

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE,
UNICENTRO-PR**

**APLICAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR
MODIFICADA COM ÍONS FÉRRICOS NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FRANCIÉLY IGNACHEWSKI

GUARAPUAVA-PR

2009

FRANCIÉLY IGNACHEWSKI

**APLICAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR MODIFICADA COM ÍONS FÉRRICOS
NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Orientador

Prof. Dr. Neide Hiroko Takata

Co-orientadora

GUARAPUAVA-PR

2009

FRANCIELY IGNACHEWSKI

**APLICAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR MODIFICADA COM ÍONS
FÉRRICO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 10 de fevereiro de 2009

Prof. Dr. Patrício G. Peralta Zamora

(DEQ-UFPR)

Profª. Dra. Sueli Pércio Quináia

(DEQ-UNICENTRO)

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Orientador

(DEQ-UNICENTRO)

GUARAPUAVA-PR

2009

Ao meu filho, João Felipe,
aos meus saudosos e amados pais, Laertes e Beatriz e
à toda minha família, composta por meus verdadeiros
mestres, modelos reais de perseverança, parceria,
dedicação, paciência e ética.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sido minha rocha e fortaleza, nos bons e maus momentos da minha vida.

A minha família, em especial aos meus pais, meu filho e meu irmão, por apoiarem meus sonhos, acreditarem na minha capacidade, por toda dedicação, aconselhamento, compreensão, pelo suporte financeiro e por me amarem sempre.

Ao Mateus, pelos comentários sempre oportunos, confortantes e incentivadores, e principalmente por seu amor e pelo seu apoio nas horas de desânimo.

Aos Professores Toshio e Neide, pela Orientação, confiança e pela disponibilidade em me ajudar a resolver os problemas sempre com muita atenção e alegria.

Ao Professor Dr. Patrício Peralta-Zamora, por ter sempre me atendido prontamente quando precisei de ajuda.

A Prof. Dr. Sueli Pércio Quinaia e ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica, pela participação na banca do exame de qualificação e pelas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao professor Fauze, pela amizade, companheirismo, conselhos e incentivo pela realização deste trabalho.

Ao Professor Paulo e ao Douglas pela ajuda, amizade, companheirismo.

Ao Carlos e ao Miguel, pela dedicação, competência e profissionalismo e principalmente pelas boas horas de conversas e aconselhamentos quando tudo parecia perdido, pela motivação e amizade.

Aos amigos Larissa, Andressa, Karine, Hiany, Marcio e Juan pela troca de idéias e pela agradável convivência.

Aos colegas de mestrado passamos momentos maravilhosos que serão guardados para sempre. Saudades...

As minhas eternas amigas, Catarinie, Lilian, Daiane, Carol, Mariana S. S. e Mariana S, pelos momentos de descontração, discussão e amizade.

A FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

Ao CNPQ pelo financiamento do projeto.

À UNICENTRO, pela infra-estrutura cedida.

A todos vocês, muito obrigada.

“O processo da descoberta científica é, de fato, um vôo contínuo do maravilhoso.”

Albert Einstein (1879-1955).

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1. Indústrias Têxteis	3
3.2. Corantes e Pigmentos	5
<i>3.2.1. Classificação de corantes</i>	<i>6</i>
<i>3.2.2.1. Corantes Básicos</i>	<i>6</i>
<i>3.2.2.2. Corantes Ácidos</i>	<i>7</i>
<i>3.2.2.3. Corantes Diretos ou Substantivos</i>	<i>7</i>
<i>3.2.2.4. Corante de Enxofre</i>	<i>7</i>
<i>3.2.2.5. Corante à Cuba</i>	<i>8</i>
<i>3.2.2.6. Corante Disperso</i>	<i>8</i>
<i>3.2.2.7. Corante Azóico (Azo)</i>	<i>8</i>
<i>3.2.2.8. Corante Reativo</i>	<i>8</i>
<i>3.2.2.8.1. O Corante Azul Reativo 19</i>	<i>10</i>
<i>3.2.2.8.2. O Corante Laranja Reativo 16</i>	<i>10</i>
3.3. Métodos de tratamento para águas residuárias	10
3.4. Processos Oxidativos Avançados, (POA).....	12
<i>3.4.1. Peróxido de Hidrogênio</i>	<i>13</i>
<i>3.4.2. Processo H₂O₂/UV</i>	<i>14</i>
<i>3.4.3. Ozonização e O₃/UV</i>	<i>16</i>
<i>3.4.4. Fotocatálise Heterogênea</i>	<i>17</i>
<i>3.4.5. Reagente Fenton</i>	<i>19</i>
3.5. Peneira Molecular	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25

4.1. Reagentes e Procedência	25
4.2. Equipamentos Utilizados	25
4.3. Preparação do Catalisador	26
4.4. Reação Foto-Fenton	26
4.4.1. <i>Estudos de Otimização</i>	26
4.4.2. <i>Estudos de Degradação</i>	27
4.4.3. <i>Peróxido de Hidrogênio Residual</i>	28
4.4.4. <i>Lixiviação de Ferro</i>	29
4.4.5. <i>Cor-Absorbância</i>	30
4.4.6. <i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. Caracterização	32
5.1.1 <i>Quantificação do ferro</i>	32
5.1.2 <i>Ressonância Paramagnética Eletrônica</i>	32
5.1.3. <i>Espectroscopia do Infravermelho</i>	33
5.1.4. <i>Espectroscopia de difração de raio X</i>	35
5.1.5. <i>Espectroscopia Mösbauer</i>	36
5.1.6. <i>Caracterização Textual, Área Superficial BET</i>	38
5.2. Planejamento Fatorial	38
5.3. Reação Foto-Fenton	40
5.3.1. <i>Cinética de Degradação</i>	42
5.4. Estudo da Reutilização do catalisador	47
5.5. Cinética da Mistura de Corantes	55
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica
ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica em chama
FRS	Sistema de Reciclagem de precipitados de Fenton
FWHM	Larguras de linha a meia altura
LMCT	Ligand to metal
POA	Processo Oxidativo Avançado
US	Ultrassom
UV	Radiação na região do ultravioleta
Vis	Radiação na região do visível

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Corante Azul Reativo 19.....	10
Figura 2. Corante Laranja Reativo 16.....	10
Figura 3. Esquema representativo da partículas de um semiconductor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução.	17
Figura 4. Moléculas sendo adsorvidas pela zeólita.	22
Figura 5. Titanossilicalita (TS-1), a primeira peneira redox, contendo átomos de titânio isomorficamente substituídos na rede cristalina.....	23
Figura 6. Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado no procedimento. (1. Lâmpada a vapor de mercúrio; 2. Bulbo de quartzo; 3. Coletor de amostra; 4. Retirada de amostra com seringa adaptada; 5. Entrada de água; 6. Saída de água.....	27
Figura 7. Curva de Calibração utilizada nas medidas de peróxido de hidrogênio.	29
Figura 8. Curva de calibração para determinação de ferro total.....	30
Figura 9. Espectro de EPR da Peneira/Fe. (9a) Obtidos antes do estudo de degradação; (9b) Após a realização do estudo de degradação	33
Figura 10. Espectro de Infravermelho. (10a) Obtidos antes do estudo de degradação; (10b) Após a realização do estudo de degradação.	34
Figura 11. Espectro da difração de raio X. (11a) Peneira molecular, (produto de partida); (11b) Peneira/Fe.	35
Figura 12: Espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para as peneiras 12a antes e 12b após o tratamento.....	37
Figura 13 Interpretação geométrica dos experimentos em pH 2.....	40
Figura 14. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L ⁻¹ , pH: 2, H ₂ O ₂ : 70 mg.l ⁻¹ , suporte: 1,5g.	43
Figura 15. Influência dos processos de fotólise e H ₂ O ₂ /Vis na degradação do corante azul QR-19 (corante: 50 mg.L ⁻¹ , pH: 2, H ₂ O ₂ : 70 mg.L ⁻¹ , suporte: 1,5g).....	44
Figura 16. Consumo do peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19 (corante: 50 mg.L ⁻¹ , pH: 2, H ₂ O ₂ : 70 mg.L ⁻¹ , suporte: 1,5g).....	45
Figura 17. Estudo de lixiviação durante a degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L ⁻¹ , pH: 2, H ₂ O ₂ : 70 mg.l ⁻¹ , suporte: 1,5 g.....	46

Figura 18. Redução da absorbância a 591nm para primeiro ensaio com a Peneira/Fe.	48
Figura 19. Avaliação do consumo e mineralização dos reagentes para primeiro ensaio	49
Figura 20. Redução da absorbância a 591nm para segundo ensaio com a Peneira/Fe.....	50
Figura 21. Avaliação do consumo e mineralização dos reagentes para segundo ensaio.....	51
Figura 22. Redução da absorbância a 591nm para terceiro ensaio com a Peneira/Fe.....	53
Figura 23. Avaliação do consumo e mineralização dos reagentes para o terceiro ensaio.....	53
Figura 24. Dados da eficiência da reutilização catalisador no estudo de degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L ⁻¹ , pH: 2, H ₂ O ₂ : 70 mg.l ⁻¹ , suporte: 1,5 g.....	54
Figura 26. Monitoramento espectroscópico da degradação da mistura de corantes (A) e olução do teor de peróxido residual e DQO (B) Corantes: azul QR-19, laranja reativo 16, amarelo brilhante (50 mg L ⁻¹ c/u); pH: 2, H ₂ O ₂ :70 mg L ⁻¹ , suporte: 1,5 gr.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros típicos de efluentes têxteis e suas respectivas concentrações.....	04
Tabela 2. Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.	13
Tabela 3. Resultados da quantificação do metal ferro, antes e após o estudo de degradação .	32
Tabela 4. Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste dos espectros Mössbauer.....	36
Tabela 5. Parâmetros de caracterização textural da peneira molecular e da peneira/Fe.....	38
Tabela 6. Planejamento Fatorial 2 ³ para otimização do sistema foto-Fenton. Corante: azul QR-19 (50 mg L ⁻¹), tempo de reação: 10 min	39
Tabela 7. Condições experimentais	42
Tabela 8. Redução da absorvância a 591nm para primeiro ensaio com a Peneira/Fe.....	47
Tabela 9. Redução da absorvância a 591nm para segundo ensaio com a Peneira/Fe.	50
Tabela 10. Redução da absorvância a 591nm para terceiro ensaio com a Peneira/Fe.....	52

RESUMO

Franciély Ignachewski. Aplicação de Peneira Molecular Modificada com Íons Férricos na Degradação de Corantes Reativos.

Neste trabalho descreve-se a preparação e caracterização de um catalisador suportado e sua aplicação na degradação de corantes reativos por processo like-Fenton. O fotocatalisador foi preparado por imobilização de Fe^{3+} em peneira molecular sieve (4A) e caracterizado por difração de raio X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia ressonância paramagnética de elétrons, área específica BET e espectroscopia de absorção atômica. O sólido contendo 0,85% (m/m) de íons ferro foi usado em estudos de degradação de amostras aquosas de corantes reativos apresentando resultados promissores. Em geral, o processo fotoquímico assistido por radiação UV-A mostrou total descoloração dos corantes testados em tempos inferiores a 30min.

Palavras-Chave: Degradação, corantes reativos, catalisador suportado e like-Fenton.

ABSTRACT

Franciéliy Ignachewski. Degradation of reactive-dyes by Fe^{3+} immobilized on molecular sieve.

In this work the preparation and characterization of a supported catalyst intended for degradation of reactive dyes by like-Fenton processes is described. The photocatalyst was prepared by immobilization of Fe^{3+} into the molecular sieve (4A type) surface and characterized by x-ray diffractometry and infrared, Mössbauer and EPR spectroscopy, surface area and FAAS. The solid containing 0,85% (w/w) of ferric ions was used in degradation studies of aqueous reactive-dyes samples with really promissory results. Generally, UV-A-assisted photochemical processes leads to almost total decolorization of all tested dyes at reaction times lower than 30 min.

Keywords: Degradation, reactive-dyes, supported catalyst e like-Fenton.

1. INTRODUÇÃO

De um modo geral, desprezando-se os graus de periculosidade, a atividade humana sempre gerou alguma forma de resíduos, muitas vezes maléficos ao meio ambiente e, por conseguinte, ao homem.

Atualmente, uma maior conscientização dos riscos iminentes à saúde humana, e a necessidade de conservação dos recursos naturais tem motivado esforços para minimizar o problema da geração de resíduos. Alguns exemplos são a imposição de legislações mais restritivas, que visem à redução da quantidade e toxicidade dos resíduos. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaça as restrições impostas.

Dentre os métodos de tratamento de efluentes estão os processos oxidativos avançados (POA), estes que são, por definição, processos em que radicais hidroxilas são produzidos, em concentração suficiente para agir como principal agente oxidante. Uma das formas mais eficiente de geração destes radicais é pela reação de Fenton, que se caracteriza essencialmente pela reação entre Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Significativas melhoras no processo podem ser verificadas pela utilização de sistemas assistidos por radiação, os também chamados foto-fenton.

A natureza homogênea do processo e a possibilidade de desenvolver sistemas assistidos por radiação visível conferem ao sistema foto-fenton uma elevada potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento. Infelizmente, sérias restrições operacionais, principalmente relacionadas com a precipitação de óxidos férricos hidratados em valores de pH próximos de 4, dificultam ou até impedem o desenvolvimento de rotinas de tratamento orientadas a resíduos industriais.

Frente ao exposto, o objetivo maior deste trabalho é o de apresentar um estudo destinado a desenvolver formas imobilizadas de ferro III em peneira molecular. Pretende-se primeiramente realizar a síntese e caracterização do objeto de estudo. O projeto também prevê a realização de estudos de degradação de corantes reativos.

Assim, a principal importância que se objetiva do projeto está representada pelo propósito de contribuir para a minimização do impacto ambiental, originado pelos resíduos produzidos em atividades industriais, propondo processos de tratamentos de grande potencial.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL:

Avaliar a eficiência da peneira molecular modificada com íons Fe^{3+} na degradação de corantes reativos através da peroxidação em fase líquida.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 2.2.1. Imobilizar íons ferro na peneira molecular 4A;
- 2.2.2. Realizar a caracterização química e textural do material preparado (Peneira/Fe);
- 2.2.3. Verificar a potencialidade da Peneira/Fe na degradação de corantes reativos, através da peroxidação catalítica em fase líquida;
- 2.2.4. Avaliar a estabilidade do material após sucessivos estudos de degradação, levando-se em consideração o efeito de lixiviação do ferro para fase líquida.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Nas últimas décadas, tornou-se evidente a necessidade de se tomarem providências para o controle da emissão de resíduos, evitando que os recursos naturais como água, solo e ar tornem-se ainda mais degradados. Os efeitos destes problemas, que atingem também o homem, têm levado a sociedade a uma maior conscientização do real perigo para a sua subsistência. Eventos como o ocorrido em 1956 na cidade costeira japonesa de Minamata, onde o efluente industrial contendo mercúrio provocou acentuada mortalidade de peixes nessa baía. Estes peixes acabaram sendo ingeridos pela população local, ocasionando um total de 887 mortes e 2209 casos registrados de doenças relacionadas ao sistema nervoso central¹. Dentre outros desastres, esse tem servido de alerta para que as preocupações com as questões ambientais passem do discurso para a prática.

Sabe-se que as indústrias, são as maiores responsáveis pela geração de resíduos perigosos e o grande alvo de cobrança e fiscalização pela sociedade e pelos órgãos competentes. A maior conscientização dos riscos iminentes à saúde humana e à necessidade de conservação dos recursos naturais tem motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. Por isso, é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas².

O aumento da atividade industrial tem gerado a preocupação quanto ao futuro e preservação do meio ambiente, pois uma parcela importante dos poluentes orgânicos responsáveis por processos de contaminação ambiental é originada destas atividades como no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papeleiro, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais³.

3.1. Indústrias Têxteis

O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes. A indústria

têxtil consome cerca de 15% de toda a água destinada à indústria brasileira,³ sendo que as etapas de lavagem e de tingimento são as que mais consomem água no processo.

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. O efluente têxtil é caracterizado por apresentar elevada carga orgânica (Tabela 1) e diferentes tipos de produtos químicos que podem causar danos ao meio-ambiente se não forem adequadamente removidos e tratados⁴. Tal efluente apresenta altos teores de corantes, surfactantes e aditivos⁵. Quanto ao grau de toxicidade dos efluentes têxteis, este pode variar consideravelmente em função das instalações e processos. Essa toxicidade pode apresentar-se alta ou até mesmo nula, dependendo dos insumos utilizados⁴.

Na Tabela 1 são apresentados alguns parâmetros típicos de efluentes têxteis e suas respectivas concentrações. Quando não tratado adequadamente e lançados em águas naturais, o efluente proveniente do processo de tingimento de fibras têxteis pode modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases⁶.

Tabela 1. Parâmetros típicos de efluentes têxteis e suas respectivas concentrações⁴.

Parâmetros	Valor médio
DBO ₅ (g.L ⁻¹)	196
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	3400
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	77
DQO (mg.L ⁻¹)	972
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	65
Fenóis (mg.L ⁻¹)	0,053
Sulfetos(mg.L ⁻¹)	0,005
pH	10,2
Temperatura (°C)	44,7
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	15
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	1,8
Detergentes (mg.L ⁻¹)	12,7
Cloretos (mg.L ⁻¹)	1106
Cromo total (mg.L ⁻¹)	0,07

Cobre (mg.L ⁻¹)	0,16
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,33
Vazão (m ³ .h ⁻¹)	1 a 71
Relação DBO ₅ :DQO	4,8

Fonte: Leão et all, 2002.

Um dos principais problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil é a aparência altamente colorida de seus efluentes devido aos corantes que não aderem às fibras nas operações de acabamento, cuja eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizada. Estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes são perdidas nos resíduos de tingimento⁶. Para os corantes reativos (aplicados aos tecidos de algodão), por exemplo, cerca de 50% dos corantes aplicados no processo são descartados nas águas residuárias, aumentando a concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO), a não biodegradabilidade e cor⁷. Além desse fato, estudos têm mostrado que corantes da classe azo formam subprodutos no meio ambiente que podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos⁸. Outro problema relacionado aos corantes é que alguns apresentam em sua composição metais pesados (cromo, cobalto, cobre, cádmio, níquel e outros) que são tóxicos à flora e a fauna aquática, também são adsorvidos pelo tratamento de lodos ativados, criando problemas posteriores de deposição⁹.

3.2. Corantes e Pigmentos

Segundo Kuehni (1997), corantes e pigmentos são compostos colorantes que são definidos segundo o grupo cromóforo dessas moléculas¹⁰.

Algumas substâncias químicas podem existir tanto como corante quanto como pigmento. Os corantes, em se tratando de processo de aplicação, é aquele em que são dissolvidos no meio. Portanto, corantes dispersos, embora sejam pouco solúveis na água, são de fato dissolvidos na água do banho de tingimento antes de penetrar na fibra. Pigmentos, por outro lado, são materiais adsorventes finamente divididos e, portanto, também dispersivos, que são misturados a um veículo com propriedades adesivas que ao secar forma um filme transparente. Este filme segura as partículas em seus lugares e normalmente afeta suas propriedades de absorção e dispersão apenas em um baixo grau¹¹.

O fato de um corante ou pigmento dispersar ou não a luz depende do tamanho de suas partículas, relativo aos comprimentos de onda da luz.

Ao dissolvermos uma quantidade de corante em um meio transparente obtém-se uma solução colorida. A sensação de cor percebida depende de alguns fatores como: a concentração deste corante, a fonte de luz usada para ver a solução e o meio em que esta é dissolvida. Estas informações podem ser obtidas através do espectro de absorção do corante usado¹⁰.

Os corantes obedecem a Lei de Lambert-Beer, e suas absorbâncias são a princípio, aditivas. A absorbância de uma mistura de dois corantes, cada um a uma concentração diferente, pode ser calculada pela soma dos valores da absorbância dos corantes individuais em suas respectivas concentrações, em cada comprimento de onda^{10, 11}.

