

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº. 128

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO
RNL 150% POR FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA**

Andréa Pacheco Ferreira

Recife/PE

Junho/2009

REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO RNL 150% POR FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

ANDRÉA PACHECO FERREIRA

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

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Co-orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife/PE

Junho, 2009

F383r

Ferreira, Andréa Pacheco.

Remoção do corante remazol amarelo ouro RNL 150% por fotocatalise homogênea / Andréa Pacheco Ferreira. - Recife: O Autor, 2009.

vi, 58 folhas, il : tabs.,grafs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2.Processo Oxidativo Avançado (POA). 3. Reação Fenton. 4.Planejamento Fatorial. 5.Fotocatalise Homogênea. I. Título.

UFPE

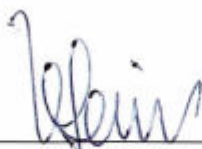
660.2

BCTG/ 2009- 127

**REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO RNL 150% POR
FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA**

Andréa Pacheco Ferreira

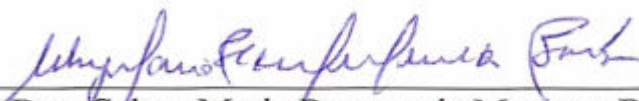
Banca Examinadora



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. Airton José de Luna
Instituto Nacional de Propriedade Industrial/INPI-RJ

“Houve um tempo em que se fazia ciência a partir de quatro elementos: água, terra, fogo e ar. Naquele tempo não se sabia que era possível fazer qualquer coisa com dois: vontade e imaginação” (Autor desconhecido).

AGRADECIMENTOS

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

À minha família, por confiar em mim e me guiar sempre pelo melhor caminho.

À 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.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos, em especial ao Prof. José Geraldo e ao professor Augusto Knoechelmann.

A todos os colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), em especial a Prof^a. Marta Duarte, Ana Maria, Ercilia e Erilene pela ajuda indispensável nos experimentos.

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

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

À Capes pela concessão da bolsa e pelos recursos do programa.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRATC	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Indústria Têxtil	4
2.2. Corantes Têxteis	6
2.3. Toxicidade de efluentes têxteis causados por corantes	8
2.4. Impacto ambiental provocado por corantes	10
2.5. Remoção da cor dos corantes	12
2.6. Processos de tratamentos de efluentes têxteis	13
2.6.1. Processos convencionais de tratamento de efuentes têxteis	14
2.7. Processos fotoquímicos oxidativos avançados	15
2.7.1. Peróxodo de H ₂ O ₂ / Sais de ferro II (reagente de Fenton)	17
2.7.2. Sistema UV – peróxido	20
2.7.3. Radiação UV/VIS	21
2.8. Planejamento fatorial	22
2.9. Pesquisa sobre o estudo da cinética de corantes	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Mateirais utilizados	25
3.1.1. Reagentes	25
3.1.1.1. Corante remazol amarelo ouro RNL 150%	25
3.2. MÉTODOS	26
3.2.1. Avaliação do processo de degradação do corante remazol amarelo ouro RNL 150%	27
3.2.2. Cinética do processo de descoloração de remazol amarelo RNL	30
3.2.2.1. Procedimento experimental	30
3.2.2.2. Modelagem cinética	31

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Degradação do corante de do corante remazol amarelo ouro RNL 150%	33
4.1.1. Tratamento por Fenton	33
4.1.2. Tratamento Foto-Fenton com luz solar	37
4.1.3. Tratamento Foto-Fenton com luz negra	40
4.1.4. Tratamento Foto-Fenton branca	44
4.2. MODELAGEM CINÉTICA	49
4.2.1. Sistema luz negra	49
4.2.2. Sistema luz branca	50
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	52
5.1. Conclusões	52
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	53
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

RESUMO

A indústria têxtil tem utilizado corantes que ao entrarem no meio aquático comprometem a estética das águas e impedem a fotossíntese, comprometendo os processos hidroquímicos. No contexto do tratamento dos efluentes industriais, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que apresentam alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e um custo operacional relativamente baixo. Os POAs são processos de oxidação nos quais são gerados radicais hidroxilas muito reativos que interagem com as moléculas do poluente, convertendo-as em produtos inertes. Neste trabalho de dissertação, foi proposta a otimização de experimentos que utilizam o processo Fenton e Foto-Fenton utilizando luz artificial (negra e branca) e luz solar num sistema em batelada para a remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% de soluções aquosas sintéticas. Foi aplicado um planejamento fatorial de 2^3 no qual os fatores estudados foram: volume da solução de Fe^{+2} (μL), volume de H_2O_2 (μL) e o tempo de irradiação. A resposta a ser otimizada foi a taxa de remoção do corante (%). Analisando-se os resultados gerados pelo planejamento fatorial verificou-se que o experimento que permitiu a maior taxa de remoção do corante envolveu as condições operacionais seguintes: concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} de 38,71 mol/L e $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, respectivamente, tempo de irradiação de 40 min no sistema luz branca. A taxa média de remoção nestas condições foi de 99,95%. Para a viabilidade econômica e ambiental do processo, propõe-se utilizar as variáveis em seus menores níveis no sistema de luz branca e luz negra. A proposta de um modelo cinético de primeira ordem permitiu validar corretamente os dados experimentais obtidos em condições ótimas de degradação do corante em sistema de luz negra e luz branca.

Palavras-chave: corantes, processos oxidativos avançados, reação Fenton, Foto-Fenton, planejamentos fatoriais.

ABSTRACT

The environment preservation is today a world wide subject, and so all countries are trying to protect it, presenting constantly new and more restrictive laws. The textile industry in Pernambuco is not sufficiently equipped to treat their effluents properly, where the main problem are the dyes, which many times are disposed of *in natura* in the rivers. They color them and this hinders the photosynthesis compromising the hydrochemical processes. Dyes in effluents are normally treated via biological or physical processes. As conventional treatments are not capable to remove them completely, their removal has been a technological challenge. During the last years the search for new treatments has steadily increased. One of those, which presents high degradation efficiency for a great number of organic species and have a low operational cost are the Advanced Oxidative Processes (AOP). They generate very reactive hydroxyl radicals which interact with dye molecules transforming them into inert products. In this study the optimization experiments employing Fenton and Foto-Fenton processes were proposed. They employed artificial black and white light and solar light to remove from a synthetic aqueous solutions, in a batch reactor, the dye Golden Yellow Remazol 150% RNL. A factorial planning 2^3 was applied where Fe^{+2} (μL) solution volume, H_2O_2 (μL) volume, and irradiation time were the studied factors. The factorial planning data indicated that the highest dye removal rate occurred when the operational conditions were: H_2O_2 and Fe^{+2} 38.71 mol/L and 2.5×10^{-5} mol/L respectively, and white light irradiation for 40 min. The removal rate under these conditions was 99.95 %. For the process to be economically and environmentally viable, the employment of white and black light variables in their lowest levels was proposed. A kinetic reaction of the first order which fitted the experimental data curve was proposed.

Keywords: coloring, advanced oxidative processes reaction Fenton, photo-Fenton, factorial planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Indústria têxtil em funcionamento	5
Figura 2: Tipos de corantes: a) Planta homônima – indigofera tintoria (corante natural Índigo); b) corante sintético Industrial.	6
Figura 3: Estrutura química de um azo corante.(Fonte:Kunz, <i>et.al.</i> , 2002)	7
Figura 4: Trecho do rio Capibaribe recebendo descarga de indústria têxtil.	12
Figura 5: Organograma das classes de tratamento de efluentes.	13
Figura 6: Classificação dos processos de oxidação ativada em função das faixas de comprimento de onda atuantes.(Fonte:Oppenlander,2003)	22
Figura 7: Estrutura molecular do corante remazol amarelo ouro RNL 150%.	25
Figura 8: Corante remazol amarelo ouro RNL 150% em pó.	26
Figura 9: Solução de 100mg/L do corante remazol amarelo ouro RNL 150%.	26
Figura 10: Espectrofotômetro UV – visível, aquamate-thermo spectronic.	26
Figura 11: Luxímetro digital modelo LD-209 empórionet (medidor de intensidade de luz branca).	27
Figura 12: Luxímetro digital modelo MRV-201 empórionet (medidor de luz ultravioleta)	27
Figura 13: Sistema em batelada (luz negra).	29
Figura 14: Sistema em batelada (luz branca).	29
Figura 15: Fotografia dos experimentos expostos à radiação solar. Início da exposição.	30
Figura 16: Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$, $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ e tempo. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%).	35

- Figura 17:** Gráfico do diagrama dos efeitos de interação da quantidade de H_2O_2 (μL) e do Fe^{2+} (μL) no planejamento fatorial. Os valores das respostas expressos em termos da taxa de remoção do corante (%). 36
- Figura 18:** Processo de remoção da cor do corante, no início da exposição à radiação solar. 37
- Figura 19:** Processo de remoção da cor do corante, após 40 minutos de exposição à radiação solar. 37
- Figura 20.a:** Gráfico da variação da taxa de remoção de cor com os níveis dos três fatores. Tempo de 20 minutos. 40
- Figura 20.b:** Gráfico da variação da taxa de remoção de cor com os níveis dos três fatores. Tempo de 40 minutos. 40
- Figura 21:** Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, H_2O_2 (μL), Fe^{2+} (μL) e tempo. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%). 43
- Figura 22:** Gráfico do diagrama dos efeitos de interação da quantidade de Fe^{2+} (μL) e tempo no planejamento fatorial. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%). 43
- Figura 23:** Ensaios após 40 minutos de reação com luz negra. 44
- Figura 24:** Ensaios após 40 minutos de reação com luz branca. 45
- Figura 25:** Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, H_2O_2 (μL), Fe^{2+} (μL) e tempo. Os valores das respostas são em termos da taxa de remoção do corante (%). 47
- Figura 26:** Gráfico do diagrama dos efeitos de interação da quantidade de H_2O_2 (μL) e do Fe^{2+} (μL), no planejamento fatorial. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%). 48
- Figura 27:** Gráfico da Cinética de primeira-ordem para luz negra. 49
- Figura 28:** Gráfico da Cinética de primeira-ordem para luz branca. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Corantes têxteis e suas principais características. (Fonte: adaptado de Guaratini 2000).	8
Tabela 2: Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas utilizadas no tratamento de águas e efluentes líquidos. (Fonte: Teixeira e Jardim 2004)	16
Tabela 3: Alguns tipos de sistemas de tratamento por processos oxidativos avançados (POA), com e sem irradiação UV. (■ Sistemas homogêneos; □ Sistemas heterogêneos; ● Com luz ultravioleta; ○ Sem luz ultravioleta. ▣ Sistemas homogêneos ou heterogêneos).	17
Tabela 4: Reagentes utilizados nos experimentos.	25
Tabela 5: Variáveis e níveis estudados no processo de remoção do corante Remazol amarelo ouro RNL 150%.	28
Tabela 6: Matriz do planejamento fatorial do experimento foto-Fenton, em função dos níveis mínimos e máximos das relações entre o corante, H ₂ O ₂ e Fe ⁺² e do tempo de irradiação.	28
Tabela 7: Resultados do planejamento fatorial sistema Fenton.	34
Tabela 8: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do planejamento fatorial sistema Fenton.	34
Tabela 9: Resultados do planejamento fatorial sistema luz solar.	38
Tabela 10: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do planejamento fatorial sistema luz solar.	39
Tabela 11: Resultados do planejamento fatorial sistema luz negra.	41
Tabela 12: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do sistema luz negra.	42
Tabela 13: Resultados do planejamento fatorial Sistema luz branca.	45
Tabela 14: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do sistema luz branca.	46

LISTA DE ABREVIATURAS

Sigla	Descrição
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CPRH	Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos
UV/VIS	Luz Ultravioleta visível
UV/O ₃	Luz Ultravioleta Ozônio
UV/H ₂ O ₂	Luz Ultravioleta Peróxido de hidrogênio
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺	Luz Ultravioleta Peróxido de hidrogênio e Ferro
UVC	Luz Ultravioleta Germicida
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio

1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental em países desenvolvidos e em desenvolvimento tem sido alvo das comunidades científicas e em especial no que se refere às novas legislações que restringem a disposição final e o descarte de subprodutos na biosfera. A indústria têxtil apresenta grande potencial de poluição, dado o elevado consumo de corantes e aditivos (ligantes, fixadores, antiespumantes, espessantes, amaciantes, dentre outros) durante a etapa de tingimento e as etapas de pré-tingimento e armazenagem, respectivamente.

O problema de cor em efluentes tem atraído a atenção de pesquisadores, ambientalistas e órgãos governamentais, considerando que esses corantes são misturas de compostos com estrutura molecular complexa, que faz dos mesmos produtos estáveis e de difícil biodegradação (ROSALEN *et al.*, 2004).

Os corantes têxteis, principalmente os azo corantes, representam um sério problema ambiental, pois uma grande quantidade destes é descartada nos efluentes durante o processo de tingimento de grande aplicação na indústria têxtil. O impacto ambiental não se deve somente à cor do efluente, mas também a presença dos resíduos dos azos corantes que podem prejudicar potencialmente a qualidade de água dos rios e mananciais (VAUTIER *et al.*, 2001).

