

Através da Tabela 8, são resumidas as quantificações dos efeitos das variáveis estudadas, bem como as interações entre elas, calculadas pelo planejamento fatorial 2^3 , utilizando a luz branca. Pode-se observar que as variáveis concentração de H₂O₂ e tempo de irradiação influenciaram significativamente, com 95% de confiança, devido as suas estimativas serem maiores que a do efeito t de Student (**t x s**), não havendo qualquer interação relevante entre essas variáveis nos níveis estudados. O aumento do nível de H₂O₂ diminui a descoloração do corante em 1,6%, enquanto que o aumento do tempo a eleva em 5,3%.

A interação entre os níveis de H₂O₂ e Fe²⁺ foi significativa com 95% de confiança, no sentido de diminuir a resposta em 1,6% se houver o aumento simultâneo dos dois.

A interação entre as três variáveis também foi positivamente significativa num nível de 95% de confiança, ou seja, aumentando-se os teores de H₂O₂, Fe²⁺ e tempo, aumenta-se a remoção em 1,7%.

O fato do peróxido de hidrogênio influir negativamente no aumento da resposta deve-se ao seu caráter seqüestrante que, estando em excesso, compete com o corante pelos radicais hidroxila. Como a luz branca emite poucos fótons na região do UV, que

são os mais ativos, a reação Foto-Fenton ocorre mais lentamente e pode se encontrar inibida se houver aumento exacerbado do peróxido.

A opção de aumentar o tempo de irradiação é bastante atrativa para o processo, visto que a lâmpada de luz branca possui custo e durabilidade moderados.

Tabela 8: Efeitos calculados para o Planejamento Fatorial 2^3 para a luz branca.

		Estimativa
M	Média global	$93,6 \pm 0,1$
Efeitos principais		
Fe²⁺	Concentração de Fe ²⁺	$0,2 \pm 0,3$
H₂O₂	Concentração de H ₂ O ₂	$-1,3 \pm 0,3$
	Tempo	$5,3 \pm 0,3$
Efeito de interação de dois fatores		
12	Fe ²⁺ x H ₂ O ₂	$-1,6 \pm 0,3$
13	Fe ²⁺ x Tempo	$-0,3 \pm 0,3$
23	H ₂ O ₂ x Tempo	$0,6 \pm 0,3$
Efeito de interação de três fatores		
123	Fe ²⁺ x H ₂ O ₂ x Tempo	$1,7 \pm 0,3$
	t x s	0,83

5.1.2 – Aplicação

Os espectros de varredura dos ensaios finais, nos dois sistemas, foram medidos de acordo com o espectro de varredura da solução pura de Remazol Vermelho RB 133%, com uma concentração de 100 mg/L (Figura 10).

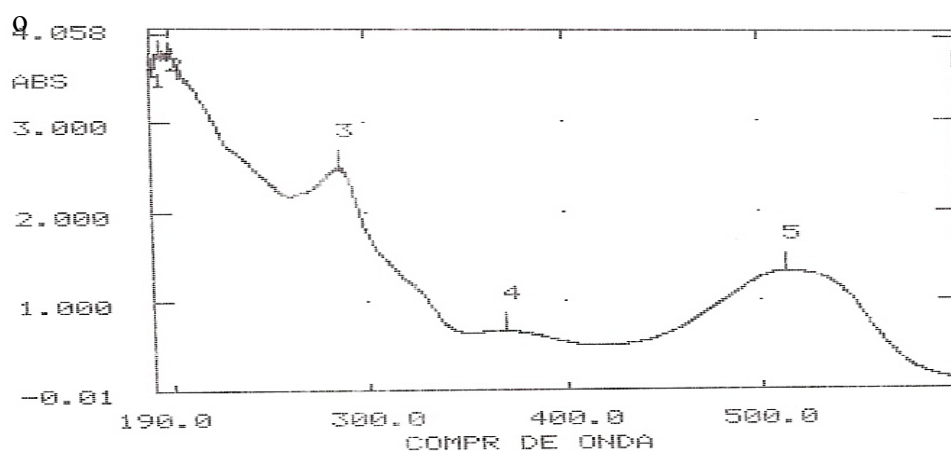


Figura 9: Espectro de varredura da solução original do Remazol Vermelho RB 133%.

Levando-se em conta a otimização do processo, feita anteriormente, optou-se por manter as variáveis, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} , em seus menores níveis para a avaliação da descoloração do corante, visto que a diferença na resposta foi pequena tanto na luz branca quanto na luz negra.

A Figura 10 mostra o espectro de varredura do ensaio, no sistema com luz negra, após 1 hora de tratamento.

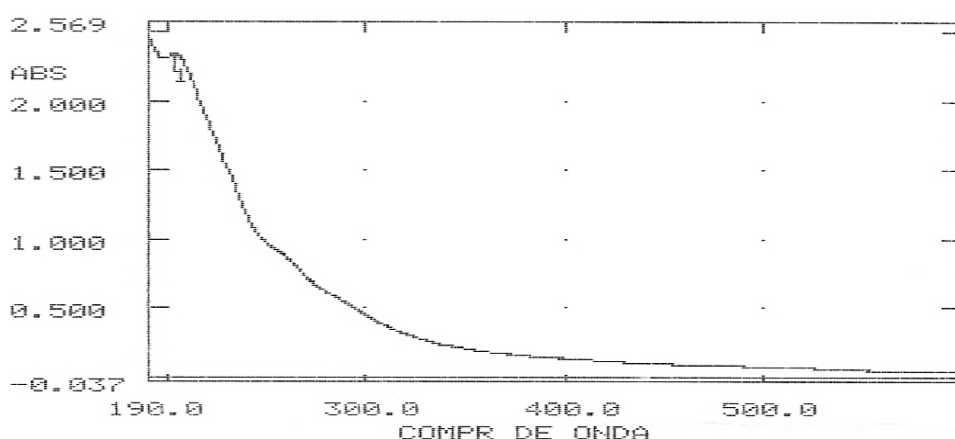


Figura 10: Espectro de varredura da solução após 1 hora de reação com luz negra.

Observa-se que, depois de 1 hora de tratamento, apenas um pico é visto na região do UV, por volta de 200 nm, provavelmente referente a algum composto intermediário formado. Pode-se concluir que houve, possivelmente, a quebra dos anéis aromáticos do corante neste tempo, pois não há picos de absorção em torno de 254 nm, o comprimento de onda que caracteriza a aromaticidade. Vale salientar que a concentração residual de Remazol Vermelho RB 133% com 1 hora foi um pouco maior do que a concentração com 3 horas de reação 7,4 e 3,2 mg/L, respectivamente. A estabilidade ocorreu por volta de 1 hora e vinte minutos após o início da reação (3,9 mg/L), tempo, a partir do qual, não se obteve variação significativa na concentração até o tempo final de 3 horas.

A Figura 11 mostra o espectro de varredura do ensaio, no sistema com luz branca, após 1 hora de reação.

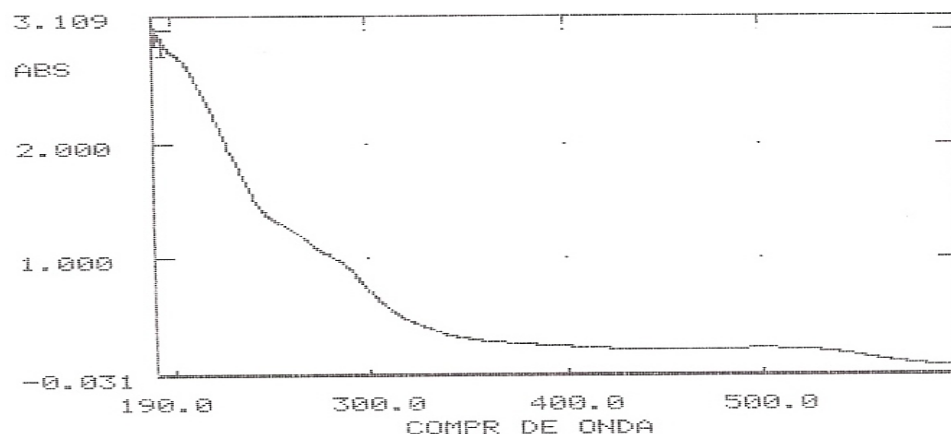


Figura 11: Espectro de varredura da solução após 1 hora de reação com luz branca.

