

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

**IMOBILIZAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS EM ACETATO
DE CELULOSE E SUA APLICAÇÃO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

KARINE RIBEIRO

GUARAPUAVA-PR

2011

KARINE RIBEIRO

**IMOBILIZAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS EM ACETATO DE CELULOSE E SUA
APLICAÇÃO 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

GUARAPUAVA-PR

2011

KARINE RIBEIRO

**IMOBILIZAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS EM ACETATO DE CELULOSE E
SUA APLICAÇÃO 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 de de

Prof. Dr. _____

Prof. Dr. _____

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2011

Dedico os méritos dessa conquista aos meus pais, Valdemir e Terezinha, meus exemplos de vida, os quais me educaram com muito amor, sempre me incentivando a estudar, muitas vezes renunciando os seus planos em favor dos meus.

Ao meu esposo Ricardo, pelo amor a mim dedicado e pela paciência quando eu mais precisava.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que permitiu que tudo isso fosse possível. Agradeço por todos os dias de trabalho e por todas as realizações desta minha vida.

Ao amigo, professor e orientador Sergio Toshio Fujiwara, que tanto me ajudou na execução desse trabalho. Muito obrigado pela orientação, colaboração, confiança, oportunidade e o tempo a mim disponibilizado.

Aos meus pais, Terezinha e Valdemir, e à minha família, pela confiança em mim depositada, por apoiarem todos os meus sonhos, por toda dedicação, motivação, compreensão e por me amarem sempre.

A meu querido marido Ricardo, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e me ajudando quando eu precisava. Agradeço principalmente por seu amor e pelas suas palavras confortantes nas horas de desânimo.

Ao Prof. Dr. e a Dr. Eryza Guimarães de Castro pela participação na banca de defesa, pelas contribuições e pelas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Fauze pelas suas sugestões e atenção.

A querida amiga Franciely, pela ajuda prestada quando as dúvidas surgiam, pelos conselhos, pelo incentivo, força, amizade e carinho que partilhamos durante todo esse tempo.

Aos colegas do mestrado, pela amizade e troca de experiências, pois juntos trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

Aos colegas do LABMAT agradeço pela acolhida e pelo companheirismo durante os anos de realização do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa por ceder o equipamento de MEV para caracterizações da minha amostra.

A CAPES, pelo auxílio financeiro através da bolsa de estudos.

A UNICENTRO, pela infra-estrutura cedida.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram com a minha conquista e que acreditaram que eu seria capaz, o meu muito obrigada!

Muitas pessoas devem a grandeza de suas vidas aos obstáculos que tiveram de vencer.

(Charles Haddon)

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.2. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. Referencial Teórico	4
3.1. Importância da água	4
3.2. Indústria Têxtil	5
3.3. Corantes e seus impactos ao meio ambiente	6
3.3.1. Classificação dos corantes	8
3.3.1.1. Corantes Básicos	8
3.3.1.2. Corantes Ácidos	8
3.3.1.3. Corantes Diretos ou Substantivos.....	8
3.3.1.4. Corantes de Enxofre	9
3.3.1.5. Corantes à Cuba.....	9
3.3.1.6. Corantes Disperso.....	10
3.3.1.7. Corantes Reativos	10
3.3.1.7.1 Corante Preto Reativo 5.....	11
3.4. Métodos de tratamento para efluentes industriais	12
3.4.1. Métodos convencionais de tratamento	13
3.5. Processos Oxidativos Avançados	15

3.5.1. Processo UV, H ₂ O ₂ e UV/H ₂ O ₂	16
3.5.2. Fotocatálise Heterogênea	17
3.5.3. Ozonização e O ₃ /UV	19
3.5.4. Processo Fenton e foto-Fenton	20
3.6. Acetato de celulose.....	23
4. Materiais e Métodos	24
4.1. Preparação do Compósito Acetato de Celulose/Fe.....	24
4.2. Técnicas de Caracterização	26
4.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica	26
4.2.2. Espectroscopia do Infravermelho	26
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
4.2.4. Análise Térmica.....	27
4.2.5. Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)	27
4.3. Reação <i>like</i>-Fenton	27
4.3.1 Tratamento Fotoquímico.	28
4.3.2. Estudo de Otimização das variáveis operacionais	30
4.3.3. Peróxido de Hidrogênio Residual.....	30
4.3.4. Lixiviação de Ferro.....	31
4.3.5 Cor-Absorbância.....	32
4.3.6. Determinação de pH, resíduos sólidos e DQO de um efluente real	33
4.3.6.1. Determinação de pH e Sólidos	33
4.3.6.2. Determinação de sólidos totais – ST	33
4.3.6.3. Determinação de sólidos fixos – SF	34
4.3.6.4. Determinação de sólidos voláteis- SV	34
4.3.6. Análise de Demanda Química de Oxigênio	35
5. Resultados e Discussão	36
5.1. Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/Fe.....	36
5.1.1. Quantificação de Ferro	36
5.1.2. Espectroscopia do Infravermelho	37
5.1.3. Espectroscopia UV-vis	39

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
5.1.5. Análise Térmica.....	42
5.2. Planejamento Fatorial.....	44
5.2.1. Cálculo dos Efeitos.....	46
5.3. Reação foto-Fenton.....	51
5.4. Estudos de Reutilização do Compósito Acetato de Celulose/Fe.....	55
5.5. Estudo de degradação em pH 5,0.....	61
5.6. Degradação de mistura de corantes.....	63
5.7. Parâmetros Cinéticos.....	65
5.7.1. Cálculo da Absortividade para o Corante Preto Reativo 5.....	66
5.7.2. Constante de velocidade k.....	67
5.7.3. Tempo de meia vida.....	69
5.8. Degradação fotocatalítica de um efluente real.....	69
5.8.1. Demanda Química de Oxigênio.....	71
6. Conclusões.....	73
7. Referências Bibliográficas.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>POAs</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-visível
<i>IR</i>	Infravermelho
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>TG</i>	Análise Termogravimétrica
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>DBO</i>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<i>COD</i>	Carbono Orgânico Dissolvido
<i>ETAD</i>	<i>Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry</i>
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>H₂O</i>	Água
<i>CH₄</i>	Metano
<i>O₃</i>	Ozônio
<i>O₂</i>	Oxigênio
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de Hidrogênio
<i>·OH</i>	Radical Hidroxila
<i>KOH</i>	Hidróxido de Potássio
<i>e</i>	Elétron
<i>AC</i>	Acetato de Celulose
<i>%</i>	Porcentagem
<i>W</i>	Watts
<i>mg</i>	Miligramas
<i>L</i>	Litro
<i>mL</i>	Mililitro
<i>ppm</i>	Mg.L ⁻¹
<i>g</i>	Grama
<i>°C</i>	Grau Celsius

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>BC</i>	Banda de condução
<i>BV</i>	Banda de valência
<i>ST</i>	Sólidos Totais
<i>SF</i>	Sólidos Fixos
<i>SV</i>	Sólidos Voláteis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Malva - inicialmente conhecido como malveína.	9
Figura 2. Estrutura química do corante Preto Reativo 5	12
Figura 3. Esquema representativo da partículas de um semiconductor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução	17
Figura 4. Estrutura molecular do acetato de celulose.....	23
Figura 5. Fluxograma representativo do método de preparação dos compósitos de acetato de celulose/Fe.....	25
Figura 6. Compósitos preparados. (a) ACFe1 e (b) ACFe2.....	25
Figura 7. Estruturas dos corantes: a) Preto Reativo 5; b) Azul Reativo 19; c) Amarelo Brillhante 3G-P; d) Laranja Reativo 16.....	28
Figura 8. Representação esquemática do reator fotoquímico: 1.Lâmpada a vapor de mercúrio; 2. Bulbo de vidro; 3. Coletor de amostra; 4. Retirada de amostra com seringa adaptada; 5. Entrada de água; 6. Saída de água; 7. Agitador mecânico	29
Figura 9. Fluxograma representativo do estudo de degradação através do processo <i>like-Fenton</i>	29
Figura 10. Curva de calibração utilizada nas medidas de peróxido de hidrogênio	31
Figura 11. Curva de calibração para determinação de ferro total.....	32
Figura 12. Espectro de Infravermelho na região entre 3800 a 500 cm^{-1} . (a) Acetato de celulose; (b) ACFe1; (c) ACFe2 antes do estudo de degradação; (d) ACFe2 após a realização do estudo de degradação.....	38
Figura 13. Ampliação do Espectro de Infravermelho na região entre 1800 a 500 cm^{-1} . (a) Acetato de celulose; (b) ACFe1; (c) ACFe2 antes do estudo de degradação; (d) ACFe2 após a realização do estudo de degradação.....	38
Figura 14. Espectro Eletrônico do AC e do ACFe2.	40
Figura 15. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do acetato de celulose sem ferro com ampliação de 1000 vezes	40
Figura 16. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o ACFe1 com ampliação de 1000 vezes	42
Figura 17. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o ACFe2 com ampliação de 1000 vezes	41

Figura 18. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o ACFe2 após estudo de degradação com ampliação de 1000 vezes	42
Figura 19. Curva TG do compósito acetato de celulose com e sem ferro.....	43
Figura 20. Gráfico cúbico das respostas.....	49
Figura 21. Interpretação Geométrica dos experimentos em pH 3	50
Figura 22. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.	53
Figura 23. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o primeiro estudo de degradação do corante Preto Reativo 5	54
Figura 24. Monitoramento espectroscópico da segunda degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.	56
Figura 25. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o segundo estudo de degradação do corante Preto Reativo 5	57
Figura 26. Monitoramento espectroscópico da terceira degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.	58
Figura 27. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o terceiro estudo de degradação do corante Preto Reativo	59
Figura 28. Monitoramento espectroscópico da quarta degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g	60
Figura 29. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o quarto estudo de degradação do corante Preto Reativo 5	60
Figura 30. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5 operando em pH 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 5, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.....	62
Figura 31. Monitoramento espectroscópico da degradação da mistura dos corantes Azul Reativo 19, Amarelo Brilhante, Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5. Condições experimentais: [corantes] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.	64
Figura 32. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o estudo de	

degradação da mistura de corantes	64
Figura 33. Curva de calibração de diferentes concentrações do corante em função da absorbância para encontrar a absorvidade do corante Preto reativo 5	67
Figura 34. Monitoramento espectroscópico do efluente. Condições experimentais: [H ₂ O ₂] = 70 mg/L, massa do ACFe2 = 1g	71
Figura 35. Gráfico da redução da DQO em função do Tempo.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes	15
Tabela 2. Quantificação de Ferro no compósito acetato de celulose.....	36
Tabela 3. Bandas de absorção para os compósitos de acetato de celulose	37
Tabela 4. Porcentagem de resíduos dos compósitos de acetato de celulose à 800 °C por termogravimetria..	43
Tabela 5. Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 a 25°C na degradação do corante Preto Reativo 5 (50 mg.L ⁻¹) por processo <i>like</i> -Fenton	45
Tabela 6. Planejamento fatorial 2^3 obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, de % de Ferro inicial e de pH na degradação do corante Preto Reativo 5 por processos <i>like</i> -Fenton	45
Tabela 7. Porcentagem de degradação obtida no planejamento fatorial realizado em triplicata e a média de cada ensaio com seu respectivo erro experimental.....	46
Tabela 8. Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 . A última coluna contém os valores da porcentagem de corante degradado durante a reação <i>like</i> -Fenton para todos os ensaios	47
Tabela 9. Efeitos dos fatores principais e das interações para o planejamento fatorial 2^3	48
Tabela 10. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado para o primeiro estudo de degradação utilizando o ACFe2	53
Tabela 11. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado para o segundo estudo de degradação utilizando o ACFe2.....	55
Tabela 12. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado para o terceiro estudo de degradação utilizando o ACFe2.....	57
Tabela 13. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado para o quarto estudo de degradação utilizando o ACFe2.....	59
Tabela 14. Porcentagem de degradação do corante Preto reativo 5 para todos os estudos de reutilização do ACFe2. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH = 3, [H ₂ O ₂] = 70 mg/L, ACFe2 = 1g.....	61
Tabela 15. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado operando em pH 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 5, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L,	

massa de ACFe2 = 1g.....	62
Tabela 16. Valores da % de degradação da mistura de corantes. Condições experimentais: [corantes] = 50 mg/L, pH= 5, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.....	63
Tabela 17. Porcentagem de degradação do corante Preto Reativo 5 e valores da redução da absorvância em 597 nm utilizando o compósito ACFe2 preparado em água. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 preparado em água = 1g	68
Tabela 18. Porcentagem de degradação do corante Preto Reativo 5 e valores da redução da absorvância em 597 nm utilizando o compósito ACFe2 preparado em solução de KOH (pH 14). Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 preparado em KOH = 1g	68
Tabela 19. Concentrações de ST, SF e SV, baseados na média das duplicatas realizadas do efluente analisado	69
Tabela 20. Redução da cor na degradação do efluente.....	70
Tabela 21. Redução da DQO durante o processo de degradação do efluente pelo processo <i>like</i> -Fenton	72

RESUMO

Karine Ribeiro. Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos.