Os corantes compreendem dois componentes – chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Os corantes são classificados segundo sua cor, natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras que eles se ligam¹². Eles aderem às fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes.

Existem mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis. A ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) avaliou a toxicidade de mais de 4.000 corantes e concluiu que aproximadamente 90% não são tóxicos. Cerca de 1% dos corantes foram classificados como tóxicos, enquanto 9% restantes podem, dependendo da situação, serem ou não tóxicos¹³.

3.2.1. *Classificação de corantes*

Os corantes geralmente são classificados de acordo com a estrutura química (grupo cromóforo) ou segundo a maneira pelo qual são fixados à fibra (grupo funcional)^{11, 14, 15}. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

3.2.2.1. *Corantes Básicos*

Também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e dividem-se em diversas classes químicas: Azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina e quinolina. Os

corantes possuem cor brilhante, ótima resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. São solúveis em solução aquosa acidulada¹⁵.

3.2.2.2. *Corantes Ácidos*

Chamados também de corantes aniônicos. São solúveis em água, apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, e tingem diretamente as fibras protéicas e poliamídicas interagindo com o par de elétrons do nitrogênio. As cores das fibras ficam, geralmente, brilhantes e têm boa resistência. Quimicamente são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas^{11, 12}. Corantes ácidos conferem ao efluente pH ácidos¹⁵.

3.2.2.3. *Corantes Diretos ou Substantivos*

São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas, sendo retido por ligações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio¹⁶. Em grande parte são azos-composto, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo clara delimitação entre as duas classes. Produzem cores escuras e brilhantes e a resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos faz-se necessário⁴, normalmente um banho aquoso acrescido de um eletrólito que aumenta a força iônica do meio, e, portanto a afinidade pela fibra¹¹.

3.2.2.4. *Corante de Enxofre*

Uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes à remoção por lavagem, apresentam média e boa solidez a luz, são insolúveis em água, mas podem ser dissolvidos numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor¹². São empregados geralmente para a retenção da cor preta em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável no efluente e apresentam resíduos altamente tóxicos, que se torna uma restrição para o seu uso¹⁶.

3.2.2.5. *Corante à Cuba*

São insolúveis em água, mas através da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, transformam-se em derivados solúveis que têm afinidade com a celulose, e, são absorvidos pela fibra e subseqüentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra; apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. Também são chamados de corantes a tina e de redução¹¹.

3.2.2.6. *Corante Disperso*

São denominados corantes não-iônicos, insolúveis em água, apresentam boa solidez a luz e resistência à transpiração, lavagens a úmido e a seco. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos aplicados em todas as fibras hidrofóbicas.

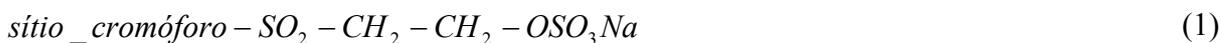
3.2.2.7. *Corante Azóico (Azo)*

São obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento. Caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante e são empregados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos¹⁵, produzem um tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade.

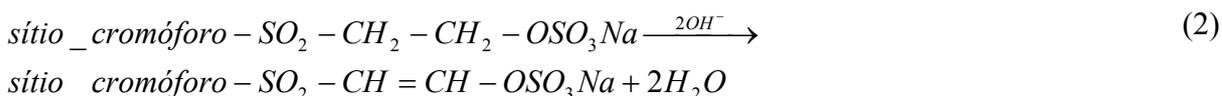
3.2.2.8. *Corante Reativo*

São compostos aniônicos solúveis em água que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas tornando-se parte delas e apresentando excelente estabilidade química e fotolítica. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilfulfonila como grupos reativos. Um exemplo típico é a linha Remazol da Hoechst, que contém em sua estrutura um grupo sulfato-etilsulfônico,

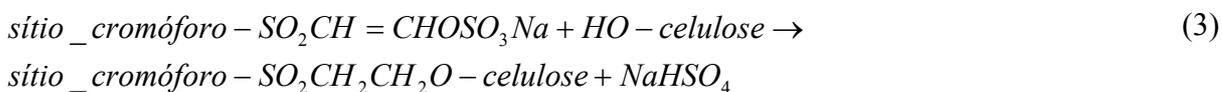
segundo a equação 01:



Este grupo, na presença de um álcali, se transforma em um grupo vinilsulfônico, segundo a equação B¹¹:



O grupo sulfato aumenta a solubilidade do corante em água e o grupo vinilsulfônico é responsável pelo aumento da afinidade do corante. Na presença de excesso de álcali e temperatura elevada (95°C) o grupo vinilsulfônico reage com os grupos hidroxila livres da celulose (equação. 03), formando uma ligação éter que proporciona a alta estabilidade de cor do tecido tingido ou estampado com corantes reativos¹¹.



Os corantes reativos representam 20-30% dos corantes mais utilizados na atualidade, apesar de apresentarem baixa fixação em relação a outras classes de corantes, podendo ocorrer perda de até 50% do corante na etapa de fixação, deixando grandes concentrações de corante não-fixado na água residuária¹⁷.

A baixa biodegradabilidade dos corantes reativos leva a dificuldades quanto a sua eliminação por tratamentos convencionais. Segundo Ferreira (2001), a inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise dos grupos reativos, o que torna o corante inerte quimicamente. Entretanto, foi demonstrado que tais compostos, na forma não hidrolisada, apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, o que leva a uma grande preocupação quanto aos aspectos ecológicos¹⁸.

3.2.2.8.1. O Corante Azul Reativo 19

O corante Azul Reativo 19 (R-19), C.I. Reactive Blue 19, pertence ao grupo dos corantes reativos, em sua estrutura química apresenta como grupo cromóforo a antraquinona e como grupo reativo, possui o sulfatoetilsulfonila. Na Figura 1 está representada a estrutura deste corante¹¹.

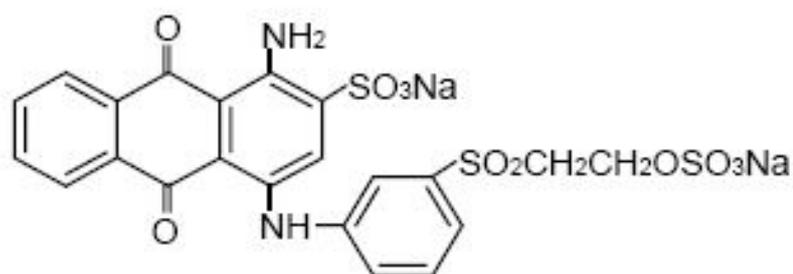


Figura 1. Estrutura química do corante azul reativo 19.

3.2.2.8.2. O corante laranja reativo 16.

Outro corante muito empregado na indústria têxtil é o Corante laranja reativo 16 é da mesma classe do corante azul reativo 19. Na Figura 2 está representada a sua estrutura¹⁹.

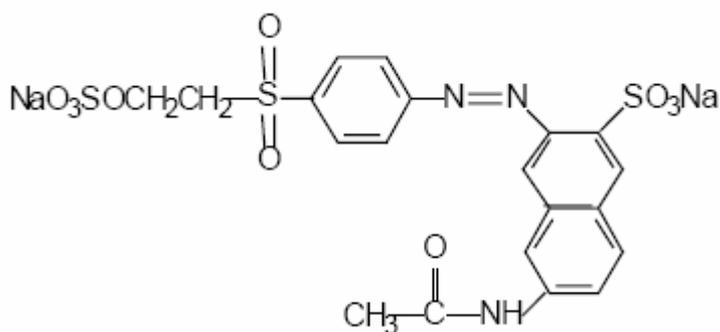


Figura 2. Estrutura química do corante laranja reativo 16.

3.3. Métodos de tratamento para águas residuárias

Atualmente, observa-se que há necessidade de se controlar a gestão de resíduos,

evitando que os recursos naturais como água, solo e ar tornem-se ainda mais degradados. Muitos acidentes envolvendo efluentes já trouxeram muitos danos ao meio ambiente, eventos como o ocorrido Minamata¹. Dentre outros desastres, esses têm servido de alerta para que as preocupações com as questões ambientais passe do discurso para a prática. Diante deste cenário, tem-se observado em âmbito mundial, grande ênfase nos programas de minimização de geração de resíduos, seu reciclo e reuso. Desta forma, o tratamento e descarte devem ser feito de forma adequada e um melhor método deve ser sempre utilizado de forma a minimizar os efeitos deste rejeito ao meio ambiente.

Em geral, existem muitas técnicas disponíveis para o tratamento de resíduos. Muitas vezes, os resíduos são levados a uma forma inerte e seguramente estocados. Os processos de tratamento de efluentes devem ser usados para garantir a eliminação do poluente, a fim de alcançar os níveis aceitáveis para o descarte, visto que os níveis de concentração dos poluentes estão diretamente relacionados ao tipo de composto químico do qual o efluente é constituído²⁰.

Os processos biológicos são mais utilizados para o tratamento de efluentes industriais, principalmente em função do baixo custo de operação e das facilidades para implementação de sistemas de tratamento para grandes volumes. Neste processo, microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Estes processos biológicos, podem se apresentar de duas formas: os processos aeróbios e os anaeróbios. Nos processos aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, permitem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O, enquanto que os anaeróbios utilizam bactérias que levam à formação de CH₄ e CO₂, ambos com custos relativamente baixos²¹. As desvantagens destes processos estão relacionadas à necessidade de longos tempos de execução, ineficiência para redução de cor e toxicidade crônica, necessidade de disposição de grandes áreas além de serem sensíveis às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis²².

A incineração é um processo clássico, esse método baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos submetidos a altas temperaturas, geralmente maiores que 850 °C. As desvantagens apresentadas pela incineração estão relacionadas com o custo devido ao alto consumo de energia, e dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas muito altas para vaporizar resíduos aquosos e muitas vezes a geração de resíduos mais

problemáticos que os de partida; portanto não se mostra como o processo mais adequado para tratar soluções aquosas contaminadas^{23, 24}.

O processo chamado “air stripping” envolve a transferência de compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa, porém, é necessário um pós-tratamento, pois esses compostos não podem simplesmente serem lançados na atmosfera. A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativo é um método baseado na transferência dos poluentes recalcitrantes da fase líquida. Este processo é bastante usado para tratamento de efluentes, principalmente para a remoção de cor e odor.

Além dos métodos baseados em transferência de fase e oxidação biológica, existem os métodos de oxidação química que surgiram como uma solução capaz de satisfazer a legislação com respeito ao descarte de resíduos. Desta maneira, os processos de oxidação química podem ser divididos em duas classes: tratamentos químicos clássicos e processos oxidativos avançados (POAs).

De modo geral, a maneira mais adequada para tratar um efluente industrial é promover a combinação de processos de tratamento, desta forma melhora-se a eficiência global de remoção de contaminantes. Marco et al. (1997) estudaram a combinação de tratamento químico e biológico de efluentes industriais e concluíram que a mineralização completa apenas por processo químico apresenta um alto custo, assim a combinação faz com que o custo operacional total do sistema seja minimizado²⁵.

3.4. Processos Oxidativos Avançados, (POA).

Segundo Kuo (1992), existem vários métodos de tratamento para efluentes têxteis, os quais, entretanto, não se têm mostrado eficientes quando usados individualmente. Por exemplo, o processo de coagulação remove efetivamente corantes insolúveis, tais como corantes dispersos, mas não funciona bem para os corantes solúveis. Há também uma grande quantidade de precipitado criado durante o processo de coagulação, que pode por si mesmo ser considerado um poluente e elevar o custo do tratamento²⁶.

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

aumentar o consumo de oxidante e o custo de tratamento. Assim, novas técnicas de tratamento têm sido estudadas para o tratamento de águas residuárias contendo corantes entre outros, tais como o uso de radiação ultravioleta e a aplicação de processos oxidativos avançados (POA).

3.4.1. *Peróxido de Hidrogênio*

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais eficientes que existem, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio (ver Tabela 2). Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxil ($HO\bullet$) com reatividade inferior apenas ao flúor²⁷.

Tabela 2. Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.

Agentes Oxidantes	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical hidroxil $HO\bullet$	2,80
Oxigênio Atômico, O	2,42
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular, O ₂	1,23

Fonte: Dantas, 2005.

A primeira comercialização do H₂O₂ data de 1800, e sua produção mundial aumenta a cada ano. Acredita-se que o H₂O₂, na forma isolada ou combinada (principalmente) seja um dos reagentes mais empregados nas mais diversas aplicações como alimentos, medicamentos, tratamento de efluentes²⁸.

Além de acelerar a decomposição de contaminantes, a decomposição do H₂O₂ pode aumentar a velocidade de decomposição em cerca de 2,5 vezes para cada 10°C de incremento

na temperatura. Portanto, as soluções devem ser sempre armazenadas sob temperatura ambiente ou mesmo sob refrigeração.

O H_2O_2 pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na forma combinada com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.). A escolha da metodologia depende das necessidades do processo. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, o H_2O_2 pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável²⁰.

Peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos (S) ou então se decompor formando dois radicais hidroxil ($HO\bullet$) (Equações (4) e (5), onde S^* é o composto orgânico oxidado).



3.4.2. Processo H_2O_2/UV

O processo combinado entre H_2O_2/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido à maior produção de radicais hidroxil³.

A radiação ultravioleta (UV) é capaz de decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações, gerando radicais livres. Entretanto, usualmente, esta decomposição ocorre a velocidades muito baixas. Já a combinação da luz UV com um agente oxidante é sempre mais eficiente do que apenas a utilização da radiação UV ou do oxidante sozinho²⁷.

Segundo Legrini et al (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de peróxido com luz UV é a quebra da molécula em radicais ($HO\bullet$) com um rendimento de dois radicais ($HO\bullet$) para cada molécula de H_2O_2 (equação 6)²⁹.



A fotólise de H_2O_2 se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão²⁹.

Além da quebra da molécula de H₂O₂ pela luz UV formando radicais hidroxil (equação 6), outras reações paralelas acontecem³⁰ e são apresentadas a seguir (equações (7) a (10)). Os radicais hidroxil gerados atacam o substrato S, oxidando-o (S*), ou atacam o próprio peróxido de hidrogênio levando a formação de radicais hidroperóxil (HO•₂).



Nas equações 10 e 8 ocorre o consumo dos (HO•) diminuindo a probabilidade de oxidação, portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de H₂O₂ para evitar um excesso que poderia retardar a degradação. Fatores como pH e temperatura também são importantes. Em maiores temperaturas há o favorecimento da sua decomposição; em pH básico, também há a decomposição do H₂O₂ (Equação 11)³⁰.



Muruganandham e Swaminathan (2006) estudaram a descolorização do corante Azo Amarelo 14 pelos sistemas UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Fe²⁺. Os autores concluíram que todos os processos foram efetivos na descolorização do corante, porém em tempos de processo distintos. Para 10 mmol.L⁻¹ de H₂O₂, em 40 minutos de irradiação, a descolorização foi mais eficiente para o sistema UV/H₂O₂/Fe²⁺ (94,8%), seguido pelo UV/TiO₂ (91,3%) e por último, o UV/H₂O₂ (34,2%). Os autores comprovaram assim que o sistema UV/H₂O₂ apresenta cinética mais lenta quando comparado a outros processos avançados de oxidação na remoção do corante azo amarelo 14³¹.

Apesar da comprovada eficiência na degradação de efluentes, o alto custo de investimento e operação têm sido as maiores dificuldades para o uso deste sistema em escala industrial.

3.4.3. Ozonização e O_3/UV

O ozônio é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade e ao seu elevado potencial de oxidação (2,07V) (Tabela 2). A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa DQO, em condições para ser lançado ao ambiente. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto, não aumenta o volume da água residual e do lodo³².

Uma das desvantagens da oxidação com ozônio é que este não pode ser armazenado e deve ser produzido do ar seco isento de pó ou do oxigênio puro comumente por descarga elétrica, no local de sua aplicação, e depois injetado, através de diferentes técnicas, na água ou no efluente a ser tratado. Isso leva a um elevado custo de processo. As Equações (12) e (13) mostram a formação do ozônio²⁰.



A ozonização vem sendo proposta como um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos recalcitrantes, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade dessas águas residuárias³³.

Guyer e Ince (2004) estudaram a degradação do corante Ácido Laranja 7 pelo sistema O_3/UV a 25°C e obtiveram completa descolorização e 35% de mineralização do corante após 60 minutos de reação. O uso combinado do sistema $O_3/UV/$ Ultrassom (US) produz completa remoção de cor em 45 minutos e a mineralização do corante chegou a 40% no final de 60 min de reação³⁴.

A oxidação por O_3/UV possui limitações em relação às características do meio que não pode ser turvo ou conter sólidos em suspensão. Entretanto, muitos são os efluentes que não atendem a estas especificações. Uma maior eficiência do tratamento com ozônio pode ser conseguida quando combinadas com técnicas de filtração por membranas³⁵.

3.4.4. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise é um processo que vem apresentando excelentes resultados, e já possui várias aplicações para destruição de poluentes em emissões atmosféricas. Em 1972 Fujishima e Honda relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de Dióxido de Titânio (TiO_2). Esta descoberta marcou o início de uma nova era na fotocatalise heterogênea e a partir de então, pesquisadores das áreas de química, física e físico-química têm se preocupado em entender os processos fundamentais da fotocatalise, e para aumentar a eficiência catalítica, principalmente do TiO_2 ³⁶.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 3. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência ³⁷.

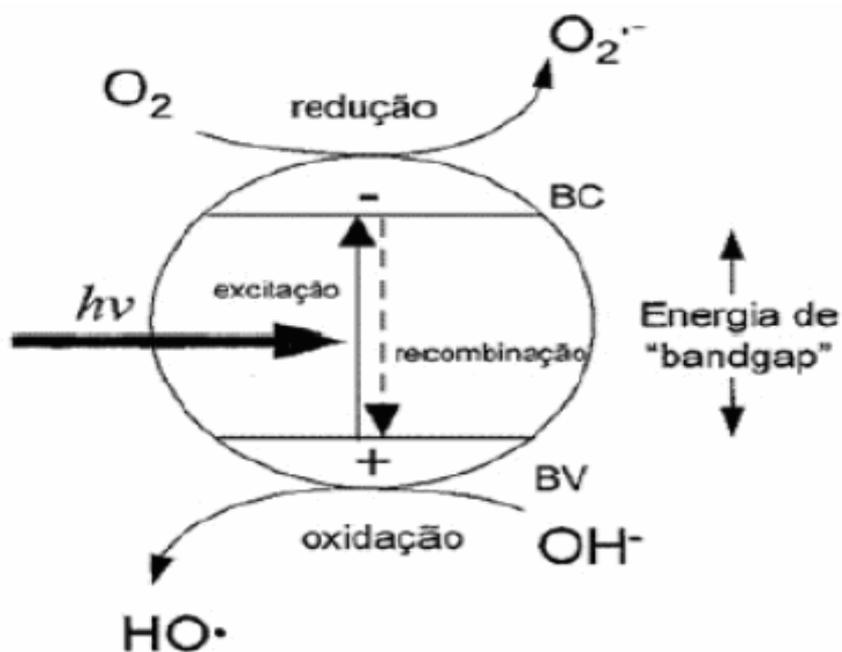
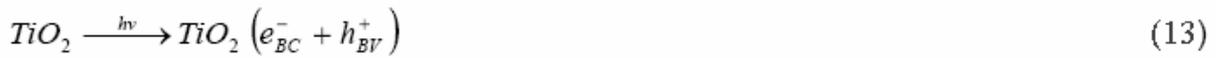
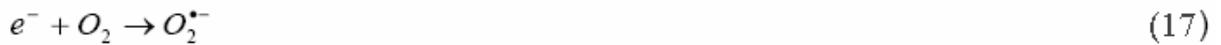


Figura 3. Esquema representativo das partículas de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução ³⁷.