Evidencia-se que, após 1 hora de tratamento, apenas um pico é visto na região do UV, por volta de 200 nm. Poderá se concluir que, possivelmente, os anéis aromáticos do corante já foram quebrados neste tempo, pois não há picos de absorção em torno de 254 nm. Vale salientar que a concentração residual de Remazol Vermelho RB 133% com 1 hora foi consideravelmente maior do que a concentração com 3 horas de reação 10,9 e 3,3 mg/L, respectivamente, mostrando que a reação com luz branca, inicialmente, é mais lenta que a com luz negra. A estabilidade ocorreu por volta de 1 hora e 35 minutos após o início da reação (3,5 mg/L), tempo, a partir do qual, não se obteve variação notável na concentração até o tempo final de 3 horas.

Quanto ao aspecto visual das amostras, nos dois sistemas houve ausência total de coloração em todos os ensaios estudados, porém as concentrações residuais variaram de forma imperceptível a olho nu (Figuras 12 e 13).



Figura 12: Ensaios após 1 hora de reação com luz negra.



Figura 13: Ensaios após 1 hora de reação com luz branca.

De acordo com os dados obtidos, vê-se que os sistemas com luz negra e luz branca atuam de modo similar em relação à descoloração do Remazol Vermelho RB 133%, haja vista os espectros de varredura das soluções finais. Sob o aspecto econômico, a luz branca oferece mais vantagens devido ao seu menor custo e facilidade de aquisição. Dessa forma, torna-se mais apropriada para a descoloração do Remazol Vermelho RB 133%.

Apesar do alto grau de descoloração, a degradação completa do corante não é garantida, apenas a quebra do grupo cromóforo. Portanto, um método de verificação da quantidade de matéria orgânica residual, ao final do processo, também se fez necessário. Neste caso utilizou-se a DQO.

5.2 – Determinação da Demanda Química de Oxigênio para a solução de Remazol Vermelho RB 133%

A Tabela 9 apresenta os valores da DQO do corante Remazol Vermelho RB 133% antes e depois do tratamento com a reação Foto-Fenton.

Tabela 9: DQO inicial e final do corante Remazol Vermelho RB 133%.

	Concentração de Remazol Vermelho (mg/L)	DQO (mg/L)
Estado Inicial	100,0	64,0
Estado Final (Após 16 min de reação)	3,6	3,7

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que, ao final do processo, houve uma redução bastante significativa tanto na concentração quanto na DQO do corante, o que é uma indicação forte de que houve uma quase total degradação do Remazol vermelho RB 133% pois a quantidade de matéria orgânica restante foi pouco significativa, visto o baixo teor de oxigênio consumido.

Quanto ao H_2O_2 residual, sua concentração foi de 0,06772 g/L.

Vale salientar que o tempo da reação Foto-Fenton foi de apenas 16 minutos, tempo suficiente para promover a possível mineralização do corante em CO_2 , água e eventuais ácidos minerais.

5.3 - Perfil Temporal da Concentração de Remazol Vermelho RB 133% Durante o Processo de Descoloração

O estudo da remoção do corante Remazol Vermelho RB 133% foi feito comparando-se os tipos de luz utilizados (branca ou negra) e também analisando-se os efeitos da transferência de massa do sistema, com homogeneização (CAG) ou sem homogeneização (SAG).

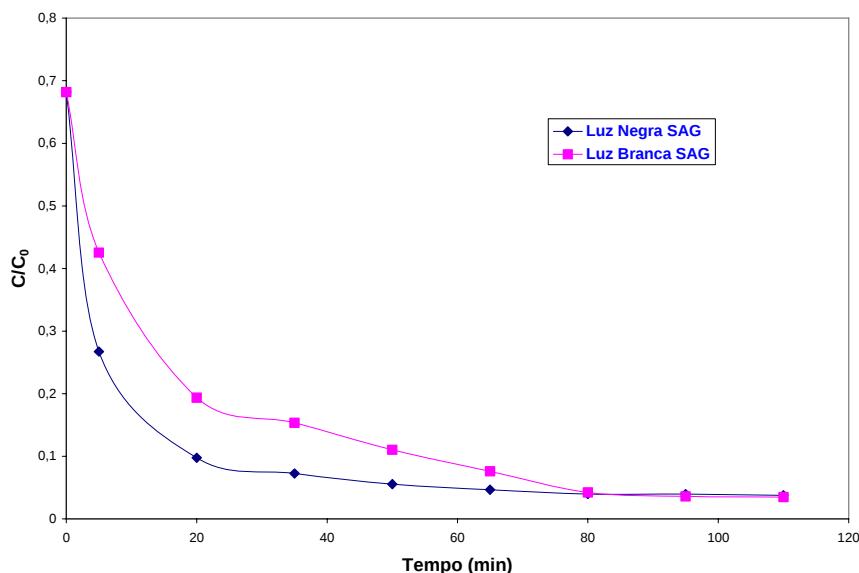


Figura 14: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton/SAG.
($T = 30^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$)

A Figura 14 mostra o estudo comparativo dos processos SAG, determinando-se evolução da concentração do corante em função do tempo de reação, usando a luz negra e a luz branca.

De acordo com a Figura 14, observa-se um efeito acentuado da queda da concentração do corante, em presença da luz negra, no início do processo. Após um tempo de reação de aproximadamente 80 minutos, as curvas de concentração do corante atingem um valor mínimo, independente da natureza da luz utilizada (branca ou negra), nessas condições.

A remoção do corante no início do processo, maior em presença da luz negra, encontra sua explicação na quantidade de fótons emitidos no UV, que acelera a produção dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são responsáveis pela quebra da molécula do Remazol Vermelho RB 133%.

A concentração do corante se estabiliza em seu menor valor, para a luz negra, num tempo de cerca de 60 minutos.

Com o aumento do tempo, em aproximadamente 80 minutos, a quantidade de fótons emitida pela luz branca parece atingir um valor próximo daquela emitida pela luz negra (cerca de 60 minutos), permitindo, nessas condições, obter, finalmente, uma mesma degradação do corante para ambos os sistemas.

No sistema SAG a solução do corante não é misturada com o H_2O_2 e o Fe^{+2} logo após sua adição, ou seja, a solução final não é uniforme, o que desfavorece a transferência de massa do sistema.

Visando analisar os efeitos da transferência de massa na degradação do corante, foram desenvolvidos experimentos com homogeneização, em presença da luz negra e branca, sendo os resultados apresentados nas Figuras 15 e 16.