Efluentes da indústria têxtil apresentam forte coloração e elevada carga orgânica decorrente do uso de corantes reativos nas etapas de tingimento. Devido a alta resistência desses corantes aos processos convencionais de tratamento, novas alternativas e tecnologias tem sido estudadas. A reação de Fenton, baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), constitui um processo de grande potencialidade para o tratamento de efluentes. O processo promove uma eficiente degradação de muitos poluentes, porém, esta eficiência pode ser melhorada se o sistema for assistido por uma fonte de radiação, conhecido como foto-Fenton. O controle preciso do pH é uma desvantagem do método, pois em valores de pH alcalinos ocorre a precipitação de Fe^{3+} diminuindo assim a sua eficiência. Para solucionar este problema, a utilização de formas imobilizadas de ferro tem sido usada. Deste modo, o objetivo maior deste trabalho é o de apresentar um estudo destinado a desenvolver formas imobilizadas de Fe^{3+} em acetato de celulose, e a sua utilização na degradação de corantes reativos e de um efluente natural, por processos do tipo *like-Fenton*. O material preparado foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de absorção atômica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia ultravioleta-visível. Os resultados dos estudos de degradação evidenciaram a eficiência catalítica do material preparado pois em tempos inferiores a 30 minutos, foi possível observar a total descoloração do corante Preto Reativo 5. Nos estudos envolvendo um efluente têxtil natural a descoloração foi de 85,71% após 180 minutos de reação.

Palavras-Chave: degradação, processo *like-Fenton*, corantes reativos, acetato de celulose.

ABSTRACT

Karine Ribeiro. Immobilization of ferric ions in cellulose acetate and its application in the degradation of reactive dyes.

Effluents from the textile industry have strong color and high organic load due to the use of reactive dyes in the dyeing steps. Due to the high resistance of these dyes to traditional treatment, new alternatives and technologies have been studied. The Fenton reaction, based on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in acid medium ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) is a process of great potential for the treatment of effluents. The process promotes the efficient degradation of many pollutants, however, this efficiency can be improved if the system is assisted by a radiation source, known as photo-Fenton. Precise control of pH is a disadvantage of the method, since in alkaline pH is the precipitation of Fe^{3+} thereby reducing its efficiency. To solve this problem, the use of immobilized forms of iron have been used. Thus, the main goal of this paper is to present a study to develop ways of Fe^{3+} immobilized in cellulose acetate and its use in the degradation of reactive dye effluent and a natural process by Fenton-like type. The material was characterized by infrared spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. The results of degradation studies demonstrated the catalytic efficiency of the material prepared in time for inferring the 30 minutes it was possible to observe the total decolorization of Reactive Black 5. In studies involving a natural textile effluent decolorization was 85.71% after 180 minutes of reaction.

Keywords: degradation, Fenton-like process, reactive-dyes, cellulose acetate

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a poluição ambiental a partir de resíduos gerados pela atividade humana tornou-se um grande problema para a sociedade. Neste contexto, podemos destacar a poluição dos recursos hídricos, no qual, grande parte da contaminação é decorrente do tratamento inadequado dos resíduos industriais. ^[1]

Dentre as indústrias que contribuem para a poluição do meio ambiente, destacam-se as indústrias têxteis que, devido ao seu elevado consumo de água e baixo aproveitamento dos insumos, geram grande volume de efluente com elevada carga orgânica e forte coloração. Um dos maiores problemas dos efluentes desta natureza é a presença de corantes que não são degradados nos sistemas convencionais de tratamento. Dentre os mais comuns encontram-se os corantes reativos do tipo azo, os quais podem sofrer biotransformação natural gerando subprodutos tóxicos. ^[2]

Em função deste panorama, o estudo de alternativas de tratamento eficientes e de baixo custo é uma grande necessidade. ^[3]

Dentre os vários métodos de tratamento de efluentes estão os processos oxidativos avançados (POAs), que caracterizam-se pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes. A reação de Fenton, baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), constitui um processo de grande potencialidade para o tratamento de efluentes. O processo promove uma eficiente degradação de muitos poluentes, porém, esta eficiência pode ser melhorada se o sistema for assistido por uma fonte de radiação, conhecido como foto-Fenton. Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido é a possibilidade de utilização de fontes de radiação menos energéticas e mais baratas, como o uso da luz solar. ^[4]

Infelizmente o controle preciso do pH é uma desvantagem do método, pois em valores de pH acima de 3 ocorre a precipitação de hidróxidos de ferro, reduzindo a eficiência do processo. Para contornar este problema, a utilização de formas imobilizadas de ferro em formas suportadas tem sido estudada. A importância da imobilização se baseia na hipótese de se trabalhar em pH mais neutro, característicos de efluentes naturais, bem como a reutilização do material preparado. ^[2]

Deste modo, o objetivo maior deste trabalho é o de apresentar um estudo destinado a desenvolver formas imobilizadas de Fe^{3+} em acetato de celulose e a sua utilização na degradação de soluções aquosas contendo corantes reativos, por processos do tipo *like-Fenton*.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral.

Preparar e caracterizar o compósito acetato de celulose/Fe e avaliar a sua potencialidade na degradação de corantes reativos via processos *like*-Fenton.

2.2. Objetivos Específicos.

- Imobilizar íons Ferro em acetato de celulose.
- Realizar a caracterização do material preparado (acetato de celulose/Fe).
- Verificar a potencialidade do compósito acetato de celulose/Fe na degradação de corantes reativos via processos do tipo *like*-Fenton.
- Verificar a potencialidade do material preparado na degradação de misturas de corantes reativos.
- Verificar a potencialidade do compósito acetato de celulose/Fe na degradação de um efluente natural.
- Avaliar a estabilidade do material após sucessivos estudos de degradação, levando-se em consideração o efeito de lixiviação do ferro para fase líquida e o consumo de peróxido residual.

3. Referencial Teórico

O desmedido crescimento populacional dos nossos dias, junto com a popularização do modelo consumista gerado nos países do chamado "primeiro mundo", tem propiciado a explosão industrial que caracteriza as últimas décadas. Esta atividade industrial é responsável pela produção de inúmeros produtos de primeira necessidade, razão pela qual tem-se transformado em verdadeiro símbolo das sociedades desenvolvidas. Além de proporcionar alimentos, materiais e serviços, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e visionários e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta. ^[5]

A maior conscientização dos riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. Alguns exemplos são a imposição de legislações mais restritivas, que visem a redução da quantidade e toxicidade das emissões, reciclagem e reuso de resíduos, adaptação e otimização de processos de produção e a substituição de matérias-primas tóxicas. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas. ^[6]

3.1. Importância da água

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. O volume total de água na Terra é estimado em 1,34 bilhões de km³, mas somente 2,7% deste valor correspondem à água doce, sendo que boa parte desta água encontra-se congelada nos pólos, cerca de três quartos, ou armazenada em depósitos subterrâneos. Os lagos, riachos, córregos e rios, que são as principais fontes de água potável, representam um conjunto de apenas aproximadamente 0,01% do suprimento total de água. Devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, em todo o mundo cerca de 1,1 bilhão de pessoas sofrem com a falta de água para as suas necessidades

mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água. Apesar da porcentagem reduzida de água doce disponível, a água é um dos recursos naturais mais utilizado pelo homem, sendo fundamental em uma ampla gama de atividades, tais como abastecimento público, processos produtivos industriais, agropecuária (responsável por 70% do consumo da água em nosso país), recreação e, infelizmente, como depósito de uma série de resíduos inerentemente produzidos durante as atividades antropogênicas. ^[4]

O Brasil é considerado um país privilegiado em termos de disponibilidade de recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce disponível no mundo. Até o final do século passado, a água era tida como um recurso abundante e praticamente inesgotável. Infelizmente esta concepção mostrou-se equivocada, pois constantes mudanças geoclimáticas vêm alterando a disponibilidade de água potável; muitas destas mudanças são decorrentes das atividades humanas. Além destes problemas, tem-se ainda uma série de carências quanto ao planejamento urbano e quanto à racionalização do uso da água. Não obstante, uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de remediação. ^[4]

3.2. Indústria Têxtil

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria se destaca entre os oito setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. A indústria têxtil consome cerca de 15% de toda a água destinada à indústria brasileira, sendo que as etapas de lavagem e de tingimento são as que mais consomem água no processo. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos. ^[7]

O potencial poluidor de uma indústria têxtil de pequeno/médio porte equivale ao volume de resíduos gerados por aproximadamente 7.000 pessoas ou, ainda, ao de 20.000 pessoas considerando-se o teor de material orgânico. ^[4]

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. É caracterizado por apresentar elevada carga orgânica e diferentes tipos de produtos químicos, que podem causar danos ao meio-ambiente se não forem adequadamente removidos e tratados. [8]

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 tingimento. [9-12]

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem 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 gases. [7] Para os corantes reativos do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos, cerca de 50% dos corantes aplicados no processo são descartados nas águas residuárias, aumentando assim, a concentração de DQO, a não biodegradabilidade e a cor. Estudos têm mostrado, que essa classe de corantes também podem sofrer biotransformação natural e gerar subprodutos tóxicos com caráter carcinogênico e mutagênico. [9-12]

Além dos corantes, outras substâncias utilizadas durante o processo de tingimento tais como gomas, soda cáustica, detergentes, sabões, antiespumantes, cloro, fenóis, emulsões, dispersantes, óleos, resinas, também estão presentes nos efluentes. Suas características físico-químicas incluem pH entre 8 e 11, sólidos totais variando de 1000 a 1600 mg.L^{-1} e teor de sólidos em suspensão de 30 a 50 mg.L^{-1} . [8]

3.3. Corantes e seus impactos ao meio ambiente

Desde o início da civilização, o homem tentou reproduzir as cores da natureza. Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais e de minerais. Somente em 1856, o químico britânico William Henry Perkin descobriu, acidentalmente, uma rota sintética

para a produção de um corante orgânico, a Malveína. A partir dessa descoberta, em poucos anos, os corantes sintéticos substituíram quase todos os antigos corantes naturais. ^[13]

A disponibilidade comercial de corantes é enorme e para atender à demanda dos clientes em relação a cores e tons, as empresas têxteis têm à sua disposição mais de 10.000 corantes, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil. ^[14]

A associação internacional ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) criada desde 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio-ambiente tem realizado grande esforço para fiscalizar a fabricação mundial de corantes sintéticos. ^[8] Mais de 90% dos 4.000 corantes testados pela ETAD apresentaram altos valores de toxicidade. As maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes diazo, básicos e diretos. ^[15] Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e sensibilização das vias respiratórias. ^[8]