Nas lacunas fotogeradas há potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Através deste potencial é possível gerar radicais hidroxila (HO•) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações (13) a (15)), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual, resulta na liberação de calor (equação (16))³:



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O²⁻, HO₂, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados³⁷.



O TiO₂ é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos³⁶, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Entretanto, outros semicondutores, como CdS, ZnO, WO₃, ZnS e Fe₂O₃, podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz³⁸.

Os estudos da fotocatalise têm causado um grande impacto na área de tratamento de efluentes estimulando a construção e mudando os formatos de novas fontes de luz, de reatores fotoquímicos, preparação de novos fotocatalisadores e suportes para estes fotocatalisadores.

Recentemente, o uso de óxidos e hidróxidos de Fe³⁺ (α-Fe₂O₃, α-FeOOH) como catalisadores heterogêneos para a oxidação de poluentes orgânicos através de diferentes oxidantes tem atraído um grande interesse entre os pesquisadores³⁰. Esses processos têm sido designados como oxidação catalítica em fase líquida ou como processo Fenton heterogêneo.

Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio-ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos³⁹.

A grande dificuldade encontrada tem sido a obtenção de catalisadores estáveis, uma vez que o ferro pode ser facilmente solubilizado ou lixiviado para a fase fluida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade³.

3.4.5. Reagente Fenton

O Reagente Fenton é um dos POA mais antigos e mais estudados atualmente. Os processos baseados na reação de Fenton têm sido aplicados com sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes industriais. A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 e se caracteriza pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 (equação 19)⁴⁰:



A reação de Fenton é um processo oxidativo avançado (POA) que são por definição processos em que o radical hidroxila é produzido em concentração suficiente, como para agir como principal oxidante. É por meio desta reação que os radicais hidroxila são gerados, com grande eficiência.

De acordo com Azbar et al (2004), os processos oxidativos avançados possuem princípios comuns em termos de participação de radicais hidroxila nos mecanismos de reação. Neste processo a espécie ativa responsável pela destruição dos contaminantes, na maioria dos casos, acredita-se ser o radical hidroxila ($OH \bullet$). O radical hidroxila possui um potencial de oxidação de 2,8 V, superior ao de outras espécies oxidantes tais como o O_3 ($E^0=2,1V$), H_2O_2 ($E^0 = 1,8V$) e Cl_2 ($E^0 = 1,6V$) como mostra a Figura 2 , sendo capaz de mineralizar uma grande faixa de compostos orgânicos em efluentes⁴¹.

O processo tem permitido eficiente degradação de muitos poluentes de relevância ambiental, dentre os que se destacam efluentes de indústria papeleira e têxtil^{42, 43}.

Chamarro et al (2001), desenvolveram estudos para alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas e ácido carboxílicos de cadeia curta (ácido acético, ácido oxálico,

ácido maleico e ácido malônico)⁴⁴. Tambosi (2005) avaliou a degradação de efluente papelero³, Rodrigues (2004) fez estudos da oxidação de resíduo de lixiviação de aterro⁴⁵. Maciel (2007) apresentou a eficiência dos processos foto-oxidativos no tratamento de água contendo poluentes fenólicos mais simples, classificando como o melhor método a degradação foto-Fenton em seguida o fotoquímico e por último o fotolítico⁴⁶.

Importantes melhoras na eficiência do processo têm sido reportadas recorrendo-se a utilização de sistemas assistidos por radiação UV-B (280 a 320nm), UV-A (320 a 400nm) e UV-Vis (400 a 800nm) sendo denominados sistemas foto-Fenton, (equação 2). Nesse processo, há regeneração de espécie Fe^{2+} , fechando-se o ciclo catalítico com produção de dois equivalentes de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio decomposto inicialmente^{40, 47, 48}. Freitas et al (2008) avaliaram o potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2MIB, apresentando resultados satisfatórios principalmente aqueles assistidos por radiação UV-C e UV-A. Também deve ser dado importante destaque a este estudo devido a eficiência na remediação de efluentes assistidos por radiação solar que permitem remoções da ordem de 80% após 60 min de tratamento para ambos os substratos de estudo, sendo extremamente vantajoso uma vez que o uso da radiação solar apresenta menores custos comparado a radiação artificial⁴⁹.

Desde então, um grande número de trabalhos tem demonstrado aplicabilidade do sistema H_2O_2 e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como FeO^{3+} (Fe(V)) e o íon ferril, FeO^{2+} (Fe(IV))⁵⁰.

A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH entre 2,5 e 3,0 proporciona uma máxima eficiência de degradação. Safarzadeh-Amiri et al (1997), explicam que o sistema $Fe^{2+}/Fe^{3+} - H_2O_2$ tem uma atividade catalítica máxima em pH entre 2,8 e 3,0. Um decréscimo no pH reduz essa atividade catalítica, sendo que em baixos pH, a complexação do Fe^{3+} com H_2O_2 é inibida⁵¹.

Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há necessidade de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento, além da necessidade de neutralização após o tratamento antes do descarte do efluente tratado.

Ghaly et al (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. Em pH 3 houve 100% de degradação utilizando Fe^{3+} e 98% utilizando Fe^{2+} no pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com Fe^{2+} e 68% com Fe^{3+} ,⁵². Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade, bem como a imobilização de ferro em membranas e em zeólitas, assim como Feng et al (2003), que estudaram a imobilização de Fe(II) contido em zeólita 13X na fotodegradação de solução fenólica, obtendo máxima eficiência no estudo⁵³, ou ainda Rios-Enriquez et al (2004), imobilizando Fe(III) em zeólita Y para estudo da fotodegradação do 2,4-xylidine, obtendo interessantes resultados em termos de eliminação do poluente tanto para reator fotoquímico artificial quanto para natural (luz solar)⁵⁴. Também estudos reportados na literatura apresentam a utilização de compósitos de sílica, Martinez et al (2007) desenvolveram a imobilização do ferro em diferentes suportes de sílica para oxidação do fenol que apresentou resultados promissores⁵⁵. Ainda, Yuranova et al (2004), utilizaram fibra de carbono para a deposição do metal e testou os materiais em uma variedade de processo, obtendo sucesso na degradação do corante laranja II⁵⁶. Além da imobilização do ferro para degradação heterogênea com reação de Fenton, é estudada a utilização de minerais com este fim, Machado (2007) degradou efluentes têxteis estudando a utilização da pirita (FeS_2) e um compósito (Fe_2O_3 /carvão) e avaliando a decomposição do peróxido de hidrogênio na oxidação avançada do efluente⁴².

A utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com ferro imobilizado em suportes apresenta a vantagem da reutilização do metal, dispensando procedimentos de remoção do ferro que se faz necessário considerando os limites de 15mg/L deste metal impostos para o descarte de efluentes tratados⁵⁷.

O tratamento de efluentes é importante, visto que, atualmente a fiscalização quanto à poluição ambiental esta cada vez mais restrita. No Brasil, o controle de efluentes líquidos é feito através de padrões de qualidade dos corpos d'água (comumente rios) que recebem estes despejos. Os padrões de qualidade para corantes/cor e de outros parâmetros importantes estão na RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005⁵⁷.

3.5.Peneira Molecular

Peneiras moleculares são sólidos porosos, cristalinos ou não, capazes de separar moléculas de acordo com suas dimensões, ou seja, são capazes de absorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na figura 4⁵⁸. Dentre as peneiras moleculares, os materiais mais conhecidos e estudados são, sem dúvida, as zeólitas.

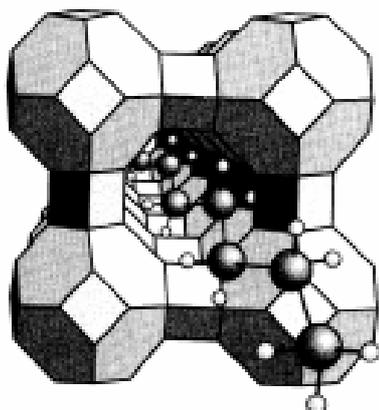


Figura 4. Moléculas sendo adsorvidas pela zeólita⁵⁸.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO4 (t=Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, etc) unidos pelos vértices através de átomos de oxigênio (4 e 14). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades, (figura 5) interconectadas de dimensões moleculares, onde encontram-se íons de compensação que possuem liberdade de movimento e permitem o mecanismo de troca iônica, (15 e 16)⁵⁸.

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si:Al que pode variar de 1:1 até ∞ :1, de acordo com a regra de Löwenstein⁵⁹.

Os materiais zeolíticos são passíveis de introdução de novos grupos funcionais através de processos variados de modificação, melhorando substancialmente sua atividade e seletividade na remoção de uma ampla gama de substâncias (3, 7, 12, 13, 17). Diversos pesquisadores mostram o uso de zeólitas naturais modificadas em aplicações ambientais, principalmente, na remoção de ânions presentes em resíduos líquidos via operações de

adsorção (10, 11, 20, 21)⁵⁸.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) altas área superficial e capacidade de adsorção⁶⁰; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas⁶¹; (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada⁶²; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria⁶³; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma⁶⁴.

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas “peneiras redox”. Estes compostos, que, em tese, possuiriam atividade e mecanismo comparáveis àqueles encontrados em enzimas, podem ser considerados, *grosso modo*, “enzimas minerais” ou “zeozimas”⁶⁵.

As Peneiras redox são produzidas pela introdução de cátions de metais de transição que substituem isomorficamente uma fração dos átomos T da estrutura, num processo de dopagem, produzindo sítios isolados contendo o metal de transição no produto final, como mostra a Figura 4⁶⁶.

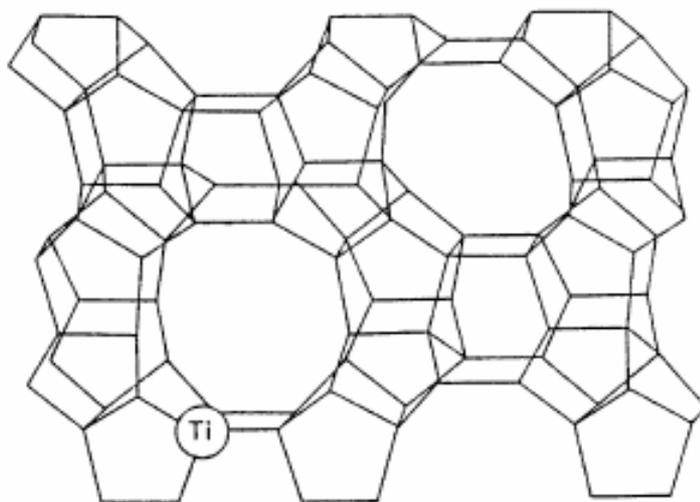


Figura 5. Titanossilicalita (TS-1), a primeira peneira redox, contendo átomos de titânio isomorficamente substituídos na rede cristalina⁶⁷.

De acordo com a teoria da ligação química de Pauling, a substituição de um átomo metálico cercado de quatro átomos de oxigênio no retículo cristalino da zeólita somente será possível se a razão entre o raio do cátion metálico e o raio do ânion de oxigênio for maior que 0,225 e menor que 0,414 ⁶⁸. Na prática, observa-se que a incorporação de cátions pode ocorrer mesmo se a razão $r(M^+)/r(O^{2-})$ exceder esse limite superior. A experiência também revela que mudanças na esfera de coordenação do cátion substituinte podem ser causadas por variações no estado de oxidação que resultam de processos de calcinação necessários para eliminação do direcionador de estrutura orgânico e da água remanescente na zeólita recém-sintetizada ⁶⁹.

A estabilidade da ligação química entre os metais introduzidos e o retículo cristalino das peneiras é um dos principais entraves à aplicação de peneiras moleculares isomorficamente substituídas como catalisadores heterogêneos em fase líquida.

Sheldon *et al.* (1998) afirmam que existem três alternativas no problema da lixiviação dos metais substituídos em peneiras redox; cada uma com conseqüências específicas: (i) o metal lixivia, mas não é ativo em solução; (ii) o metal lixivia e se torna um catalisador ativo em solução; (iii) o metal não lixivia e a catálise observada é de natureza heterogênea. Até o momento o que se sabe é que apenas as peneiras redox, contendo titânio isomórfico podem ser consideradas catalisadores heterogêneos estáveis face ao fenômeno da lixiviação quando usadas em oxidações em fase líquida ⁷⁰.

As zeólitas são catalisadores importantes da indústria química e petroquímica. A potencialidade dessa classe de materiais de crescente importância ainda pode ser amplamente explorada. Zeólitas e outras peneiras moleculares microporosas de estrutura análoga podem ser modificadas segundo métodos que incluem: troca iônica, encapsulação de espécies ativas, substituição isomórfica durante a cristalização ou após a síntese do material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Procedência

- Peneira Molecular : Sieves 4A 1/16~NCH BEACS 8-12 Mesh (Aldrich) Código: 20.860-4;
- Cloreto férrico P.A. Hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97-102% (VETEC);
- Peróxido de hidrogênio P. A. Min 29% (Synth);
- Metavanadato de amônio P. A. 99% (Riedel-de-Haen);
- Ácido sulfúrico P. A. (MERCK);
- 1,10-fenantrolina monohidratada (orto) P. A. (Vetec);
- Permanganato de Potássio P. A. (Synth);
- Corante Azul Reativo 19, (Aldrich);
- Corante Amarelo Brilhante, (Aldrich);
- Corante Laranja Reativo 16, (Aldrich);
- Ácido Fluorídrico P. A. (Merck);
- Dicromato de Potássio, (Biotec);
- Nitrato de Prata, (Quimex); e
- Sulfato de mercúrio, (Quimex).

4.2. Equipamentos Utilizados:

- Reator de vidro Pyrex de forma cilíndrica equipado de resfriamento por água com volume útil de 200mL;
- Lâmpada a vapor de mercúrio potência de 125W adaptada com bulbo de vidro;
- Espectrofotometro UV visível, VARIAN 3.000;
- Balança analítica, Celtac;
- Espectrometro de absorção atômica, VARIAN, Spectraa 220, com lâmpada de Fe (5mA e $\lambda = 248,3\text{nm}$), Ar/acetileno;
- pHmetro, BELL, W3B;
- Espectrometro de ressonância Paramagnética de elétrons Bruker ESP 300E, operando em banda X (9,5GHz) a 293K;

- Difractometro de raio-X Shimadzu XRD-6000;
- Espectrometro de Infravermelho Perkin Elmer FTIR-2000; e
- Espectrofotômetro da BIORAD Laboratories da série Excalibur.

4.3. Preparação do Catalisador

A imobilização de íons Fe^{+3} sob peneira molecular envolve a ativação da peneira molecular 4A da Aldrich à temperatura de 120°C por 2h. Após resfriamento a peneira ativada era submergida em solução contendo ferro, de modo a saturar a peneira molecular com o metal, em concentração de aproximadamente $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por um tempo de 1h. Então, o sobrenadante foi retirado por decantação. A peneira contendo ferro imobilizado foi seca à 50°C por 24h em seguida calcinada por 4h à 400°C . O sólido obtido foi designado doravante por peneira/Fe.

A peneira/Fe foi submetida a análises para caracterização do sólido, as análises foram:

Difração de raio X em um equipamento Shimadzu XRD 6000, para a caracterização da forma cristalina do Ferro obtido nos compostos.

Espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para determinação da quantidade de ferro presente na peneira/Fe.

Espectroscopia na região do infravermelho para verificação dos modos vibracionais característicos.

Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons para determinar em qual estado se encontra o metal.

4.4. Reação Foto-Fenton

4.4.1. Estudos de Otimização.

Foram realizados estudos preliminares para a otimização dos parâmetros considerados importantes na degradação. Neste estudo levou-se em conta a variação de pH, quantidade de peróxido e a quantidade de catalisador adicionado.

4.4.2. Estudos de Degradação.

O substrato de estudo foi pesado e dissolvido em água na concentração de 50mg.L^{-1} para o corante azul reativo 19. Onde o corante azul reativo 19 passou por correção de pH ~ 3 , este que foi otimizado anteriormente (planejamento fatorial).

A reação foto-fenton heterogênea foi desenvolvida e acompanhada dentro de um reator descontínuo, apresentado na Figura 6, contendo 100mL de solução aquosa do substrato de interesse corante azul reativo 19 ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$) com 1,5g de peneira/Fe e 70mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio. A irradiação foi obtida através de uma lâmpada a vapor de mercúrio 125W revestida com bulbo de vidro, a qual era imersa na mistura.

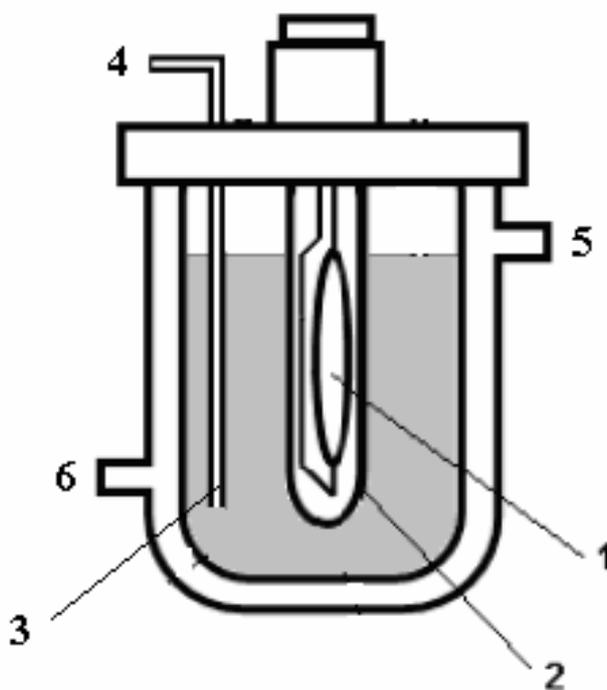


Figura 6. Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado no procedimento. (1. Lâmpada a vapor de mercúrio; 2. Bulbo de quartzo; 3. Coletor de amostra; 4. Retirada de amostra com seringa adaptada; 5. Entrada de água; 6. Saída de água.

O tempo de reação para os experimentos foram estipulados com base em testes preliminares de degradação dos compostos onde foi adotado 50 min de degradação para a degradação do corante.

Em intervalos de tempo de 10 minutos, coletava-se uma amostra da mistura do reator com auxílio de uma seringa de 10mL para posterior análise da solução irradiada. Controlando-se os parâmetros descritos a seguir.

O mesmo procedimento foi adotado para estudar a degradação de uma mistura de corantes. Mistura era constituída dos corantes azul QR-19, laranja reativo 16 e amarelo brilhante.

4.4.3. Peróxido de Hidrogênio Residual.

A concentração de H_2O_2 durante o experimento foi analisada por espectrofotometria UV-Vis, utilizando-se metavanadato de amônio, uma técnica analítica muito empregada em rotina de laboratórios devido ao seu baixo custo e simplicidade de operação⁷¹.

O método se baseia na reação da solução contendo peróxido de hidrogênio com uma solução ácida de metavanadato de amônio, que se dá através da oxidação e redução dos átomos de vanádio, que na forma de vanadato possui coloração amarela e quando oxidado pelo peróxido de hidrogênio residual apresenta coloração vermelho-alaranjada. A alteração da cor está ligada com a concentração do H_2O_2 que pode ser obtida por meio de espectrometria UV-Vis sendo analisada no $\lambda = 446\text{nm}$ máximo de absorção da coloração do composto.

A curva de calibração obtida para as medidas está representada na Figura 7.