A contaminação da água, além de seu aspecto estético, envolve também os impactos sobre todos os organismos vivos que são motivos de preocupação, uma vez que alguns destes corantes são cancerígenos e tóxicos para a maioria das espécies.

Os processos físicos/químicos convencionais aplicados ao tratamento de águas residuárias têxteis, tais como: coagulação/floculação, separação por membrana, processos adsorptivos, simplesmente concentram e transferem os poluentes de uma fase para outra, tornando a sua degradação um problema a ser solucionado (WANG *et al.*, 2002).

O tratamento biológico não tem resolvido o problema da contaminação por corantes têxteis, devido à baixa biodegradabilidade ou toxicidade de alguns corantes. Por estas razões, recentes esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de tecnologias destrutivas, levando à total ou parcial eliminação dos poluentes recalcitrantes e perigosos (PEREIRA, 2007).

Neste contexto surgiram os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que apresentam várias técnicas alternativas, podendo-se citar a reação de Fenton e Foto-Fenton que geram radicais hidroxilas, com elevado poder de oxidação, pela decomposição de peróxido de hidrogênio (SOTTORIVA, 2002). Os oxidantes mais usados nos POAs são os peróxidos de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3). Esses processos incluem combinações de radiações ultravioletas (UV) e oxidantes químicos como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 /Fe.

Segundo (GOGATE & PANDIT, 2004), os principais fatores que influenciam a remoção de cor são: a dosagem, o tipo de oxidante, a concentração inicial do corante, a intensidade da radiação e o tempo de contato.

Alguns trabalhos têm utilizado o processo Foto-Fenton para degradar corantes cuja Demanda Química de Oxigênio (DQO) é da ordem de 200.000 mg.L^{-1} , sendo a eficiência deste tratamento comparável à dos processos Foto e Termo-Fenton em quais é empregado o ferro metálico ao invés de (Fe^{+2}).

Alguns autores têm usado o planejamento experimental, ferramenta baseada na abordagem estatística, que permite superar as limitações de avaliação de dados univariados. Esta ferramenta permite determinar a influência das variáveis independentes no processo e das suas interações cruzadas, em uma determinada variável dependente (processo versus resposta), através da realização de um reduzido número de experimentos (SWAMINATHAN, 2003).

O presente estudo teve como objetivo geral a remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% das soluções aquosas sintéticas, utilizando-se o método Fenton e Foto-

Fenton com luz artificial (branca e negra) e luz solar num sistema reacional operando em batelada. Foram adotados planejamentos fatoriais 2^3 , considerando-se como variáveis: a concentração do ferro, a concentração do peróxido de hidrogênio e o tempo de irradiação. Numa etapa final, procurou-se elaborar um modelo cinético capaz de apresentar de modo satisfatório os resultados de remoção do corante obtidos em condições ótimas de operação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é um dos segmentos de maior tradição da indústria química e tem grande importância na maioria dos países, sendo responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e pertence ao grupo de empresas que mais empregam mão-de-obra. No entanto, estas indústrias produzem grandes quantidades de efluentes coloridos, que geralmente são tóxicos e resistentes à destruição por métodos de tratamento biológico. Cerca de 700.000 t de 10.000 tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente. Desta quantidade, cerca de 20% são descartados na forma de efluentes têxteis sem nenhum tratamento prévio.

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 encontram-se instaladas 83 indústrias têxteis, conforme representado na Figura 1, cujo perfil segue o cenário nacional, ou seja, cerca de 90% são micro, pequenas e médias empresas.

Desta forma, os ecossistemas aquáticos podem ser seriamente afetados pelo descarte destes efluentes. Particularmente, os corantes azóicos causam especial preocupação ambiental, devido aos seus produtos de degradação (tais como aminas aromáticas) ser considerados altamente cancerígenos.

Os corantes sintéticos são classificados de acordo com a sua condição de substâncias cromóforas, diferentes estruturas químicas e estabilidade para satisfazer diferentes requisitos

de coloração. A liberação desses corantes em águas residuárias e no ecossistema causa poluição e perturbações na vida aquática (VAUTIER *et al.*, 2001).



Figura 1: Indústria Têxtil em funcionamento.

A grande quantidade de efluentes gerados pela indústria têxtil contém uma variedade de produtos químicos, que podem gerar uma série de problemas quando lançados nos efluentes sem um tratamento adequado. Nos processos de coloração, utilizam-se substâncias que podem ser inorgânicas como orgânicas, sendo que, nas substâncias orgânicas, os corantes são os empregados em maior quantidade (BANAT *et al.*, 1996).

Nas indústrias têxteis, o setor de beneficiamento é o maior responsável pela poluição dos corpos d'água e das regiões onde atuam. Portanto, maiores exigências impostas pela legislação e cobranças sociais vêm criando a necessidade de mudar este quadro.

Atualmente, as indústrias utilizam sistemas de gestão ambiental para aumentar a sua produtividade, seja na eficiência das máquinas, na redução de custos ou agregando alguma característica ao produto final, que possa valorizá-lo no mercado, gerando a menor quantidade de resíduos possível.

2.2. CORANTES TÊXTEIS

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 corantes 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* mostrado na 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. Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos, sendo extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. A Figura 2b apresenta alguns exemplos de corantes sintéticos industriais.



Figura 2: Tipos de corantes: a) Planta homônima *indigofera tinctoria* (corante natural Índigo); b) Corantes sintéticos industriais.

Durante toda a história, os corantes foram objetos de atividades comerciais, tendo sido intensamente empregados para a coloração de vários substratos, tais como alimentos,

cosméticos, plásticos e substratos têxteis. Esses corantes podem ser retidos por adsorção física, por complexação com metais, coagulação, troca iônica, etc. (ROSALEN *et al.*, 2004).

Dos 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos que são utilizados industrialmente e que representam um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas, cerca de 26.500 toneladas são usadas no Brasil (SPADARO *et al.*, 1992; NIGAM *et al.*, 1996; KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes compreendem dois componentes químicos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz solar e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. (DURAN *et al.* 2000).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente como corantes, mas sem dúvida, os mais representativos são os da família azo corantes que representa atualmente cerca de 60% do mercado mundial de corantes, sendo amplamente utilizado no tingimento de fibras têxteis (VANDEVIVERE *et al.*, 1998). A estrutura química de um azo corante é apresentada na Figura 3 (KUNZ *et al.*, 2002).

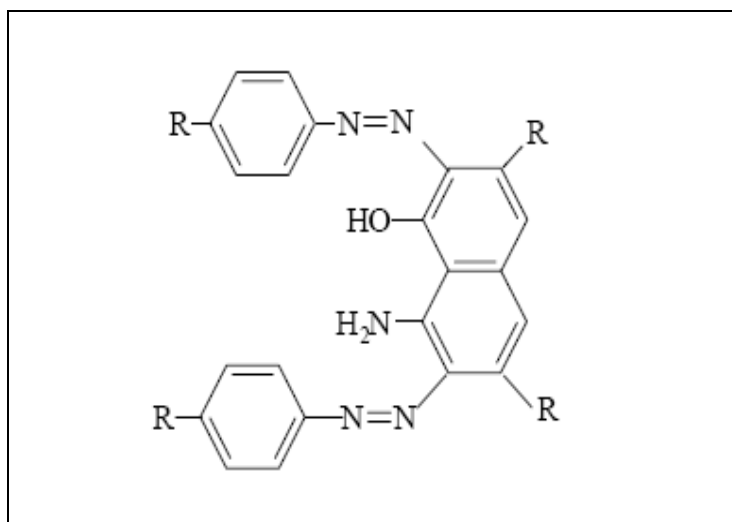


Figura 3: Estrutura química de um azo corante (Fonte: KUNZ *et al.*, 2002).

A classificação de corantes têxteis acontece de acordo com a sua estrutura química ou com o método pelo qual eles são fixados na fibra têxtil (QUARANTINI & SANNONI, 2000).

Na Tabela 1 estão listados alguns corantes têxteis e às suas principais características.

Tabela 1: Corantes têxteis e suas principais características.

Classe de Corantes	Características
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água.
Básicos	Corantes catiônicos.
Diretos	Podem ser aplicados em soluções aquosas, diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor perda durante a aplicação, menor teor no efluente.
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão.
Reativos	Contêm grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas.
A cuba ou Vat	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original insolúvel. Exemplo mais comum: índigo.
Sulfurosos	Altamente insolúveis e aplicados após redução com sulfeto de sódio. Apresentam resíduos tóxicos. Baixo preço, boas propriedades de fixação.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

2.3. TOXICIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS CAUSADOS POR CORANTES

Há muitos anos que as contaminações de águas por produtos ou resíduos industriais tem se tornado alvo de intensa preocupação por parte tanto do governo como da própria sociedade. Entre elas estão às causadas por indústrias têxteis que lançam através do esgoto uma enorme variedade de produtos químicos responsáveis pelo impacto negativo no meio-ambiente e na saúde pública (SANTOS, 1998).

A toxicidade causada por efluentes têxteis em corpos hídricos pode ser dificilmente identificada, devido à falta de informações referentes à exata composição ou a toxicidade de muitos corantes, bem como dos auxiliares químicos conhecidos como contribuintes para a toxicidade aquática de efluentes. Dentre alguns destes agentes, pode-se citar: sais metálicos e substâncias orgânicas tóxicas (CHEN & CHANG, 2006).

A remoção dos corantes oriundos de efluentes industriais é extremamente difícil e custosa, pois esses produtos são estáveis à luz e ao calor, na maioria das vezes recalcitrantes, e

sendo solúveis em meio aquoso, podendo contaminar grandes extensões. Assim sendo, os métodos convencionais usados no tratamento de efluentes, como os sistemas de tratamento primário e secundário, não são adequados para a completa eliminação dos corantes residuais despejados nas águas.

A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, sendo que combinados com substâncias presentes nas águas tornam-se ainda mais resistentes à degradação ou a um tratamento convencional, somando-se a isso, alguns corantes e pigmentos são fabricados com o intuito prévio de serem resistentes a biodegradação, se tornando compostos perigosos presentes em esgotos têxteis (BALIA *et al.*, 2009).

Além da poluição visível, os corantes têm a tendência de sequestrar metais, causando microtoxicidade aos organismos que entram em contato com a água contaminada, prejudicando o fenômeno de fotossíntese, e pelas características carcinogênicas e mutagênicas, presentes em alguns de seus compostos podem prejudicar diversos organismos a médio e longo prazo, inclusive o ser humano. Já existem diversas técnicas de tratamento sendo adotadas para a descontaminação de águas residuais têxtil, entre elas os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tema de estudo nesse presente trabalho de pesquisa.

Corantes azóicos é uma classe de corantes sintéticos que perfazem 60-70% de todos os corantes têxteis. São solúveis em solução e dificilmente removidos por tratamentos biológicos convencionais (LODHA & CHAUDHARI, 2007). Podem ser divididos em mono, di e triazo composto, de acordo com a presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$) (VANDEVIVERE & BIANCHI, 1998).

Alguns corantes azóicos e seus precursores são considerados carcinogênicos e tóxicos pela presença de amina aromáticas (STYLIDI & KONDARIDES, 2003). O Orange II (F-II), chamado também de ácido Orange 7, é uma molécula que apresenta na sua estrutura o grupo amina, também conhecido como azo ($-N=N-$). Este corante azóico tem sido amplamente

utilizado no tingimento de têxteis e cosméticos e, portanto, encontrado nas águas residuárias das indústrias conexas (MÉNDEZ-PAZ & OMIL, 2007).

Os efeitos dos azos corantes no organismo humano têm sido fonte de vários estudos. De todas as classes de compostos orgânicos, os azo corantes foram os mais pesquisados (BROWN e DEVITO, 1993).

Muitos dos corantes não apresentam caráter tóxico, embora que a sua biotransformação seja responsável pela formação de compostos com potencialidade carcinogênica e mutagênica (McMURRY, 2005, RAULF & ASHRAF, 2009; BOR-YANN et al, 2009).

2.4. 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.

A capacidade de autodepuração do corpo receptor indica a quantidade de efluentes ou de matéria orgânica que poderá ser despejada no curso d'água, a fim de que em uma determinada distância do ponto de lançamento do efluente, existam condições adequadas de vida e de uso da água. Ela é calculada a partir das medidas de DBO e DQO, levando-se em conta a quantidade de efluente.

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

Inúmeras indústrias apresentam efluentes contendo elevadas cargas orgânicas, mas podem também conter outras substâncias que aumentam consideravelmente o potencial poluidor dos efluentes, tais como: metais pesados, matéria orgânica de difícil degradação e outras substâncias inorgânicas como, por exemplo, os cianetos, sulfetos, amônia.

Na indústria têxtil, os corantes sintéticos são os maiores responsáveis pela carga poluidora do efluente. Com potenciais riscos toxicológicos 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% a 50%, dos corantes utilizados na indústria têxtil penetram no ambiente através dos efluentes industriais (SAQUIB & MUNEER, 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 azo corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ *et al.*, 2002). Os efeitos cancerígenos e mutagênicos podem eventualmente ser observados em humanos como resultado da bioacumulação destes compostos ao longo da cadeia alimentar (ALMEIDA *et al.*, 2004).