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional responsável pela fixação à fibra. A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes. ^[8]

A estabilidade da molécula do corante esta intimamente associada à força de ligação química dos átomos dos grupos cromóforos. Uma das características mais importantes dos corantes é a sua durabilidade, ou seja, a propriedade de permanência sem alteração de sua cor, (resistência ou solidez à luz). Suas concentrações podem ser menores que 1 ppm, ou seja, inferiores a muitos outros compostos químicos presentes em águas residuárias e, mesmo assim, serão detectáveis por método espectrofotométrico. ^[8, 16]

3.3.1. Classificação dos corantes

Existem atualmente muitas classes de corantes utilizados nas indústrias têxteis, os quais são classificados de acordo com a estrutura química (grupo cromóforo) ou segundo a maneira pelo qual são fixados à fibra (grupo funcional). ^[8, 17]

3.3.1.1. Corantes Básicos

São conhecidos como corantes básicos ou catiônicos. São corantes solúveis em água, possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais), apresentam elevado número de cores e seus despejos são de caráter alcalino. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão. Dividem-se em diversas classes químicas: Azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina e quinolina. ^[18]

3.3.1.2. Corantes Ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação. ^[8]

3.3.1.3. Corantes Diretos ou Substantivos

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

Um exemplo é a malva (Figura 1), o corante que iniciou a síntese industrial de corantes, então conhecido como malveína, mas que atualmente não é mais utilizado. ^[8]

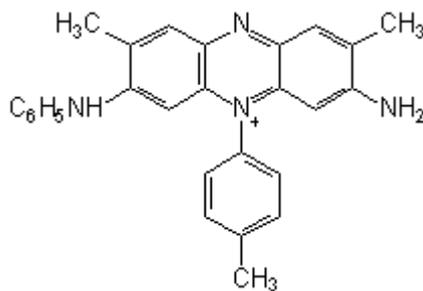


Figura 1. Malva - inicialmente conhecido como malveína ^[19]

Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito. ^[8]

3.3.1.4. Corantes de Enxofre

É caracterizado pela presença de enxofre na molécula. 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 uso. ^[20] São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes à remoção por lavagem, são insolúveis em água, mas podem ser dissolvidos numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor. ^[8]

3.3.1.5. Corantes à Cuba

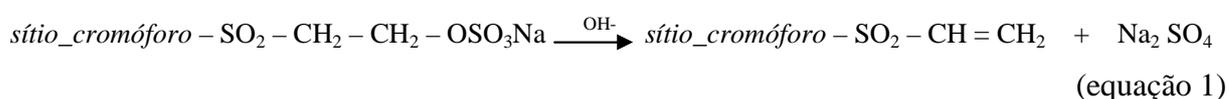
São corantes insolúveis em água. Através de redução em meio alcalino, formam um produto solúvel chamado leuco-derivado (cuja solução se denomina “tina”) que, por meio da oxidação posterior, é fixado sobre a fibra, com reprodução do corante insolúvel. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos. Também são chamados de corantes a tina e de redução. ^[8]

3.3.1.6. Corante Disperso

São denominados corantes não-iônico, insolúveis em água. São aplicados na forma de dispersões aquosas ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras. Estas fibras não possuem grupos ácidos ou básicos para fixar corantes diretos e são sensíveis à hidrólise nas condições fortemente alcalinas do tingimento. Os corantes dispersos apresentam limitações importantes, freqüentemente não apresentam resistência à lavagem, tendem a sublimar e estão sujeitos a desaparecer com NO₂ ou ozônio atmosférico, uma condição conhecida como branqueamento gasoso. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila. ^[8]

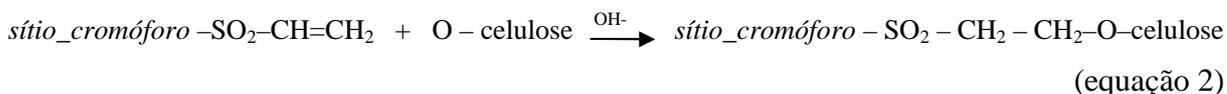
3.3.1.7. Corante Reativo

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com os grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfônico, ^[8] conforme pode ser visto na equação 1:



O grupo sulfato aumenta a solubilidade do corante em água e o grupo vinilsulfônico é responsável pelo aumento da afinidade do corante. Na presença de excesso de álcali e temperatura elevada (95°C) o grupo vinilsulfônico reage com os grupos hidroxila livres da

celulose (equação 2), formando uma ligação éter que proporciona a alta estabilidade de cor do tecido tingido ou estampado com corantes reativos.



Os corantes reativos apresentam como característica alta solubilidade em água e possuem uma ligação covalente entre o corante e a fibra. Esta ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido. ^{[21] [8]}

Os corantes reativos representam 20-30% dos corantes mais utilizados na atualidade. Apresentam 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 nas águas residuárias. ^[22]

A baixa biodegradabilidade dos corantes reativos leva a dificuldades quanto a sua eliminação por tratamentos convencionais. A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise dos grupos reativos, o que torna o corante inerte quimicamente. Entretanto, foi demonstrado que tais compostos, na forma não hidrolisada, apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, o que leva a uma grande preocupação quanto aos aspectos ecológicos. ^[8]

Pelos motivos salientados, o tratamento de resíduos aquosos contendo corantes deve ser encarado como prioridade. Infelizmente, grande parte das rotinas de tratamento utilizadas pela indústria apresenta baixa eficiência, o que faz com que o estudo de novas alternativas de tratamento se torne cada vez mais necessário. ^[23]

3.3.1.7.1. Corante Preto Reativo 5

O corante Preto Reativo 5, pertence ao grupo dos corantes reativos, sua estrutura química apresenta o grupo cromóforo azo e como grupo reativo, possui o vinilsulfona. Na Figura 2 está representada a estrutura deste corante. ^[24]

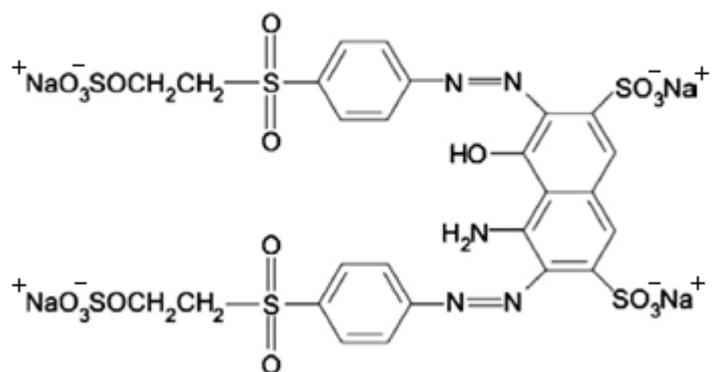


Figura 2. Estrutura química do corante Preto Reativo 5 ^[25]

O grupo azo é 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. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos, ^[26] produz um tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade.

Os azo corantes em geral, representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo seu principal uso para tingimento de fibras têxteis. ^[14]

3.4. Métodos de tratamento para efluentes industriais

A busca por processos mais eficientes de remoção de poluentes no meio ambiente tem sido um grande desafio para as indústrias. 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 constituído. ^[27] Os métodos de tratamentos de efluentes industriais podem ser basicamente divididos em dois grupos: 1) processos convencionais e 2) os processos oxidativos.

3.4.1. Métodos convencionais de tratamento

Os processos biológicos são bastante utilizados para o tratamento de efluentes industriais, principalmente em função do baixo custo e das facilidades para implementação de sistemas de tratamento para grandes volumes. Os métodos de tratamento biológicos diferem entre si de acordo com a presença ou não de oxigênio, sendo chamados de tratamentos aeróbicos e anaeróbicos, respectivamente. ^[13] Os processos aeróbicos, permitem a transformação de compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O, enquanto que os anaeróbicos utilizam bactérias que levam à formação de CH₄ e CO₂. 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 biodegradáveis. ^[28]

O tratamento com lodos ativados é um dos sistemas biológicos de degradação de maior eficiência, sendo o mais empregado pela maioria das indústrias. Devido a sua versatilidade, este método é capaz de remediar uma ampla gama de compostos orgânicos poluentes. O processo consiste basicamente de um tanque de aeração, onde o efluente é adicionado e agitado na presença de microorganismos e ar, nesta etapa ocorre a oxidação da matéria orgânica do efluente. O sistema é dotado ainda de um tanque de sedimentação, no qual são sedimentados os flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração. Uma característica do sistema de lodos ativados é a recirculação de grande proporção de biomassa, fazendo com que boa parte dos microorganismos permaneçam por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos e reduz o tempo de retenção do efluente. Infelizmente, este tipo de processo apresenta os inconvenientes de ser susceptível à composição do efluente, requer um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes, produz grande volume de lodo e ainda necessita de uma grande área territorial para instalação. Além disso, muitos compostos não são efetivamente degradados pelos microorganismos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos, ficando adsorvidos nos flocos de lodo, o que gera um novo problema a respeito da disposição final desta biomassa contaminada. ^[4]

Os processos físico-químicos, como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e membranas são métodos não destrutivos, pois apenas transferem de fase, persistindo o problema de disposição final dos resíduos. [29]

O sistema de coagulação utilizando polieletrólitos ou floculantes inorgânicos (poliacrilamidas e sais de ferro e alumínio) seguido de separação por flotação ou sedimentação apresenta elevada eficiência na remoção de material particulado, porém a remoção de cor e compostos dissolvidos é deficiente. [14] O resultado depende do tipo de corante, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência utiliza-se um excesso de polieletrólitos que pode acrescentar um resíduo adicional ao efluente. [8] O processo de coagulação remove efetivamente corantes insolúveis, tais como corantes dispersos, mas não funciona bem para os corantes solúveis. Há também uma grande quantidade de precipitado criado durante o processo de coagulação, que pode por si mesmo ser considerado um poluente e elevar o custo do tratamento. [30]

Processos de separação moleculares fundamentados na utilização de membranas, como ultrafiltração e osmose reversa, são baseados na remoção de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem retidas pelo sistema. O sistema pode ser muito eficiente, porém o custo é alto e a limpeza de membranas problemáticas. Este sistema tem a vantagem de permitir o reuso da água no processo industrial. [31]

As técnicas de adsorção tem se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo ou outros materiais, como turfa, bentonita, lascas de madeira, etc. Em geral, consistem em um método lento, não econômico, porém efetivo principalmente para rejeitos de menor volume. A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos refratários presentes em muitos efluentes industriais e cuja remoção se torna difícil ou impossível por processos de tratamentos biológicos convencionais. É também comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais pesados sendo um processo bastante eficiente na sua remoção. O adsorvente mais comum em processos de tratamento de efluentes é o carvão ativado. [31]

Estes sistemas possuem a desvantagem de serem métodos não destrutivos, no qual, o volume dos resíduos é diminuído, porém a disposição das fases sólidas continua sem solução. [32]

3.5. Processos Oxidativos Avançados

Normalmente, os poluentes que não são adequados aos tratamentos físicos e biológicos apresentam alta estabilidade química, o que dificulta a sua completa mineralização. Esses poluentes necessitam de processos mais efetivos que os oferecidos pelos métodos convencionais de tratamento. [33]

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido descritos como uma alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. Os POAs se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), como mostra a Tabela 1. Esses radicais podem ser produzidos utilizando-se agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, além da radiação UV, ou de combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado reagente de Fenton. [15]

Tabela 1. Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes

Agentes Oxidantes	Potencial de Padrão de Redução (eV)
Flúor	3,03
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Oxigênio Atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical Peridroxil ($\cdot\text{O}_2\text{H}$)	1,70
Íon Permanganato	1,68
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro Elementar (Cl_2)	1,36
Oxigênio Molecular, O_2	1,23