Curva de Calibração para determinação de peróxido de hidrogênio residual

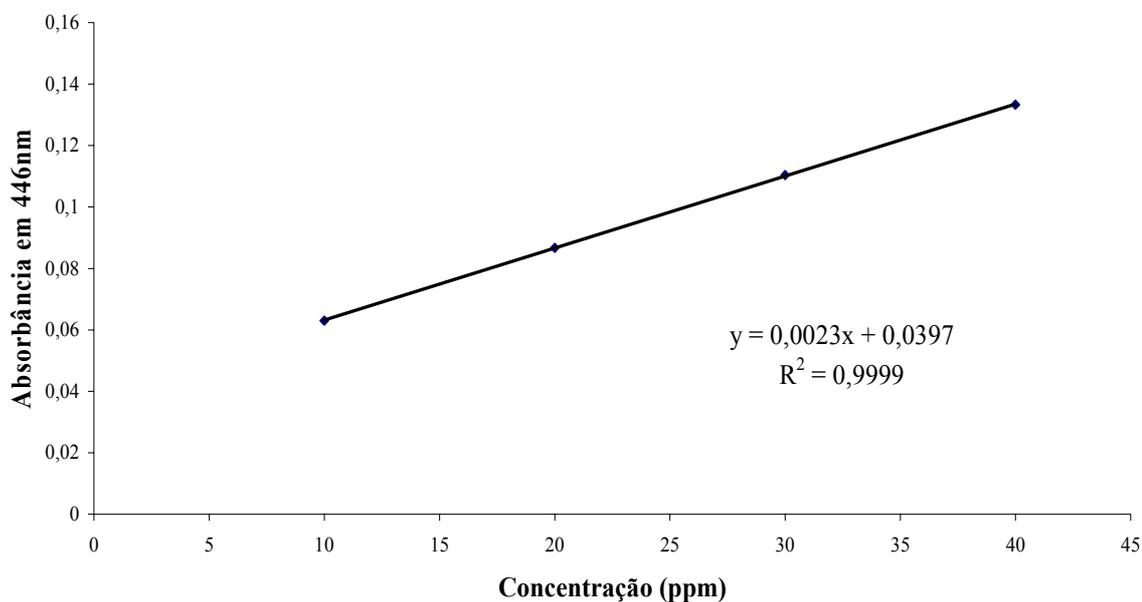
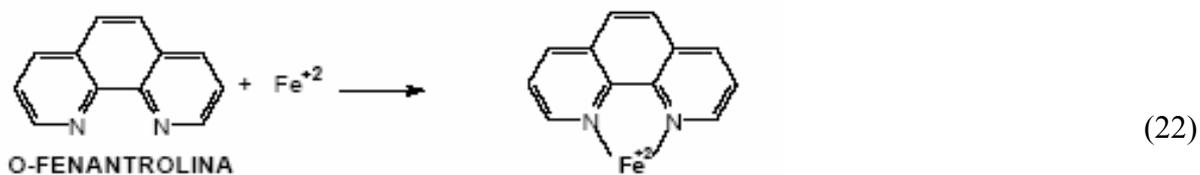
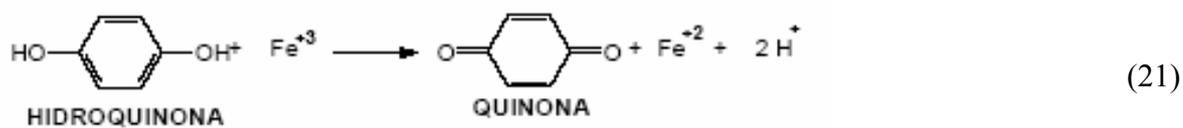


Figura 7. Curva de Calibração utilizada nas medidas de peróxido de hidrogênio.

4.4.4. Lixiviação de Ferro.

O método utilizado para análise do ferro lixiviado nas amostras coletadas durante o experimento foi o método do o-fenantrolina. Este procedimento consistiu na redução do ferro com hidroquinona (Equação 21) e complexação do mesmo com o-fenantrolina (Equação 22), formando um composto intensamente colorido, o qual foi medido na região de 508 nm. A cor produzida é proporcional à concentração do íon ferroso presente, o qual pode ser quantificado utilizando-se para isso a lei de Beer, em colorímetros ou espectrofotômetros⁷².



A concentração do metal foi obtida pela interpolação de uma curva de calibração (Figura 8), preparada a partir de padrões de sulfato ferroso amoniacal.

Curva de calibração para determinação de ferro total

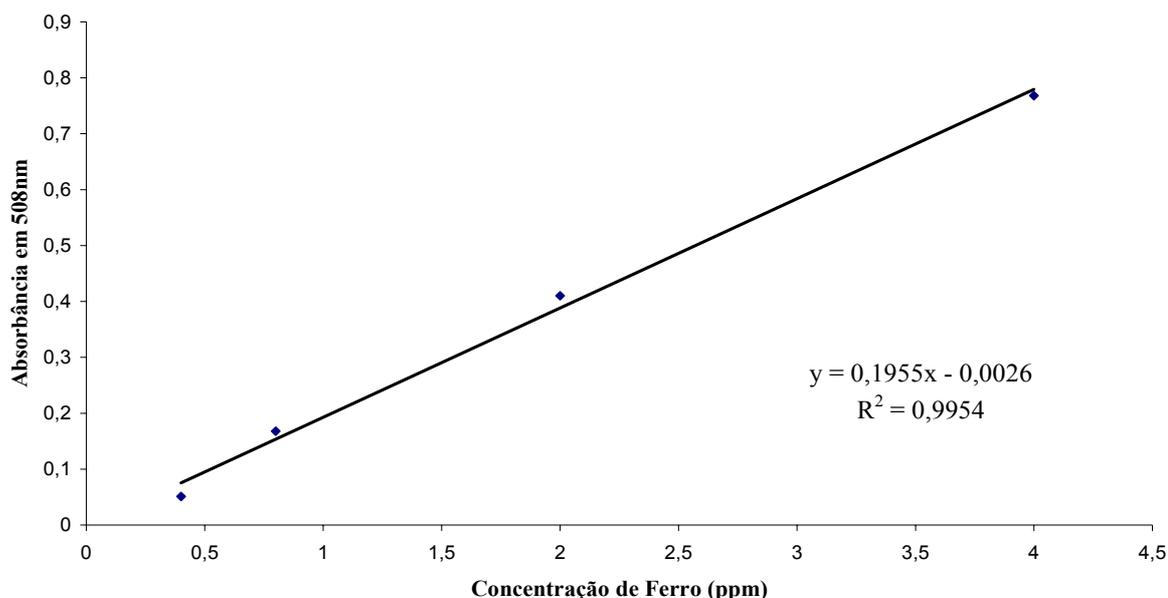


Figura 8. Curva de calibração para determinação de ferro total, pelo método da o-fenantrolina.

4.4.5. Cor-Absorbância

A remoção de cor das soluções tratadas contendo o corante Azul reativo 19 foi avaliada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda de absorbância máxima do corante que é de 591nm^{6, 11, 18}.

A absorbância foi medida em espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, segundo metodologia padrão da APHA-AWWA (1998), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Água destilada foi utilizada como referência.

4.4.6. *Demanda Química de Oxigênio (DQO)*

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão APHA – Standard Methods, fundamentada no sistema de refluxo fechado, seguido de determinação espectrofotométrica. Esta análise baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio, a temperatura elevada e controlada, e, em meio ácido contendo catalisador.

A DQO foi utilizada no estudo de monitoramento espectroscópico da degradação da mistura de corantes, porém pode ser considerada praticamente igual quando se trata de apenas um corante.

Em tubos de ensaio com tampas de rosca de 15 mL de volume foram adicionados 2,0 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalítica. A solução digestora é preparada adicionando-se 16,33 g de dicromato de potássio, 16,5 g de sulfato de mercúrio II, a um volume final de 1 L de água destilada. A solução catalítica é preparada adicionando-se 2,75 g de sulfato de prata para 1 L de H₂SO₄ concentrado. Os tubos de ensaio assim preparados foram submetidos a uma temperatura 150°C durante duas horas e, após o resfriamento, a absorvância da solução foi medida em comprimento de onda de 600 nm. A concentração da demanda de O₂ da amostra, em mg L⁻¹, foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva de calibração, utilizando-se biftalato de potássio como padrão primário⁷².

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Material

5.1.1. Quantificação do Ferro

A quantificação do metal presente no material obtido foi determinada por espectrometria de absorção atômica em um Espectrômetro de Absorção Atômica (FAAS), VARIAN, Spectra 220 com lâmpada de Ferro (5mA e $\lambda = 248,3\text{nm}$), Ar/acetileno.

As medidas de FAAS foram realizadas em temperatura ambiente, e para as peneiras antes e após o estudo de degradação.

A análise se iniciou com a abertura do material por digestão em ácido fluorídrico concentrado, à quente. A digestão foi realizada adicionando-se de tempos em tempos volumes de 200 μL de HF. A solução era mantida a 60°C em banho-maria até o término da digestão. A solução obtida foi diluída com ácido clorídrico $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e o pH foi acertado para 3 com hidróxido de sódio, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 100 mL.

A quantidade de ferro encontrada na peneira esta representada na tabela abaixo:

Tabela 3. Resultados da quantificação do metal ferro, antes e após o estudo de degradação.

Amostra	% Fe (m/m)antes	% Fe (m/m)após
1	0,74	0,21
2	0,86	0,39
3	0,84	0,32
4	0,94	0,41

5.1.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR da Peneira/Fe, obtidos antes (Figura 9a), e após a realização do primeiro estudo de degradação (Figura 9b), mostraram-se semelhantes com sinais em $g = 4,3$ e $9,0$ (figura 9), característicos de complexos tetraédricos de Fe^{3+} ⁷³. A semelhança nos espectros confirma a inexistência de alterações na superfície do catalisador.

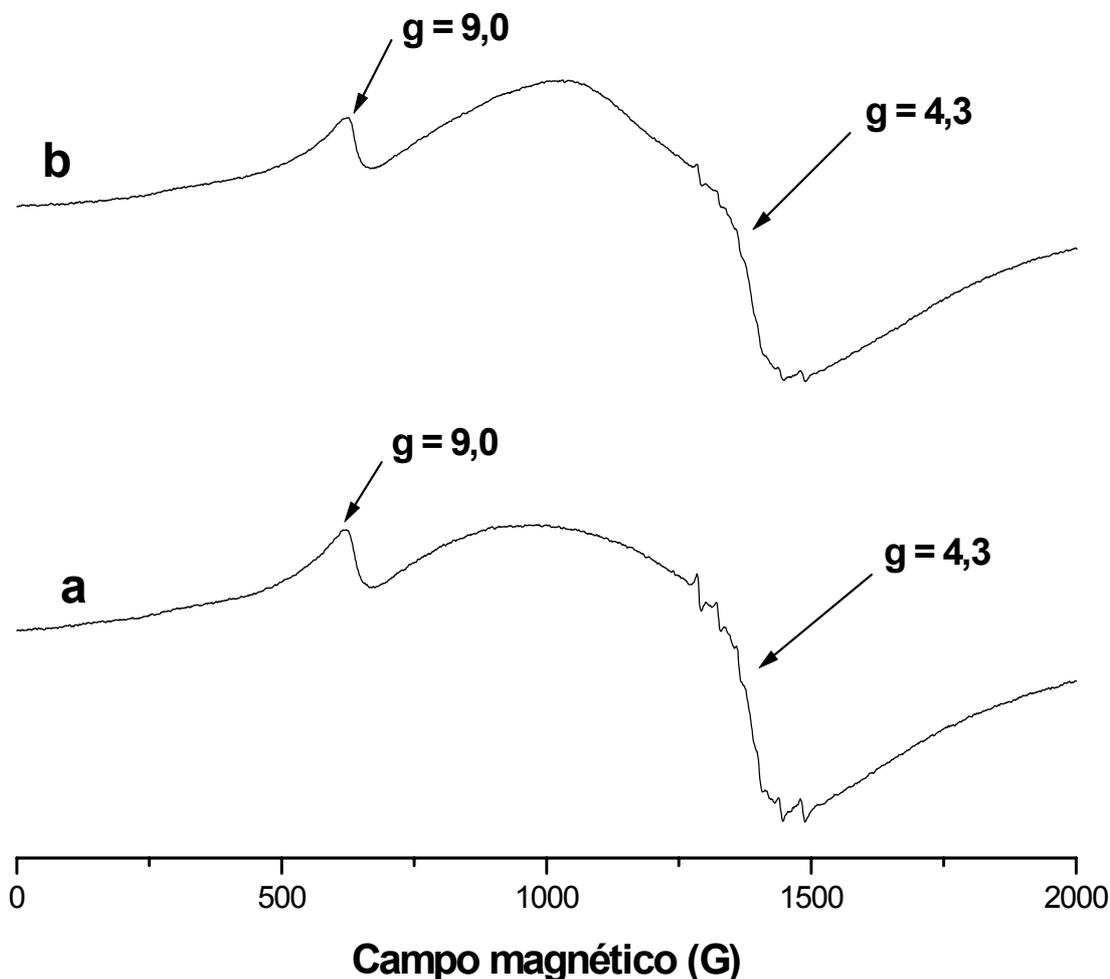


Figura 9 . Espectro de EPR da Peneira/Fe. (a) Obtidos antes do estudo de degradação; (b) Após a realização do estudo de degradação.

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da peneira molecular (Figura 10a) e da peneira/Fe (Figura 10b) são idênticos, destacando os estiramentos característicos de aluminossilicatos; a banda em 452 e 670cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, à frequência de vibração devido ao estiramento simétrico do tetraedro. Observa-se também uma banda de estiramento assimétrico de O-Si-O na região de 1050 a 1150cm^{-1} . As bandas em 3400 e 1640cm^{-1} referem-se ao estiramento das ligações O-H e deformação da ligação H-O-H da

água presente nestes materiais⁷⁴.

A banda atribuída ao estiramento Si-O-Fe é uma banda fraca localizada em 686cm^{-1} , que fica encoberta pela banda do estiramento simétrico do tetraedro⁷⁵.

Na região entre 535 e 469cm^{-1} apresentam-se os picos característicos do Fe_2O_3 ⁷⁶.

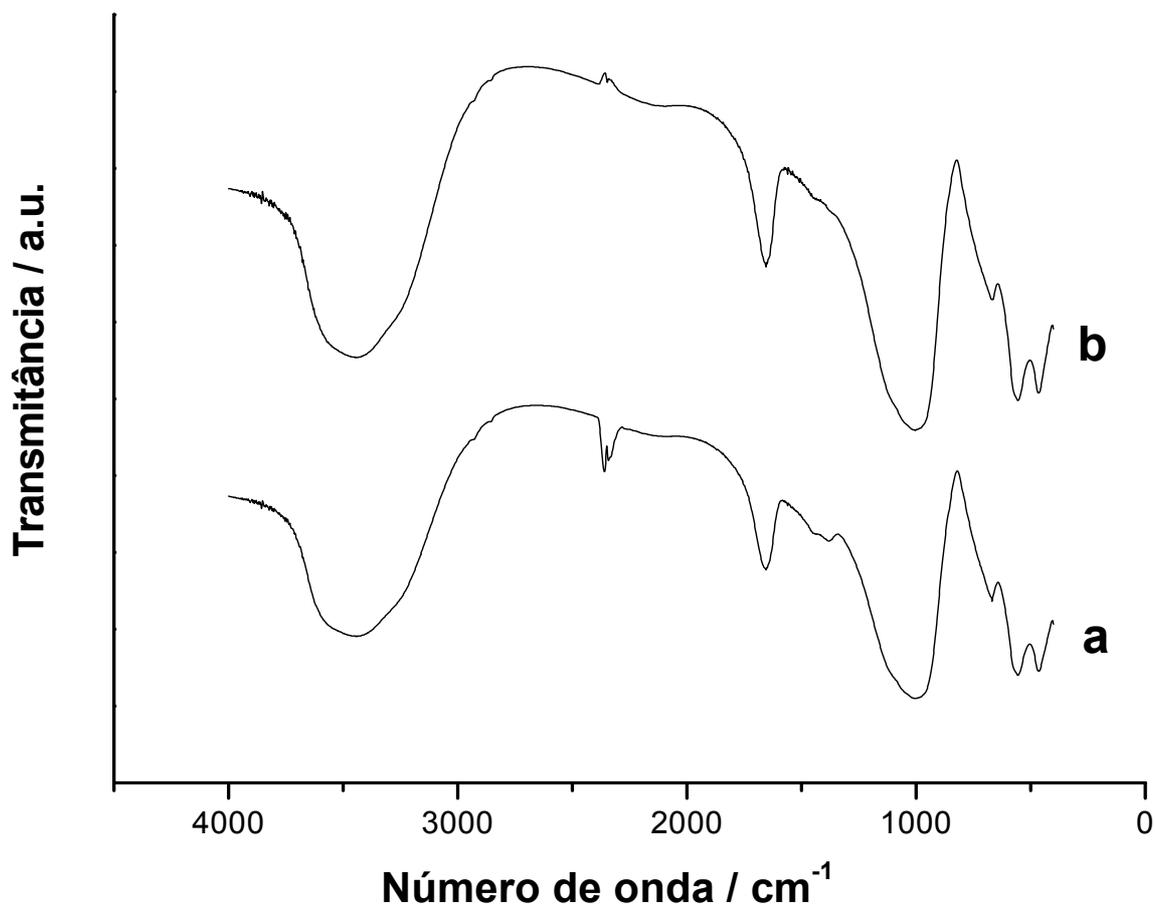


Figura 10. Espectro de Infravermelho. (a) Peneira molecular e (b) Peneira/Fe.

5.1.4. Espectrometria de Difração de Raio X

A Figura 11 mostra os difratogramas de raios-X da peneira molecular e da Peneira/Fe empregada no estudo.

Para identificação da forma cristalina do ferro obtido nos compostos a Peneira/Fe foi submetida a análise de difração de raio X. Comparando-se os difratogramas de raio X da peneira molecular sem a imobilização do ferro (Figura 11A) e da peneira/Fe (Figura 11b) observa-se que podem ser considerados idênticos. A baixa concentração de ferro imobilizado dificulta a visualização dos picos de difração referentes ao óxido de ferro, Fe_2O_3 , ($2\theta = 38^\circ$) que ficam encobertos pela alta cristalinidade da peneira molecular⁷⁵.

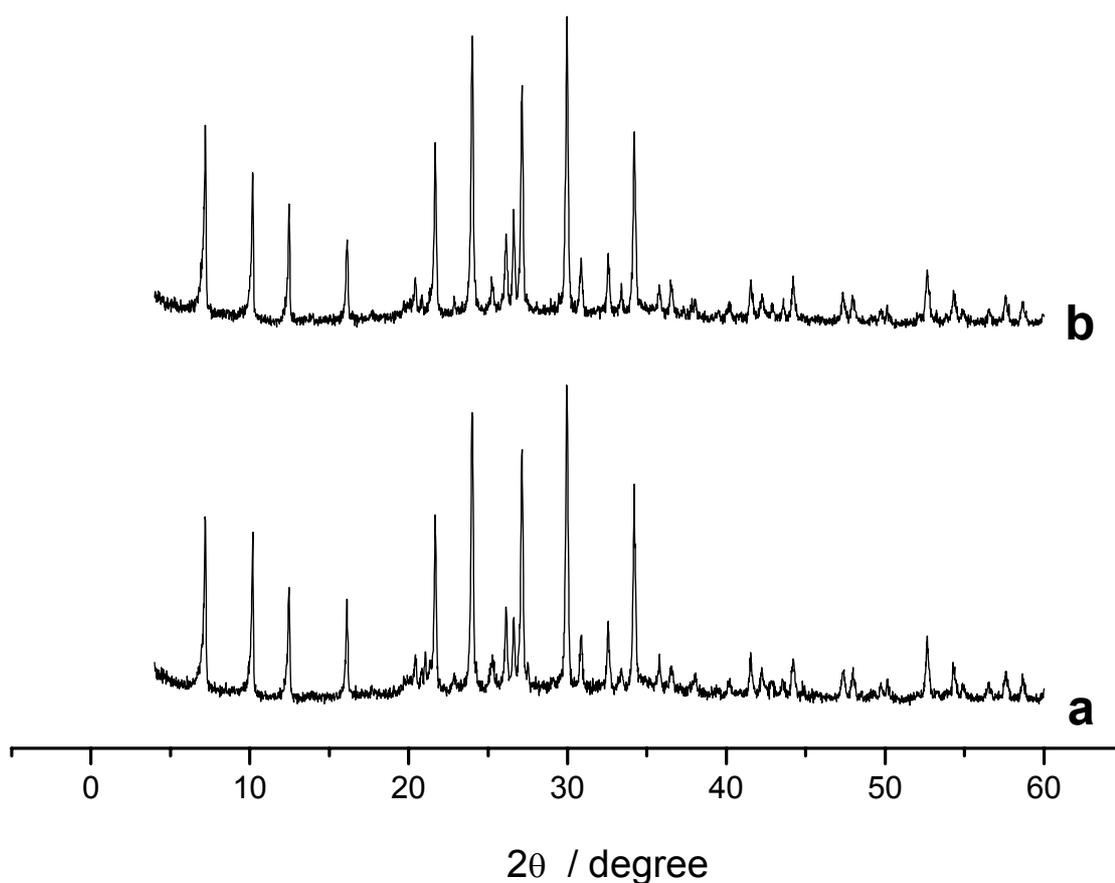


Figura 11 . Espectro da difração de raio X. (a) Peneira molecular e (b) Peneira/Fe.