No Estado de Pernambuco, um dos grandes problemas enfrentados pelo Órgão Ambiental CPRH (Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos) 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, por exemplo, o rio Capibaribe (Figura 4), responsável pelo abastecimento de água dos municípios

supracitados, o que vem acarretando problemas de qualidade da água para o abastecimento, elevando os custos da empresa de saneamento público.



Figura 4: Trecho do Rio Capibaribe recebendo descarga de indústria têxtil.

2.5. REMOÇÃO DA COR DOS CORANTES

Os estudos sobre métodos para remoção da cor de afluentes, proveniente da contaminação por corantes, não são recentes, como pode ser observado no trabalho de Acher & Rosenthal (1977) que propuseram a aplicação da luz UV ou solar para tratamento de efluentes contendo azul de metileno, obtendo-se uma eficiência de 90% na redução da cor.

A necessidade em se tratar volumes de efluentes têxteis contendo corantes, acarretou no desenvolvimento de diversas metodologias para tentar solucionar o problema.

Diversos trabalhos têm sido propostos com a finalidade de tratar estes efluentes, partindo de técnicas simples processos até a combinação delas, 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 ultrassom para mineralização de soluções contendo corantes (BANAT *et al.*, 1996; ARSLAN & BALCIOGLU 1999; DUTTA *et al.*, 2001; GEORGIU *et al.*, 2002; HASSEMER & SENS,

2002; SWAMINATHAN *et al.*, 2003; DANESHVAR, *et al.*, 2004; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004; BHATNAGAR & JAINL, 2005; SHU & CHANG, 2005). Em geral, essas investigações estabelecem comparações entre diversos tipos de tratamento ou analisam os parâmetros operacionais de forma univariada.

2.6. PROCESSOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os tipos de tratamento de efluentes orgânicos líquidos podem ser classificados como: biológicos, físicos e químicos, conforme apresentado na Figura 5.

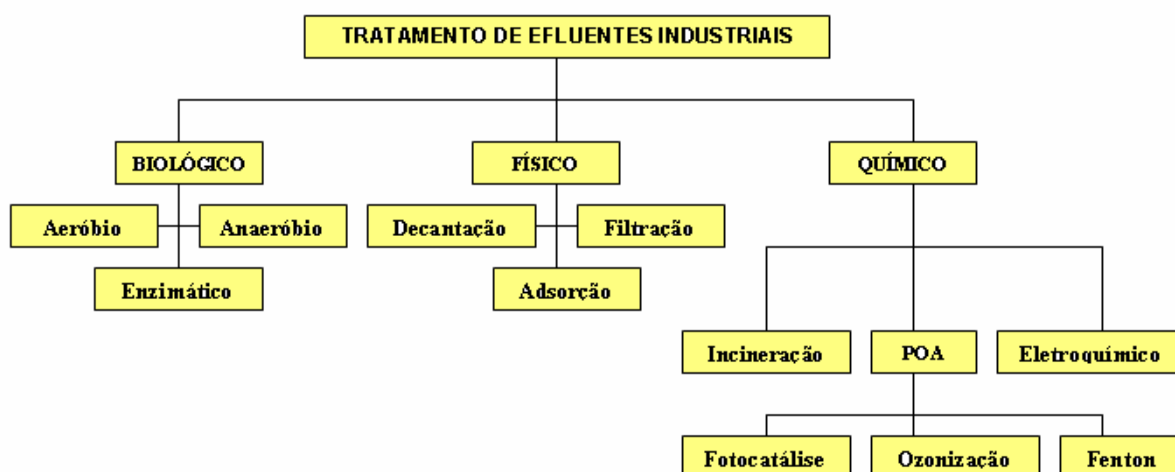


Figura 5: Organograma das classes de tratamento de efluentes orgânicos líquidos.

Os métodos biológicos apresentam grande interesse por apresentar uma solução de custo mais acessível, quando comparados com outros processos de tratamento, contudo, os processos biológicos tradicionais não alcançam uma eficiência suficiente na remoção da cor.

Os métodos físicos têm grande aplicabilidade no tratamento de efluentes têxteis, principalmente através da utilização de carvão ativado como adsorvente ou com uso de membranas separadoras.

Os métodos químicos, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), são os mais utilizados para a descoloração dos efluentes, principalmente devido à sua simplicidade de aplicação.

Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são os processos físico-químicos, como a coagulação, decantação e floculação, e adsorção com carvão ativado, e os processos biológicos dos quais os lodos ativados são os mais usados (KUNZ, 2002).

Todos esses processos guardam uma similaridade no que se refere ao destino do corante ou pigmento contido no efluente. Essas substâncias são apenas separadas da fase líquida e permanecem no lodo físico-químico ou no lodo biológico, ou adsorvidas no carvão, exigindo um cuidado na disposição ou no tratamento posterior desses resíduos.

Adotando-se uma visão prevencionista, o tratamento efetivo do resíduo contendo corantes ou pigmento visa à destruição da espécie colorida, e este objetivo pode ser alcançado com uso dos processos de oxidação avançada.

2.6.1. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os processos de tratamento de efluentes baseados em floculação-coagulação-decantação apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal. A remoção de cor, entretanto, não atinge níveis considerados aceitáveis para lançamentos nos afluentes. Neste caso, o processo de adsorção em carvão ativado é utilizado como tratamento complementar, pois apresenta uma eficiência significativa (ALDEGS *et al.*, 2000), no entanto, devido à sua carga superficial positiva, ocorre limitações na adsorção dos corantes de carácter catiônico e deste modo, processos de separação por membranas aparecem como uma alternativa eficiente, ainda que limitada pelo custo.

Dentre os processos mais utilizados encontram-se, os sistemas biológicos, devido ao custo relativamente mais baixo, maior acessibilidade e facilidade de implantação. Nas indústrias têxteis de grande e médio porte, os processos de tratamento são geralmente baseados em sistema físico-químico, seguido do biológico por lodo ativado. Este tipo de

tratamento apresenta uma eficiência alta, permitindo a redução de aproximadamente 80% de cargas de corantes (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado, impedindo o reaproveitamento do lodo (SOTORRIVA, 2002).

Contudo, alguns tipos de corantes, especialmente os da classe azo, não são degradados aerobicamente (VALVIVERE *et al.*, 1998) e por isso não se encaixam no tratamento físico-químico seguido de lodo ativado. Outros inconvenientes limitam sua aplicabilidade, destacando-se a sensibilidade do sistema à composição do efluente, pois em contato com cargas choque, o sistema pode perder eficiência ou mesmo sofrer inativação.

2.7. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais são altamente reativos ($E^\circ=2,8\text{V}$), tendo vida curta e sendo não seletivos. O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende do meio reacional, sendo estimado de ordem dos $10\mu\text{s}$ na presença de material orgânico dissolvido, do bicarbonato e do carbonato (OPPENLANDER, 2003).

Para estimular a formação de radicais nos processos de oxidação avançada, utiliza-se agentes ativadores, catalisadores e efeitos foto indutivos. Nos POAs, o principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Empregando-se como oxidante, a formação de radicais é estimulada através da radiação ultravioleta e/ou adição de catalisadores, como por exemplo, o íon Fe^{+2} . Estes oxidantes podem ser utilizados em processos ativados por via biológica, fotocatalítica e térmica, havendo ainda a possibilidade de utilização do oxidante sem ativação. Na Tabela 2 estão listadas algumas espécies químicas comumente utilizadas no tratamento de águas e efluentes juntamente com seu potencial de oxidação (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Tabela 2: Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas utilizadas no tratamento de águas e efluentes.

Espécies oxidativas	Potencial redox (V)
<i>Flúor</i> (F_2)	3,00
Radical hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio ($KMnO_4$)	1,69
Ácido cloroso ($HClO_2$)	1,58
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: Teixeira & Jardim.

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos gerando radical hidroxila, com ou sem o uso de radiação ultravioleta. Na Tabela 3 estão apresentados os principais tipos de POAs (HERMANN *et al.*, 1993; ZHOU & SMITH, 2002).

Tabela 3: Alguns tipos de sistemas de tratamento por processos oxidativos avançados (POAs), 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).

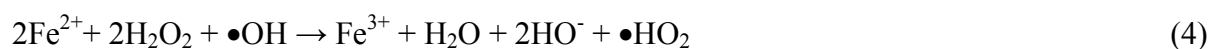
2.7.1. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂)/SAIS DE FERRO II (REAGENTE FENTON)

O reagente Fenton é uma alternativa de tratamento químico para efluentes líquidos que são resistentes ao tratamento biológico ou que sejam tóxicos à biomassa. A separação química utiliza a ação de adsorção ou ligação para remover corantes dissolvidos do efluente e é efetivo na remoção de corantes solúveis e insolúveis. A maior desvantagem deste método é a geração de lodo pela floculação do reagente e das moléculas do corante. O lodo, que contém as impurezas concentradas, ainda requer disposição final. Pode ser incinerado, pois apresenta poder calorífico, mas são necessários cuidados especiais para evitar poluição ambiental.

O desempenho da remoção de cor depende da formação do floco e de sua capacidade de sedimentação. Entretanto, corantes catiônicos não coagulam. Corantes ácidos, diretos, e reativos normalmente coagulam, mas o floco resultante é de baixa qualidade e não sedimenta, o que gera resultados insatisfatórios (ROBINSON *et al.*, 2001). O custo da aplicação da reação de Fenton é mais baixo quando comparado com outros processos oxidativos.

O método de Fenton não pode ser normalmente aplicado em soluções alcalinas nem em meios com forte capacidade tamponante, uma vez que em pH maior que 8,0, os íons Fe^{2+} começam a precipitar e o H_2O_2 se torna mais instável, se decompondo mais rapidamente. Contudo quando foto-irradiado por luz UV, o sistema pode ser capaz de se desenvolver (LUNA, 2005).

A degradação dos compostos orgânicos na reação de Fenton é feita pelos radicais hidroxila gerados pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{+2} em meio ácido, conforme descrito nas Equações 1 a 4 (KUSVURAN *et al.*, 2004).



A fotodecomposição do H_2O_2 é a técnica mais eficiente para a geração de radicais hidroxilas. Como consequência, o rendimento da remoção do contaminante também é maior, quando comparado aos processos tradicionais (ZHOU & SMITH, 2002).

O reagente de Fenton, quando foto-irradiado, dá origem ao processo chamado de Foto-Fenton. A fonte de luz utilizada pode ser uma lâmpada de ultravioleta ou luz solar. A absorção de um fóton por uma molécula de H_2O_2 gera dois radicais hidroxilas (Eq. 5).



Muitas técnicas que utilizam fontes de luz requerem fótons de alta energia (gerados por luz artificial), 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 solar, tornando esta técnica economicamente viável. (TORRADES *et al.*, 2004).

Tratando-se do processo Foto-Fenton, merece destaque o trabalho de Kuo (1992) no qual esta técnica foi aplicada à degradação de cinco tipos diferentes de corantes sintéticos, observando-se que um pH de 3,5 e um aumento de temperatura fornecem 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 o processo Foto-Fenton foi executada sob irradiação solar. Apesar dos referidos autores utilizarem a luz solar, poucos trabalhos empregam esta fonte de energia no processo foto-Fenton.

Na maioria dos estudos observados, a fonte de luz é uma lâmpada de UV ou uma lâmpada de luz visível colocada num foto-reator (WU *et al.*, 1999; XIE *et al.*, 2000; SHEN & WANG, 2002).

Torrades *et al.* (2004) empregaram a luz solar no processo foto-Fenton verificando 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.

Alguns pesquisadores 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.

As características mencionadas tornam o processo Foto-Fenton, auxiliado por luz solar e luz artificial (branca e negra), adequado à remediação de soluções aquosas contendo o corante *Remazol Amarelo Ouro RNL 150%*, indiacões que se tornaram objetos de investigação do presente trabalho de pesquisa.

Uma observação importante que deve ser feita é que em todos os trabalhos, a remoção obtida foi superior a 90%. Todavia, a otimização das principais variáveis interferentes no processo, como a concentração inicial do corante, pH, temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio e ferro, incidência e ausência de luz (solar ou UV) e artificial e tempo de irradiação, foi realizada de forma univariada. Neste trabalho, o estudo foi realizado de forma multivariada, adotando a técnica de planejamentos fatoriais.

2.7.2. SISTEMA UV – PERÓXIDO HIDROGÊNIO

O tratamento com UV na presença de H_2O_2 permite a degradação das moléculas de corantes em CO_2 e H_2O , processo favorecido pela produção de altas concentrações de radicais hidroxilas. A radiação ultravioleta pode ser utilizada para ativar os reagentes químicos, tais como o H_2O_2 , e a taxa de remoção do corante é influenciada pelos seguintes fatores: intensidade de radiação, pH, estrutura do corante e composição da tintura.

Dependendo do material inicial e da extensão do tratamento, subprodutos adicionais, tais como, haletos, metais, ácidos inorgânicos, ácidos e aldeídos orgânicos podem ser produzidos.

A principal vantagem do tratamento fotoquímico é a não geração de lodos com redução dos maus odores ROBINSON *et al.*, (2001).