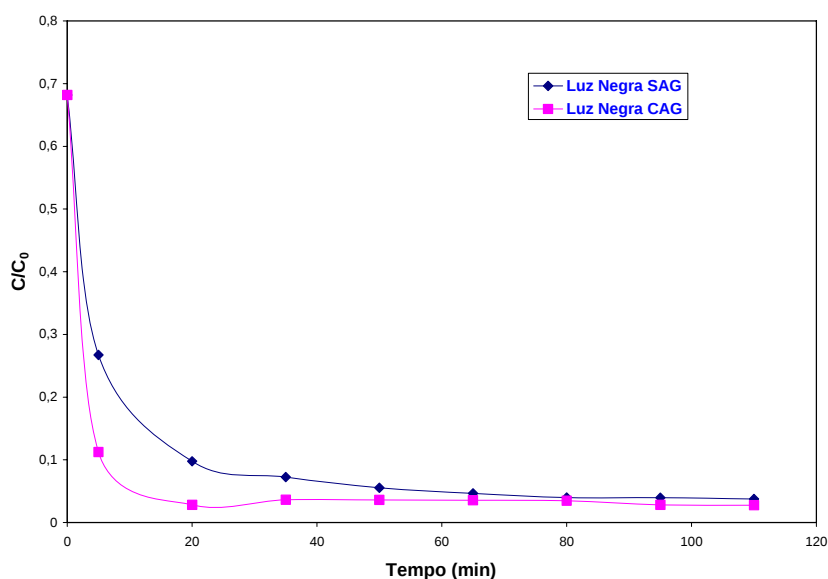


Figura 155: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton com luz negra. ($T = 30^{\circ}\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$)

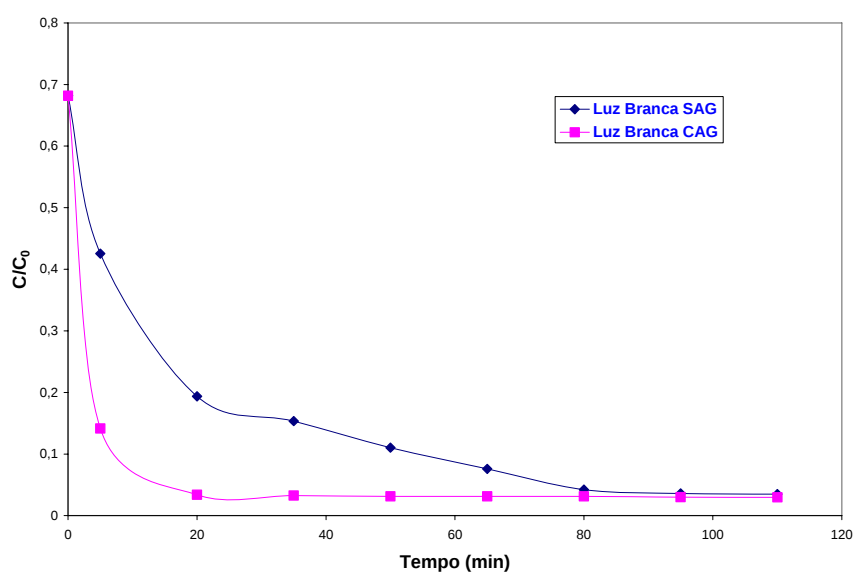


Figura 16: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton com luz branca. ($T = 30^{\circ}\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$)

Observando-se as curvas acima plotadas, constata-se que, independente da natureza da luz utilizada (branca ou negra), a degradação do corante encontra-se acentuada em presença da homogeneização, sendo essa última responsável pela aceleração dos fenômenos de transferência de massa na cinética reacional.

O efeito da natureza da luz na degradação do corante Remazol Vermelho RB 133% em presença da homogeneização (CAG), foi avaliado e os resultados obtidos se apresentam na Figura 17.

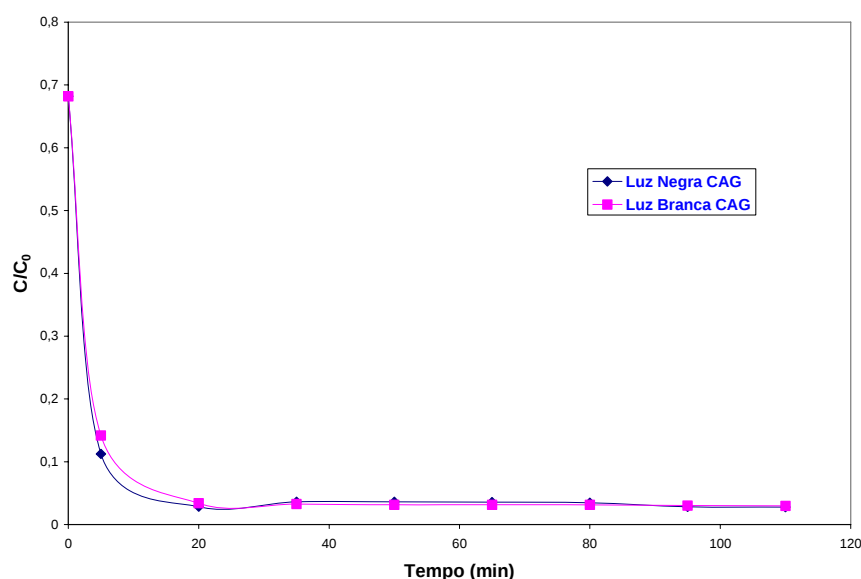


Figura 17: Curva comparativa dos processos Foto-Fenton CAG.
($T = 30^{\circ}\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$)

No sistema CAG, a natureza da luz utilizada não afeta significativamente os resultados da degradação do corante, visto que as curvas da luz negra e da luz branca seguiram perfis praticamente iguais, ratificando que o aumento da transferência de massa, via mistura, garante uma boa repartição dos radicais hidroxila, em presença da luz branca, mesmo esta possuindo uma quantidade reduzida, em relação à luz negra. Porém suficiente para promover o mesmo nível de degradação do Remazol Vermelho RB 133%.

As Figuras 18 e 19 mostram os espectros dos dois sistemas CAG, aos 20 minutos de reação. Observa-se que os espectros são bastante parecidos, com apenas 1 pico de absorção, cada um, por volta de 204 nm.

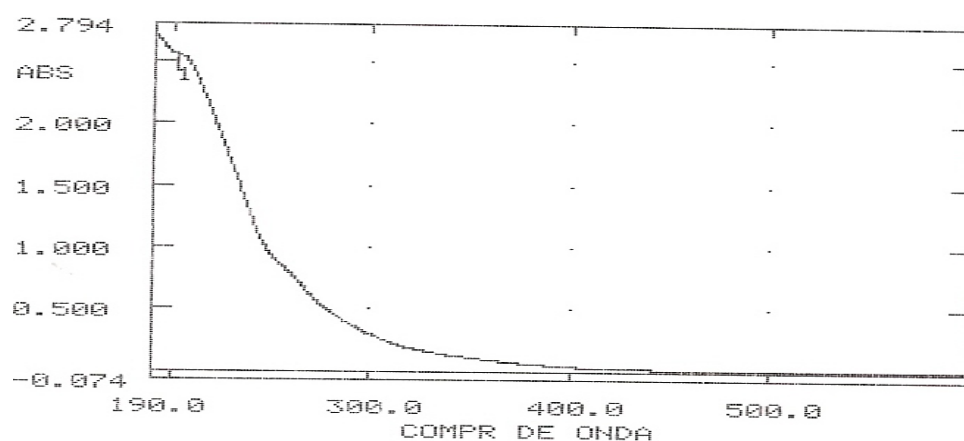


Figura 18: Espectro de varredura de Luz Branca/CAG (20 min).