FONTE: Mattos e colaboradores [34]

Os compostos orgânicos uma vez oxidados pela ação dos POAs, podem se tornar mais facilmente biodegradáveis. Além disso, os POAs são limpos e não seletivos, podendo atuar na degradação de vários compostos, seja em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida. Em águas residuárias coloridas, os radicais hidroxila atacam as ligações azo insaturadas do cromóforo, descolorindo assim o efluente. [35]

Os POAs podem ser classificados como processos heterogêneos ou homogêneos. Os heterogêneos são processos que utilizam catalizadores na forma sólida e os homogêneos são aqueles em que catalizadores e sistema constituem apenas uma fase. [36]

3.5.1. Processo UV, H_2O_2 e H_2O_2/UV

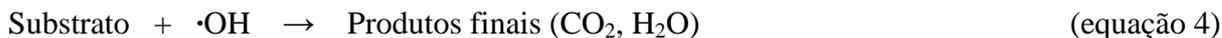
A radiação ultravioleta (UV) é capaz de decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações, gerando radicais livres. Entretanto, usualmente, esta decomposição ocorre a velocidades muito baixas. Já a combinação da luz UV com um agente oxidante é sempre mais eficiente do que apenas a utilização da radiação UV ou do oxidante sozinho. [37]

O peróxido de hidrogênio, o qual possui um alto poder oxidante (1,77 V), tem ampla aplicação na indústria, sendo utilizado no branqueamento de papel, na manufatura de alimentos e no tratamento de efluentes. Contudo, o uso do H_2O_2 pode não ser suficiente para a degradação de muitos poluentes, como fenóis, amins e outros compostos recalcitrantes, tornando-se necessário o complemento deste com outras substâncias. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxilas que possui reatividade inferior apenas ao flúor. [38, 39]

O peróxido de hidrogênio associado à radiação ultravioleta se torna uma técnica promissora na degradação de efluentes. O processo H_2O_2/UV pode levar à degradação completa e à conversão a CO_2 e H_2O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos.

A fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila (equação 3), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (equação 4). Quando o H_2O_2 está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (equação 5). Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas. Portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de H_2O_2 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 H_2O_2 , em O_2 e água. [29]



Segundo LEDAKOWICS e GONERA, a utilização de POAs contendo peróxido de hidrogênio deve ser feita cuidadosamente, uma vez que o residual de peróxido pode prejudicar um posterior tratamento biológico. [40]

3.5.2. Fotocatálise Heterogênea

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. [41]

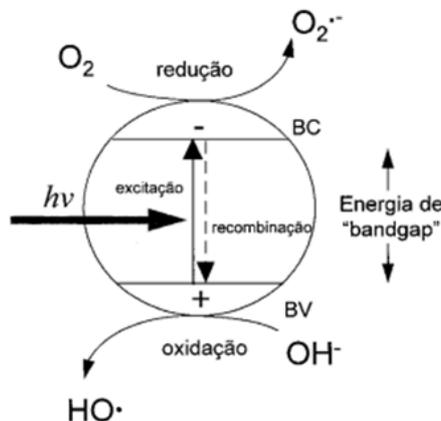


Figura 3. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução. [41]

Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equação 6-8), os quais podem subsequentemente 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 9).^{[41][42]}



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com luz solar.^[41]

Este processo apresenta muitas vantagens quando comparada com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à não toxicidade dos produtos utilizados no processo.^[43]

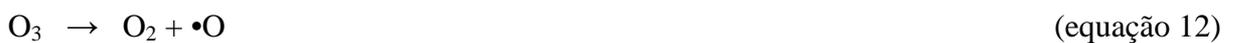
O uso do TiO_2/UV apresenta desvantagens no que se diz respeito à recuperação e separação do catalisador TiO_2 do efluente após a reação, que ocorre devido a quebra das partículas em partículas menores. Outro fator que afeta sua eficiência é a forma cristalina na qual o TiO_2 se encontra, anatase ou rutilo. A forma mais ativa é uma mistura híbrida com aproximadamente 70% na forma de rutilo e 30% na forma de anatase. Outro problema associado à fotocatalise heterogênea é quanto a forma de distribuição da irradiação que, na maioria dos reatores, não é uniforme, levando a uma diminuição da atividade do sistema.^[44]

3.5.3. Ozonização e O_3/UV

A ozonização é um processo oxidativo, no qual o agente oxidante utilizado é o ozônio (O_3). O ozônio é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade e ao seu elevado potencial de oxidação (2,07V). Os processos baseados em ozônio apresentam excelentes resultados para redução de cor dos efluentes, principalmente devido ao ataque direto aos grupamentos cromóforos, e reduz também a DQO. A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. As equações 10 e 11 mostram o princípio de formação do ozônio.



As reações envolvidas na ozonização podem ser diretamente do ozônio com as substâncias orgânicas presentes no efluente ou indiretamente através dos radicais $\cdot OH$. A formação de radicais hidroxilas se dá através da decomposição do ozônio, conforme as equações 12 e 13.



Apesar da ozonização ser potente e suficiente para degradar e mineralizar inúmeras substâncias, a formação dos radicais hidroxila pode ser intensificada a partir da adição de peróxido de hidrogênio, catalisadores e radiação UV. Estudos demonstram que, na presença de UV, o consumo de O_3 pode ser reduzido em cerca de 30%. ^[45]

Porém, o método também apresenta algumas desvantagens importantes, as quais são:

- O ozônio é muito reativo e corrosivo, ataca diretamente as tubulações, válvulas e tanques, exigindo assim um material resistente à corrosão, como o aço inoxidável;

- A ozonização não é econômico para águas residuais com elevados níveis de sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio, ou carbono orgânico total;
- O ozônio é muito instável e o processo possui uma cinética muito rápida;
- O ozônio deve ser gerado no local, não sendo eficiente em grandes volumes de água. Não se pode ter O₃ residual na água por um longo período de tempo.

3.5.4. Processo Fenton e foto-Fenton

O Reagente Fenton é um dos POAs mais antigos e mais estudados atualmente. A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 por H.J.H. Fenton, quando descobriu que usando um cataizador de ferro e peróxido de hidrogênio muitas moléculas poderiam ser facilmente oxidadas. Esse processo é caracterizado pela reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (equação 14). A partir dessa reação, são gerados radicais hidroxilas, •OH, que possuem alto poder oxidante, capaz de mineralizar uma série de compostos orgânicos. ^[46,47]



O processo Fenton tem sido bastante utilizado no tratamento de águas e efluentes contendo fenóis e clorofenóis, ácidos orgânicos, pesticidas organoclorados, surfactantes, hidrocarbonetos, material lixiviado de aterro sanitário, efluentes de indústrias alimentícias e também papelreira e corantes, além de promover o aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos em geral. ^{[48] [49]}

Chen e colaboradores ^[50] utilizaram a reação Fenton para degradar três azo corantes, o Preto Reativo 5, o Vermelho MX-B5 e Laranja G. A degradação dos corantes ocorreram na presença de baixas concentrações de ferro (1mg/L), e ao final de 30 minutos de reação, aproximadamente 90% dos corantes foi degradado.

Importantes melhoras na eficiência do processo têm sido reportadas recorrendo-se a utilização de sistemas assistidos por radiação UV, sendo denominados sistemas foto-Fenton. O processo Fenton pode estar associado com as radiações UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400nm) e Vis (400 a 800 nm). Esta característica favorece a aplicação em grande escala, pois a utilização deste processo pode ser realizada sem necessariamente recorrer a fontes mais

energéticas. Desse modo, o processo Fenton é considerado vantajoso quando realizado sob energia solar, pois grande parte do espectro pode ser aproveitada. O uso da irradiação solar em processos de tratamento de efluentes é particularmente interessante porque reduz a zero os custos com energia, especialmente em países tropicais como o Brasil, onde a incidência é alta. [51,52]

Seu mecanismo reacional consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila (equação 14). Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (equação 15), pela ação da radiação UV/Visível, retornando ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila. [53,54]



Este aumento da eficiência é atribuído principalmente à: 1) fotorredução de íons Fe^{3+} formando íons Fe^{2+} que reagem com H_2O_2 ; 2) aumento da decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz UV. [55]

Devido a essa eficiência, um grande número de trabalhos tem demonstrado aplicabilidade do sistema H_2O_2 e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Muruganandham e Swaminatham [56] avaliaram a descoloração do azocorante laranja reativo 4 pelo processo Fenton e foto-Fenton. Os dois processos descoloriram o azo corante, porém, o processo foto-Fenton apresentou melhor eficiência.

Núñez e colaboradores [57] estudaram a descoloração e a mineralização de dois azocorantes, o Vermelho Reativo 141 e o Vermelho Reativo 238, usando o processo Fenton e foto-Fenton utilizando luz solar. A degradação dos corantes foi maior na presença de luz e a remoção de COD foi de 100% utilizando luz solar.

A natureza homogênea do processo e a possibilidade de desenvolver sistema assistidos por radiação visível, conferem ao sistema foto-Fenton uma elevada potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento. Infelizmente sérias restrições operacionais dificultam ou até impedem o desenvolvimento de rotinas de tratamentos orientadas a resíduos industriais. Uma das grandes limitações do processo é o controle de pH, que entre 2,5 e 3,0 proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de óxidos férricos hidratados em valores de pH acima de 3,0, diminuindo

drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila como mostra a equação 16. ^[58-62]



Sun e colaboradores ^[63] estudaram a degradação do corante Amido Black 10B por processo Fenton, avaliando os efeitos dos parâmetros pH, concentração de peróxido de hidrogênio e ferro. Os resultados indicaram que a degradação do corante foi significativamente influenciado pelo pH acima de 3. Em pH 3 a porcentagem de degradação foi aproximadamente 100%, enquanto que em pH 5, esse valor caiu para 60%, em tempos de reação de 60 minutos.

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 em corpos d'água. ^[60]

Para contornar este problema, a utilização de formas imobilizadas de ferro em uma matriz tem sido usadas frequentemente. ^[14] A imobilização de íons e óxidos férricos são utilizados para aplicação em processos conhecidos como “*like-Fenton*”, isto é, processos que se iniciam na segunda etapa do processo foto-Fenton descrito anteriormente (equação 15). Uma das grandes vantagens em utilizar sistema imobilizado, é a possibilidade de uma ampla faixa operacional de pH, bem como a capacidade de reutilização do material. ^[64]

A utilização do processo Fenton ou foto-Fenton com ferro imobilizado em uma matriz apresentam vantagens como a 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 tratados. 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 Federal Conama n°20 de 18 de junho de 1986. ^{[6] [65]}

3.6. Acetato de celulose

O acetato de celulose (AC) (Figura 4) é um polímero termoplástico, possui alta dureza, maciez ao toque, resistência a impactos, baixa flamabilidade e facilidade de processamento. O acetato de celulose é o éster orgânico de maior importância que tem aplicações comerciais em diversas áreas sendo largamente utilizado como filmes, fibras, plásticos e membranas.