2.7.3. RADIAÇÃO UV/VIS

Os termos “luz” e “radiação ultravioleta” não são freqüentemente diferenciados corretamente. “Luz” refere-se estritamente à fração visível (VIS) do espectro eletromagnético e cobre o segmento de comprimentos de onda entre 380 e 780 nm. A radiação ultravioleta (UV) é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (200-280 nm). A irradiação ultravioleta com comprimentos de onda inferiores a 200 nm é denominada irradiação VUV ou radiação UV em vácuo (OPPENLÄNDER, 2003).

A abreviação UV/VIS é usada para descrever radiação UV e luz visível.

Dependendo da natureza das espécies envolvidas no processo de oxidação, diferentes comprimentos de onda podem ser utilizados. Por exemplo, o peróxido de hidrogênio por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve apenas pouca radiação UV com comprimento de onda acima de 280 nm. Por isso, para a ativação do peróxido de hidrogênio, ou seja, para que ocorra a sua fissão homolítica, somente a radiação rica em energia e de onda curta da faixa UV-C é utilizável.

A radiação UV-C é gerada artificialmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão. A maior parte das lâmpadas utilizadas no tratamento de efluentes emite UV com 254 nm de comprimento de onda. A lâmpada é preenchida com vapor de mercúrio a diferentes pressões e a excitação dos átomos de mercúrio causa a emissão da radiação UV.

O processo Foto-Fenton pode ser ativado por luz visível, sendo inclusive possível a utilização de luz natural. A Figura 6 apresenta uma classificação dos POA foto-iniciados de acordo com as faixas de comprimento de onda ativas (OPPENLÄNDER, 2003).

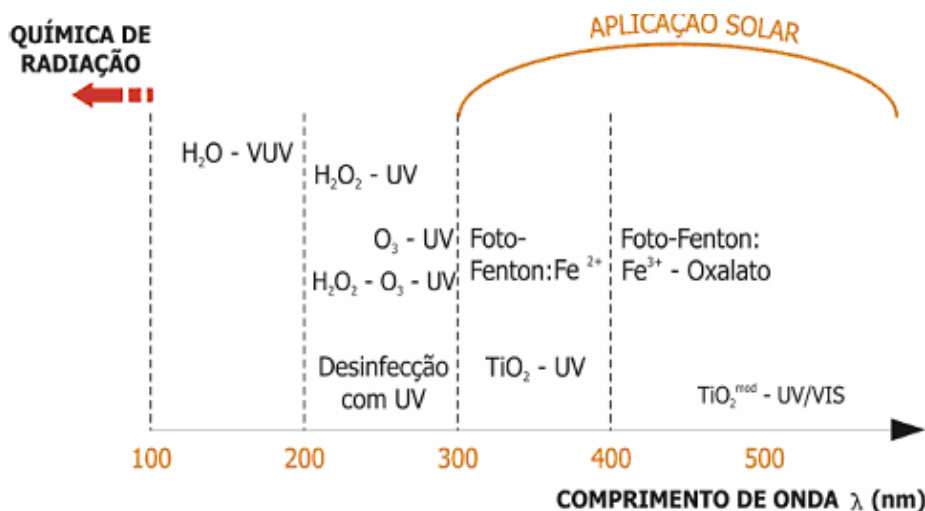


Figura 6: Classificação dos processos de oxidação ativada em função das faixas de comprimento de onda atuantes. (Oppenländer 2003).

2.8. PLANEJAMENTO FATORIAL

Planejamento Fatorial é um tipo de planejamento experimental e constitui uma ferramenta estatística que permite descobrir se as variáveis (fatores) escolhidas para serem estudadas em um sistema têm ou não influência sobre a resposta deste sistema. Permite, também, avaliar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis. Na realização de um planejamento fatorial o que se procura a avaliar é como a resposta depende dos fatores.

Para se executar um planejamento fatorial primeiramente, é necessário especificar os níveis (superior e inferior), em que cada variável será estudada, isto é, 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 (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 destas repetições deve seguir exatamente os mesmos passos para que os erros cometidos (durante a preparação) não levem a uma falsa interpretação dos efeitos (BARROS NETO *et al.*, 2001).

2.9.PESQUISA SOBRE O ESTUDO DA CINÉTICA DE CORANTES

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

O modelo cinético proposto por Chan & Chu (2003) para a degradação da Antrazina por reagente de Fenton conduziu a descrever o comportamento da concentração experimental do composto em função do tempo adotando a Equação:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1-t}{(\rho + \sigma t)} \quad (6)$$

sendo C_0 a concentração inicial da Antrazina, C a concentração da Antrazina no tempo t (min), ρ (min) uma constante relacionada à cinética da reação e σ (adimensional) uma constante ligada à capacidade de oxidação do sistema.

A comparação dos dados teóricos e experimentais se revelou satisfatória, validando, assim, o modelo cinético proposto.

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 apresentada na Equação 7 abaixo:



Assumi que a taxa de oxidação do corante é de primeira ordem. Sendo a concentração dos radicais hidroxila maior quantidade à do corante, a cinética da reação pode ser considerada então de pseudo-primeira ordem. Nestas condições, a evolução da concentração experimental do corante em função do tempo foi apresentada corretamente pela expressão seguinte:

$$\log C_t = \log C_0 - \left(\frac{k}{2,303} \right) t \quad (8)$$

sendo C_0 a concentração inicial do corante, C_t a concentração do corante no tempo t e k a constante de velocidade aparente da reação, dada por unidade de tempo (t^{-1}).

O trabalho de Bali *et al.* (2004) estudou a fotodegradação de 3 azo corantes utilizando-se UV; UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Fe⁺². Os resultados obtidos mostraram que o processo Foto-Fenton é o mais eficiente para a remoção de cor (85 a 98%) e mineralização dos corantes (98 a 100%). Utilizou-se neste estudo uma cinética também de primeira-ordem que apresentou de modo satisfatório os resultados experimentais obtidos.

Além dos trabalhos acima citados, outros também adotaram uma cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem para modelar a descoloração de corantes pelos processos Fenton e Foto-Fenton (ARSLAN & BALCIOGLU, 1999; KUSIC *et al.*, 2006; LUCAS & PERES, 2006; MAHMOODI *et al.*, 2005). Todavia, comparações entre os dados experimentais e os previstos teoricamente não foram apresentadas nestes estudos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, com exceção do peróxido de hidrogênio (comercial-50%) e do corante têxtil. As soluções foram preparadas com água destilada com condutividade 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A pesagem das amostras de corante foi realizada numa balança analítica com quatro casas decimais.

3.1.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas estão listados na (Tabela 4).

Tabela 4: 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 50% (H_2O_2)	Assunção Representações e Com. Ltda
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	F.Maia – Indústria e Comércio Ltda
Corante Remazol Amarelo Ouro 150%	DyStar

3.1.1.1 CORANTE REMAZOL AMARELO OURO RNL 150%

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol Amarelo Ouro RNL 150%, sua fórmula molecular é ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_{10}\text{S}_3\text{N}_4\text{Na}_2$) (Figura 7) e pertence à classe dos azo corantes.

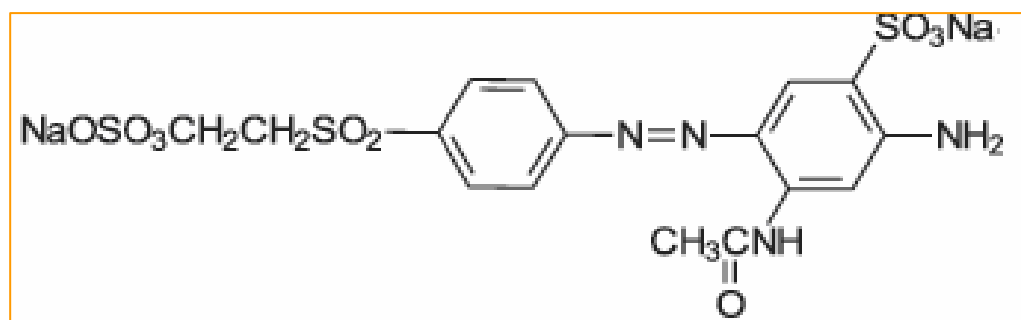


Figura 7: Estrutura molecular do corante Remazol amarelo Ouro RNL 150%

Fonte: KUNZ *et al.* (2002).

Pode-se observar a presença de dois anéis aromáticos, e um grupo azo, susceptíveis ao ataque do radical $\bullet\text{OH}$. Sua massa molar é de 550g/mol. Na forma de pó, ele apresenta uma coloração laranja-escuro (Figura 8). Em solução exibe uma tonalidade de amarelo escuro (Figura 9).



Figura 8: Corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% em pó



Figura 9: Solução de 100mg/L do Corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150%

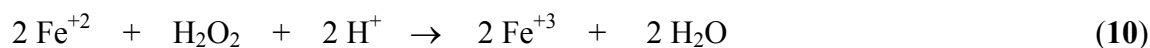
3.2. MÉTODOS

3.2.1. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO RNL 150%

No processo Foto-Fenton estudado neste trabalho as principais variáveis foram: o teor de ferro, peróxido de hidrogênio e o tempo de irradiação. A razão peróxido de hidrogênio/ferro deve ser baseada em uma relação estequiométrica, considerando que o excesso ou falta de qualquer destes reagentes pode interferir na formação dos radicais oxidantes e no processo de tratamento.

O planejamento fatorial foi definido a partir de uma estequiometria conhecida, com o propósito de se obter uma remoção do corante utilizando o mínimo de reagente possível.

Desta forma, o cálculo da estequiometria foi baseada nas relações mássicas do corante *versus* água oxigenada e dos íons ferrosos *versus* água oxigenada, conforme as equações estequiométricas **9** e **10**, respectivamente.



Foram realizados planejamentos fatoriais em 4 sistemas diferentes: luz solar, luz negra, luz branca e Fenton, como intuito de avaliar a interação entre as variáveis e partindo de uma estequiometria conhecida, identificar as condições nas quais comecem a ocorrer a remoção da cor do efluente sintético com otimização destas.

A otimização de três fatores em um processo multivariável permite realizar os experimentos economizando tempo e reagente. Dessa forma, foram avaliados: **a)** Concentração de ferro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; **b)** Concentração de peróxido de hidrogênio e, **c)** Tempo de irradiação, aplicando-se um Planejamento Fatorial 2^3 completo, acrescido de um ponto central em triplicata. A resposta a ser otimizada neste estudo foi a percentagem de descoloração do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% em soluções aquosas. Na Tabela 5 estão listadas as variáveis e os níveis estudados neste trabalho.

Tabela 5: Variáveis e níveis estudados no processo de remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150%.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Ponto Central (0)	Superior (+)
1 – Concentração da solução de Fe^{2+} (mg/L)	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$
2 – Concentração de H_2O_2 (mg/L)	19,35	29,03	38,71
3 - Tempo de irradiação (min)	20	30	40

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados usando-se uma solução aquosa contendo 100 mg/L do corante, com pH ajustado para 3 com solução de 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+} (2,0; 3,0 e 4,0 μL) e H_2O_2 (4,0; 6,0 e 8,0 μL). O estudo foi feito sem agitação.

As quantidades de H_2O_2 e de Fe^{+2} foram calculadas a partir das respectivas soluções de 8,54 mol/L de H_2O_2 e 0,375 mol/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A Tabela 6 exibe as quantidades empregadas experimentalmente a partir das respectivas soluções dos reagentes e o tempo de irradiação de 20 e 40 min.

Tabela 6: Matriz do planejamento fatorial do experimento foto-Fenton, em função das quantidades de H_2O_2 , Fe^{+2} e da variação do tempo de irradiação.

Ensaio	Fatores		
	Conc. H_2O_2 (μL)	Conc. Fe^{2+} (μL)	Tempo (min)
1	4	2	20
2	8	2	20
3	4	4	20
4	8	4	20
5	4	2	40
6	8	2	40
7	4	4	40
8	8	4	40
9	6	3	30
10	6	3	30
11	6	3	30

As placas foram colocadas num sistema em batelada composto por caixa de madeira fechada, com 3 lâmpadas de luz negra com potência de 20 W e numa outra de luz branca, situadas a 4 cm de altura das placas (Figuras 13 e 14, respectivamente). As amostras também foram expostas a radiação solar conforme Figura 15. Os ensaios foram feitos em duplicata, de forma aleatória.



Figura 13: Sistema em batelada: efeito da luz negra.



Figura 14: Sistema em batelada: efeito da luz branca.

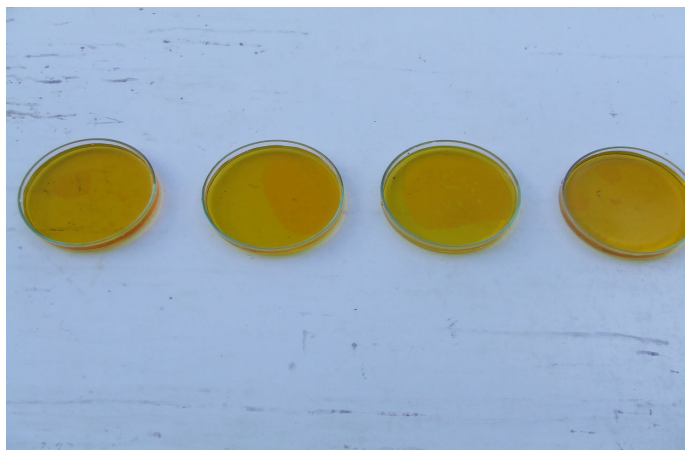


Figura 15: Fotografia dos experimentos no início da exposição à radiação solar.