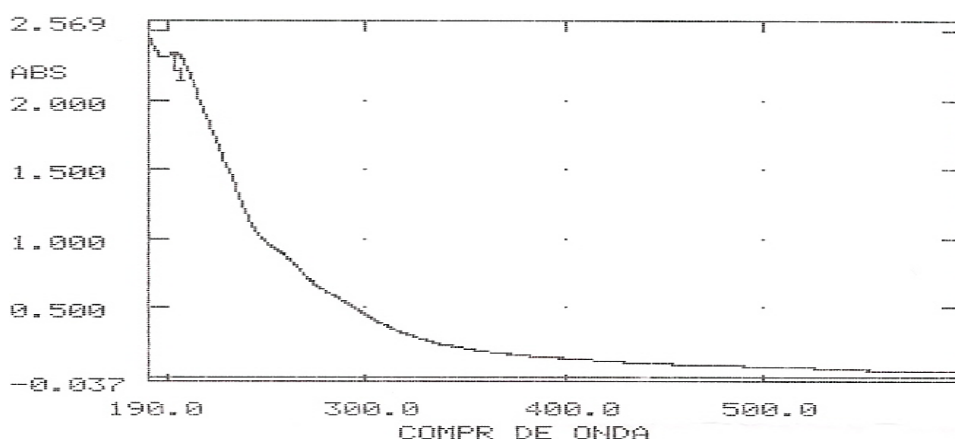


Figura 19: Espectro de varredura de Luz Negra/CAG (20 min).

É válido salientar que, em apenas 20 minutos num sistema CAG, os picos relativos aos anéis aromáticos presentes no Remazol Vermelho RB 133% desaparecem.

A fim de analisar o efeito natureza da luz/mistura, foram realizados experimentos com luz negra SAG e luz branca CAG, sendo os resultados apresentados na Figura 20.

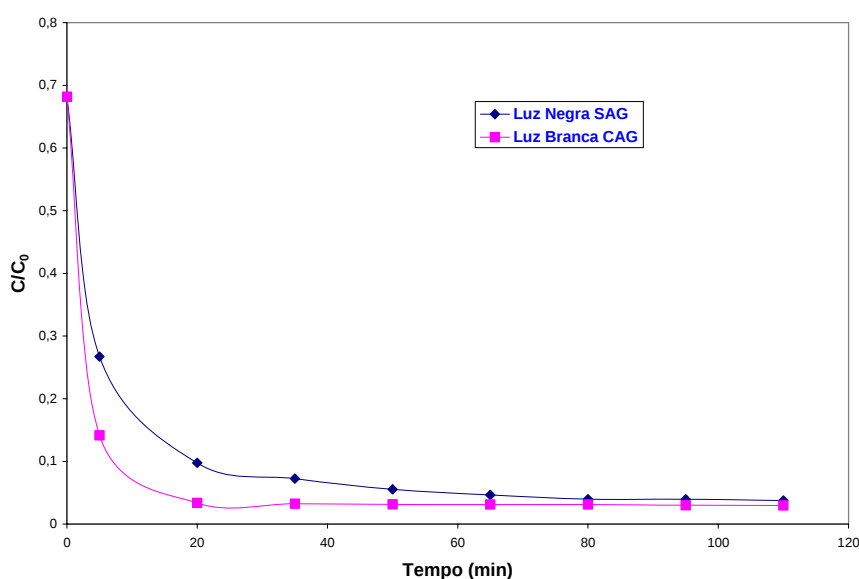


Figura 20: Curva comparativa dos sistemas Luz Negra/SAG e Luz Branca/CAG. (T = 30°C; P = 1 atm; C₀(H₂O₂) = 145 mg/L; C₀(Fe²⁺) = 8x10⁻⁵ mg/L)

Evidenciou-se que uma aceleração na degradação do corante é obtida com luz branca/ homogeneização, devido, como visto anteriormente, a distribuição uniforme dos radicais hidroxila, promovida pela mistura, acentuando a probabilidade da interação corante/ •OH e por conseguinte, aumentando a similaridade entre os dois sistemas utilizados.

Sob o aspecto puramente econômico, já que o gasto com energia, utilizando a luz negra, é maior que o gasto com a homogeneização, utilizando a luz branca, poderá se optar pelo uso da luz branca.

5.4 – Modelagem Cinética de Degradação do Remazol Vermelho RB 133%.

Através da Figura 20 pôde-se visualizar que a cinética do sistema com luz branca e homogeneização ocorre rapidamente até aproximadamente 16 minutos, depois torna-se constante. Este foi o intervalo usado para o cálculo final da cinética do processo de descoloração do Remazol Vermelho RB 133%.

A equação (10) do item 4.2.4, obtida em um reator batelada, a volume, pressão (atmosférica), e temperatura constantes, foi utilizada para verificar a ordem da reação, pressuposta igual a dois, e quantificar, nessas condições, a constante de velocidade aparente da reação de degradação do corante (k).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21.

Obteve-se de fato uma reta, confirmando a ordem 2 da reação, cujo coeficiente angular é igual a k, quantificado com o valor de $0,0172L \cdot mg^{-1} \min^{-1}$.

A plotagem dos valores das concentração experimental em função de seus respectivos valores teóricos (Figura 22), identifica pontos próximos da primeira bissetriz, mostrando uma apresentação satisfatória dos resultados experimentais para uma cinética de segunda ordem, em relação a concentração do corante.

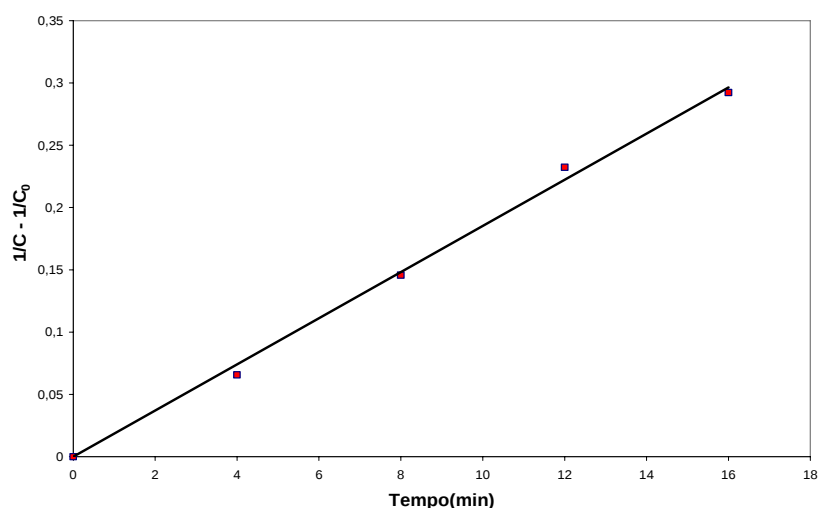


Figura 21: Curva $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ em função do tempo t para o sistema com Luz

Branca/CAG.

($T = 30^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$)

□: Valores Experimentais — : Valores Previstos pelo Modelo

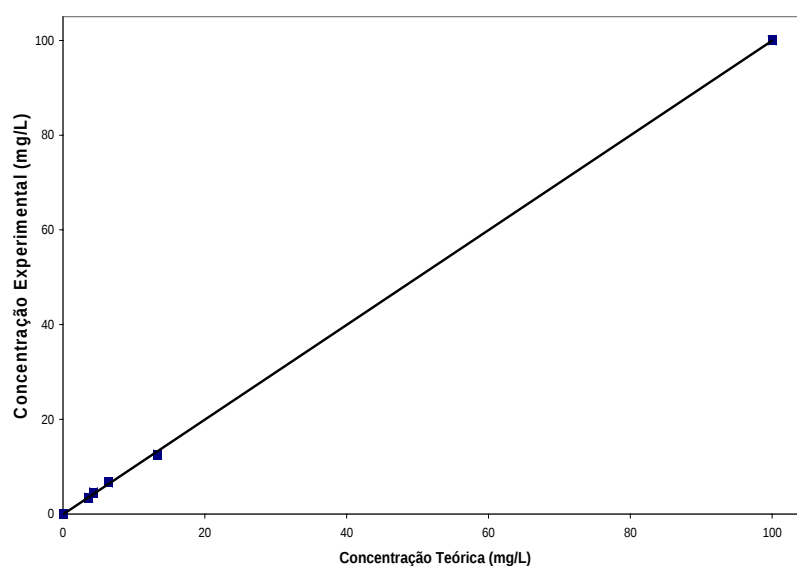


Figura 22: Curva da concentração experimental em função da concentração teórica para o sistema Luz Branca/CAG.