Quando biodegradado ou incinerado, esse material libera CO₂ para a atmosfera. É produzido pela acetilação da celulose, através da reação com ácido acético e anidrido acético utilizando ácido sulfúrico como catalisador. [66-67]

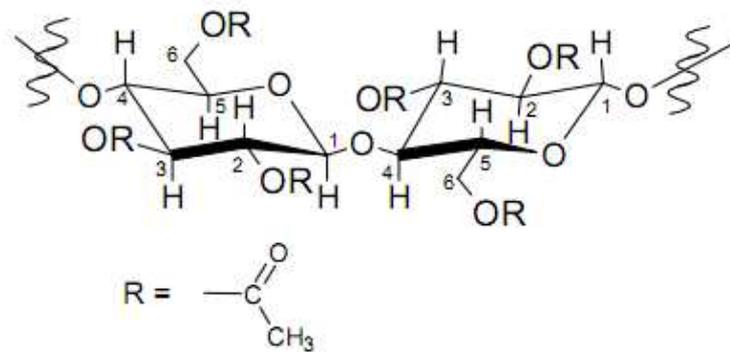


Figura 4. Estrutura molecular do acetato de celulose [67]

O acetato de celulose pode ser facilmente moldado em diferentes formas como membranas, filmes, fibras ou pérolas. [68-72]

O AC é frequentemente utilizado para preparar compósitos, pois apresentam diversas vantagens como baixo custo, disponibilidade, biodegradabilidade e boa estabilidade térmica (até 473 K). [73]

O AC pode ser modificado quimicamente através de reações que envolvem os seus grupos acetatos, sendo assim, podemos imobilizar íons férricos diretamente sobre o acetato de celulose, obtendo dessa forma um material com grande potencial para a degradação de corantes reativos através do processo foto-Fenton. É importante lembrar que, o AC sendo um polímero atóxico possibilita a sua utilização sem agredir diretamente o meio ambiente. [74]

Devido a essas características, neste trabalho foi preparado um material catalisador contendo acetato de celulose e ferro.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação do compósito acetato de celulose/Fe

Inicialmente, preparou-se uma solução dissolvendo 10g acetato de celulose em pó (Aldrich, com teor de grupos acetil de 40%) em uma mistura de acetona e ácido acético glacial. A essa solução foi adicionado uma quantidade desejada de FeCl_3 , de modo a obter uma solução com 1 ou 5% (m/m) de Fe^{3+} . Após uma semana a solução gelatinizou. Para estudos preliminares, o gel de acetato de celulose + ferro foi gotejado em água deionizada, obtendo-se assim o acetato de celulose/Fe. Quando o gel é gotejado, ele solidifica formando pequenas esferas. O compósito obtido foi deixado durante uma semana em repouso em água deionizada. Após esse período, o material apresentou descoloração, demonstrando que todo o ferro foi lixiviado. A dificuldade de fixação do ferro na superfície do acetato de celulose se deve, provavelmente, a protonação da superfície do acetato devido à alta acidez da solução de acetato de celulose. Para contornar essa dificuldade, o gel foi gotejado em uma solução básica de KOH (pH=14) e deixado uma semana em repouso na mesma solução para a estabilização do ferro. O acetato de celulose/Fe foi lavado com água deionizada e foi seco ao ar. O material preparado tem diâmetro médio de 4 ± 1 mm.

Diferentes proporções de ácido acético e acetona na preparação da solução inicial também foram testadas, com o intuito de verificar a eficiência da imobilização de íons ferro no acetato de celulose. As proporções 1:1; 1:2 e 1:4 v/v de ácido acético e acetona, respectivamente, foram estudadas. Resultados mostraram que a proporção de 1:4 v/v de ácido acético e acetona foi mais eficiente.

Foram preparados dois materiais com quantidades de ferro imobilizado em acetato de celulose, sendo 1 e 5% (m/m) de Fe^{3+} . O fluxograma abaixo (Figura 5) mostra o procedimento final de preparação para ambos os casos. Os compósitos obtido serão designados doravante por ACFe1, amostra no qual foi adicionado 0,1g de FeCl_3 (1% (m/m) de Fe^{3+}), e ACFe2, quando adicionado 0,5g de FeCl_3 (5% (m/m) de Fe^{3+}).

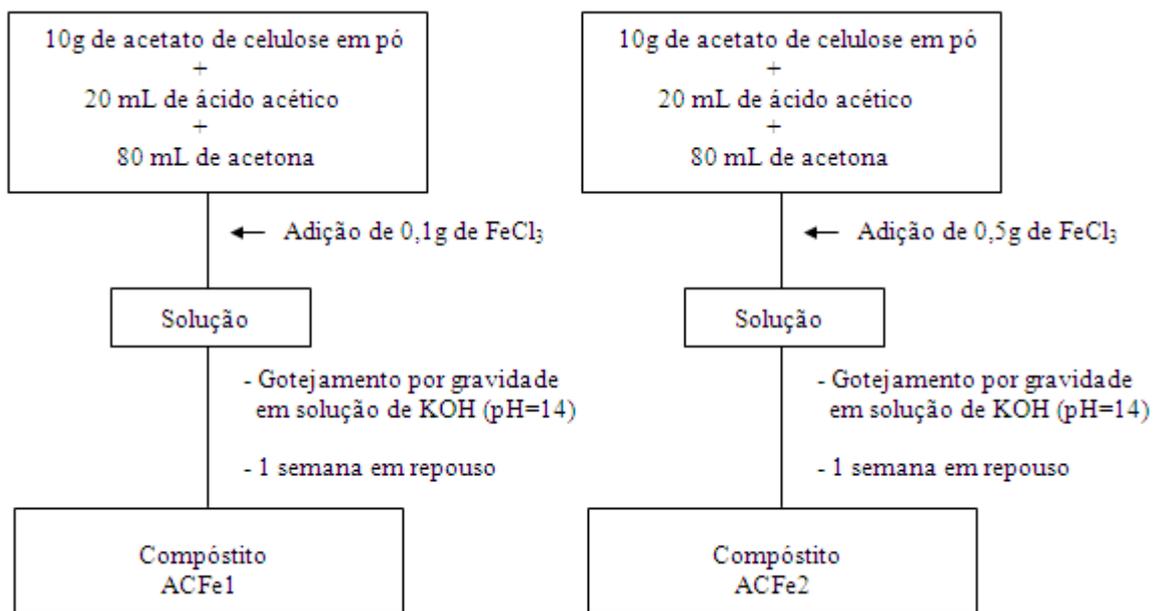


Figura 5. Fluxograma representativo do método de preparação dos compósitos de acetato de celulose/Fe

A Figura 6 mostra a imagem do compósito ACFe1 e o compósito ACFe2 preparados.



(a)



(b)

Figura 6. Compósitos preparados. (a) ACFe1 e (b) ACFe2

4.2. Caracterização do compósito Acetato de Celulose/Fe

4.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica

A quantificação de Ferro presente no compósito acetato de celulose foi determinada por espectrometria de absorção atômica em um Espectrometro de Absorção Atômica em chama (FAAS), VARIAN, Spectraa 220, com lâmpada de Fe (5mA e $\lambda = 248,3\text{nm}$), ar/acetileno.

As medidas de Absorção Atômica foram realizadas em temperatura ambiente em triplicata. A análise se iniciou com a abertura do material por digestão em ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado, à quente. A solução obtida foi diluída com água e o pH foi corrigido para 3, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 250 mL e efetuado a quantificação de ferro da amostra.

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho

Devido a dificuldade de transformar o material preparado em pó, para análise de espectroscopia no infravermelho foram preparados filmes de acetato de celulose/Fe. O método de preparação foi o mesmo utilizado na preparação das esferas, diferenciando apenas na etapa final, que ao invés de gotejar o gel de acetato de celulose/Fe em solução de KOH o gel foi disposto sobre uma placa de vidro formando membranas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em equipamento modelo Nicolet IR 200 FT-IR, na região de 3800 a 500 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e as amostras foram preparadas na forma de pastilha usando KBr como dispersante. As pastilhas foram preparadas homogeneizando 10 partes de KBr e 1 parte de amostra. Para cada amostra foram realizadas 64 varreduras.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550 no departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa –

UEPG. As amostras foram fixadas em porta-amostra de alumínio utilizando uma fita condutora de carbono e recobertas com um filme condutor de ouro. As micrografias dos materiais foram obtidas com um aumento de até 5000 vezes.

4.2.4. Análise Térmica

Todas as medidas foram feitas em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 200 ml/min, em uma rampa de aquecimento de 10°C/min e uma programação de 20 a 900 °C. O aparelho utilizado para estudo foi um equipamento da marca Seiko, modelo 6300.

4.2.5. Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos de reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB 2000, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio com detectores de silício (UV-Vis, 350-720 nm) e de germânio (IV próximo, 720-1050 nm). Foi utilizado um acessório com feixe múltiplo de fibras ópticas apontadas para a superfície do compósito.

4.3. Processo *like*-Fenton

Para os estudos de degradação foram utilizados os seguintes corantes: Preto Reativo 5 (C.I. 20505), Laranja Reativo 16 (C.I. 17757), Azul Reativo 19 (C.I. 61200) e Amarelo Brillante 3G-P (C.I. 18972). As estruturas desses corantes estão apresentadas na Figura 7:

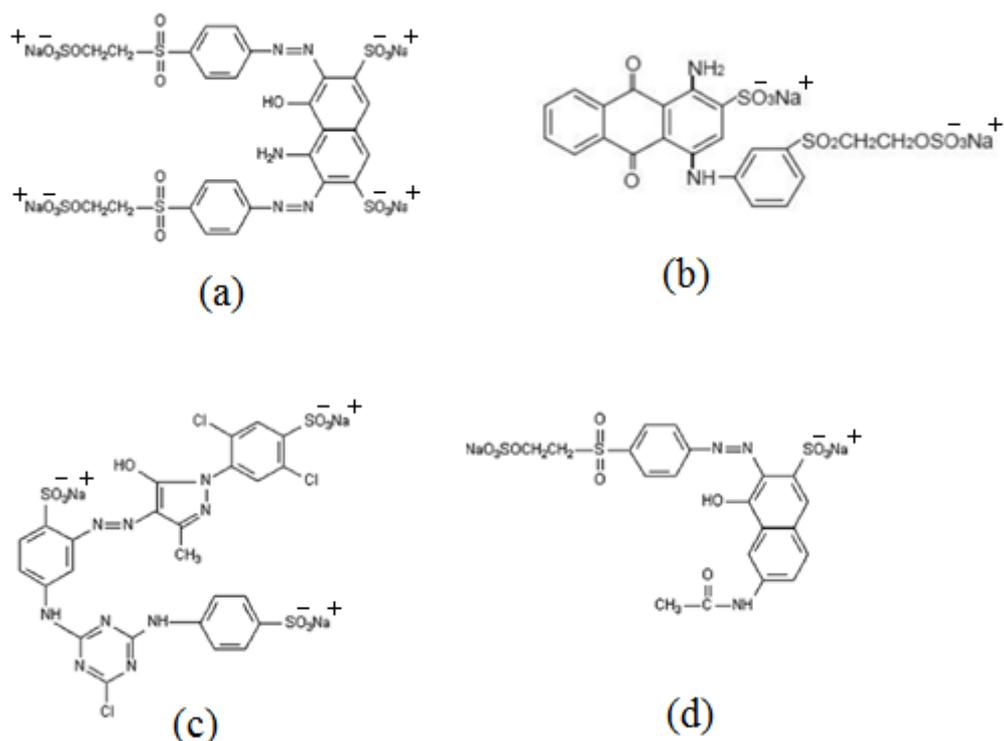


Figura 7. Estruturas dos corantes: a) Preto Reativo 5; b) Azul Reativo 19; c) Amarelo Brillhante 3G-P; d) Laranja Reativo 16. [1, 25, 75]

4.3.1. Tratamento Fotoquímico

O processo foto-Fenton foi realizado em reator fotoquímico de bancada, equipado com refrigeração por água e agitação mecânica. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex como mostra a Figura 8. Neste reator foram tratadas amostras de 100 mL de solução do corante Preto Reativo 5 com concentração de 50 mg.L^{-1} , com 1g de acetato de celulose/Fe e quantidades já otimizadas de H_2O_2 . O pH da solução foi corrigido para 3,0; conforme planejamento fatorial. O fluxograma representativo do estudo de degradação e todas as suas etapas é mostrado na Figura 9.

O tempo de reação total para a degradação do corante foi de 50 minutos, no qual, alíquotas da solução do reator foram coletadas a cada 10 minutos, com auxílio de uma seringa de 10 mL, para controle analítico. A temperatura proporcionada pela refrigeração de água era de 20°C .