Decorrido o tempo pré-definido, as placas foram retiradas e as concentrações do corante foram medidas por Espectrofotometria UV – Visível (Aquamate, Thermo Spectronic), no comprimento de onda de 410 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.

A quantidade de corante removida foi determinada, subtraindo-se da concentração do corante antes da exposição ao sol (100 mg/L), a concentração remanescente determinada usando a curva de calibração previamente elaborada. Os resultados foram expressos em termos de percentagem.

3.2.2. CINÉTICA DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO DE REMAZOL

A cinética no processo de descoloração do corante Remazol amarelo foi feita a partir das melhores condições otimizadas para os sistemas de luz negra e luz branca no sistema reacional e em batelada.

3.2.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As cinéticas do processo de descoloração de Remazol foram elaboradas a partir das condições consideradas ótimas na degradação do corante após avaliação dos níveis das

variáveis no sistema de luz negra e luz branca. Os ensaios foram realizados 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. A primeira alíquota foi retirada imediatamente, a seguinte com 2,5 min em seguida foram retiradas 16 alíquotas com intervalos de 2,5 min até o final do tempo de irradiação de 40 min. O volume de amostra retirado foi de 2,5 mL e sua concentração foi medida num Espectrofotômetro UV- Visível, a cada retirada.

3.2.2.2.MODELAGEM CINÉTICA

Foi adotado neste trabalho um modelo cinético de primeira-ordem, para o sistema batelada operando com luz negra e branca, permitindo-se o cálculo da constante cinética aparente da reação, a qual engloba numa configuração única o conjunto das contribuições das reações envolvidas no mecanismo complexo de descoloração do Remazol, conhecendo-se as concentrações e os tempos respectivos de ocorrência do processo.

Partindo-se do balanço de massa em sistema reacional aberto funcionando em regime transiente:

**FLUXO DE MASSA NA ENTRADA = FLUXO DE MASSA NA SAÍDA +
FLUXO DE MASSA CONSUMIDO PELA REAÇÃO + FLUXO DE ACÚMULO DA
MASSA**

Sendo o sistema usado nos estudos cinéticos de tipo batelada e operando de modo isotérmico, considerando que o volume reacional “V” é constante e não há entrada nem saída de massa do reator, tem-se então:

- REAÇÃO = ACÚMULO

$$-(r_A)V = \frac{dN_A}{dt} \quad (11)$$

sendo a equação da velocidade da reação:

$$-r_A = kC_A^n; V = cte \quad (12)$$

A equação global do balanço tem a forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (13)$$

Para uma cinética de primeira-ordem, tem-se o n igual a 1, e integrando-se dos dois lados, tem-se finalmente:

$$-\ln\left(\frac{C_0}{C_A}\right) = kt \quad (14)$$

sendo C_0 a concentração inicial do reagente “A”, C_A é a concentração do reagente “A” no tempo t e k é a constante de velocidade aparente da reação.

Para que se confira uma cinética de primeira-ordem, a curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C_A}\right)$ em função do tempo deverá resultar numa reta passando pela origem com um coeficiente angular coincidindo com o valor da constante de velocidade k.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados obtidos na degradação do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% contido em soluções aquosas sintéticas, utilizando-se o método Fenton e Foto-Fenton com luz artificial (branca e negra) e luz solar num sistema reacional operando em batelada, considerando-se as variáveis seguintes: a concentração do ferro, a concentração do peróxido de hidrogênio e o tempo de irradiação. Elaborou-se também um modelo cinético capaz de apresentar corretamente os resultados de remoção do corante alcançados em condições ótimas de operação.

4.1. DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO RNL 150%

4.1.1. TRATAMENTO POR FENTON

Na Tabela 8 está apresentada a matriz de planejamento do fatorial 2^3 , juntamente com os resultados dos ensaios, expressos em termos de remoção do composto Remazol Amarelo Ouro 150% para o sistema Fento. Evidencia-se que houve uma variação significativa na resposta, a taxa de remoção média do corante no decorrer dos experimentos realizados, com uma estimativa de erro de aproximadamente 1,05% (ver Tabela 7). Nos ensaios 1 a 8, os valores mostrados são as médias das duplicatas e de 9 a 11 são as triplicatas.

Tabela 7: Resultados do planejamento fatorial sistema Fenton.

Experimento	H ₂ O ₂ (μL)	Fe ²⁺ (μL)	Tempo (min)	Concentração remanescente do corante (mg/L)	Remoção da cor (%)
1	4 (-)	2 (-)	20 (-)	44,53	55,46
2	8 (+)	2 (-)	20 (-)	20,37	79,62
3	4 (-)	4 (+)	20 (-)	22,52	77,45
4	8 (+)	4 (+)	20 (-)	15,27	84,72
5	4 (-)	2 (-)	40 (+)	32,26	67,73
6	8 (+)	2 (-)	40 (+)	9,21	90,78
7	4 (-)	4 (+)	40 (+)	12,36	87,63
8	8 (+)	4 (+)	40 (+)	8,47	91,77
9	6 (0)	3 (0)	30 (0)	18,81	81,19
10	6 (0)	3 (0)	30 (0)	23,44	76,56
11	6 (0)	3 (0)	30 (0)	27,35	72,65

Os efeitos das variáveis sobre a resposta na faixa experimental investigada são mostrados na Tabela 8.

Utilizando-se as repetições realizadas nos ensaios do planejamento fatorial, foram calculados os erros padrão e os intervalos de 95% de confiança para o valor de um efeito. O efeito cujo valor absoluto excede 2,37 (erro padrão x t_{student}) é considerado estatisticamente significativo.

Tabela 8: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do planejamento fatorial sistema Fenton.

Efeitos	Variáveis	Valor dos Efeitos	Erro dos Efeitos
Efeitos Principais	H ₂ O ₂ (μL)	15,13	+/-1,05
	Fe ²⁺ (μL)	12,94	+/-1,05
	Tempo	9,35	+/-1,05
Efeito de interações entre as variáveis	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL)	-8,81	+/-1,05
	H ₂ O ₂ (μL) x Tempo	-1,15	+/-1,05
	Fe ²⁺ (μL) x Tempo	1,17	+/-1,05
	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-0,94	+/-1,05

Os resultados revelam que as variáveis principais, $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$, $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ e tempo) têm efeito significativo positivo sobre a resposta com (15,13; 12,94 e 9,35), respectivamente, com o aumento simultâneo das três variáveis, aumenta a remoção da corante. É visto que os efeitos de interação, o único que foi significativo sobre a resposta foi o $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L}) \times \text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ com um valor de 8,81% .

De acordo com o cubo (Figura 16), as maiores variações de taxas de remoção do corante (24% e 23%) acontecem quando passa do nível mínimo para o máximo de H_2O_2 , em média tem-se 15,13% quando isso ocorre e o tempo passa de 20 para 40 min com a quantidade mínima de Fe^{2+} .

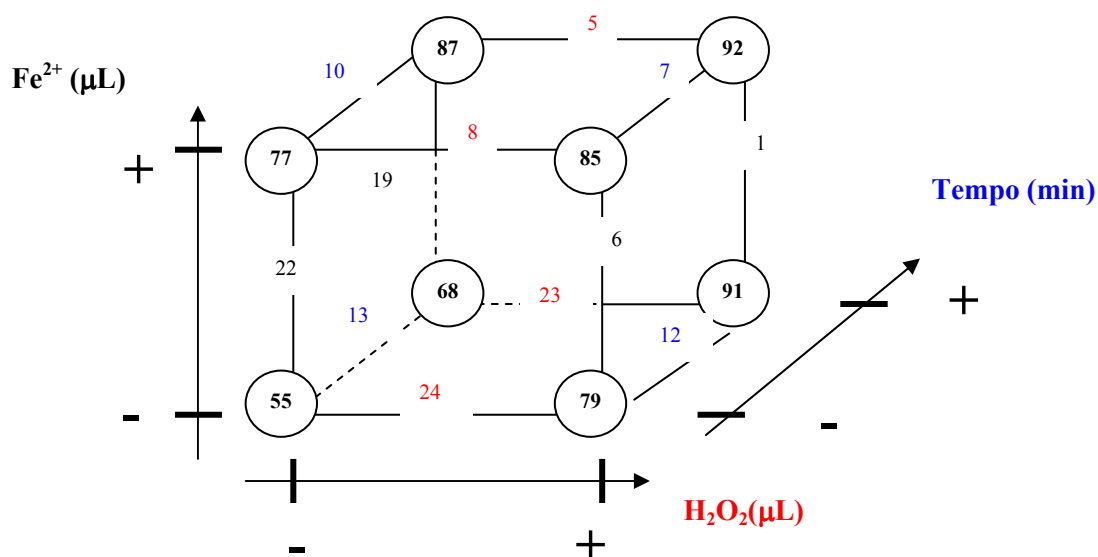


Figura 16: Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$, $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ e tempo de irradiação. Os valores das respostas são expressos em termos de remoção do corante (%).

A interação $(\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L}) \times \text{Fe}^{2+}(\mu\text{L}))$, causa um efeito negativo, -8,81 sobre a resposta. Esse efeito pode ser explicado através do diagrama dos efeitos da quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$ e $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$. (Figura 17).

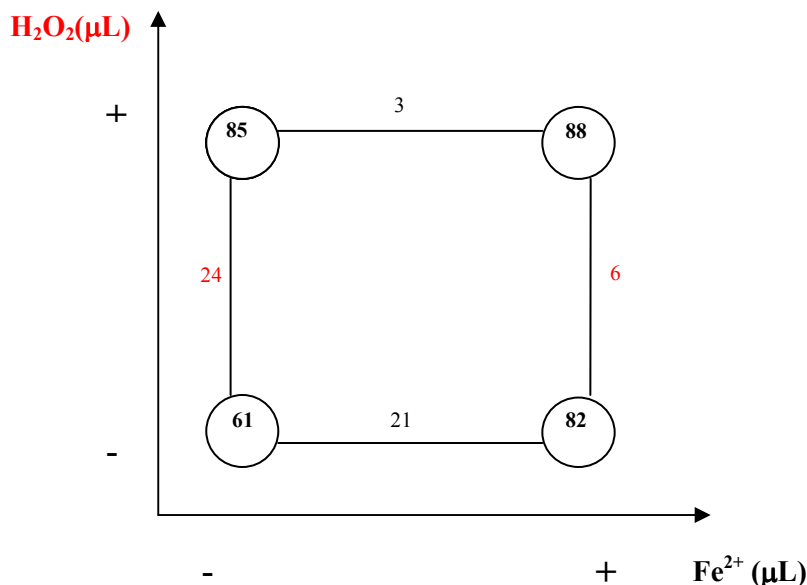


Figura 17: Gráfico do diagrama dos efeitos de interação da quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$ e do $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ no planejamento fatorial. Os valores das respostas são expressos em termos de remoção do corante (%).

No gráfico acima apresentado, observa-se que entre os níveis mínimo e máximo de Fe^{+2} , a variação da taxa média de remoção no nível menos de H_2O_2 (21%) é maior do que a taxa média de remoção no nível mais do H_2O_2 (3%). Por outro lado, quando os níveis de H_2O_2 variam entre o mínimo e o máximo, ou seja, 4 μL e 8 μL a variação da taxa de remoção, quando o nível mínimo de ferro é 2 μL (24%) é maior do que a variação da taxa de remoção no nível máximo de Fe^{+2} (6%).

O sistema de Fenton apresentou a melhor condição no ensaio 8 onde os níveis são máximos de H_2O_2 , Fe^{+2} e tempo de irradiação, apresentaram uma taxa de remoção de 91,77%. Por outro lado o ensaio 6 onde foi utilizado o nível mínimo de Fe^{+2} e com o tempo de 40 minutos, obteve uma remoção de 90,78%, praticamente quase a mesma taxa de remoção do ensaio 8. Desta forma, as condições experimentais empregadas no ensaio poderia ser utilizado como melhor para a Indústria devido à redução dos custos e aumento na preservação do meio ambiente dos íons de ferro.

4.1.2. TRATAMENTO FOTO-FENTON COM LUZ SOLAR

Foi observado que o planejamento fatorial com sistema de luz solar conferiu respostas da taxa remoção do corante muito próximas (Tabela 9), provavelmente devido ao excesso do reagente Fenton (quantidade de H_2O_2 mais quantidade de Fe^{+2}) utilizado, visto que após um tempo mínimo de 10 min de exposição à radiação solar, visualmente as soluções dos corantes já apresentavam considerável remoção da cor.

As Figuras 18 e 19 mostram a fotografia das amostras de corante no início e após 40 min de exposição à radiação solar, respectivamente.