($T = 30^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$)

Vale ressaltar que os trabalhos da literatura sobre a modelagem da cinética da degradação de corantes por oxidação avançada apresentam uma ordem de reação igual a 1.

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 - Conclusões

Os resultados demonstraram a eficiência dos processos propostos para o tratamento de soluções aquosas contendo o corante Remazol Vermelho RB 133% com uma concentração inicial de 100mg/L.

O uso do planejamento fatorial 2^3 permitiu a definição das melhores condições de operação do sistema Foto-Fenton ($C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 145 \text{ mg/L}$; $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 8 \times 10^{-5} \text{ mg/L}$) com luz artificial (negra e branca). Em todas as amostras otimizadas, foram obtidas taxas de descoloração superior a 87%. Vale ressaltar que o consumo de reagentes foi pequeno, uma vez que o volume adicionado representou apenas 0,04% do volume total. Os tempos otimizados, onde os dois sistemas atingiram a estabilidade, foram relativamente curtos, 1 hora e vinte minutos para a luz negra e 1 hora e trinta e cinco minutos para a luz branca.

O sistema Foto-Fenton com homogeneização apresentou maior eficiência na descoloração do Remazol Vermelho RB 133%, devido ao aumento da transferência de massa e a melhor repartição dos radicais hidroxila na mistura reacional, independentemente da natureza da luz. Em presença da luz branca e homogeneização da mistura reacional, as taxas de degradação do corante foram similares daquelas obtidas com luz negra sem homogeneização. Sob o ponto de vista econômico, já que o gasto com a energia, utilizando a luz negra, é maior que o com homogeneização, utilizando a luz branca, poderá privilegiar-se então a aplicação de processos de oxidação avançada usando a irradiação com luz branca e homogeneização.

O estudo da Demanda Química de Oxigênio, mostrou que, além da descoloração, houve, possivelmente, uma completa mineralização com a quebra do grupo azo e dos anéis aromáticos presentes no corante.

O modelo cinético de segunda ordem apresentou, de forma satisfatória, as taxas de degradação do Remazol Vermelho RB 133% obtidas em condições otimizadas. A constante de velocidade aparente da reação foi quantificada com um valor de $0,0172 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, permitindo um bom ajuste entre os valores experimentais da concentração do corante e daqueles previstos pelo modelo.

6.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Para realização de trabalhos futuros, pode-se sugerir:

- A remoção e degradação do corante Remazol Vermelho RB 133% utilizando-se o sol como fonte de energia, ou ainda utilizar outro tipo de Processo Oxidativo Avançado, como fotocatalise heterogênea com TiO_2 , ou ZnO ;
- A avaliação dos efeitos da temperatura e das quantidades ideais de H_2O_2 e Fe^{+2} de modo que não haja resíduo que interfira nas análises.
- O estudo de um sistema operando de modo contínuo;
- A aplicação do processo Foto-Fenton a outros corantes, sendo as condições definidas nesse trabalho válidas apenas para tratamento de soluções de Remazol Vermelho RB 133%, com realização de uma nova otimização, uma vez que a mudança na estrutura química do corante pode afetar a eficiência global do processo.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM - Corantes - http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp (acesso em 15/07/2007).

ACHER, A.J.; ROSENTHAL, I. -Dye-sensitized-photo-oxidation - a new approach to the treatment of organic matter in sewage effluents. *Water Research*. v.11 (7). 557-562, 1977.

ALEBOYEH, A.; MOUSSA, Y.; ALEBOYEH, H. – Kinetics of oxidative decolorization of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Separation and Purification Technology*. v. 43. 143-148, 2005.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. - Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v.27 n.5, 2004.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A; - Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation process. *Dyes and Pigments*. v.43. 95-108, 1999 (a).

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A. - Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's Reagent. *Chemosphere*. v.39. nº15. 2767-2783, 1999 (b).

BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; ŞÇENGÜL, F. – Photodegradation of Reactive Black 5, Direct red 28 and Direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. v. B114. 159-166, 2004.

BANAT, I.M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R.- Microbial Decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*. v.58. 217-227, 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. – Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Indústria. Campinas: Editora da UNICAMP. 401 p, 2001.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A.K. - A comparative study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.281. 49-55, 2005.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. - Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental* v.62. 193–200, 2006.

CHAN, K.H.; CHU, W. - Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere* v.51. 305–311, 2003.

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

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHANLA, N.; BEHNAJADY, M.A. – Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). *Chemosphere*. v.56. 895-900, 2004.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. – Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials*. B84 57-71, 2001.

FIEPE – Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco. Dados referentes a 2002.

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

GEOCITIES – Corantes - http://www.geocities.com/quimica_hp/corante.htm (acesso em 10/03/2007).

GEORGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOHOPOULOS, K.- Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*. v.52. 69-78, 2002.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L.- Tratamento de Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/ Floculação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*.v. 7, 2002.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V. - *Química Nova*. 23:19, 2000.

HERMANN, J.M., GUILLARD, C., PICHAT, P. - Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, v.17, p.7-20, 1993.

KAUR, S.; SINGH, V. - TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, in press, 2007.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. 2002. *Quím. Nova*. 25(1): 78-82.

KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research* v.26 (7). 881-886, 1992

KURITA – Tratamento Biológico de Efluentes - www.kurita.com.br/modules. (acesso em 15/07/2007).

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., SRSAN, L. – Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.181. 195-202, 2006.

KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; IRMAK, S.; ATANUR, O.M.; YAVUZ, H.I.; ERBATUR, O.- Comparison of several advanced oxidation process for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. v. B109. 85-93, 2004.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. – Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. v. 71. 236-244, 2006.

LV, X.; XU, Y.; LV, K.; ZHANG, G. - Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y. - Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 2005.

MERIC, S.; SELCUK, GALLO, H. M.; BELGIORNO, V. - Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination* v. 173. 239-248, 2005.

MOHEY EL-DEIN, A.; LIBRA, J.A.; WIESMANN, U. – Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Balack 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*. v. 52. 1069-1077, 2003.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. - Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*. v.63. 315-321, 2004.

QMCWEB. Corantes e Pigmentos. *Revista Eletrônica de Química* <http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html> - (acesso em 10/04/2005).

RATHI, A.; RAJOR H. K.; SHARMA R. K.- Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. *Journal of Hazardous Materials*. v.B102. 231–241, 2003.

ROBINSON, T. CHANDRAN, B. NIGAM, P. - Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*. v.85. 119–124, 2002.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P.- Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biosource Tchnology*. v.77. 247-255, 2001.

SAQUIB, M.; MUNEER, M.; - Semicondutor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinove dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*. v.53. 237-249, 2002.

SHEN, Y-S.; WANG, D-K. – Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*. v. B89. 267-277, 2002.

SHU, H-Y.; CHANG, M-C. – Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃, UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*. v. 65. 25-31, 2005.

SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. - Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*. v.29. 2206-2210, 1995.

STEIN, S. J. - Origens e evolução da indústria têxtil no Brasil - 1850/1950 . Rio de Janeiro: CAMPUS, 1979.

SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; SOPHIA, A.C.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y.V. – Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. *Chemosphere*. v.50. 619-625, 2003.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. – Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. *Caderno Temático*. v. 3, 2004.

TORRADES, F.; GARCIA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. – Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*. v.77. 573-581, 2004.

VENDRUSCOLO, N.; MARTINS, A. F.; -Tratamento de efluente de indústria de transformadores por meio de processos de coagulação/floculação, fotoperoxidação e adsorção em carvão ativado. Jornada de IC- UNICAMP, 2004.

VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V. – Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol Black B. *Wat. Res.* v.32. 3646-3650, 1998.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. – Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of oxidation products. *Chemosphere*. v.52. 1225-1232, 2003.

WU, K.; XIE, Y.; ZHAO, J.; HIDAKA, H. - Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v.144. 77-84, 1999.

XIE, Y.; CHENA, F.; HEA, J.; ZHAOA, J.; WANG, H. - Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.136. 235-240, 2000.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. – O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. 61-64, 2001.

ZHOU, H., SMITH, D.W. – Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal Environmental Engineering Science*, v.1, p.247-264, 2002.

ANEXOS

CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES E PIGMENTOS SEGUNDO AS CLASSES QUÍMICAS

Os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertencem e com as aplicações a que se destinam.

Pelo Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações.

Na Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM), estão classificados nas posições 3204; 3205; 3206 e 3207 (ABIQUIM, 2007).

Tabela de classificação de corantes e pigmentos de acordo com a classe química

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xantenos	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Tabela de classificação de corantes e pigmentos de acordo com a utilização por substrato

Classe		Principais campos de aplicação
Branqueadores ópticos		Detergentes, fibras naturais, fibras artificiais, fibras sintéticas, óleos, plásticos, sabões, tintas e papel
Corantes		
À Cuba Sulfurados		Fibras naturais e fibras artificiais
À Tina		Fibras naturais
Ácidos		Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel
Ao Enxofre		Fibras naturais
Azóicos		Fibras naturais, fibras sintéticas
Básicos		Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel
Diretos		Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Dispersos		Fibras artificiais e fibras sintéticas
Mordentes		Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas
Reativos		Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Solventes		Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes
Pigmentos Orgânicos		Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos
Pigmentos Inorgânicos		Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plásticos

APÊNDICE

Trabalho enviado à ABES em 2007



24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

III-325 REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133% DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NUM SISTEMA EM BATELADA

Daniela Pacheco Hopper

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 2004. Mestra em Engenharia Química pela UFPE em 2007. Publicou 3 comunicações completas e 1 artigo resumido em congressos.

José Edson da Silva

Químico Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em 1999. Mestre em Química pela UFPE em 2002. Doutor em Química pela UFPE em 2007. Publicou 3 artigos em periódicos e 10 comunicações completas e 15 resumidas em congressos. Orientou duas alunas de graduação.

Sandra Maria Queiroz de Souza

Aluna de Graduação em Engenharia Química pela UFPE. Aluna de Iniciação Científica do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da UFPE. Publicou 2 comunicações completas e 1 artigo resumido em congressos.

Mohand Benachour

Prof. do Depto. de Engenharia Química (DEQ) da UFPE. Doutor em Engenharia Química pelo Instituto Nacional Politécnico de Lorraine (INPL) em Nancy-França, em 1990 e Pós-doutorado em 1991. Possui 13 artigos em periódicos, 50 comunicações completas e 20 resumidas em congressos. Orientou 10 dissertações de mestrado, orienta/co-orienta 10 dissertações de mestrado, 4 de doutorado, 2 alunos de IC.

Valdinete Lins da Silva⁽⁵⁾

Profª do DEQ da UFPE. Dra. em Química pela UNICAMP. Coordenadora do Grupo de Engenharia Ambiental e da Qualidade do DEQ. Bolsista de Produtividade em Pesquisa 2 do CNPq. Possui 29 artigos em periódicos, 70 comunicações completas e 85 resumos em congressos. Orientou 2 teses de doutorado e 15 dissertações de mestrado. Orienta 5 alunos de doutorado e orienta/co-orienta 10 dissertações de mestrado e 4 alunos de IC.

Endereço⁽⁵⁾ Rua Real da Torre, 1476/102, Madalena, Recife-Pe, CEP 50710-100 .
leaq_val@yahoo.com.br

RESUMO

A indústria têxtil gera efluentes com vários tipos de poluentes, principalmente efluentes líquidos contendo corantes utilizados no processo de tingimento. Durante o processo de fixação às fibras dos tecidos, estima-se uma perda de pelo menos 20% (SAQUIB & MUNEER, 2002). A introdução de corantes nos corpos hídricos causa desequilíbrio nos ecossistemas, pois estes absorvem luz solar, prejudicam a fotossíntese de plantas aquáticas e alteram a qualidade da água. Assim, a remoção desses corantes dos rejeitos é um problema que aflige o setor têxtil. O tratamento biológico é o mais utilizado em efluentes contendo corantes, porém, para corantes sintéticos, esse tratamento não tem a eficiência adequada devido a sua elevada toxicidade para os microorganismos. Tratamentos como adsorção e coagulação não resolvem completamente este problema, apesar da ampla utilização na indústria têxtil, pois nestes processos ocorre apenas uma transferência do poluente da fase aquosa para a fase sólida. Dessa forma, se faz necessária a adoção de técnicas mais eficientes que promovam a completa destruição das moléculas dos corantes. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são usados com sucesso no tratamento de vários poluentes devido ao seu alto potencial de degradação, portanto podem ser empregados no tratamento de efluentes contaminados por corantes. Estes utilizam espécies químicas muito reativas que convertem os poluentes em produtos inertes como CO₂ e H₂O (KUNZ *et al.*, 2002). Neste trabalho foi aplicada a reação Foto-Fenton na degradação de soluções aquosas do corante Remazol Vermelho RB 133% em batelada. Esta reação se caracteriza pela produção de radicais hidroxila (OH•) com alto poder oxidativo, através da decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisada por ferro (Fe²⁺) em meio ácido e na presença de luz UV (TORRADES *et al.*, 2004). A melhor condição de trabalho foi definida pelo uso de um

planejamento fatorial 2^3 , avaliando-se as variáveis mais influentes no processo (concentração de H_2O_2 , de Fe^{+2} e tempo de exposição à luz UV).

PALAVRAS-CHAVE: corantes, efluentes, tratamento, oxidação avançada, reação Foto-Fenton, planejamentos fatoriais.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil gera efluentes ricos em substâncias tóxicas, as quais, se descartadas de forma desordenada em corpos hídricos, podem causar danos irreparáveis ao meio ambiente e à saúde pública.

Dentre essas substâncias, podemos citar os corantes sintéticos e naturais, utilizados no processo de tingimento de tecidos. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da cor às fibras (SAQUIB & MUNEEB, 2002).

A remoção desses corantes dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Além dos corantes não pertencerem todos à mesma classe de compostos químicos, requerendo métodos específicos para a identificação, quantificação e degradação, os mesmos absorvem luz solar, impedindo a fotossíntese de plantas aquáticas e, desta forma, comprometendo todo o ecossistema (ROBINSON, 2001).

O tratamento biológico é o mais utilizado em efluentes contendo corantes, por serem de baixo custo e fácil aplicação. Porém, para corantes sintéticos, esse tratamento não tem a eficiência adequada, devido a sua estrutura química bastante complexa.

Tratamentos como adsorção e coagulação não resolvem este problema, apesar da ampla utilização na indústria têxtil, pois nestes processos ocorre apenas uma transferência do poluente da fase aquosa para a fase sólida (DANESHVAR, 2004). Dessa forma, se faz necessária a adoção de técnicas mais eficientes que promovam a completa destruição das moléculas de corantes.

Neste sentido, têm-se empregado os **Processos Oxidativos Avançados (POA)** para tratamento de poluentes orgânicos, levando-se em consideração seu alto potencial de degradação. Os POA caracterizam-se por usar espécies químicas extremamente reativas que interagem com as moléculas do poluente (KUNZ *et al.*, 2002).