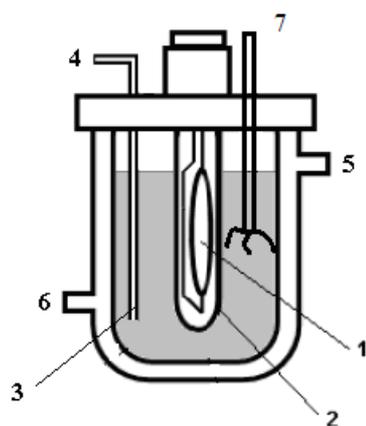


Figura 8. Representação esquemática do reator fotoquímico: 1.Lâmpada a vapor de mercúrio; 2. Bulbo de vidro; 3. Coletor de amostra; 4. Retirada de amostra com seringa adaptada; 5. Entrada de água; 6. Saída de água; 7. Agitador mecânico.

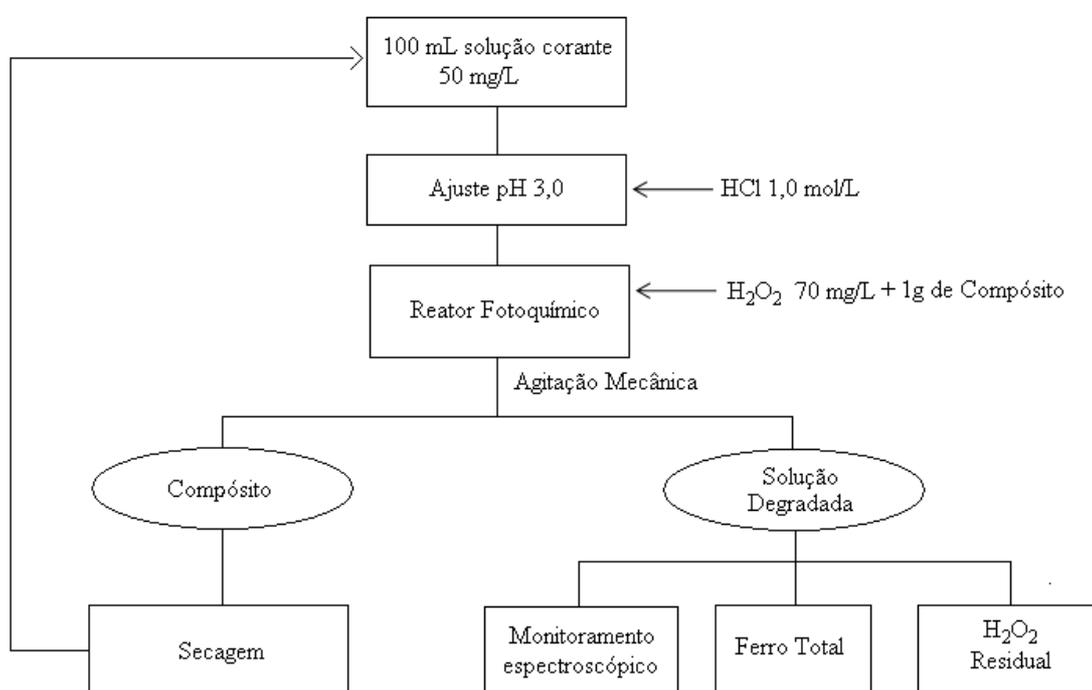


Figura 9. Fluxograma representativo do estudo de degradação através do processo *like-Fenton*

4.3.2. Estudo de Otimização das variáveis operacionais.

A eficiência do processo foto-Fenton depende de algumas variáveis operacionais, dentre as quais se destacam: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro. Devido a isso, a otimização dessas variáveis na descoloração de corantes foi estudada por meio de planejamento fatorial 2^3 , levando em conta variação de pH, a concentração de H_2O_2 e a quantidade de ferro utilizada na preparação do compósito de acetato de celulose.

O tempo de reação para o planejamento fatorial foi de 10 minutos.

4.3.3. Peróxido de Hidrogênio Residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual é extremamente importante no processo de degradação por reação foto-Fenton, a eficiência do processo está diretamente ligado ao seu consumo, pois quando ele é totalmente consumido a formação de radicais hidroxila é interrompida, sendo necessária a sua reposição.

O peróxido de hidrogênio residual foi determinado espectrofotometricamente, utilizando-se metodologia fundamentada na reação entre uma solução ácida de metavanadato de amônio com peróxido de hidrogênio, que resulta na oxidação e redução dos átomos de vanádio. Após essa reação, ocorre uma mudança na coloração, que antes era amarela e depois passa a ser vermelho-alaranjada. A alteração da cor está diretamente ligada a concentração do H_2O_2 que pode ser obtida por meio de espectrometria UV-Vis, analisada no $\lambda = 446\text{nm}$ que é o máximo de absorção da coloração do composto. ^[76-77]

A curva de calibração obtida para as medidas está representada na Figura 10.

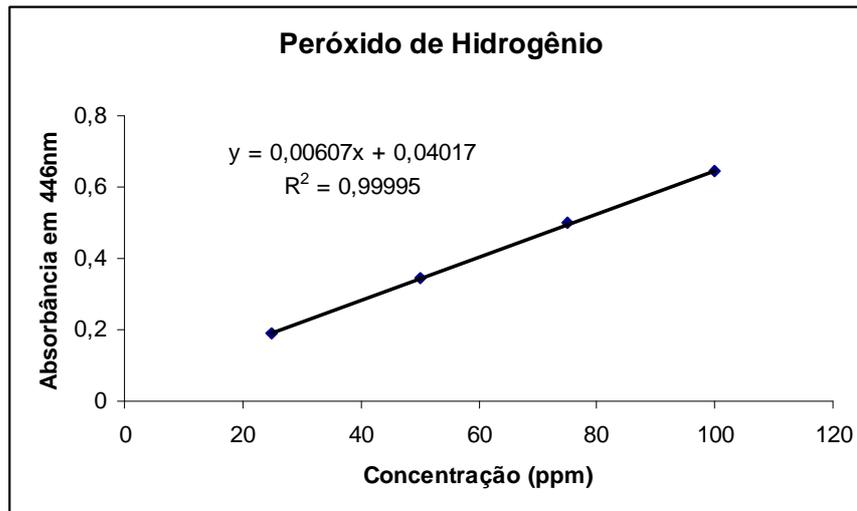
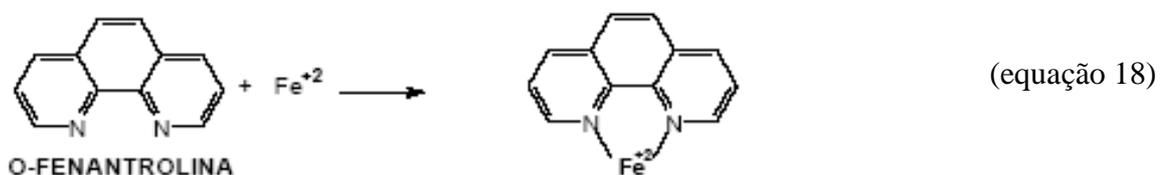
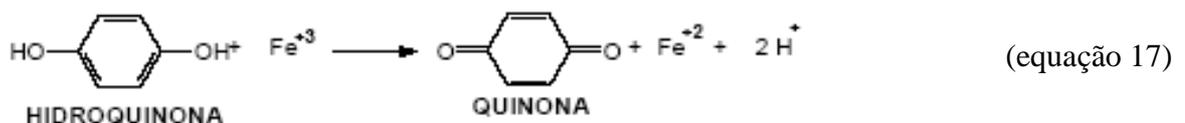


Figura 10. Curva de calibração utilizada nas medidas de peróxido de hidrogênio

4.3.4. Lixiviação de Ferro

Determinações de ferro lixiviado nas amostras coletadas durante o experimento, foram obtidas utilizando o método do o-fenantrolina. Este procedimento consiste na redução do ferro com hidroquinona (equação 17) e complexação do mesmo com o-fenantrolina (equação 18). A solução alaranjada obtida está diretamente ligada à concentração de ferro presente na amostra, a qual foi medida na região de $\lambda = 508\text{nm}$ por espectrofotometria UV-Vis. [2]



A curva de calibração obtida para determinar ferro total nas medidas está representada na Figura 11.

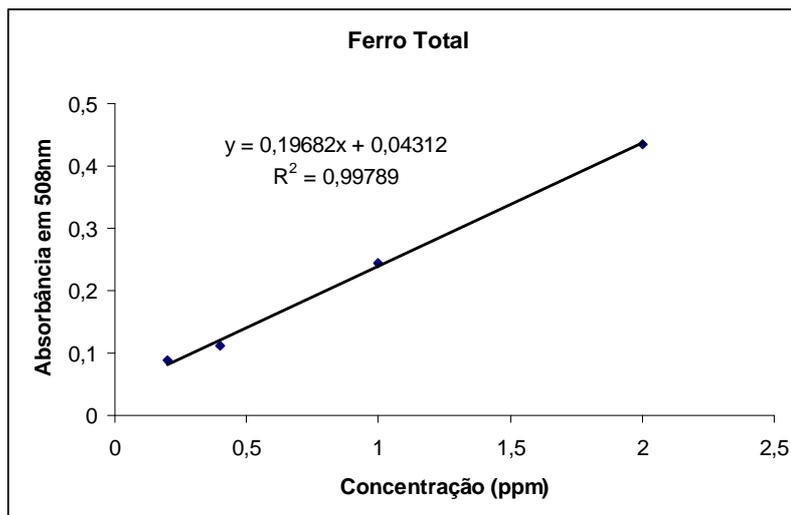


Figura 11. Curva de calibração para determinação de ferro total

4.3.5. Cor-Absorbância

O monitoramento espectroscópico da degradação dos corantes foi realizado através de espectroscopia no ultravioleta-visível, em um espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Como referência foi utilizado água destilada.

A porcentagem de degradação foi calculada mediante a redução da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção de cada corante (Preto Reativo 5 (597 nm), Azul Reativo 19 (592 nm), Amarelo Brilhante 3G-P (404 nm) Laranja Reativo 16 (494nm)). Assim, a degradação foi calculada segundo a equação 19.

$$\% \text{ de degradação} = \left(1 - \frac{a_i}{a_0} \right) \times 100 \quad (\text{equação 19})$$

onde:

a_0 é a absorbância inicial do corante;

a_i é a absorbância final das amostras em um tempo reacional qualquer.

4.3.6. Determinação de pH, resíduos sólidos e DQO de um efluente real

O efluente analisado foi fornecido por uma empresa de tinturaria localizada na região de Curitiba. O resíduo é oriundo de operações de tingimento de fibras de algodão (confecção de jeans). Amostras desse efluente foram analisadas para determinar algumas características principais, tais como pH, DQO, existência de resíduos sólidos: sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis.

4.3.6.1. Determinação de pH e Sólidos

Com auxílio de um pHmetro, foi determinado o pH do efluente a partir de uma alíquota do mesmo. Obteve-se um valor de aproximadamente 7,12.

Para a caracterização das concentrações de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF) e Sólidos voláteis (SV) do efluente em questão, foi coletada uma amostra de 100mL e transferida para uma cápsula de porcelana, a qual foi aferida adequadamente. As determinações de ST, SF e SV foram realizadas seguindo o Método Gravimétrico apresentado pela ABNT ^[78] onde foram realizados os seguintes procedimentos:

4.3.6.2. Determinação de sólidos totais – ST

a) Uma cápsula de porcelana foi aferida deixando-a em mufla a (550 ± 50) °C por 1 hora, seguida por esfriamento em dessecador e pesagem.

b) Foi transferido para a cápsula 100 mL do efluente, medidos em proveta e evaporado em banho maria até a secagem.

c) Após evaporação da amostra, secou-se a cápsula com resíduo em estufa a 103-105°C durante 1hora.

d) Deixou-se esfriar em dessecador a temperatura ambiente e pesou-se em seguida.