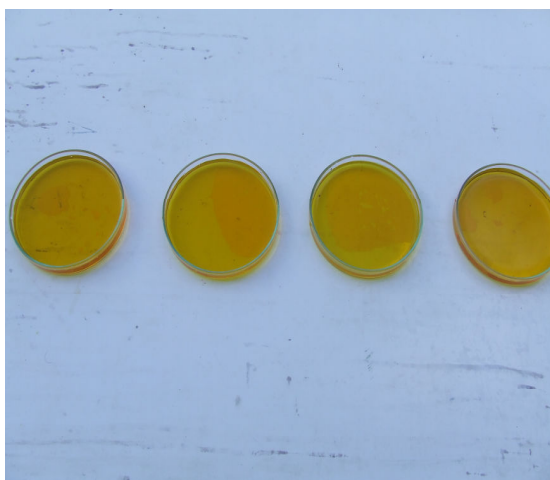


Figura 18: Processo de remoção da cor do corante, no início da exposição à radiação solar

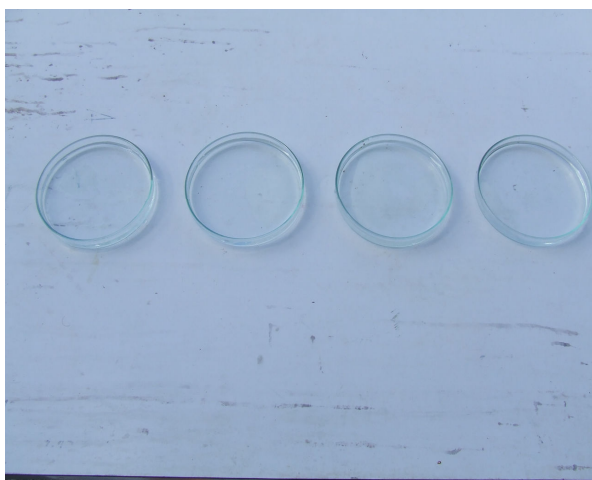


Figura 19: Processo de remoção da cor do corante, após 40 min de exposição à radiação solar

Tabela 9: Resultados do planejamento fatorial sistema Foto-Fenton Luz Solar.

Experimento	H ₂ O ₂ (μL)	Fe ²⁺ (μL)	Tempo de exposição à luz solar (min)	Concentração remanescente do corante (mg/L)	Remoção de cor (%)
1	4 (-)	2 (-)	20 (-)	9,61	90,39
2	8 (+)	2 (-)	20 (-)	5,42	94,57
3	4 (-)	4 (+)	20 (-)	12,96	87,03
4	8 (+)	4 (+)	20 (-)	6,70	93,29
5	4 (-)	2 (-)	40 (+)	5,12	94,80
6	8 (+)	2 (-)	40 (+)	2,27	97,73
7	4 (-)	4 (+)	40 (+)	6,29	93,70
8	8 (+)	4 (+)	40 (+)	2,09	97,90
9	6 (0)	3 (0)	30 (0)	1,77	98,22
10	6 (0)	3 (0)	30 (0)	1,76	98,23
11	6 (0)	3 (0)	30 (0)	1,81	98,19

Foram calculados os efeitos principais e de interação entre as variáveis de estudo sobre teor de remoção do corante (Tabela 10).

Utilizando-se as repetições realizadas nos ensaios do planejamento fatorial, foram calculados os erros padrão e os intervalos de 95% de confiança para o valor de um efeito. O efeito cujo valor absoluto excede 1,40 (erro padrão x t_{student}) é considerado estatisticamente significativo.

Nota-se que os efeitos principais, quantidade de H₂O₂ e Fe²⁺, são as que apresentam efeitos significativos positivos, respectivamente, 4,8 e 4,5 e os efeitos de interação não apresentaram significância, pois é menor que 1,40.

Tabela 10: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do planejamento fatorial Sistema Foto-Fenton Luz Solar.

Efeitos	Variáveis	Valor dos Efeitos	Erro Padrão
Efeitos Principais	H ₂ O ₂ (μL)	4,8	+/-0,62
	Fe ²⁺ (μL)	4,5	+/-0,62
	Tempo	-1,3	+/-0,62
Efeito de interações entre as variáveis	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL)	-0,8	+/-0,62
	H ₂ O ₂ (μL) x Tempo	1,0	+/-0,62
	Fe ²⁺ (μL) x Tempo	1,0	+/-0,62
	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-0,1	+/-0,62

De acordo com o gráfico da variação da taxa de remoção do corante com os níveis dos dois fatores (Figura 20. a) é mínima ao serem aumentados os níveis de H₂O₂ e de Fe²⁺ de (-) para (+) quando o tempo é 20 min. O mesmo comportamento é observado no tempo de 40 min (Figura 20. b). Deste modo, verifica-se que, mesmo usando os níveis mínimos de reagente Fenton (experimentos 1 e 5), para os tempos de 20 e 40 min, o resultado de remoção é praticamente constante, com uma estimativa de erro de 0,62% (dois graus de liberdade em relação ao ponto central), confirmando-se a hipótese do efeito prevalecente do excesso de reagente Fenton presente nas soluções sobre a degradação do corante.

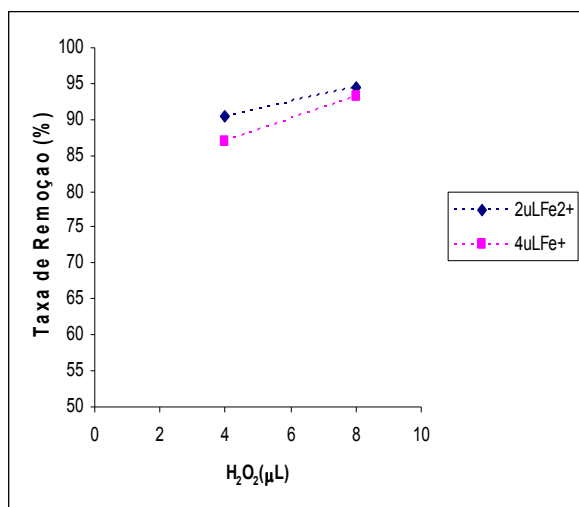


Figura 20.a: Gráfico da variação da taxa de remoção de cor com os níveis dos três fatores. Tempo de 20 min.

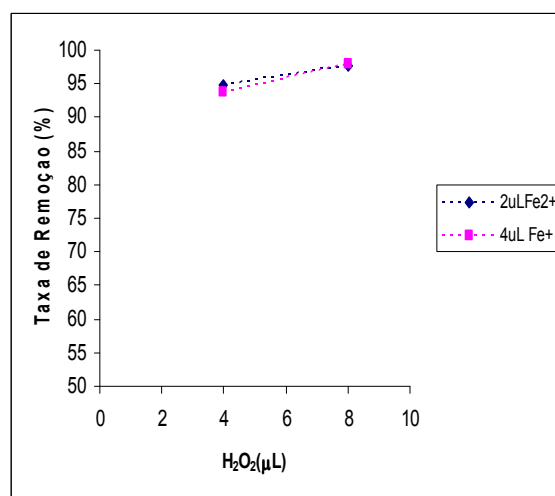


Figura 20.b: Gráfico da variação da taxa de remoção de cor com os níveis dos três fatores. Tempo de 40 min.

Verificou-se que na presença de luz solar a melhor condição foi a do ponto central com as quantidades de H_2O_2 e de Fe^{+2} respectivamente igual a 6(μL) e 3(μL) no tempo de 30 min. Vale salientar que nos ensaios 1 e 5, onde os níveis de reagentes são mínimos e o tempo de 20 e 40 min, respectivamente, também apresentaram taxa de remoção alta 90,39% para o ensaio 1 e 94,80% para o ensaio 5. Podendo, assim, um ou outro ser aplicado em uma indústria onde os custos serão mais baixos e a agressão ao meio ambiente reduzida.

4.1.3. TRATAMENTO FOTO-FENTON COM LUZ NEGRA

Os ensaios com luz negra foram compostos por oito experimentos com repetições autênticas (duplicata) dos mesmos e triplicata do ponto central. Todos os experimentos foram realizados de forma aleatória, com a finalidade de minimizar erros sistemáticos. Os resultados da taxa de remoção média do corante são mostrados na Tabela 11 e a estimativa do erro foi de 0,69% (Tabela 12).

O experimento 1 que apresenta as variáveis no nível mínimo, corresponde à menor taxa de remoção média, 66,29%, enquanto que, o experimento 8, que tem as variáveis no nível

máximo apresenta a maior taxa de remoção média de 97,95%. Nota-se que das taxas da diferença de remoção dos ensaios apresentou variação significativa, de 31,66%.

Tabela 11: Resultados do planejamento fatorial do sistema Foto-Fenton com Luz Negra.

Experimento	H ₂ O ₂ (μL)	Fe ²⁺ (μL)	Tempo de exposição à luz Negra (min)	Concentração remanescente do corante (mg/L)	Remoção do cor (%)
1	4 (-)	2 (-)	20 (-)	33,71	66,29
2	8 (+)	2 (-)	20 (-)	31,52	68,48
3	4 (-)	4 (+)	20 (-)	12,27	87,73
4	8 (+)	4 (+)	20 (-)	6,73	93,27
5	4 (-)	2 (-)	40 (+)	18,84	81,16
6	8 (+)	2 (-)	40 (+)	12,83	87,17
7	4 (-)	4 (+)	40 (+)	5,05	94,95
8	8 (+)	4 (+)	40 (+)	2,05	97,95
9	6 (0)	3 (0)	30 (0)	5,84	94,16
10	6 (0)	3 (0)	30 (0)	5,59	94,41
11	6 (0)	3 (0)	30 (0)	5,12	94,88

Utilizando-se as repetições realizadas nos ensaios do planejamento fatorial, foram calculados os erros padrão e os intervalos de 95% de confiança para o valor de um efeito. O efeito cujo valor absoluto excede 1,56 (erro padrão x t_{student}) é considerado estatisticamente significativo.

Todos os efeitos principais e os de interação Fe²⁺(μL) x tempo e H₂O₂(μL) x Fe²⁺(μL) x Tempo foram estatisticamente significativos, porém a quantidade de Fe²⁺(μL) foi o que apresentou o maior efeito (positivo), 17,69 favorecendo a elevação da taxa de remoção do corante (Tabela 12).

Tabela 12: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do Sistema Foto- Fenton Luz Negra.

Efeitos	Variáveis	Valor dos Efeitos	Erro Padrão
Efeitos Principais	H ₂ O ₂ (μL)	4,18	+/- 0,69
	Fe ²⁺ (μL)	17,69	+/- 0,69
	Tempo	11,36	+/- 0,69
Efeito de interações entre as variáveis	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL)	0,83	+/- 0,69
	H ₂ O ₂ (μL) x Tempo	0,32	+/- 0,69
	Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-5,41	+/- 0,69
	H ₂ O ₂ (μL) x Fe ²⁺ (μL) x Tempo	-1,58	+/- 0,69

Diferentemente do que ocorreu com o sistema com luz solar, na presença de luz negra houve uma variação significativa da taxa de remoção do corante em relação aos níveis dos três fatores, ou seja, com o aumento de peróxido, ferro e tempo, aumenta a porcentagem de remoção do corante, podendo ser mais bem evidenciado pela elaboração do cubo apresentado na Figura 21.

Como se pode observar no gráfico das respostas médias em função dos fatores: H₂O₂(μL), Fe²⁺(μL) e tempo, as maiores variações da taxa de remoção do corante (22 e 25,14 e 11) ocorrem quando Fe²⁺(μL) passa do nível mínimo para o máximo. Em média, tem-se 17,69% quando isso ocorre. As variáveis tempo e H₂O₂(μL) também apresentam efeitos positivos consideráveis sobre a resposta, 11,36% e 4,18%, respectivamente. Deste modo, como mostra a Figura 21, com o passar do tempo de exposição à radiação de 20 para 40 min, a taxa de remoção média cresceu de 5% a 19%. Ao aumentar a quantidade de H₂O₂ de 4 μL para 8 μL a taxa de remoção média aumentou também, em até 8%.

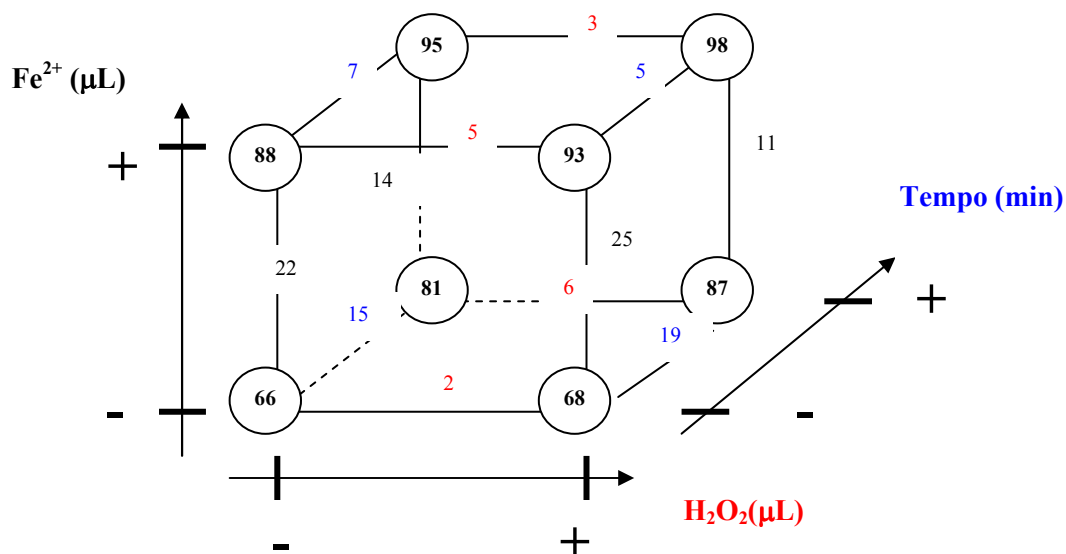


Figura 21: Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, H₂O₂(μL), Fe²⁺(μL) e tempo. Os valores das respostas são expressos em termos de remoção do corante (%).