5.1.5. Espectroscopia Mössbauer.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em temperatura ambiente, na geometria de transmissão, em um espectrômetro Mössbauer convencional no modo de aceleração constante e utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ com uma atividade nominal de 10 mCi.

A caracterização via espectroscopia Mössbauer foi realizada para as peneiras antes e após o tratamento. Os espectros Mössbauer foram analisados através de uma rotina que utilizou linhas espectrais no formato de linhas Lorentzianas. Deste ajuste foram obtidos os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico – δ e desdobramento quadrupolar – QS) e as larguras de linha a meia altura ($FWHM$). Os valores obtidos para o deslocamento isomérico são relativos ao α -Fe.

Os resultados obtidos através dos ajustes dos espectros Mössbauer são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste dos espectros Mössbauer.

Amostra	Subespectro	δ^1 (mm/s) ($\pm 0,02$)	QS (mm/s) ($\pm 0,02$)	FWHM (mm/s)
Peneira/Fe	Fe^{3+}	0,34	0,99	0,66
Peneira/Fe após estudo de degradação	Fe^{3+}	0,33	0,97	0,70

Relativo ao α -Fe em temperatura ambiente.

O espectro Mössbauer da peneira antes do tratamento (Figura 12a) apresenta parâmetros hiperfinos que podem ser relacionados à presença de ferro na forma de íons Fe^{3+} . Da mesma forma, o espectro da peneira após o tratamento (Figura 12b) também apresenta apenas um dubleto que é associado a íons Fe^{3+} . De acordo com os parâmetros obtidos, o dubleto observado na peneira pode ser associado tanto a um hidróxido de ferro ($Fe(\text{OH})_3$)⁷⁷ como a um óxido de ferro nanoestruturado⁷⁸. Os valores para $FWHM$ sugerem que as partículas que contém os íons de ferro não são de tamanhos idênticos, ou seja, provavelmente existe uma larga distribuição nos tamanhos destas partículas.

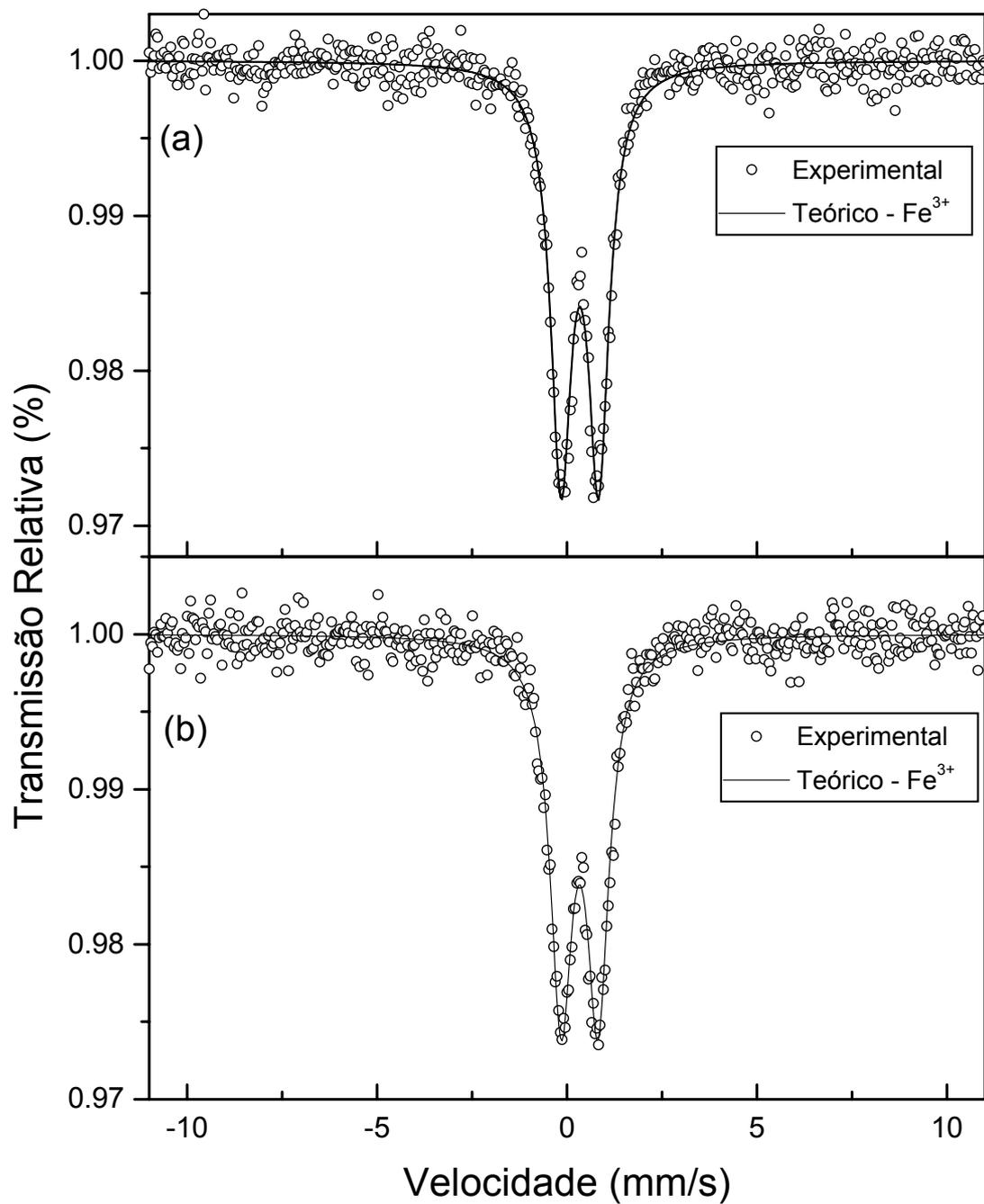


Figura 12: Espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para as peneiras (a) antes e (b) após os estudos de degradação.

5.1.6. Caracterização textural, área superficial BET.

A área superficial específica da peneira molecular e da peneira/Fe foi determinada em um equipamento ASAP 2000 V3.03 . Empregando nitrogênio (N₂) como adsorvato, sendo os dados obtidos de adsorção e dessorção analisados através do modelo BET (multipoint BET).

De acordo com os resultados da Peneira/Fe, foi observado uma diminuição da área superficial em relação Peneira molecular, de partida. As áreas específicas BET de 107,31 m².g⁻¹ para a peneira/Fe e de 121,62m².g⁻¹ peneira molecular, (ver resultados na Tabela 5). Estes decréscimos de área superficial BET também são observados no volume do microporos, eles são devidos, provavelmente, ao preenchimento parcial dos poros da zeólita pelos íons de ferro adsorvidos na superfície.

Tabela 5. Parâmetros de caracterização textural da peneira molecular e da peneira/Fe.

	Área BET, (m ² .g ⁻¹)	Volume de microporos, (cm ³ .g ⁻¹)
Peneira Molecular	121,62 ± 0,78	0,077
Peneira/Fe	107,31 ± 0,52	0,053

Observa-se, neste caso, que os dois sólidos avaliados possuem baixa área superficial específica, sendo então, esperada baixa capacidade adsorvativa. O que confere com o que foi encontrado na análise de quantificação do ferro na peneira molecular (*item 5.1.1*), pois as quantidades de ferro presente não ultrapassam 1% (m/m).

5.2. Planejamento Fatorial

Técnicas de planejamento de experimentos vêm sendo utilizadas como uma ferramenta para verificar o funcionamento de sistemas ou processos produtivos, permitindo melhorias destes, como a redução na variabilidade e conformidade próximas do resultado desejado, além de redução no tempo de processo e, conseqüentemente, dos custos operacionais. É um método relativamente simples de ser executado e reduz extremamente o número de experimentos necessários.

No trabalho estes estudos preliminares, visando a otimização de parâmetros operacionais de importância, foram realizados através de planejamento fatorial. As variáveis

(massa de peneira molecular, pH e concentração de peróxido de hidrogênio) foram estudadas em dois níveis, o que configura o planejamento 2^3 apresentado na Tabela 6. A degradação do corante modelo (azul QR 19) foi monitorada espectrofotometricamente, utilizando-se como resposta a diminuição do sinal registrado no máximo de absorção (592 nm), para um tempo de reação de 10 min.

Tabela 6. Planejamento Fatorial 2^3 para otimização do sistema foto-Fenton. Corante: azul QR-19 (50 mg.L^{-1}), tempo de reação: 10 min

Variável	Nível (-)	Nível (+)
pH	2	4
$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mg.L}^{-1})$	70	250
Massa peneira(g)	0,5	1,5

Experimento	Variáveis			%Degradação
	pH	Massa	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	
1	-	-	-	61
2	-	-	+	83
3	-	+	-	92
4	-	+	+	86
5	+	-	-	0
6	+	-	+	0
7	+	+	-	0
8	+	+	+	0

Em função dos resultados apresentados na Tabela 6, é óbvio que valores de pH próximos do nível superior (pH 4) são inadequados para aplicação do processo. Trata-se de um resultado que contradiz a teoria reportada na literatura especializada para sistemas aquosos, que indica uma maior atividade fotoquímica dos dihidroxo complexos ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$), que prevalecem em pHs próximos de 4. Embora estudos destinados ao esclarecimento deste fato estejam em andamento, tudo leva a crer que a dissolução do óxido apresenta um papel importante no mecanismo de reação, dissolução que, obviamente, é favorecida em baixos valores de pH.

Considerando-se apenas os resultados obtidos em pH 2, é possível observar que as melhores condições de degradação estão representadas por uma concentração de H_2O_2 de 70 mg.L^{-1} e uma massa de peneira de 1,5 g, condições estas que serão utilizadas em estudos posteriores.

É interessante salientar que o efeito de uma variável isolada não é o mesmo para os dois níveis em que a outra variável se encontra (observe-se que o aumento na concentração de peróxido não induz o mesmo efeito nas duas massas ensaiadas (Figura 13) trata-se de um fato que demonstra a existência de forte interação entre as variáveis e que justifica a utilização do sistema de planejamento fatorial.

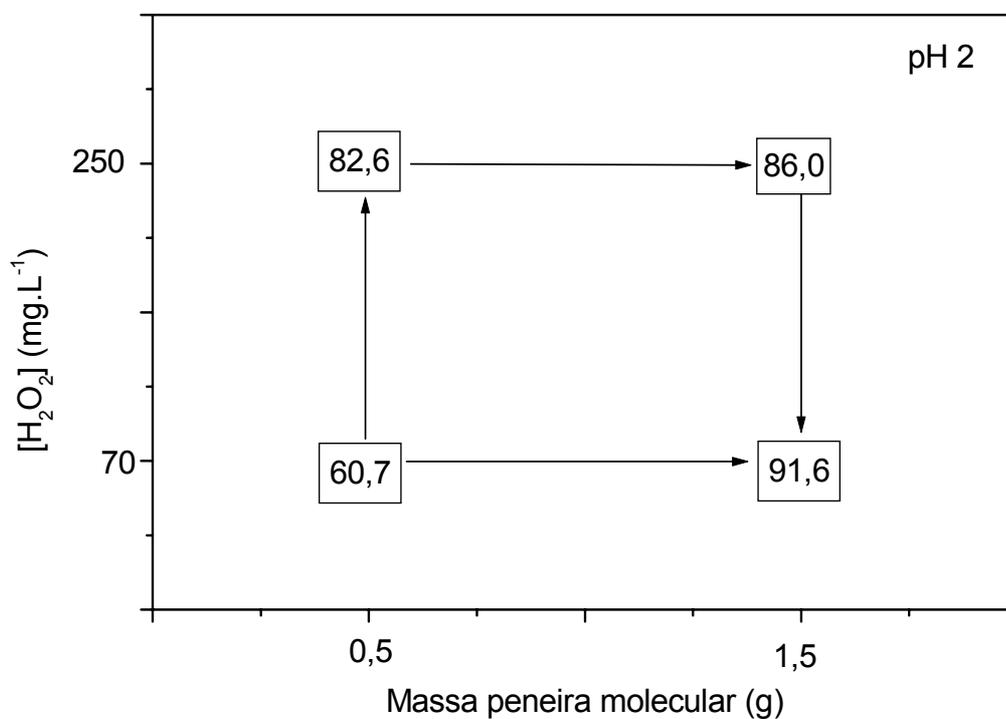


Figura 13. Interpretação geométrica dos experimentos em pH 2.

5.3. Reação Foto-Fenton

Os substratos escolhidos como poluente modelo para estudar o desempenho da peneira/Fe foram o corante reativo Azul QR – 19 ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$).

Os parâmetros e condições estudados neste trabalho foram escolhidos através de

prévio planejamento fatorial e os parâmetros foram definidos de maneira a atender e resolver os problemas que outros autores encontraram ao tratar deste assunto.

Através de trabalhos anteriores que não obtiveram sucesso, relativo à degradação de corantes buscou-se usar a melhor combinação peróxido/Fe/UV para este estudo de degradação.

Liao et al (2000) e Galindo et al (2001) verificaram efeito insignificante da radiação ultravioleta quando atuando sozinha sobre soluções de corantes e efluentes têxteis no que diz respeito à redução de DQO e cor^{79, 80}. Também Pelegrini et al (1999) submeteram uma solução de corante Azul reativo 19 (na concentração de 30 mg.L⁻¹) a radiação UV proveniente de 2 lâmpadas de 250W e obtiveram uma redução de Carbono Orgânico Total (COT) de apenas 2,5% em 120min⁸¹.

Arslan et al (2000) e Araújo (2002), que estudaram a degradação de corantes reativos, verificaram que utilizando somente H₂O₂ não houve degradação mesmo durante 4h de experimento e explicam que isso acontece por que os corantes reativos são especialmente fabricados para permanecerem estáveis química e fotoliticamente^{11, 82}.

Araújo (2002) estudou a atuação conjunta de peróxido de hidrogênio e radiação UV para degradação do corante Azul reativo 19 obteve-se êxito no estudo com total degradação do substrato¹¹.

Apesar de os processos UV e H₂O₂ isolados não terem sido capazes e eficientes para promoverem uma redução significativa em relação à variação da absorvância das soluções teste, nota-se que a união dos dois processos apresenta bons resultados.

A reação conhecida como Fenton também é muito estudada, e melhoramentos nessa com a utilização de radiação UV, é conhecida como Reação Foto-Fenton, ainda há a Reação *like*-Fenton que são melhoras nas anteriores através de modificações no catalisador. O Ferro é o responsável por catalisar a reação para degradação, percebe-se que a introdução de Fe²⁺ ao sistema contendo H₂O₂ promove um aumento nas velocidades de reação e a introdução de radiação ultravioleta aumenta ainda mais esta velocidade de reação.

Araújo (2002) estudou a reação Fenton, porém pela presença de Ferro na solução observou-se a coagulação formando complexos de Fe (III), que foi confirmada pela formação de precipitado no reator¹¹. O precipitado é constituído de complexos tais como [Fe(H₂O)₅OH]²⁺ e [Fe(H₂O)₄(OH)₂]⁺, que podem polimerizar em pH entre 3,5 e 7,0 formando [Fe(H₂O)₆(OH)₂]⁴⁺, [Fe₂(H₂O)₇(OH)₃]³⁺ e [Fe₃(H₂O)₅(OH)₄]⁵⁺⁸³.

O problema da geração de precipitado, contudo, pode ser resolvido através de processos de reciclagem. Slokar e Le Marechal (1998) relataram que para evitar o problema da disposição do precipitado formado durante o processo Fenton, a empresa Peroxide-Chemie GmbH desenvolveu o processo FRS (Sistema de reciclagem de precipitado de Fenton), no qual a disposição de precipitado Fe (III) é eliminada⁸⁴.

Desta maneira, optou-se estudar a degradação dos substratos através da Reação Fenton com catalisador suportado.

Os processos estudados no presente trabalho, bem como as concentrações de corantes, reagentes e quantidade de catalisadores estão apresentados na Tabela 7:

Tabela 7. Condições experimentais

Processo	C_{Corante}	C_{H2O2}	M_{Peneira}
<i>Like-Fenton</i>	50mg.L ⁻¹	70mg.L ⁻¹	1,5g

5.3.1. Cinética de Degradação

Trabalhando-se nas condições previamente otimizadas, estudos de degradação do corante modelo foram realizados obtendo-se os resultados apresentados na Figura 5. Nesta seqüência de espectros é possível observar uma rápida degradação do cromóforo, o que permite uma completa remoção da cor nos primeiros 10 min de reação. Adicionalmente, observa-se uma eficiente degradação da fração aromática da molécula, que absorve fortemente entre 250 e 300 nm.

O leve deslocamento observado na linha base do espectro (Figura 14), é devido à presença de material particulado muito fino, resultante da fragmentação mecânica da zeólita. Estudos que objetivam eliminar este efeito estão sendo desenvolvidos no momento.

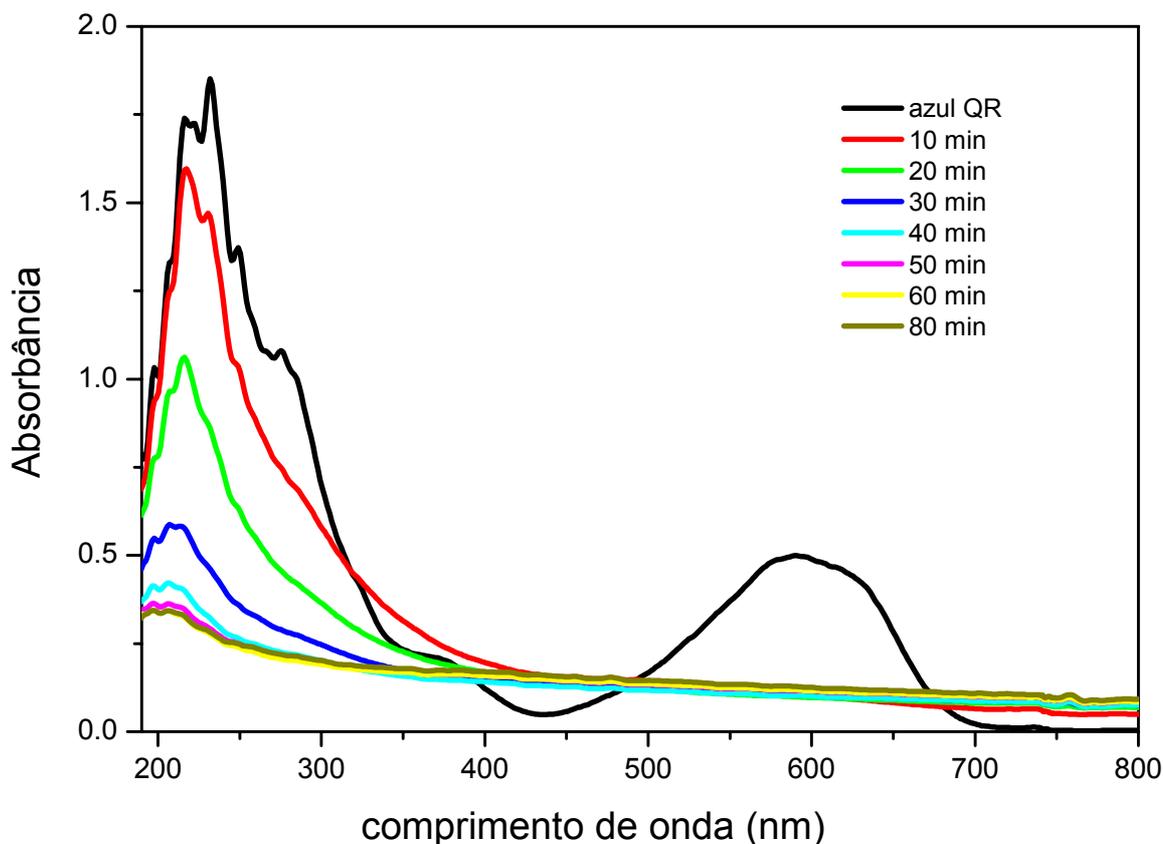


Figura 14. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L^{-1} , pH: 2, H_2O_2 : 70 mg.L^{-1} , suporte: 1,5 g.