Para calcular os sólidos totais, utilizou-se a equação 20:

$$ST = \frac{(MS - MR) \times 100}{VA} \quad \text{(equação 20)}$$

onde:

ST = Sólidos Totais, em mg/L

MS = Massa da Amostra Seca a 105 °C, em mg

MR = Massa do Recipiente, em mg

VA = Volume da amostra, em mL

4.3.6.3. Determinação de sólidos fixos – SF

a) Submeteu-se os sólidos totais obtidos conforme procedimento 4.3.6.2, à calcinação em mufla a (550 ± 50) °C por 1 hora.

b) Deixou-se esfriar em dessecador e pesou-se.

Para calcular os Sólidos Fixos, utilizou-se a equação 21:

$$SF = \frac{(MC - MR) \times 1000}{VA} \quad (\text{equação 21})$$

onde:

SF = Sólidos Fixos, em mg/L

MC = Massa cinza + massa do recipiente (mg)

MR = Massa do recipiente, em mg

VA = Volume da amostra, em mL

4.3.6.4. Determinação de sólidos voláteis- SV

O procedimento adotado para determinação de sólidos totais foi o seguinte:

a) Efetuou-se a diferença dos valores obtidos de sólidos totais (procedimento 1) e de sólidos fixos (procedimento 2), o valor encontrado implica no teor e sólidos voláteis. Para calcular os sólidos voláteis, utilizou-se a seguinte equação:

$$SV = ST - SF \quad (\text{equação 22})$$

onde:

SV= sólidos voláteis, em mg/L

ST= sólidos totais, em mg/L.

SF= sólidos fixos, em mg/L.

4.3.6.5. Análise de Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio é quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água, medida em teste específico. É expressa em miligramas de oxigênio por litro de água. Usada geralmente como indicador do grau de poluição de um corpo de água, ou de uma água residuária.^[79]

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.

Em tubos de ensaio com tampas de rosca de 15 mL de volume foram adicionados 2,0 mL de amostra degradada, 1,5 mL de solução digestora e 3 mL de solução catalítica. A solução digestora é preparada adicionando-se 4,903 g de dicromato de potássio, 33,3 g de sulfato de mercúrio II, 167 mL de ácido sulfúrico concentrado a um volume final de 1 L de água destilada. A solução catalítica é preparada adicionando-se 1,0395 g de sulfato de prata para 100 mL de H₂SO₄ concentrado. Os tubos de ensaio assim preparados, foram colocados sob refluxo a uma temperatura 105°C durante duas horas, para haver a oxidação, com a mistura oxidante de dicromato de potássio. Durante a oxidação o Cr (VI) se reduz a Cr (III). Após resfriamento, o dicromato não reduzido é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal para determinar a quantidade de dicromato de potássio consumida e a matéria orgânica é calculada em termos de equivalentes de oxigênio.^[80] Devido o fato do dicromato de potássio ser extremamente impactante ao meio ambiente, todos os resíduos gerados pela sua utilização foram colocados em recipientes de descartes, no qual a universidade é responsável pelo seu destino e tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Material

5.1.1. Quantificação de Ferro

Na preparação do ACFe1 e ACFe2 foram adicionados inicialmente 1 e 5% (m/m) de íons Fe^{3+} , respectivamente. Em seguida, cada material ficou uma semana em repouso na mesma solução de KOH em que foram preparados, como já descrito anteriormente. Após esse período, ambos os materiais apresentaram lixiviação de íons ferro e isso foi verificado pela quantificação de ferro por espectrometria de absorção atômica, como mostra a Tabela 2.

O ACFe2 através do planejamento fatorial, que será descrito posteriormente, foi o material utilizado na degradação de corantes pelo processo *like*-Fenton. A eficiência deste material foi testada mediante sucessivas reutilizações e a quantificação de ferro após esses estudos também foi verificada. Esses estudos de quantificação de ferro foram realizados com as mesmas esferas utilizadas nos três experimentos de degradação.

Para constatação de que o material ACFe2 preparado em KOH foi mais eficiente na imobilização de íons Fe^{3+} do que quando preparado em água, foi realizado a quantificação de ferro para ambos os casos.

Todos os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Quantificação de Ferro no compósito acetato de celulose

Amostra	[Fe] m/m %
ACFe1 preparado em KOH	0,28 ± 0,12
ACFe2 preparado em KOH	1,18 ± 0,48
ACFe2 preparado em água	0,17 ± 0,08
ACFe2 após 1º estudo de degradação (50 minutos)	0,91 ± 0,10
ACFe2 após 2º estudo de degradação (100 minutos)	0,55 ± 0,09
ACFe2 após 3º estudo de degradação (150 minutos)	0,52 ± 0,13

5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do ACFe1, e ACFe2 antes e após a realização do estudo de degradação são mostrados na Figura 12 e são comparados com o espectro do AC. Os espectros são praticamente iguais, apresentam bandas características em 3470 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações O-H das hidroxilas, bandas em 2946 e 2885 cm^{-1} correspondente à deformação axial C-H dos grupos CH_3 e CH_2 . A ampliação do espectro na região entre 1800 e 500 cm^{-1} (Figura 13) mostra uma banda em 1745 cm^{-1} atribuída a deformação axial da carbonila de ésteres (C=O), e a banda 1051 cm^{-1} que está relacionada com a deformação axial de C-O-C de éter. A banda em 1375 cm^{-1} está relacionado com a distorção angular do CH do grupo éster metílico.^[81-84] A Tabela 3 mostra as principais bandas de absorção dos compósitos de acetato de celulose.

Tabela 3. Bandas de absorção para os compósitos de acetato de celulose.

Número de Onda (cm^{-1})	Intensidade da banda	Banda característica
3470	médio	ν O-H
2946	fraco	ν C-H (CH_3)
2885	fraco	ν C-H (CH_2)
1745	forte	ν_{sim} C=O (ésteres)
1641	médio	ν_{assim} C=O (ésteres)
1439	fraco	δ CH_2
1375	médio	δ C-H (éster metílico)
1250	forte	ν C-O
1161	fraco	δ C-O
1051	forte	δ C-O-C (éter)
902	fraco	δ C-H
606	fraco	C-O dos grupos acetilas

FONTE: Barud e colaboradores^[84]

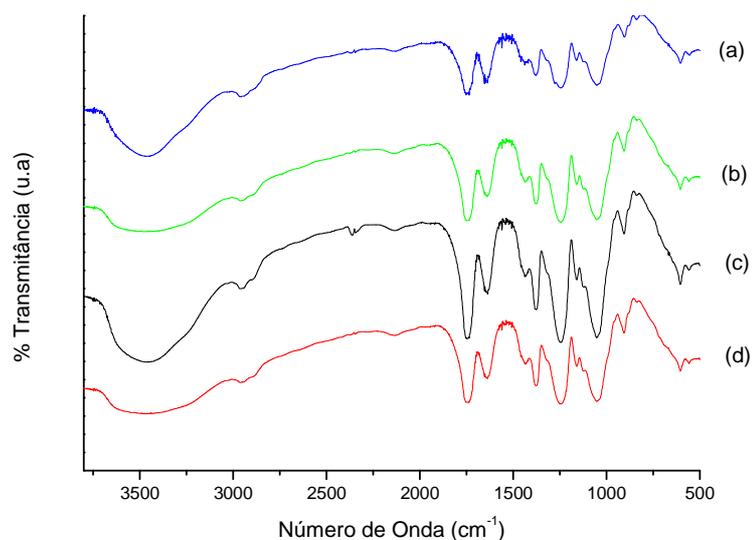


Figura 12. Espectro de Infravermelho na região entre 3800 a 500 cm^{-1} . (a) Acetato de celulose; (b) ACFe1; (c) ACFe2 antes do estudo de degradação; (d) ACFe2 após a realização do estudo de degradação.

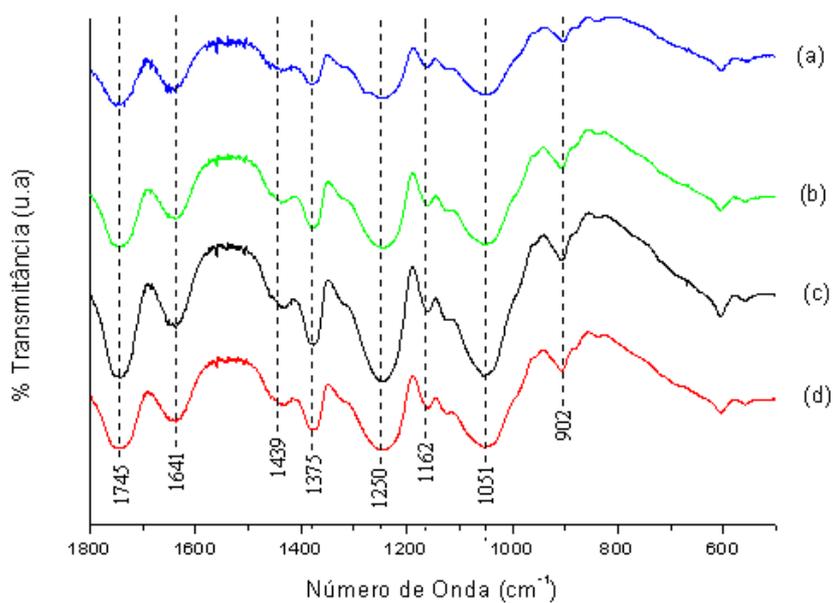


Figura 13. Ampliação do Espectro de Infravermelho na região entre 1800 a 500 cm^{-1} . (a) Acetato de celulose; (b) ACFe1; (c) ACFe2 antes do estudo de degradação; (d) ACFe2 após a realização do estudo de degradação.

A baixa concentração de ferro presente nas amostras não permite a identificação de bandas características de ferro, além das coincidências de bandas com as bandas características do acetato de celulose. Óxidos hidróxidos de ferro normalmente apresentam bandas em 1018cm^{-1} (lepidocrocita), 940cm^{-1} (ferridrita). Porém, as bandas mais intensas e definidas podem estar relacionados com a presença de ferro no acetato de celulose, como o observado nas bandas 1745 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} e 600 cm^{-1} . Esse evento é principalmente evidenciado quando comparando o AC com o ACFe2 na Figura 13.

5.1.3 . Espectroscopia UV-vis

A absorção na região visível e UV do espectro são causadas por variações na energia eletrônica. É sempre possível promover um elétron de um nível energético para outro. Contudo, os saltos de energia geralmente são tão grandes que a absorção ocorre na região do UV. Circunstâncias especiais podem tornar possíveis saltos menores na energia eletrônica que aparecem como uma absorção na região do visível. Essas circunstâncias podem ser encontradas em íons contendo camadas *d* ou *f* incompletas.

Assim, em íons de elementos de transição com um nível *d* apenas parcialmente preenchido, será possível promover elétrons de um nível *d* para outro nível *d* de energia maior. Isso corresponde a uma diferença de energia bastante pequena, ocorrendo absorção de luz da região do visível. [85]

Compostos de ferro apresentam diferentes colorações, em função dos estados de oxidação devido às transferências eletrônicas. A típica cor amarela do Fe^{3+} , como a lepidocrocita, é uma consequência do intenso campo ligante do Fe^{3+} e a transição de $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$. [86]

A Figura 14 mostra o espectro eletrônico do acetato de celulose sem ferro e do acetato de celulose/Fe. O acetato de celulose/Fe apresenta uma banda na região de 475 nm, atribuída as transições d-d, característica dos íons férricos.