Em princípio, a utilização de POA como pré-tratamento permite uma equalização preliminar dos resíduos, degradando espécies tóxicas ao próprio sistema biológico (por exemplo, pesticidas). Utilizados como pós-tratamento, os POA podem servir como polimento final, reduzindo parâmetros que o processo biológico não consegue como, por exemplo, a cor.

Dentre os POA podemos citar a reação de Fenton, na qual é gerado radical hidroxila com elevado poder de oxidação pela decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por ferro (Fe^{2+}) em meio ácido (KUO, 1992). Combinando-se a reação de Fenton com irradiação, ocorre uma aceleração na produção do radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com conseqüente aumento da degradação. O processo assim descrito é denominado Foto-Fenton (TORRADES, 2004).

O objetivo deste trabalho é aplicar a reação de Fenton e luz Negra para a remoção do corante **Remazol Vermelho RB 133%** de soluções aquosas, num sistema em batelada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, exceto o H_2O_2 56% e o corante têxtil. As soluções foram preparadas com água destilada de condutividade 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol Vermelho RB 133% ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{S}_5\text{N}_7\text{Na}_4\text{Cl}$), pertencente à classe dos azocorantes. Sua estrutura molecular está demonstrada na Figura 1. Pode-se observar a

Degradação de Remazol Vermelho Por Foto-Fenton

Daniela Pacheco Hopper

presença de cinco anéis aromáticos e um grupo azo, locais que são susceptíveis ao ataque do radical $\bullet\text{OH}$. Seu peso molecular é de 983,5 g/mol.

Os reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados nos experimentos.

REAGENTE	FABRICANTE
Sulfato Ferroso Heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	MERCK S.A. Ind. Químicas Ltda
Peróxido de Hidrogênio 53% (H_2O_2)	Assunção Representações e Com. Ltda
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	F.Maia – Indústria e Comércio Ltda
Corante Remazol Vermelho RB 133%	DyStar

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol Vermelho RB 133% ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$), pertencente à classe dos azocorantes. Sua estrutura molecular está demonstrada na **Figura 1**.

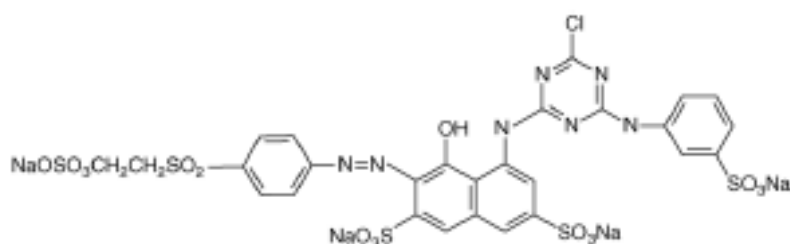


Figura 1: Estrutura molecular do corante Remazol Vermelho RB 133% (CATANHO *et al.*, 2006).

No processo Foto-Fenton as principais variáveis são o teor de ferro, peróxido de hidrogênio e o tempo de irradiação.

O ferro, como já mencionado, tem a função de acelerar a produção de radicais hidroxila, agindo como o catalisador. Porém, se estiver em excesso pode gerar um lodo contendo alto teor deste elemento, exigindo tratamento posterior.

O peróxido de hidrogênio tem influência direta na degradação do corante, pois o mesmo fornece os radicais hidroxila, responsáveis pela degradação. Entretanto, se a quantidade de peróxido utilizada for muito pequena, a degradação pode ser comprometida devido à baixa produção de $\bullet\text{OH}$. Da mesma forma, se o peróxido estiver em excesso, ele poderá reagir com o $\bullet\text{OH}$ formando produtos secundários, comprometendo também a remoção.

O tempo de irradiação é de extrema importância, visto que aumenta a eficiência na decomposição do peróxido pelos íons Fe^{2+} , aumentando por consequência a degradação.

Pelos motivos expostos acima, se faz necessária uma otimização desses três fatores. Dessa forma foram avaliados: Concentração de H_2O_2 (144; 216 e 288 mg/L) e Concentração de Fe^{+2} (8×10^{-5} ; 12×10^{-5} e 16×10^{-5} mg/L) na solução final e o tempo de irradiação UV (1, 2 e 3 h), aplicando-se um planejamento fatorial 2^3 , com quatro repetições no ponto central. Na Tabela 2 estão apresentadas as variáveis e os níveis estudados neste trabalho.

Tabela 2: Variáveis e níveis estudados no processo de remoção do corante Remazol Vermelho RB 133%.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Ponto Central (0)	Superior (+)
1 – Concentração da solução de Fe^{2+} (mg/L)	8×10^{-5}	12×10^{-5}	16×10^{-5}
2 – Concentração de H_2O_2 (mg/L)	145	217,5	290
3 - Tempo de irradiação (h)	1	2	3

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados usando-se uma solução aquosa contendo 100 mg/L do corante, com pH ajustado para 3 com H_2SO_4 0,1 mol/L.

Volumes de 60 mL dessa solução foram transferidos para placas de Petri e em seguida foram adicionados os volumes da solução de Fe^{2+} (6,4; 9,6 e 12,8 μL) e H_2O_2 (15,4; 23,1 e 30,8 μL).

As placas foram colocadas num sistema em batelada composto por uma caixa de madeira fechada, com 3 lâmpadas UV de 20 W na parte interna, situadas a 4 cm de altura das placas (Figura 2).



Figura 2: Sistema em batelada (Luz Negra)

Decorrido o tempo definido, as placas foram retiradas e as concentrações do corante foram medidas por Espectrofotometria UV – Visível, no comprimento de onda de 518 nm.

Fez-se a varredura das soluções finais numa faixa de comprimento de onda de 190 a 600 nm, a fim de saber se ainda existia a presença de grupos aromáticos, já que os mesmos absorvem em 254 nm.

RESULTADOS

Na Tabela 3 está apresentada a matriz de planejamento do fatorial 2^3 , juntamente com os resultados dos ensaios, expressos como percentual de remoção do composto Remazol vermelho.

Nos ensaios 1 a 8 os valores mostrados são a média das duplicatas. A solução inicial de 100 mg/L do corante possui uma coloração vermelha escura e, ao final do experimento, a mesma desapareceu completamente, mostrando que o grupo azo, que caracteriza a cor do corante, foi quebrado, assim como os anéis aromáticos, posto que não havia mais nenhum pico de absorbância por volta de 254 nm.

A remoção variou de 92,6% (com todas as variáveis em seus valores mínimos) a 96,4% (valores máximos das variáveis H_2O_2 e Fe^{2+} e valor mínimo do tempo). Os efeitos das variáveis foram calculados com auxílio do programa Statistica for Windows 6.0, num nível de 95% de confiança.

Tabela 3: Matriz de planejamento e resultados do fatorial 2³.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>			<i>Remoção (%)</i>
	<i>Conc. Fe²⁺ (mg/L)</i>	<i>Conc. H₂O₂ (mg/L)</i>	<i>Tempo (h)</i>	
1	-	-	-	92,6
2	+	-	-	95,7
3	-	+	-	94,7
4	+	+	-	96,4
5	-	-	+	96,1
6	+	-	+	96,3
7	-	+	+	95,7
8	+	+	+	96,2
9A	0	0	0	96,4
9B	0	0	0	95,3
9C	0	0	0	96,3
9D	0	0	0	95,6

Observou-se que apenas as variáveis H₂O₂ e tempo de irradiação influenciam significativamente, não havendo qualquer interação relevante entre elas nos níveis estudados. O aumento dos níveis de H₂O₂ ou do tempo eleva a degradação do corante em 1,4% e 1,2%, respectivamente.

A opção de aumentar apenas o tempo de irradiação se torna mais vantajosa do ponto de vista econômico e ambiental, visto que o aumento do H₂O₂ poderia acarretar um custo equivalente ou maior que o da energia utilizada no sistema e ainda comprometer um possível tratamento biológico posterior com o excesso de peróxido.