O monitoramento de ferro solúvel total (Fe^{2+} e Fe^{3+}) evidenciou a liberação de concentrações entre $0,6$ e $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Trata-se de valores pequenos que podem atestar a significativa participação de processos heterogêneos, que ocorrem na superfície da peneira molecular⁸⁵.

Em função da natureza do sistema fotoquímico empregado, a diminuição dos parâmetros monitorados pode ser o resultado de três processos concomitantes: adsorção do substrato na superfície da peneira molecular; decomposição por fotólise e decomposição pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Vis}$.

Os resultados da Figura 15, indicam que o processo de fotólise provoca certas modificações estruturais no corante, o que se manifestam como aumento no valor de

absorbância. Entretanto, a experiência sugere que tais modificações sejam bastante leves, envolvendo principalmente a quebra de ligações mais lábeis. Embora a decomposição fotoquímica do peróxido de hidrogênio, e a conseqüente geração de radical hidroxila processem com radiações da ordem de 254 nm, descolorações de até 20% podem ser induzidas pelo sistema assistido por radiação visível. Finalmente, o processo de adsorção foi completamente inexpressivo em relação à remoção do corante, o que certifica a vantagem de se trabalhar com o suporte proposto.

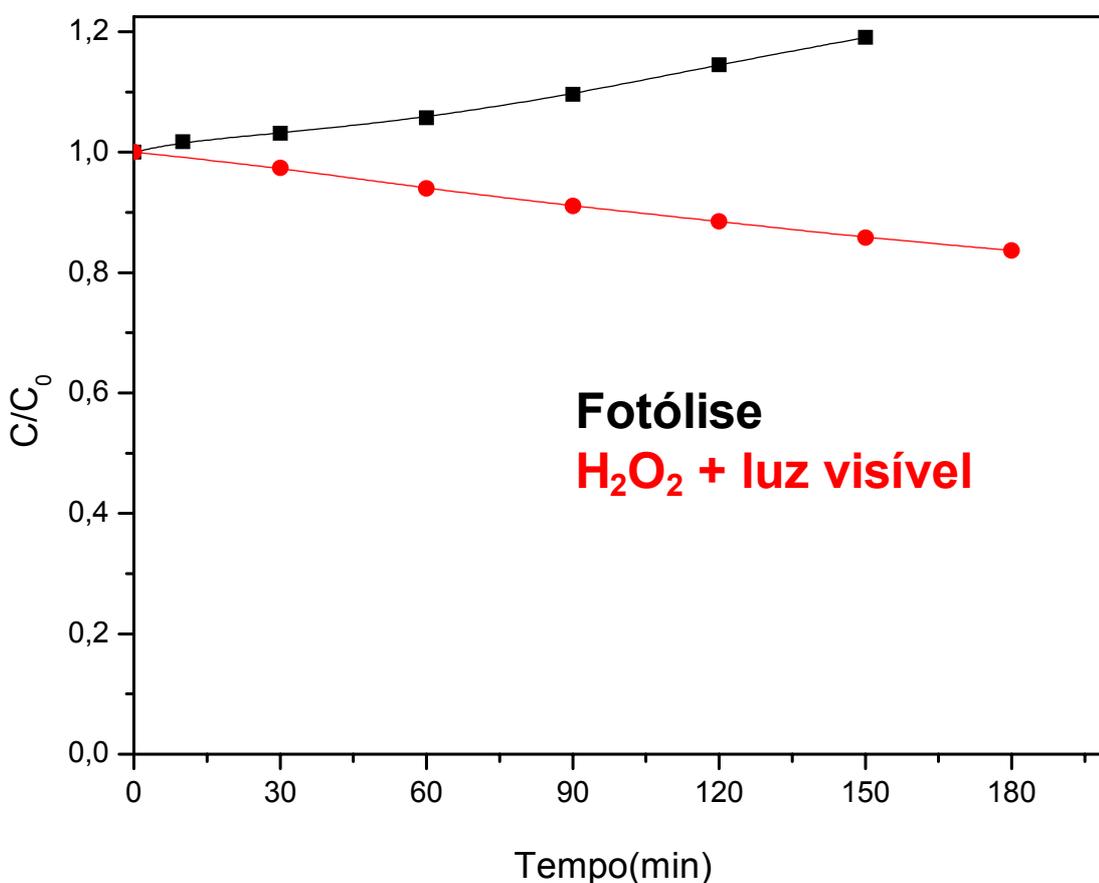


Figura 15. Influência dos processos de fotólise e H₂O₂/vis na degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L⁻¹, pH: 2, H₂O₂: 70 mg.L⁻¹, suporte: 1,5 g.

Em solução aquosa o Fe²⁺ reage rapidamente com H₂O₂, consumindo-o rapidamente do meio, como mostra a Figura 16, gerando $\bullet OH$ e Fe³⁺ (equação 19). Embora o Fe³⁺

também reaja com o H_2O_2 , à reação é muito lenta e o radical hidroperoxila ($HO_2 \bullet$) gerado (equações 24 e 25) é menos oxidantes que o radical hidroxila ($E^0 = 1,42V$)⁸⁶.

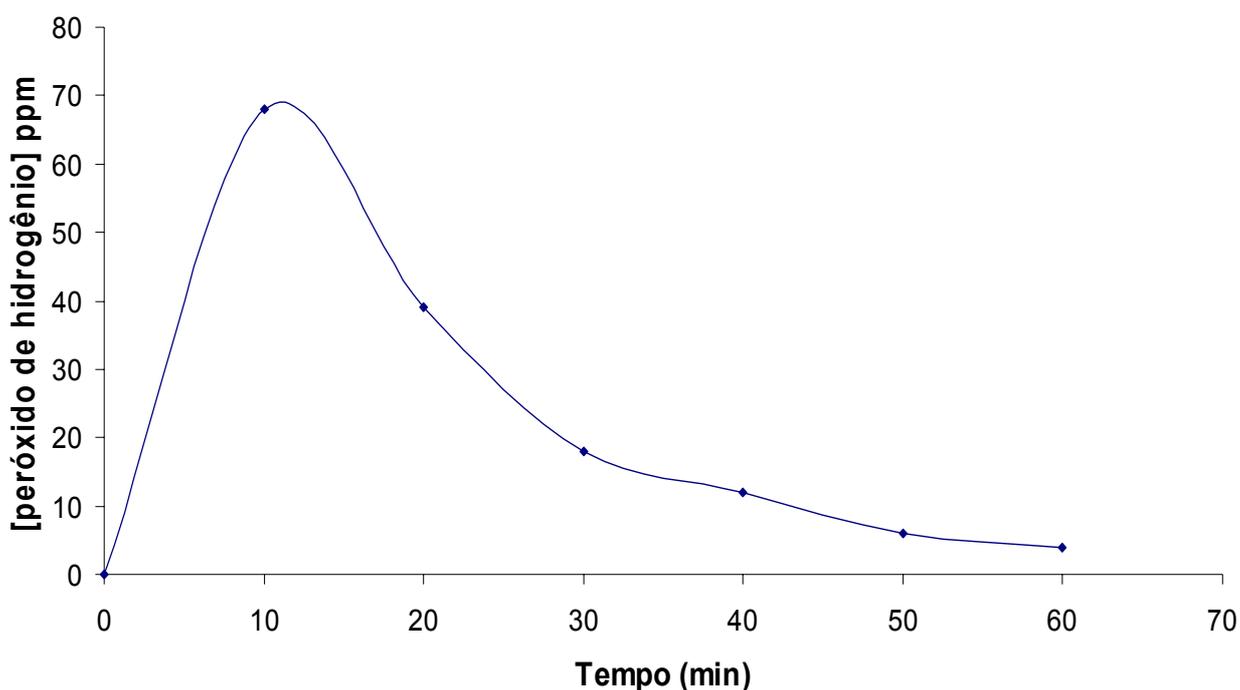
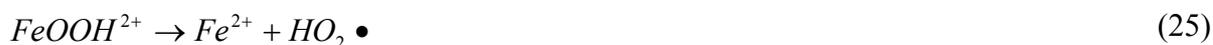


Figura 16. Consumo do peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante azul QR-19.

Corante: 50 mg.L^{-1} , pH: 2, H_2O_2 : 70 mg.L^{-1} , suporte: 1,5 g.

A concentração de H_2O_2 tem grande influência nos custos, na velocidade e na eficiência do processo foto-Fenton. Em baixas concentrações ($<0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), por exemplo, a decomposição do H_2O_2 na reação de Fenton segue uma cinética de primeira ordem com relação ao H_2O_2 . Quando a concentração do H_2O_2 é maior que $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, a velocidade da reação é função apenas da concentração de Fe^{2+} no meio reacional⁹¹. Dependendo do substrato, o H_2O_2 em altas concentrações também pode agir como sequestrador de $\bullet OH$, como discutido anteriormente (Equação 24), afetando a eficiência do processo⁸⁸.

A Figura 17 apresenta o estudo de lixiviação do ferro da peneira durante o primeiro estudo de degradação.

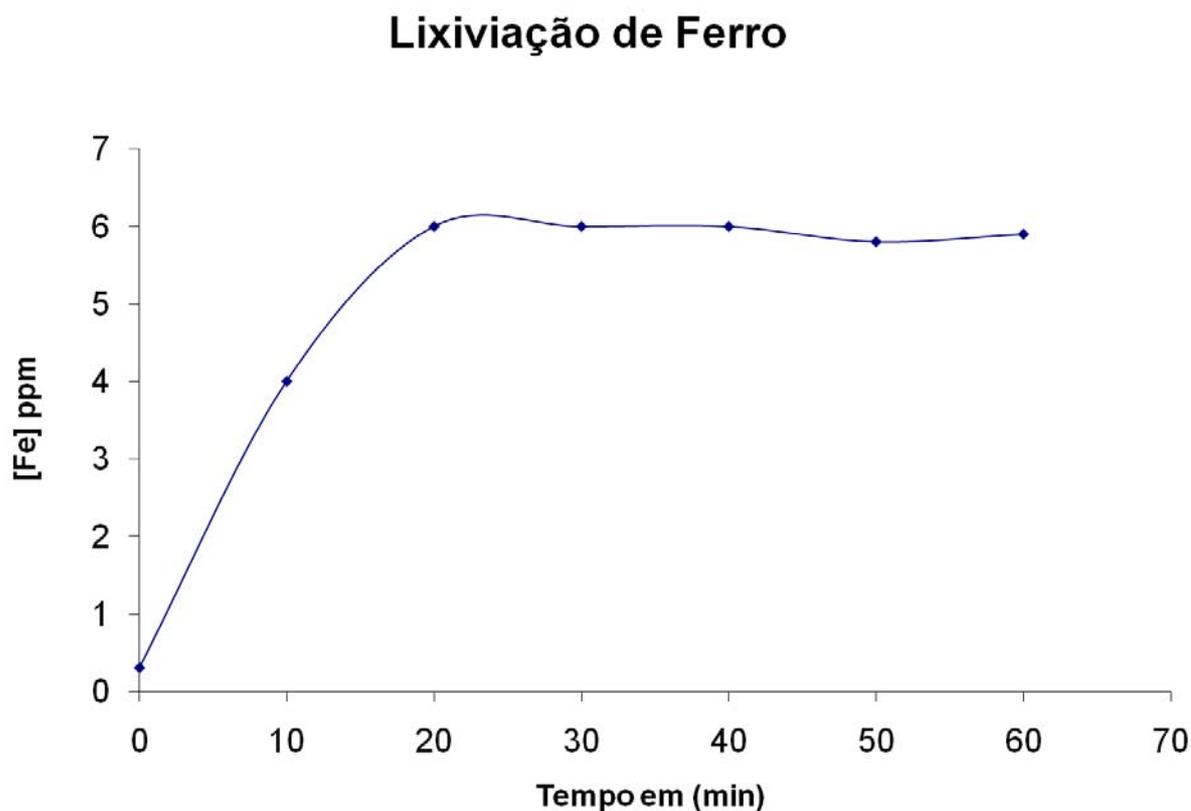


Figura 17. Estudo de lixiviação durante a degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L⁻¹, pH: 2, H₂O₂: 70 mg.L⁻¹, suporte: 1,5 g.

Em meio ácido os íons férricos existem como áquo-complexos, quando em meio aquoso e na ausência de outros ligantes. Quando estes íons estão sob radiação de comprimento de onda menos que 400nm, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante formando radical hidroxila, (equação 20). A banda de absorção necessária para esta transição eletrônica coincide com a região UV do espectro solar (290-

400nm). A foto-redução do Fe(III) a Fe(II) provavelmente foi a principal responsável pela maior degradação do corante dos experimentos sob irradiação avaliados neste estudo.

Apesar de a eficiência do processo diminuir quando a lixiviação do ferro para a utilização da mesma não fica comprometida, pois a degradação ocorrida é suficiente.

5.4. Estudo da Reutilização do Catalisador Suportado

Para o estudo da reutilização da peneira/Fe foi utilizado o corante azul QR-19 como substrato modelo. O tempo de degradação adotado foi de 50 minutos e em intervalos de tempo de 10 minutos foi coletado uma alíquota da solução para posterior análise.

Na Tabela 8, estão apresentados os resultados obtidos durante o primeiro estudo de degradação da Peneira/Fe com o corante azul QR-19, este resultado apresenta reprodutibilidade para cada vez que era usado uma única vez o material.

Tabela 8. Redução da absorbância a 591nm para primeiro ensaio com a Peneira/Fe.

Tempo (min)	Absorbância (591nm)	Redução (%)
0	0,599	0
10	0,294	50,9
20	0,147	75,5
30	0,101	83,1
40	0,095	84,1
50	0,053	91,2

Na Figura 18 podemos observar a degradação do corante azul reativo 19 para o primeiro estudo de degradação da peneira. Observa-se total degradação do substrato.

Primeiro Estudo de Degradação

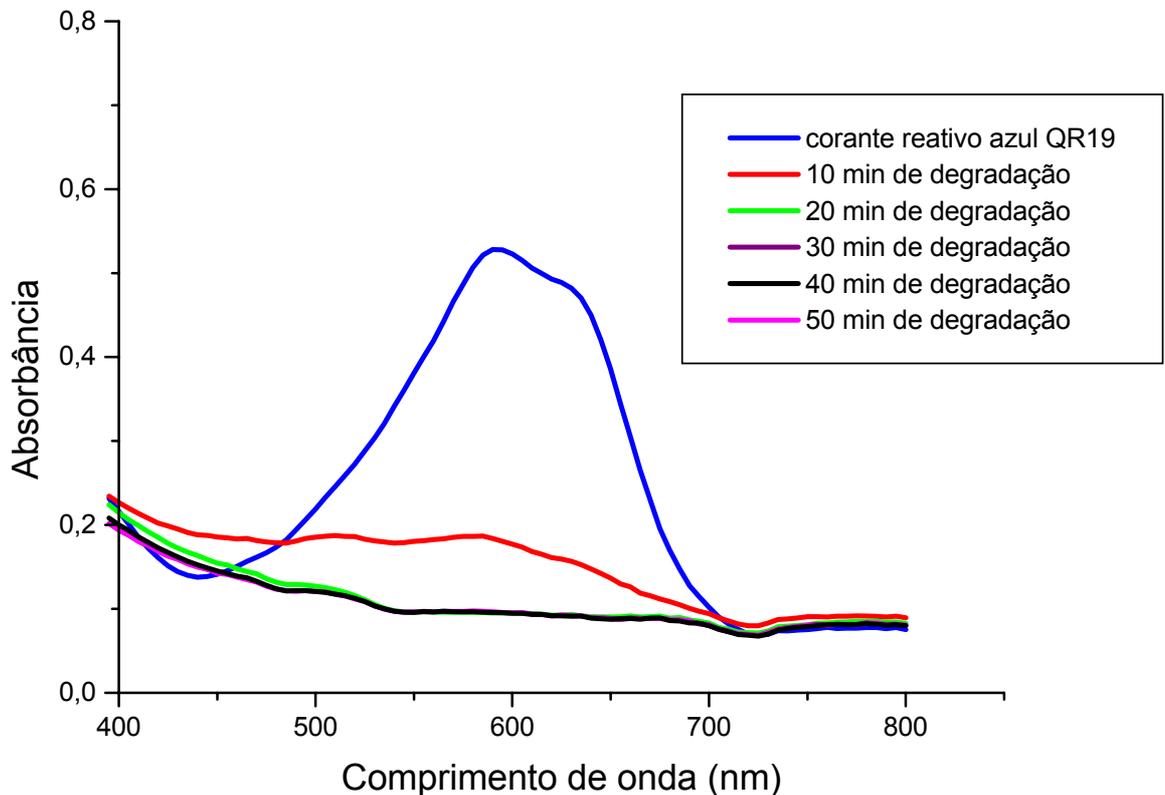


Figura 18. Redução da absorbância a 591nm para primeiro ensaio com a Peneira/Fe.

Nota-se que a absorbância da solução à 591nm apresenta significativa alteração. Isso sugere que houve degradação e/ou modificação na estrutura dos grupos moleculares do corante Azul Reativo 19 pela aplicação da combinação H_2O_2 /Peneira/UV logo nos primeiros 10 min.

Monitorou-se a concentração de H_2O_2 no decorrer do tempo de experimento com a finalidade de avaliar o consumo deste oxidante. Monitorou-se também a lixiviação de ferro da peneira por meio de coletas de tempo em tempo para estudar o número de vezes que a peneira/Fe pode ser reutilizada, visto que é importante o controle do ferro, pois há legislações que limitam a quantidade do metal nos efluentes. Segundo a Resolução do CONAMA nº 357,

de 17 de março de 2005, o limite de ferro é de 15mg/L.

A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação⁴⁴. Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton. Durante os estudos, mediante a otimização dos parâmetros citados, observa-se total consumo dos reagentes como mostra a Figura 19.