A interação (Fe²⁺(μL) x tempo) causou um efeito negativo, -5,41 sobre a resposta. Esse efeito pode ser explicado através do diagrama dos efeitos da quantidade de H₂O₂ (μL) e Fe²⁺ (μL), conforme a Figura 22.

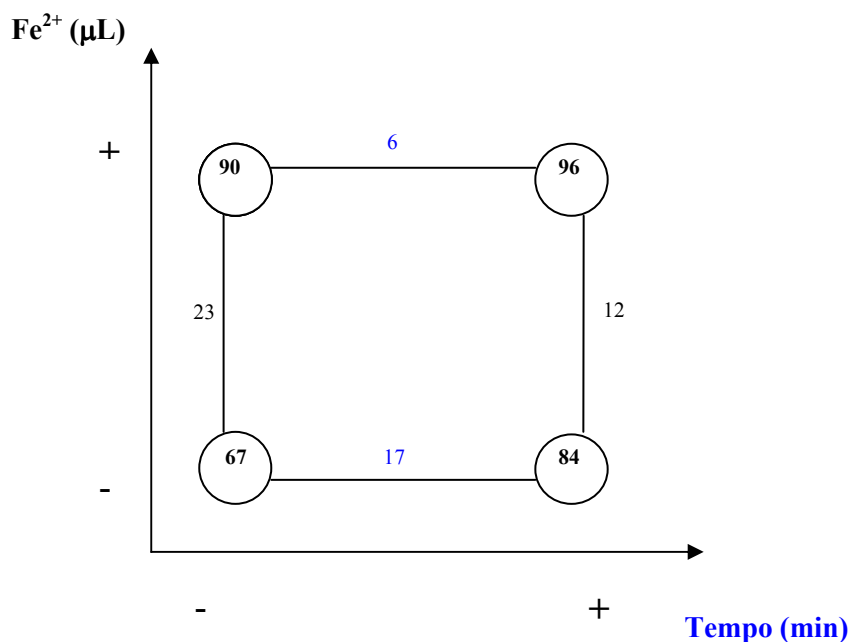


Figura 22: Gráfico do diagrama dos efeitos de interação da quantidade de Fe²⁺ (μL) e do Fe²⁺ Tempo no planejamento fatorial. Os valores das respostas são expressos em termos de remoção do corante (%).

Observa-se na Figura 22 que entre 20 e 40 min, a variação da taxa média de remoção no nível menos de Fe^{+2} (17%) é maior do que a variação da taxa média de remoção no nível mais do Fe^{+2} (6%). Por outro lado, quando os níveis de Fe^{+2} variam entre o mínimo e o máximo, ou seja, 2 μL e 4 μL a taxa de remoção em 20 min (23%) é maior do que a taxa de remoção em 40 min (12%).

Quanto ao aspecto visual das amostras, neste sistema houve ausência total de coloração em todos os ensaios estudados, porém as concentrações residuais variaram de forma imperceptível a olho nu (Figura 23).



Figura 23: Ensaios após 40 min de reação com luz negra.

No sistema de luz negra, a melhor condição de remoção do corante corresponde ao caso de uso das quantidades máximas de reagentes e tempo, 8 (μL) de H_2O_2 , e 4 (μL) Fe^{+2} e tempo de irradiação de 40 min. Porém, analisando o problema do ponto de vista econômico, baixo custo do processo, e ambiental, limitação no uso dos reagentes, prefere-se operar com quantidades mínimas de H_2O_2 (4 μL) e Fe^{+2} (2 μL) e máxima de tempo (40 min), considerando que a taxa de remoção do corante atingida nesta condição bastante alta, 94,95%.

4.1.4. TRATAMENTO FOTO-FENTON COM LUZ BRANCA.

Na Tabela 14 está apresentada a matriz de planejamento do fatorial 2^3 , juntamente com os resultados dos ensaios, expressos como remoção do composto Remazol Amarelo Ouro 150% para o sistema em batelada com Luz Branca. Nos ensaios 1 a 8 os valores mostrados

são a média das duplicatas. Observa-se que a descoloração do corante variou de 70,29% a 99,95%. O erro experimental foi de aproximadamente 0,49% (ver a Tabela 14).

A Figura 24 apresenta uma fotografia com aspecto visual das amostras após 40 min de exposição à luz branca.



Figura 24: Ensaios após 40 minutos de reação com luz Branca.

Tabela 13: Resultados do planejamento fatorial do sistema Foto-Fenton com luz branca.

Experimento	H ₂ O ₂ (μL)	Fe ²⁺ (μL)	Tempo de exposição à luz branca (min)	Concentração remanescente do corante (mg/L)	Remoção de cor (%)
1	4 (-)	2 (-)	20 (-)	20,71	79,29
2	8 (+)	2 (-)	20 (-)	15,52	84,48
3	4 (-)	4 (+)	20 (-)	10,91	89,09
4	8 (+)	4 (+)	20 (-)	9,88	90,12
5	4 (-)	2 (-)	40 (+)	12,13	87,87
6	8 (+)	2 (-)	40 (+)	3,79	96,21
7	4 (-)	4 (+)	40 (+)	1,65	98,35
8	8 (+)	4 (+)	40 (+)	0,05	99,95
9	6 (0)	3 (0)	30 (0)	4,23	95,77
10	6 (0)	3 (0)	30 (0)	2,95	97,05
11	6 (0)	3 (0)	30 (0)	4,82	95,18

Utilizando-se as repetições realizadas nos ensaios do planejamento fatorial, foram calculados os erros padrão e os intervalos de 95% de confiança para o valor de um efeito. O

efeito cujo valor absoluto excede 1,10 (erro padrão x t_{student}) é considerado estatisticamente significativo.

Os resultados revelam que as variáveis principais, $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$, $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ e tempo e a interação $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L}) \times \text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ têm efeito significativo sobre a resposta e deste modo, não podem ser então observadas isoladamente (Tabela 14).

Tabela 14: Efeitos principais e efeitos de interação entre as variáveis do sistema Foto-Fenton com luz branca.

Efeitos	Variáveis	Valor dos Efeitos	Erro dos Efeitos
Efeitos Principais	$\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$	4,03	+/- 0,49
	$\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$	7,42	+/- 0,49
	Tempo	9,85	+/- 0,49
Efeito de interações entre as variáveis	$\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L}) \times \text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$	-2,71	+/- 0,49
	$\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L}) \times \text{Tempo}$	0,93	+/- 0,49
	$\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L}) \times \text{Tempo}$	-0,30	+/- 0,49
	$\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L}) \times \text{Fe}^{2+}(\mu\text{L}) \times \text{Tempo}$	0,64	+/- 0,49

O aumento do nível de H_2O_2 aumenta a descoloração do corante em 4,03%, enquanto que o aumento do tempo a eleva em 9,85%. A interação entre H_2O_2 e Fe^{+2} foi significativa com 95% de confiança, no sentido de diminuir a resposta em 2,71% se houver o aumento simultâneo dos dois.

A interação entre as três variáveis não foi significativa, sendo assim com o aumento simultâneo das três variáveis não irá influenciar a resposta.

Como pode se ver no gráfico da Figura 25 das respostas médias em função dos fatores: $\text{H}_2\text{O}_2(\mu\text{L})$, $\text{Fe}^{2+}(\mu\text{L})$ e tempo, as maiores variações da taxa de remoção do corante (8,9,10 e 12) ocorrem quando o tempo passa de 20 min para 40 min. Em média, tem-se um aumento de 9,85% na taxa de remoção do corante quando isso acontece.

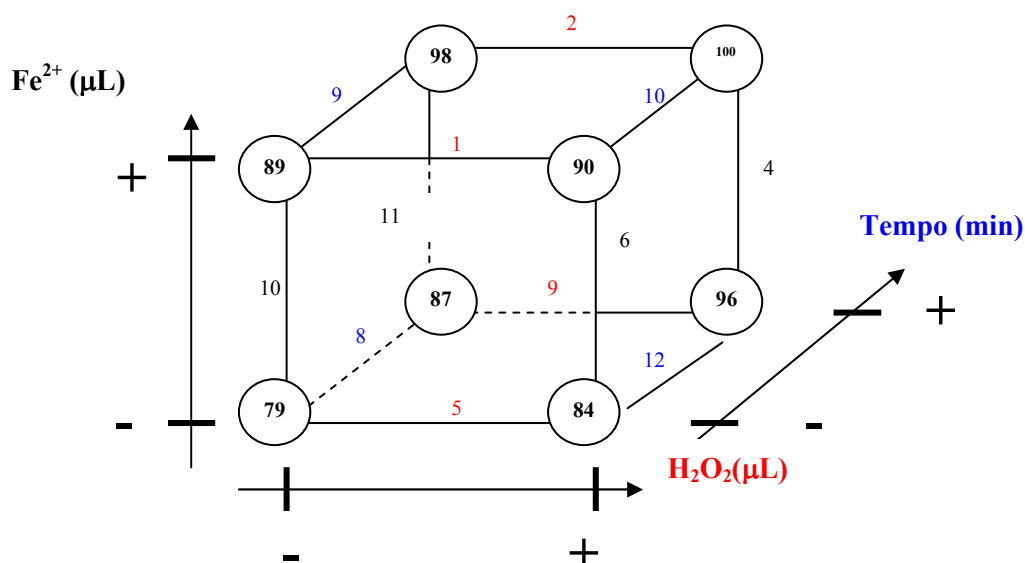


Figura 25: Gráfico cúbico das respostas médias em função dos fatores, H₂O₂(μL), Fe²⁺(μL) e tempo. Os valores das respostas são expressos em termos da taxa de remoção do corante (%).

As variáveis H₂O₂ e Fe²⁺(μL) também apresentam efeitos positivos consideráveis sobre a resposta (4,03% e 7,42%, respectivamente). Deste modo, como mostra a Figura 25, com aumento da quantidade de H₂O₂ de 4μL para 8μL a taxa de remoção aumentou de 1% a 9%. Ao aumentar a quantidade de Fe²⁺ de 2μL para 4μL a taxa de remoção aumentou de 4% a 11%.

A interação (H₂O₂(μL) x Fe²⁺(μL)), causa um efeito negativo, -2,71, sobre a resposta, podendo este ser explicado através do diagrama dos efeitos da quantidade de H₂O₂(μL) e Fe²⁺(μL) (Figura 26).

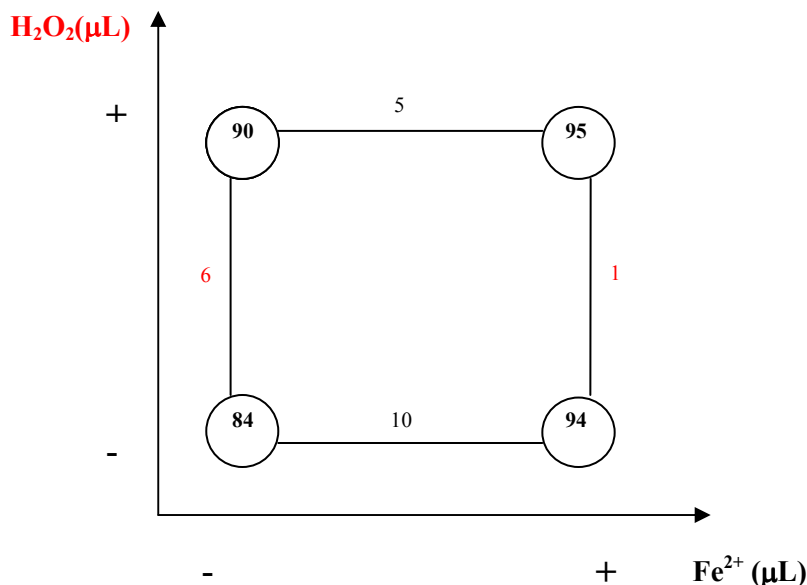


Figura 26: Gráfico do diagrama dos efeitos de interação da quantidade de H₂O₂(μL) e do Fe²⁺(μL), no planejamento fatorial. Os valores das respostas são expressos em termos de remoção do corante (%).

Observa-se na Figura 26 que entre os níveis mínimo e máximo de Fe²⁺, a variação da taxa de remoção no nível menos de H₂O₂ (10%) é maior do que a variação da taxa média de remoção no nível mais de H₂O₂ (5%). Por outro lado, quando os níveis de H₂O₂ variam entre o mínimo e o máximo, 4μL e 8μL, a taxa de remoção quando o nível mínimo de Fe²⁺ (2μL) 6%, é maior do que a taxa de remoção quando é no nível máximo de Fe²⁺(4μL), 1%.