Além disso, a luz UV artificial também é capaz de degradar compostos orgânicos menores, que não apresentam cor, provenientes da quebra da molécula do corante, promovendo a mineralização completa.

Apesar de a remoção observada nos ensaios do planejamento fatorial ter sido bastante satisfatória, não foi possível, nas condições estudadas, obter uma completa degradação do corante. Assim, visando melhorar a eficiência do tratamento decidiu-se fixar os níveis de H₂O₂ e Fe²⁺ em seus valores mínimos (144 mg/L e 8 x 10⁻⁵ mg/L) e ampliar o tempo de tratamento para 5 horas. Desta vez, a taxa de degradação obtida foi de 99,6% para uma amostra (com quatro repetições) contendo 100 mg/L do corante.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os resultados demonstraram a eficiência do tratamento proposto para degradação de soluções aquosas contendo Remazol Vermelho RB 133%.

As condições de operação do sistema em batelada definidas pelo planejamento fatorial apresentaram vantagens econômicas e ambientais, uma vez que o consumo de reagentes foi pequeno (0,04% do volume final), e as taxas de degradação obtidas foram superiores a 99%.

Estas características tornam o processo viável, demonstrando sua adequação ao tratamento de efluentes contendo corantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. 2006. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA[®] electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 62, 193-200.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHANLA, N.; BEHNAJADY, M.A. – Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). *Chemosphere*. v.56. 895-900. 2004.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. 2002. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química. Nova*. 25(1), 78-82.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P.- Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biosource Tchnology*. v.77. 247-255. 2001.

SAQUIB, M.; MUNEEB, M. 2002. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, 53: 237-249.

TORRADES, F.; GARCIA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. 2004. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, 77: 573-581.

Trabalho enviado à ABQ em 2006

DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133% NUM SISTEMA EM BATELADA UTILIZANDO PROCESSO FOTO-FENTON COM LUZ UV

HOPPER, D. P. – UFPE; SILVA, J. E. – UFPE ; SILVA, L. C. – UPE; SOUZA, S. M. – UFPE; MOTTA, M. A. – UFPE; BENACHOUR, M. – UFPE; SILVA, V. L. – UFPE

RESUMO: O tingimento de tecidos no setor têxtil gera muitos efluentes contendo corantes. Neste trabalho foi proposta uma metodologia de oxidação avançada para degradação de soluções aquosas do corante Remazol Vermelho RB 133%, baseada na reação Foto-Fenton. A melhor condição de trabalho foi definida pelo uso de um planejamento fatorial 2^3 , avaliando-se as variáveis mais influentes no processo (concentração de H_2O_2 , Fe^{+2} e tempo de exposição à luz UV). Constatou-se que a concentração de H_2O_2 e o tempo influenciaram significativamente, aumentando a degradação quando se eleva os níveis desses fatores. Fixando-se a concentração de H_2O_2 em 145 mg/L e a de Fe^{+2} em 8×10^{-5} mg/L, num tempo de 5h, obteve-se 99,6% de degradação, resultado considerado satisfatório, visto que a solução ficou incolor.

Palavras-chave: efluentes, corantes, oxidação avançada, reação Foto-Fenton, planejamentos fatoriais.

INTRODUÇÃO: A indústria têxtil gera efluentes com vários tipos de poluentes, principalmente corantes utilizados no tingimento dos tecidos, estimando-se uma perda de pelo menos 20% durante o processo de fixação às fibras (SAQUIB & MUNEER, 2002). A introdução de corantes nos corpos hídricos causa desequilíbrio nos ecossistemas, pois estes absorvem luz solar, prejudicam a fotossíntese de plantas aquáticas e alteram a qualidade da água (ROBINSON *et al.*, 2001). Assim, a remoção desses corantes dos rejeitos é um problema que aflige o setor têxtil. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são usados com sucesso no tratamento de corantes devido ao seu alto potencial de degradação. Estes utilizam espécies químicas muito reativas que convertem os poluentes em produtos inertes como CO_2 e H_2O (KUNZ *et al.*, 2002). A reação Foto-Fenton é um tipo de POA onde são produzidos radicais hidroxila ($OH\bullet$) com alto poder oxidativo, pela decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por ferro (Fe^{2+}) em meio ácido e na presença de luz UV. (KUO, 1992; TORRADES *et al.*, 2004). Neste trabalho essa reação foi aplicada na degradação de soluções aquosas do corante Remazol Vermelho RB 133% em batelada.

MATERIAL E MÉTODOS: Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, exceto o H_2O_2 56% e o corante têxtil. As soluções foram preparadas com água destilada de condutividade 5 $\mu S/cm$. O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol Vermelho RB 133% ($C_{27}H_{18}O_{16}S_5N_7Na_4$). O processo de degradação foi avaliado através de um planejamento fatorial 2^3 , com quatro repetições no ponto central. As variáveis estudadas foram: a concentração de H_2O_2 (145; 217,5 e 290 mg/L), de Fe^{+2} (8×10^{-5} ; 12×10^{-5} e 16×10^{-5} mg/L) na solução final e o tempo de irradiação UV (1, 2 e 3 h). Os ensaios foram realizados usando-se uma solução aquosa contendo 100 mg/L do corante, com pH 3 ajustado com H_2SO_4 0,1 mol/L. Volumes de 60 mL dessa solução foram transferidos para placas de Petri, seguido da adição de Fe^{2+} e H_2O_2 . As placas foram colocadas no reator composto por uma caixa de madeira fechada com 3 lâmpadas UV de 20 W na parte interna, situadas a 4 cm de altura das placas. Decorrido o

tempo definido, as placas foram retiradas do reator e as concentrações do corante foram medidas por Espectrofotometria UV – Visível, no comprimento de onda de 518 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A resposta otimizada foi o percentual de remoção do corante Remazol vermelho, que variou de 92,6% (com todas as variáveis em seus valores mínimos) a 96,4% (valores máximos das variáveis H_2O_2 e Fe^{2+} e valor mínimo do tempo). Os efeitos das variáveis foram calculados com auxílio do programa Statistica 6.0 num nível de 95% de confiança. Observou-se que apenas as variáveis H_2O_2 e tempo de irradiação influenciam significativamente, não havendo qualquer interação relevante entre elas nos níveis estudados. O aumento dos níveis de H_2O_2 ou do tempo eleva a degradação do corante em 1,5% e 1,4%, respectivamente. A opção de aumentar apenas o tempo de tratamento se torna mais vantajosa do ponto de vista econômico. Assim, uma vez que não foi possível obter a máxima degradação nas condições estudadas, para melhorar a eficiência do tratamento decidiu-se fixar os níveis de H_2O_2 e Fe^{2+} em seus valores mínimos (145 mg/L e 8×10^{-5} mg/L) e ampliar o tempo para 5 horas. Desta vez, a taxa de degradação obtida foi de 99,6% para uma amostra com quatro repetições, contendo 100 mg/L de corante.

CONCLUSÃO: Os resultados demonstraram a eficiência do tratamento proposto para degradação de soluções aquosas contendo Remazol Vermelho RB 133%. As condições de operação do sistema em batelada definidas pelo planejamento fatorial apresentaram vantagens econômicas e ambientais, uma vez que o consumo de reagentes foi pequeno (0,04% do volume final), e as taxas de degradação obtidas foram superiores a 99%. Estas características tornam o processo viável, demonstrando sua adequação ao tratamento de efluentes contendo corantes.

REFERÊNCIAS

- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. 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.
- SAQUIB, M.; MUNEEB, M. 2002. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*, 53: 237-249.
- TORRADES, F.; GARCIA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. 2004. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, 77: 573-581.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biosource Technology*, 77: 247-255.