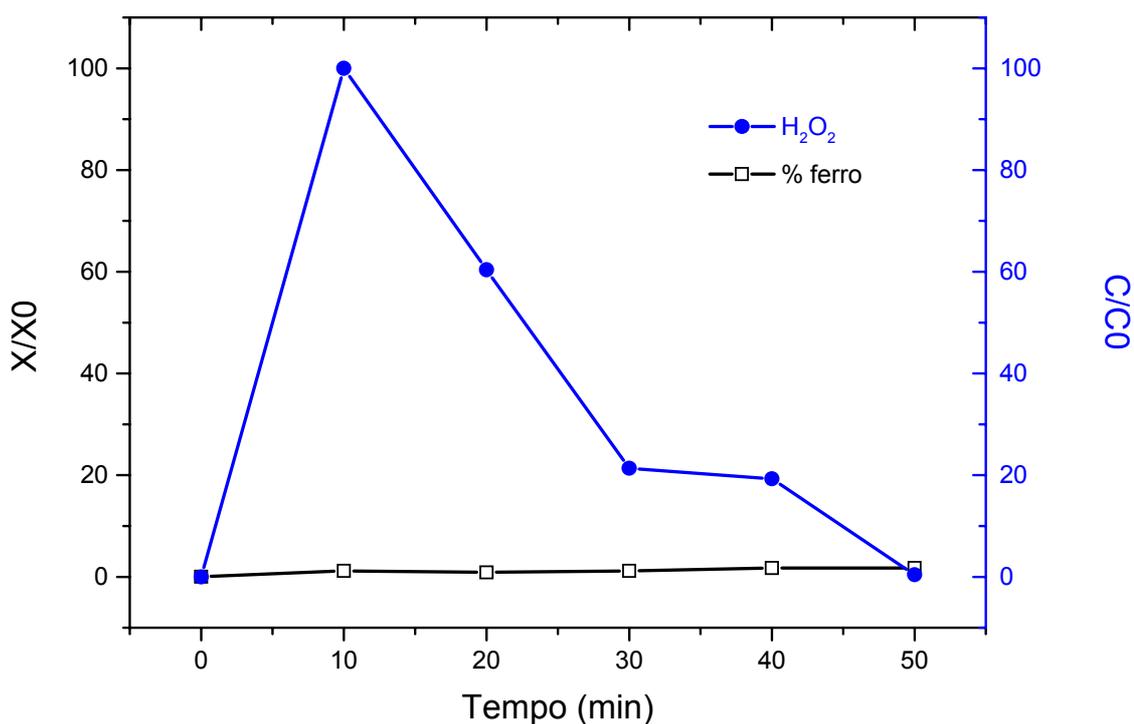


Figura 19. Avaliação do consumo e mineralização dos reagentes para primeiro ensaio.

Foi utilizado pela segunda vez a peneira/Fe, realizando o mesmo controle analítico e adotando as mesmas condições para analisar a degradação. O tempo de 50 minutos de degradação foi utilizado, porém para o segundo estudo a coleta da alíquota da solução era retirada em intervalos de 5 minutos.

Na Tabela 9 são resultados obtidos para a segunda degradação com a mesma peneira utilizada no primeiro estudo. Para uso em comparação foi mantido na tabela o intervalo de tempo de 10 minutos para cada amostragem, apenas na representação gráfica (figura 18) que foi apresentado o intervalo de 5 minutos para amostragem, para que seja possível a percepção

da degradação em um intervalo de tempo menor.

Tabela 9. Redução da absorvância a 591nm para segundo ensaio com a Peneira/Fe.

Tempo (min)	Absorbância (591nm)	Redução (%)
0	0,524	0
10	0,212	59,5
20	0,142	72,84
30	0,098	81,39
40	0,096	81,6
50	0,096	81,7

Na Figura 18 podemos observar a degradação do corante reativo azul QR19 para o segundo estudo de degradação da peneira. Observa-se total degradação do substrato com a reutilização do catalisador suportado.

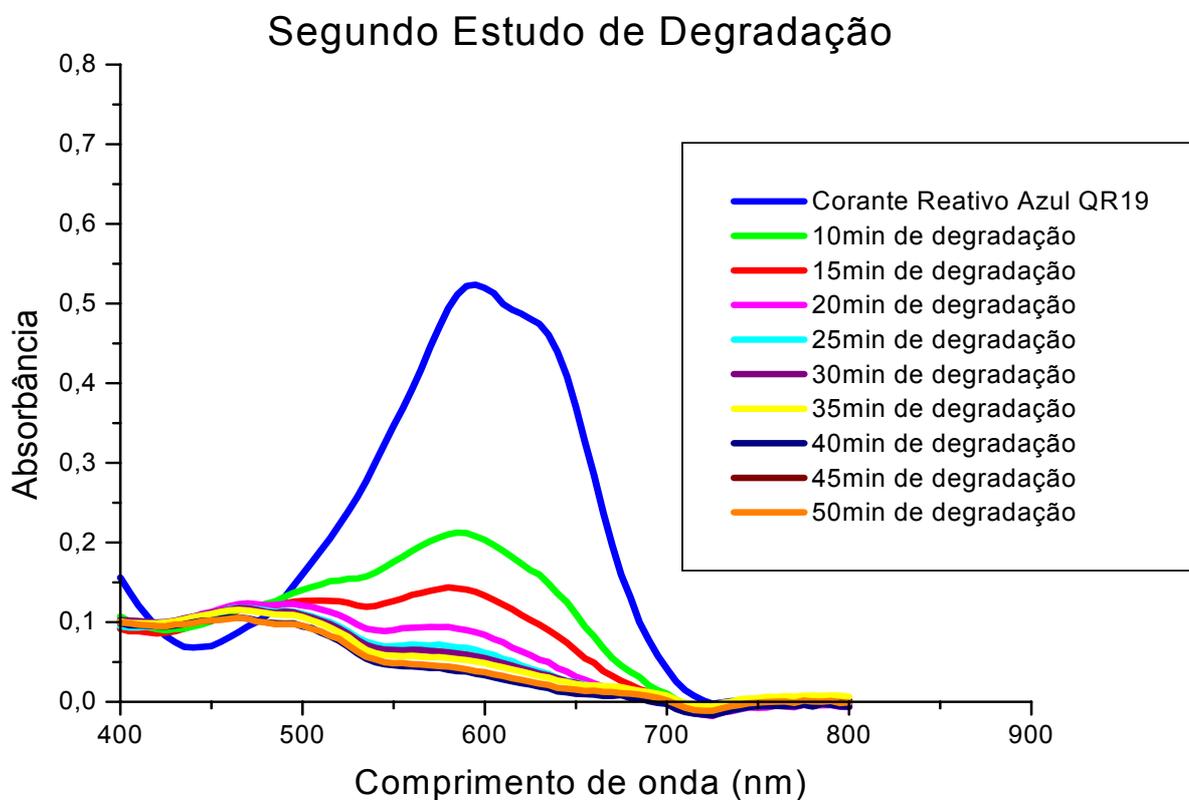


Figura 20. Redução da absorvância a 591nm para segundo ensaio com a Peneira/Fe.

Após o segundo uso, como se pode observar na Figura 20 comparada a Figura 18, a degradação do corante é muito mais lenta do que na sua primeira utilização. Este fato não está associado ao envenenamento do catalisador, mas à perda da fase ativa por lixiviação. No primeiro ciclo, após 50 minutos de reação, a quantidade de ferro na fase líquida era de 6 ppm, enquanto nos demais, esta era de 0,3 ppm. Este fato poderia explicar a baixa velocidade de degradação, sendo atribuída, quase que exclusivamente às reações em fase sólida

Mesmo com uma diminuição da eficiência da degradação praticamente há consumo quase que total do peróxido de hidrogênio e o ferro presente no meio não passa de 0,3ppm, como está representado na Figura 21.

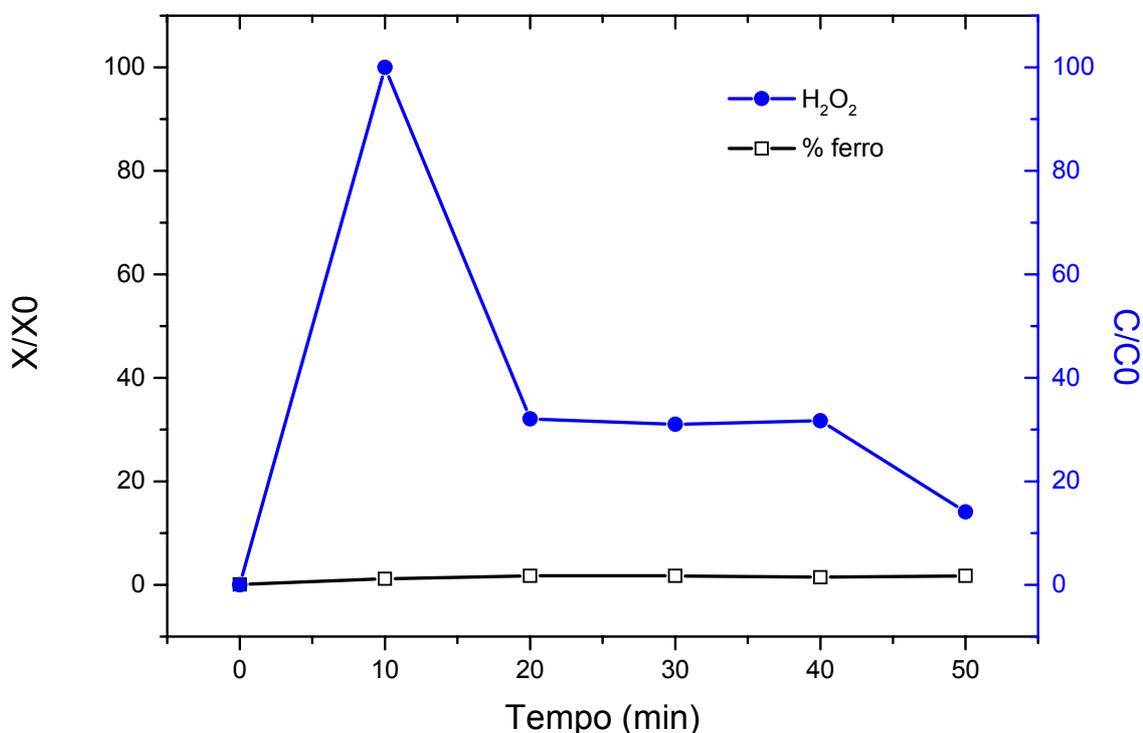


Figura 21. Avaliação do consumo e mineralização dos reagentes para o segundo ensaio.

No terceiro estudo realizado com a peneira/Fe, as mesmas condições foram consideradas para analisar a degradação. Foi assumido intervalos de coleta de 10 minutos, porém em função de verificar se há continuação na degradação foi prolongado o tempo de degradação para 60 minutos.

Para o terceiro estudo, observa-se uma queda na eficiência de degradação que pode ser

observado na Tabela 10, porém isso não diminui de 80%, o que poder ser considerado excelente mediante a lixiviação que a Peneira/Fe.

Tabela 10. Redução da absorbância a 591nm para terceiro ensaio com a Peneira/Fe.

Tempo (min)	Absorbância (591nm)	Redução (%)
0	0,582	0,0
10	0,298	48,8
20	0,266	54,3
30	0,148	74,6
40	0,102	82,5
50	0,085	85,4

Na Figura 22 podemos observar a degradação do corante reativo azul QR19 para o terceiro estudo de degradação da peneira. Observa-se total degradação do substrato com a reutilização do catalisador suportado.

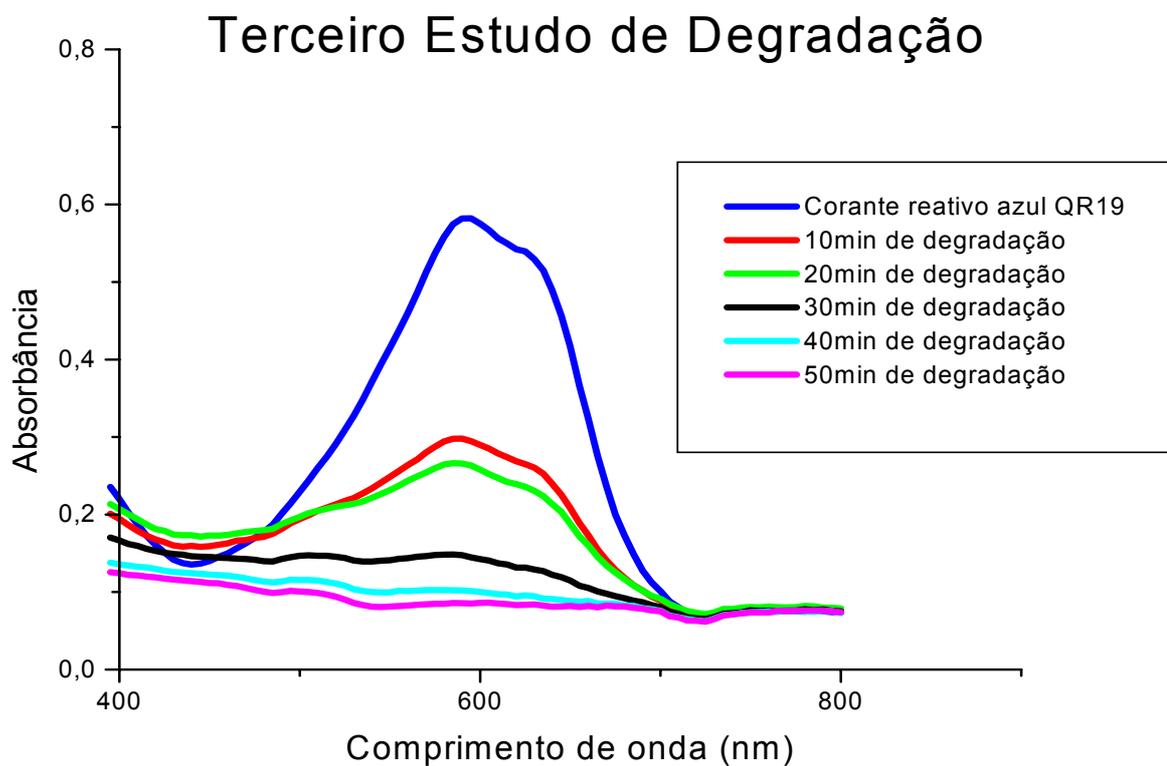


Figura 22. Redução da absorbância a 591nm para terceiro ensaio com a Peneira/Fe.

Na Figura 23, observa-se o consumo do peróxido de hidrogênio e a lixiviação do ferro.

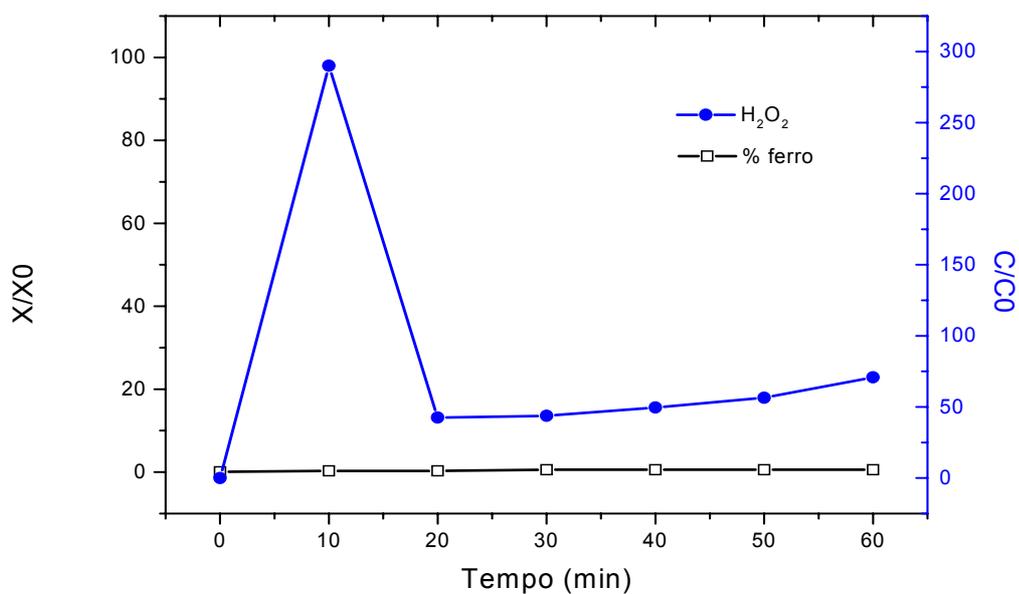


Figura 23. Avaliação do consumo e mineralização dos reagentes para o terceiro ensaio.

Ao final do terceiro ciclo, a quantidade de ferro no catalisador diminuiu de 0,9% para 0,4% demonstrando que a alta atividade do catalisador está associada à gradual lixiviação de ferro para a fase líquida que contribui para as rápidas reações em fase homogênea, mas as reações em fase heterogênea realmente ocorrem, porém com velocidades de degradação mais baixas.

Plotando os dados das Tabelas 8, 9 e 10, referente ao percentual de degradação, podemos fazer uma avaliação da eficiência do catalisador. Apresentado na Figura 24.

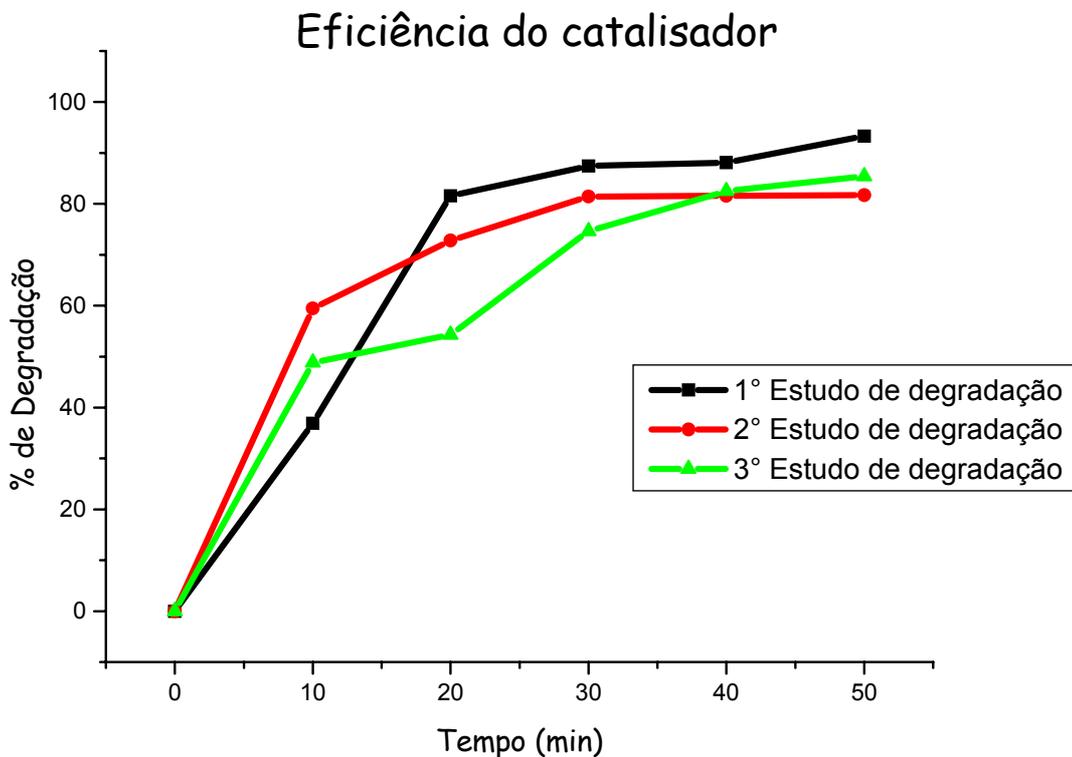


Figura 24. Dados da eficiência da reutilização catalisador no estudo de degradação do corante azul QR-19. Corante: 50 mg.L^{-1} , pH: 2, H_2O_2 : 70 mg.l^{-1} , suporte: 1,5 g.

Quanto a desativação dos catalisadores suportados para o processo fenton heterogêneo é devido ao processo de lixiviação do ferro, que é intenso em pH ácido, porém ainda controlável em determinados pHs. A desativação também pode ser causada pela obstrução dos poros do catalisador devido à alta concentração de sólidos no efluente, ou pelo processo de adsorção da matéria orgânica ao catalisador, porém uma lavagem ou, até mesmo uma etapa de calcinação poderia resolver este problema.