O sistema de luz branca apresentou a condição ótima no ensaio 8, onde os níveis são máximos de H₂O₂, Fe²⁺ e tempo, com uma taxa de remoção do corante de 99,95%. Todavia, no ensaio 7, onde são utilizados os níveis mínimos de reagentes e com o tempo de 40 minutos, obteve-se uma remoção do corante de 98,35%, sendo essa condição operacional melhor para aplicação no tratamento de efluentes industriais, considerando à redução de custos e preservação do meio ambiente decorrentes de uso de quantidades limitadas de reagentes envolvidas no processo de degradação do corante.

4.2. MODELAGEM CINÉTICA

A seguir estão apresentadas as validações do modelo cinético proposto para analisar os dados experimentais obtidos na condição ótima de degradação do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150%, H_2O_2 com 8(μL), e Fe^{+2} com 4(μL), para o sistema operando com luz negra e luz branca, com quantificação das respectivas constantes aparentes da velocidade da reação.

4.2.1. SISTEMA LUZ NEGRA

A partir das variações das concentrações com o tempo e admitindo-se uma cinética aparente de primeira-ordem, plotou-se a curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ em função do tempo t , sendo o resultado apresentado na Figura 27. Adotando uma regressão linear, a aproximação da curva por uma reta passando pela origem se mostrou satisfatória ($R^2 = 0,96$), validando assim o modelo cinético proposto, com coeficiente angular da reta representando a constante aparente da velocidade da reação $k_E = 0,0842 \pm 0,0044 \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

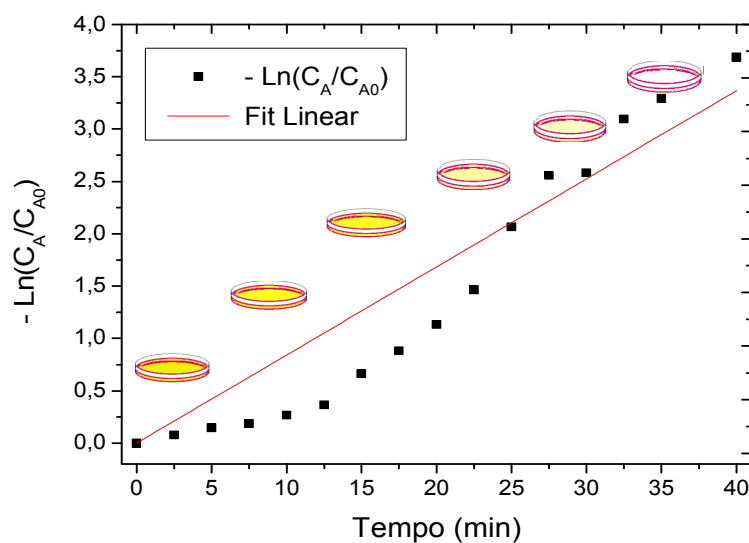


Figura 27: Curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus t , para sistema Luz Negra.

4.2.2. SISTEMA LUZ BRANCA

Um procedimento análogo foi aplicado na validação da cinética de primeira ordem proposta para a degradação do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150% no sistema de luz branca. Plotou-se a curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ em função do tempo t , procedendo com uma regressão linear, obteve-se uma reta passando pela origem ($R^2 = 0,98$), conforme apresentado pela Figura 28. Conclui-se então que a reação pode ser aproximada realmente por uma cinética de primeira e que avaliação do coeficiente angular da reta permitiu quantificar uma constante de velocidade aparente $k = 0,1056 \pm 0,0044 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

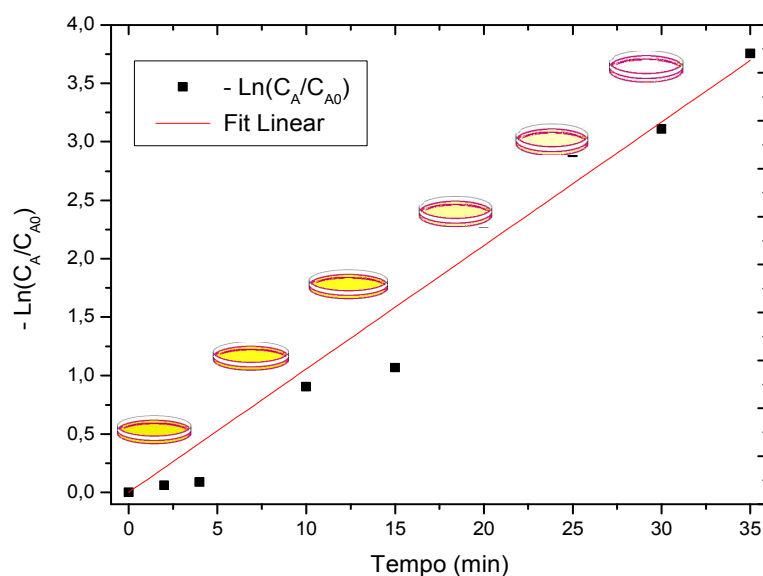


Figura 28: Curva $-\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ versus t , para sistema Luz Branca.

A cinética de primeira ordem validada para a degradação do corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150%, em sistema de luz negra e luz branca, se encontra em acordo com aquelas propostas por Bali *et al.* (2004) para a fotodegradação de 3 azo corantes utilizando-se UV;

UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Fe⁺², e por ARSLAN & BALCIOGLU (1999); KUSIC *et al.*(2006); LUCAS & PERES (2006); MAHMOODI *et al.* (2005) para a descoloração de corantes pelos processos Fenton e Foto-Fenton.

Vale ressaltar também que a constante de velocidade da reação obtida com uso da luz branca é maior que à da luz negra, resultado esperado, visto que com luz branca houve maior eficiência na degradação do Remazol Amarelo Ouro RNL 150%, em comparação com a luz negra, em condições operacionais idênticas.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram a eficiência dos processos propostos para o tratamento de soluções aquosas sintéticas contendo o corante Remazol Amarelo Ouro RNL 150%. O uso do planejamento fatorial permitiu a definição das melhores condições de operação dos sistemas Fento e Foto-Fenton. Desta forma, é possível concluir que:

- No sistema Fenton, a condição aplicada no ensaio 8, onde os níveis são máximos de H_2O_2 (8 μL), Fe^{+2} (4 μL), e tempo (40min), apresentou a maior taxa de remoção de corante, 91,77%;
- No sistema Foto-Fenton com luz solar, as concentrações dos reagentes, H_2O_2 38,71 mol/L (8 μL) e Fe^{+2} $2,4 \times 10^{-5}$ mol/L (4 μL) usadas no planejamento fatorial são muito altas, levando a um excesso do reagente Fenton, visto que a taxa de remoção não foi alterada significativamente mesmo usando os níveis menos dos fatores;
- No sistema Foto-Fenton luz negra, a taxa da remoção do corante variou de 66,29% para os níveis mínimos até 97,95% para os níveis máximos, uma taxa satisfatória para degradação de corantes;
- No sistema Foto-Fenton luz branca, em todas as amostras foram obtidas taxas de descoloração superior a 79%. Nas concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} de 38,71 mol/L (8 μL) e $2,4 \times 10^{-5}$ mol/L (4 μL) respectivamente, referente ao oitavo experimento, obteve-se a maior taxa de remoção do corante, com um valor médio de 99,95%;
- A reação de descoloração em sistema luz branca e luz negra, na condição ótima de degradação do corante, pode ser aproximada por uma cinética de primeira ordem, com uma constante de velocidade aparente k igual a 0,1056 (min^{-1}) e 0,0824 (min^{-1}), respectivamente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que este trabalho priorizou a otimização dos experimentos que levassem a uma taxa de remoção média do corante elevada com identificação do melhor sistema, propõe-se em trabalhos futuros:

- Utilizar outro tipo de POA, como fotocatalise heterogênea com TiO_2 ou ZnO ;
- Estudar os efeitos da temperatura, das quantidades ideais de H_2O_2 e Fe^{+2} de modo que não haja resíduo que interfira nas análises;
- investigar o processo de tratamento dos corantes em sistemas operando de forma contínua;
- Ajustar o modelo para que, a partir de superfície de resposta, seja possível determinar o ponto ótimo do planejamento, de modo que se obtenha a maior taxa de remoção no menor espaço de tempo e com uso mínimo de reagentes;
- As condições aqui definidas são válidas apenas para tratamento de soluções de Remazol Amarelo Ouro RNL 150%. Desejando-se aplicar o processo Fento e Foto-Fenton a outros tipos de corantes, com realização de uma nova otimização, uma vez que a mudança na estrutura química do corante pode afetar significativamente a reatividade do processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

A. J. LUNA; R. F. F. PONTES; D. N. SILVA; O. CHIAVONE-FILHO; J. M. PINTO; C. A. O. NASCIMENTO (2006). "Comparison of Phenomenological Modeling and Neural Networks for Photo-Fenton Process", SILAPAO (Simposio Latinoamericano sobre Procesos Avanzados de Oxidación).

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.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. *Wat. Res.* 34 (3): 927-935, 2000.

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.

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.

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.

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.

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

BOR-YANN CHEN, KAI-WEI LIN, YU-MINWANG, CHIA-YI YEN - Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 187–194 Revealing interactive toxicity of aromatic amines to azo dye decolorizer. *Journal of Hazardous Materials*, v 166, 187-194, 2003.

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, 2004.

B.-Y. CHEN, C.-H. WU, J.-S. CHANG, An assessment of the toxicity of metals to *Pseudomonas aeruginosa* PU21 (Rip64), *Bioresour. Technol.* 97 (15) ;1880–1886, 2006.

BRAILE, P.M. E CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. CETESB, São Paulo – Brasil, 1993.

B. LODHA, S. CHAUDHARI, Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 459–466.

BROWN, M.A.; DE VITO, S.C. Predicting azo dye toxicity. *Critical. Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, p. 249 – 324, 1993.

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

D. MÉNDEZ-PAZ, F. OMIL, J.M. LEMA, Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions, *Water Res.* 39, 771–778, 2007

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHAHLA, 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*, B8457-71, 2001

DURÁN, N.; ESPOSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase – like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 714, 1-17, 2000 a.

DURÁN, N. MORAIS, S.G., FREIRE, R.S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, V. 40, p. 369-373, 2000 b.

EDWARDS, J.C. Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater. Blackburg, 2000. 56 f. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering) - Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University.

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

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553-597, 2004.

GUARANTINI, C.I. E ZANONI, V.B. Corantes Têxteis. *Revista Química Nova*, V. 23, p. 71-78, 2000.

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

GONÇALVES, M.S.T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A.M.F.; PINTO, E.M.M.S.; PLASÊNCIA, P.M.S. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO_2 . *Chemosphere* 39, p. 781 – 786, 1999.

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.

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

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.

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

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

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

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.

M.A. RAUF,, S. SALMAN ASHRAF - Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 6–16
Radiation induced degradation of dyes -An overview.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEI, N. Y. - Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO_2 photoreactor: Bench scale study. *Journal of Hazardous Materials*. 2005.

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

MC.MURRY, J. *Química orgânica* 1. 6. ed. São Paulo: Thomsom, 2005

M. NEAMTU, I. SIMINICEANU, A. YEDILER, A. KETTRUP, Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ H_2O_2 oxidation, *Dyes and Pigments* 53 (2), 93 (2002).

NIGAM, P.; BANAT, I.M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo, and reactive dyes. *Process Biochemistry*, V. 31, p. 435-442, 1996.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air. *Weinheim*: Wiley-Vch Verlag, 2003

PEREIRA, R. O. 2007. Combinação de tratamento biológico aeróbico com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft . Viçosa : UFV, 100p. 2007

P.A. CARNEIRO, R.F. PUPO NOGUEIRA, M.V.B. Zanoni, Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes Pigments* 74 (2007) 127–132.

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.; 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.

ROSALEN, I.A; MONTEIRO, R.T.R; DELLAMATRICE, P.M; KAMIDA, H.M. Biodegradação de Efluente Têxtil e Nove Corantes Técnicos Utilizando Fungos Basidiomicetos. *Revista Química Têxtil*, nº 76, p.44-52, 2004.

SANTOS, M. A. Remoção de Cor de Efluentes Têxteis através de um Processo Biológico. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

SAQUIB, M.; MUNEER, M.; - Semiconductor 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.

SPADARO, J. T.; GOLD, M. H.; RENGANATHAN, V. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 2397, 1992.

S. WANG, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 714–720.

SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba, 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

- STYLIDI M, KONDARIDES DI, VERYKIOS XE. Pathways of solar lightinduced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂suspension. *Appl Catal B: Environmen* v 40:271e 286. 2003
- 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
- ULUSOY BALIA, EBRU CATALKAYAB, FUSUN SENGULB. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 1 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials B114* (2004) 159–166
- VANDEVIVERE, P.V.; BIANCH, R.; VERSTRAETE, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 289, 1998.
- VAUTIER M; GUILLARD C; HERRMANN J.M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *J Catal* 2001;201:46e59.
- 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. 2002
- 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.