De acordo com as equações (8) e (9), a formação dos radicais hidroxil e hidroperoxil, que têm tempo de vida extremamente curto e são responsáveis pela degradação do corante, ocorre na superfície da Peneira/Fe devido à presença do ferro. Assim, quanto maior a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador ou próxima a ela, maior será a velocidade da reação, sendo esta uma das justificativas para a maior velocidade de descolorização em pH 2,0, pois tem-se maior adsorção nesta condição.

Neamtu et al (2004), estudaram o ferro suportado em zeólita Y (2,76% de ferro) na mineralização do corante reativo Procion Marinho H-EXL, observando descolorização de 97%, remoção de DQO de 76% e COT de 37%, para este estudo a lixiviação de ferro chegou a 4ppm, podendo haver significativa reação homogênea que foi desconsiderada pelos autores. Porém a temperatura utilizada era de 50°C e quando a temperatura processava-se a 25°C menos de 20% de descolorização eram observados, os mesmos resultados eram encontrados para o corante reativo amarelo 84 ⁸⁵.

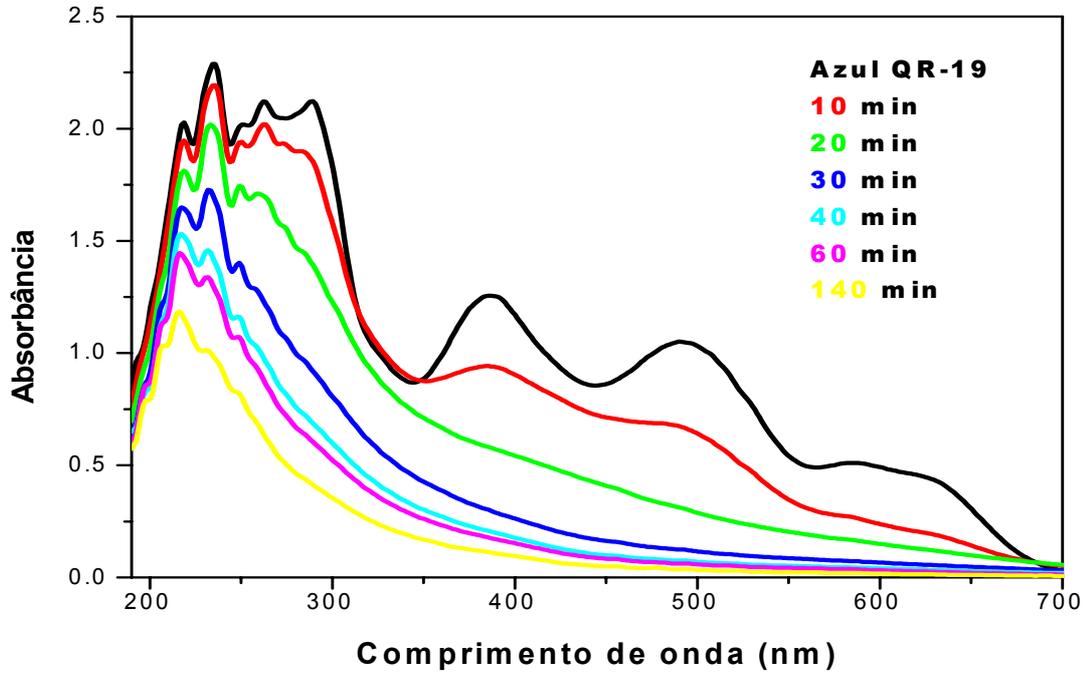
O catalisador de estudo possui vantagem neste aspecto logo que se obteve sucesso quanto à temperatura, pois se trabalha em temperatura ambiente e ótimos resultados são encontrados. Mais estudos têm sido realizados para verificação da variação de pH e a mineralização dos substratos tem apresentados bons resultados quanto a isso. A lixiviação do ferro acontece, porém não ultrapassa 6ppm, acredita-se que há significativa parte da reação homogênea, entretanto não podemos discutir a eficiência do catalisador para reação heterogênea. Também a sua reutilização mostrou-se de grande eficácia, pois foi possível observar a degradação do substrato para todos os casos.

5.5. Cinética da Mistura de Corantes

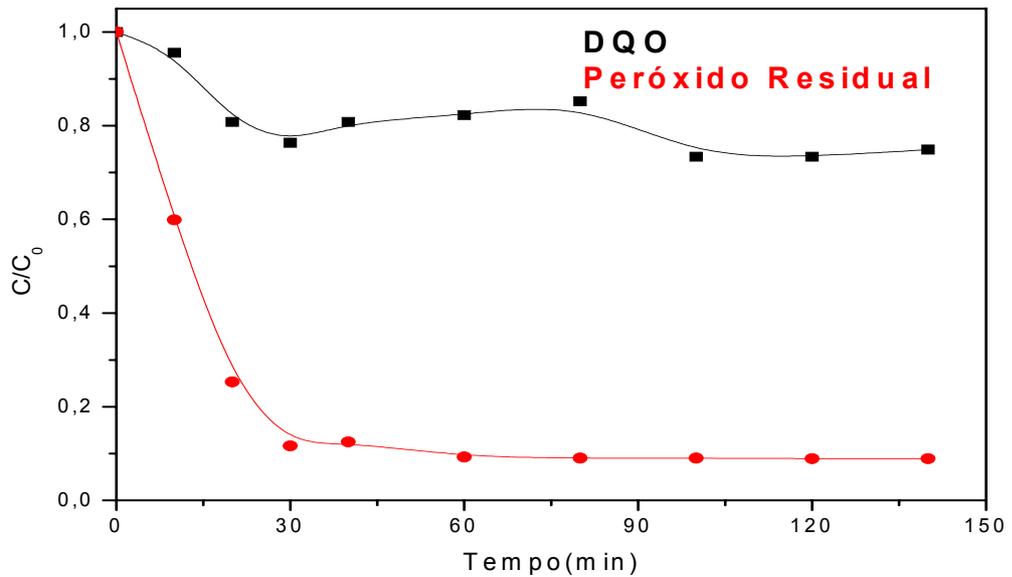
Foram realizados um estudo cinético de degradação envolvendo uma mistura de corantes têxteis.

Os resultados (Figura 26a) indicam que a degradação dos grupos cromóforos é bastante acentuada nos primeiros 30 min de tratamento. Após este tempo, a cinética se torna menos favorável, certamente em função do rápido consumo de peróxido e a conseqüente baixa concentração residual (figura 26b). A evolução da DQO é bastante similar, estabilizando a partir de 30 min, com uma remoção da ordem de 20%. A análise de DQO foi realizada somente para a mistura de corantes, pois é nesta mistura que os valores de DQO encontram-se

altos comparados quando se tem apenas um corante presente na solução. E também deve-se considerar que os resultados são similares, pois o corante azul QR-19 também está presente na mistura.



A



B

Figura 26. Monitoramento espectroscópico da degradação da mistura de corantes (A) e evolução do teor de peróxido residual e DQO (B) Corantes: azul QR-19, laranja reativo 16, amarelo brilhante ($50 \text{ mg L}^{-1} \text{ c/u}$); pH: 2, H_2O_2 : 70 mg L^{-1} , suporte: 1,5 gr.

Uma vez que o sistema Fenton está sendo aplicado na ausência de oxigenação (agente oxidante auxiliar), a necessidade de manter o peróxido de hidrogênio em concentrações elevadas é bastante evidente. Por este motivo, sistemas de adições contínuas de peróxido estão sendo ensaiadas no presente momento, com resultados bastante satisfatórios.

6. CONCLUSÕES

A concentração de ferro na superfície da peneira de aproximadamente 0,85% m/m e a diminuição da área superficial da peneira após a etapa de imobilização dos íons férricos, evidenciam a eficiente imobilização dos íons férricos sobre a peneira molecular.

As análises espectroscópicas (Ressonância paramagnética de elétrons e Mössbauer) mostram que a espécie imobilizada na peneira é o íon férrico e que essa espécie se mantém na superfície da peneira após os estudos de degradação dos corantes reativos.

O planejamento fatorial indicou que as melhores condições para a degradação do corante azul QR são pH 2, concentração de H_2O_2 de 70 mg.L^{-1} e uma massa de peneira/Fe de 1,5 g, condições estas que foram utilizadas nos estudos de degradação.

O estudo de degradação do corante azul QR, nas condições otimizadas, ocorreu em 10 minutos, os processos de fotólise e adsorção do corante são insignificantes comprovando a alta eficiência da peneira/Fe na degradação do corante azul QR através do processo foto-Fenton. A lixiviação do ferro existe, mas abaixo dos limites permitidos pelo CONAMA.

O catalisador mostrou uma eficiência de 80% na degradação do corante, mesmo após ser utilizados em três processos de degradação, comprovando que o catalisador preparado pode ser utilizado com eficiência em processos de tratamento contínuo. Ele também foi eficiente para degradar uma mistura de corantes, em apenas 30 minutos de tratamento.

Portanto, podemos concluir que o catalisador preparado permite uma eficiente degradação de corantes reativos, através do processo foto-Fenton, em tempos de reação bastante reduzidos, o que sugere uma boa potencialidade para a eliminação de cor em resíduos têxteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LACERDA, L.D.; Gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas no Laboratório de Isótopos estáveis do CENA/USP. **Ciência Hoje**, São Paulo: Globo. p.23-24. 1997.
2. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-fenton. **Quím. Nova**. v.30, n.2, p.400-408, 2007.
3. TAMBOSI, J. L. **Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica**. 2005. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
4. LEÃO, M.M.D.; CARNEIRO, V.C.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SAORES, A.F.S.; NETO, M.L.F. **Controle Ambiental na Indústria Texto: Acabamento de Malhas**. Segrac Editora e Gráfica Limitada. MG. Belo Horizonte. 2002.
5. ANDRADE, F. **Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis
6. SOUZA, C.R.L.; ZAMORA, P.P. Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio. 2005 **Química Nova**. V. 25, p.226-228. 2005
7. MELO, A.R.. **Otimização do Reuso de Água em Lavadores Contínuos Da Indústria Têxtil**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
8. ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; ALHADRAMI, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagents and the effect of various salts. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 74 -78. 2006.
9. BAPTISTA, I.E. **Avaliação da Toxicidade de Efluentes Gerados em uma Indústria Têxtil Catarinense**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis.

10. KUEHNI, R. G. **Color – An Introduction to practice and principles**. New York: Jhon Wiley & Sons, P.18-20, 109-113. 1997.
11. ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas/SP
12. SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
13. ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*)
14. GUARANTINI, C.C.I; ZANONI M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, V.23, nº1, p 71-78, 2000.
15. ANDRADE, F. **Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis
16. UEDA, A.C. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corante Têxteis Catiônicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
17. O'NEILL, C.; HAWKES, F.R; HAWKES, D.L. Colour in textile Effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, V.74, p.1009-1018, 1999.
18. FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al³⁺ e M²⁺ (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. UNICAMP.
19. SOUZA, K. V. ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos utilizando-se processo Fenton modificado. **VI Símpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental**. VI – 033. 1-5p .2002.

20. CARNEIRO, L. M. . **Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Degradação de Indústria de Tintas** 2008. Dissertação de mestrado (Engenharia Química). Universidade de São Paulo. Lorena, SP.
21. VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), V.1, p. 243. 1997.
22. GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551. 2004.
23. TEIXEIRA, C. P. B. JARDIM, W. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, V. 3, Unicamp, SP. 2004.
24. SAPOZHNIKOVA, Y.; BAWARDI, O.; SCHLENK, D., Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California,USA. **Chemosphere**, v. 55, p.797-809, 2004
25. MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Journal Water Science and Technology**, v.35, p.321-327. 1997
26. KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v.26, n.7, p.881-886, 1992.
27. DANTAS, T.L.P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
28. MATTOS, I. L.; SHIRAISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDSE J. R. **Peróxido de Hidrogênio: Importância de Determinação.** Química Têxtil, v. 26, p. 373-380. 2003.
29. LEGRINI O.; OLIVEROS E.; BRAUM A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.
30. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103 (B), p. 233–246. 2003.

31. MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. (2006). Advanced oxidative decolorization of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes – a comparative study. **Separation and Purification Technology**, V. 48, p. 297-303.
32. KAMMRADT, P.B. **Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais através de Processos de Oxidação Avançada**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos, UFPR, Florianópolis
33. ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. A. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, V. 26, p. 4691-4698. 2002.
34. GUYER, G. T.; INCE, N. H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. **Ultrasonic**, V.42, p. 603-609. 2004.
35. KAMMRADT, P. B. **Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais através de Processos de Oxidação Avançada**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos, UFSC, Florianópolis – SC.
36. DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados**. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ. 2003.
37. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, V.21, p. 69-72. 1998.
38. SAUER, T. **Tratamento de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica Seguida por Adsorção em Carvão Ativado**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis – SC.
39. SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization**. VCH Publishers, Inc. New York. 1991.
40. UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; COMONECH, X. J.; PERAL J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**. v.41, n.8, p.1187-1192, 2000.

41. AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Elsevier: Chemosphere**, v.55, p.35-43, 2004.
42. MACHADO, L. L. **Utilização de Compósito Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis**. 2007, 168p. Dissertação de mestrado (Engenharia Química). UFSC – SC.
43. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-fenton. **Quím. Nova**, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
44. CHAMARRO E.; MARCO A.; ESPULGAS S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Elsevier: Water Research**, v.35, p.1047-1051, 2001.
45. RODRIGUES, F. S. F. Aplicação da Ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos da redução da toxicidade e do impacto no processo biológico. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, RJ.
46. MACIEL, M. M. S.; VERÇOSA, C. N.; SILVINO, L. S.; NOGUEIRA M. I. C.; ARAÚJO, R. S. Estudo de degradação foto-oxidativa de compostos fenólicos e nitrofenólicos em solução aquosa. **Revista do II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. João Pessoa – PB, 2007.
47. XIE, Y.; CHEN, F.; HE, J.; ZHAO, J.; WANG, H. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology**, v.136, n.3, p.235-240, 2000
48. GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R. e FERNANDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v.50, p.71-78, 2003
49. FREITAS, A. M.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com Geosmina e 2MIB. **Química Nova**. V.31, n.1, p.75-78, 2008.

50. SAWYER, D. T.; Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)]/hydroperoxide-induced activation of dioxygen ($\cdot\text{O}_2\cdot$) for the ketonization of hydrocarbons: oxygenated Fenton chemistry . **Elsevier: Coordination Chemistry Reviews**, v.165, p.297-313, 1997.
51. SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.; CATER, S. R.; Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Elsevier: Water Research**, v.31, p.787-798, 1997.
52. GHALY, M.; HÄRTEL, G.; MAYER, R., et al., Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, V. 21, p. 41-47. 2001.
53. FENG, H. E. ; XUE-YOY, S. ; LE-CHENG, L . Photochemically enhanced degradation of phenol using heterogeneous Fenton-type catalysts. **Journal Environ Science**. v.15, p.351, 2003.
54. RIOS-ENRIQUEZ, M.; SHAHIN, N.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology. **Elsevier: Solar Energy. Photocatalysis**, v.77, p.491-501, 2004.
55. MARTÍNEZ F. CALLEJA G. MELERO, J. A. MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Elsevier: Applied Catalysis B: Environmental**, v.70, p.452-460, 2007
56. YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E. J.; MIELCZARSKI, J.; ALBERS, P.; KIWI, J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.49, p.39-50, 2004.
57. RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU no 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63
58. BALL, P. **Desingning the molecular World – Chemistry at the Frontier**. Pinceton University Press, Princeton, 1994.
59. GATES, B. **Catalytic Chemistry**. Nova Iorque: John Wiley & Sons. 1992.
60. FIGUEIREDO, J. L. ; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

61. OLSON, D. H. ; HAAG, W. O.; LAGO, R. M. **Jornaul Catalist**. N° 61, p390, 1980.
62. CORMA, A. [Em] **Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity**, NATO ASI Series, 352, Kluwer Academic, Holanda, 1992.
63. GIANETTO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Ed. Caracas, 1990.
64. WEISZ, P. B. FRILETTE, V.J.; **Journal Physic Chemical**. N°64, p382 1960 – CSISCSERY, S. M. Pure Application Chemical. N°58 p841, 1986.
65. SHELDON, R. A. CHEN, J. D.; DAKKA, J. NEELEMAN, E.; [Em] New Developments in Selective Oxidation, **Elsevier Publishers**, Amsterdã, 1993;
66. LUNA, F.J. e SCHUCHARDT, U. Modificação em zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. V. 24, n° 6, p885-892, 2001.
67. HAANEPEN, J. M. Tese de Doutorado, (Technische), Universiteit Eindhoven, Holanda, 1996.
68. PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**, 3ª ed. Cornell University Press, Ithaca, 1960, Cap.3.
69. ARENDS, I. W. C.; SHELSON, R. A.; WALLAU. M. SCHUCHARDT, U. **Angew. Chm. Int. Ed. Engl.** 1997, 36, 1144.
70. SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; ARENDS, I. W. E. C. ; SCHUCHARDT, U. ; **Acc. Chem Res.** 1998, 31, 485.
71. OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARGIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R, Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico para Monitorar H₂O₂ em Processo de Fotodegradação por Reação de Foto-Fenton. **Química. Nova**, v.24 n.2, p.188-190, 2001.
72. APHA – AWWA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 19ª ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water Works Associations, p. 3-75 – 3-78, 1998.
73. DRECHSEL, S. M.; KAMINSKI, R. C. K.; NAGAKAKI, S. WYPYCH, F. J. **Colloid Interface Sci.** p.138, 2004.
74. SZOSTACK, R. **Molecular Sieves: The Principles of Synthesis and Identification**. Van Nostrand, New York, p.319, 1989.
75. MOHAMED, M. M. e EISSA, N. A. **Mater Res. Bule.** p 38:1993, 2003.

76. XU, Y; AXE, L. Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 11-19. 2005.
77. Artigo do Fauze.
78. CÓTICA, L. F.; ZANATTA, S. C. ; ROCHA, M. ^a ; SANTOS, I. A.; PAESANO JR, ^a ; CUNHA, J. B. M. da; HALLOUCHE, B. Phase evolution and magnetic properties of a high-energy ball-milled hematite-alumina system. **Journal of Applied Physics**, v.95, n.03, p.1307-1314, 2004.
79. LIAO, C.; LU, M.; YANG, Y. *et al.* UV-catalysed hydrogen peroxide treatment of textile wastewater. **Environmental Engineering Science**, v.17, n.1, p.9-18, 2000.
80. GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.141, p.47-56, 2001.
81. PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.. Electrochemically assisted photocatalytic Degradation of Reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, V.22, p.83-90, 1999.
82. ARSLAN, I. ; BALCIOGLU, I.A. ; TUHKANEN, T. *et al.* H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater. **Journal of environmental Engineering**, October, p.903-911, 2000.
83. SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study of oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Wat. Res**, v.35, n.9, p.2129-2136, 2001 apud WALLING, C. ; KATO, S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. **Journal of the American Chemical Society**, v.93, p.4275-4281, 1971.
84. SLOKAR, Y. M. ; LE MARECHAL, A.M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v.37, n.4, p.335-356, 1998.
85. NEAMTU, M.; ZAHARIA, C.; CATRINESCU, C.; UEDILER, A.; MACOVERANU, M.; KETTRUP, A. Fe-Exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. **Applied Catalysis**, v.48, p.287-294, 2004

86. VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencia de Aplicação do Processo Foto-Fenton/Solar como PréTratamento de Efluente da Indústria de Laticínios. **Química Nova**, V. 30, n°8, p.1799-1803, 2007.
87. TACHIEV, G. ROTH, J. A.; BOWERS, A. R.; **International Journal of chemistry Kinetics**. 2000, 32, 24.
88. NEYENS, E.; BAEYENS, J.; **J. Hazard. Mater**: 2003, 98, 33.
89. SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R.; **J. Adv. Oxid. Technol**. 1996, 1, 18.