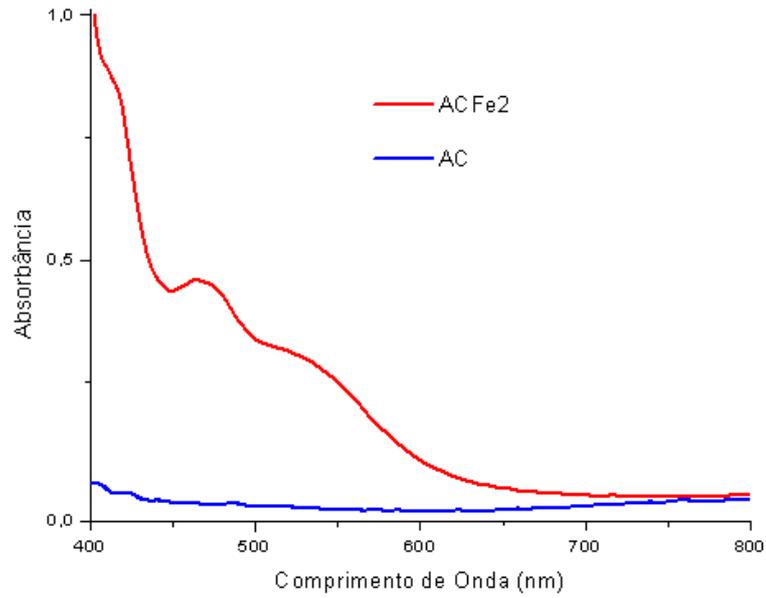


Figura 14. Espectro Eletrônico do AC e do ACFe2.

5.1.4 . Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para verificação da morfologia dos compósitos de acetato de celulose/Fe e são apresentadas nas figuras abaixo. A Figura 15 mostra a superfície do acetato de celulose sem modificação com íons ferro.

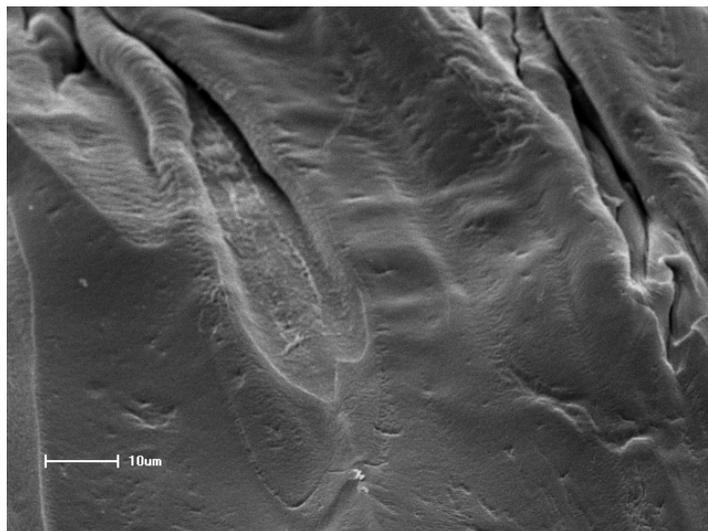


Figura 15. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do acetato de celulose sem ferro com ampliação de 1000 vezes.

Na Figura 16 podemos visualizar a superfície do ACFe 1 e na Figura 17 a superfície do ACFe2. As micrografias sugerem que o ferro está distribuído na superfície do acetato de celulose, porém, os cristais de ferro no ACFe1 são ligeiramente menores que no ACFe2.

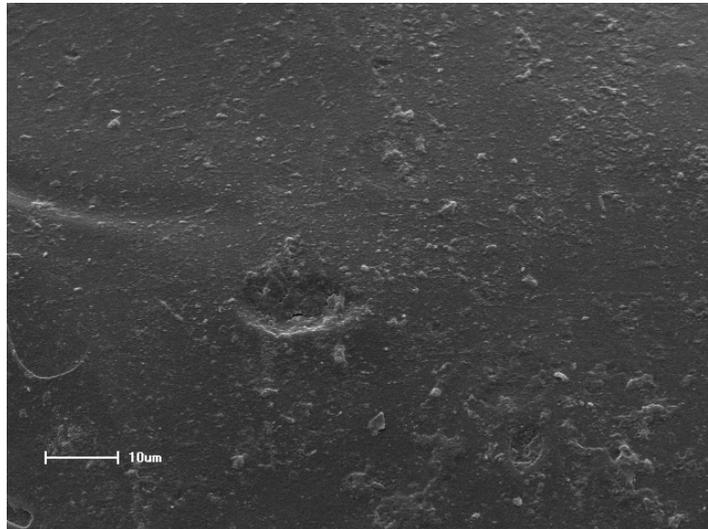


Figura 16. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o ACFe1 com ampliação de 1000 vezes.

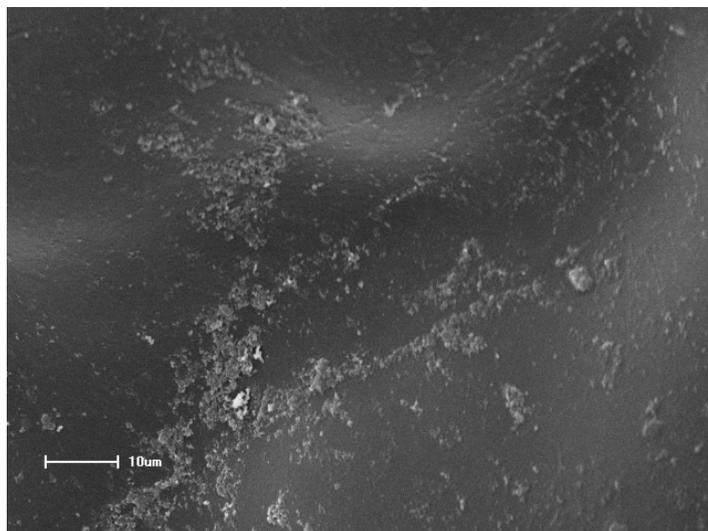


Figura 17. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o ACFe2 com ampliação de 1000 vezes.

A partir da imagem do MEV do ACFe2 após o seu uso em estudos de degradação (Figura 18), pode-se observar que os cristais de ferro diminuíram em relação aos da Figura 17,

demonstrando que houve lixiviação de íons ferro do compósito após o seu uso. As marcas na superfície do compósito é devido a ranhuras feitas pela espátula no momento de preparação.

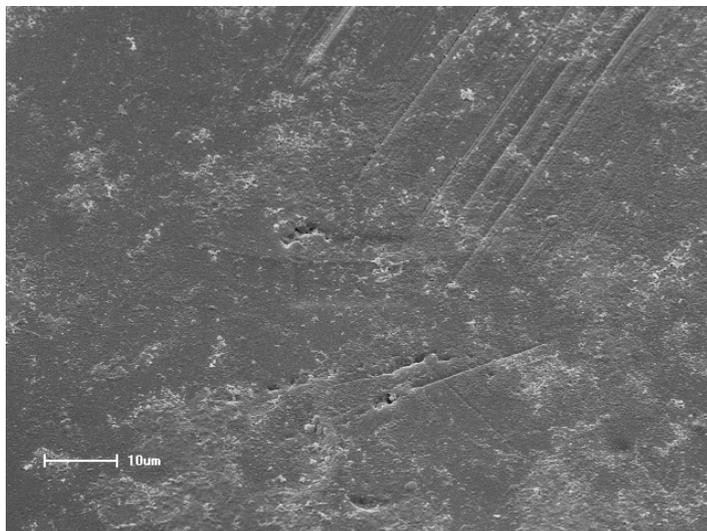


Figura 18. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o ACFe2 após estudo de degradação com ampliação de 1000 vezes.

5.1.5. Análises Térmicas

As análises de TG permitiram avaliar a estabilidade térmica do compósito acetato de celulose e o processo de perda de massa destes com o aumento da temperatura, conforme a Figura 19. Pode-se observar que a estabilidade térmica do compósito foi ligeiramente modificada pela presença do ferro, porém, o mesmo perfil de degradação foi verificado. A perda de massa no início é menor para o AC que contém ferro (10% em 150°C) do que a sem ferro (15% em 150°C). Isso se deve ao fato de que o ferro está fortemente aderido ao acetato de celulose impedindo a sua perda de massa. No final, esse efeito também é evidenciado, quando comparando o ACFe2 antes do estudo de degradação e após estudo. As esferas após estudo possuem menor quantidade (0,52% m/m), devido ao ferro que foi lixiviado (antes 1,18% m/m). Podemos notar que o ACFe1 teve comportamento similar. Como todas as medidas foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio não há formação de óxido que se decompõe em temperaturas maiores que 800°C.

Na Figura 19 podem ser observados três eventos de perda de massa. O primeiro evento entre 32°C e 235°C pode ser atribuído à evaporação de água e dos solventes voláteis utilizados

na preparação dos compósitos (acetona e ácido acético), o segundo evento entre 235 °C 330°C que é atribuído à degradação dos grupos acetatos e o terceiro e último evento inicia-se em 330°C e pode ser atribuído à degradação das cadeias de celulose. Os resultados obtidos condizem com o encontrado na literatura.^[87-90]

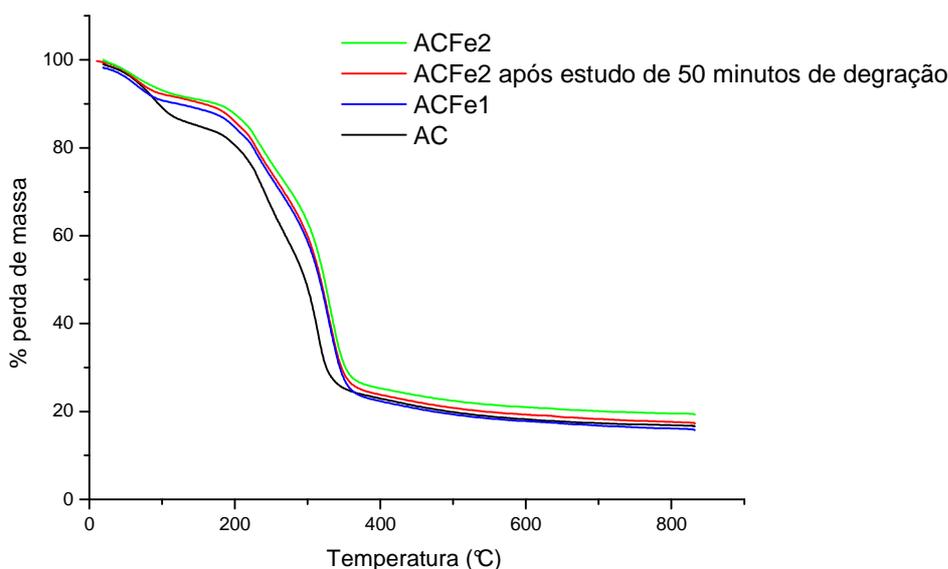


Figura 19. Curva TG do compósito acetato de celulose com e sem ferro

Em todos os materiais analisados foi observado a formação de quantidade considerável de resíduos, provavelmente constituídos de carbono e ferro. Esta quantidade foi maior quanto maior o teor de ferro presente no AC, devido ao aumento da estabilidade proporcionada pelo mesmo. Na Tabela 4 é apresentada a porcentagem de resíduo a 800 °C dos compósitos analisados.

Tabela 4. Porcentagem de resíduos dos compósitos de acetato de celulose à 800 °C por termogravimetria.

Material	Resíduo (%)
AC	15,93%
ACFe1	16,92%
ACFe2	19,45%
ACFe2 após estudo de 150 min de degradação	17,66%

5.2. Planejamento Fatorial.

Os planejamentos estatísticos de experimentos são uma ferramenta de grande utilidade na pesquisa científica, pois fornecem com menor quantidade de experimentos, maior quantidade de informações e de indicações sobre a influência de diferentes variáveis e principalmente das implicações das interações dessas variáveis sobre a resposta estudada.

Um dos problemas mais comuns, para quem faz experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. No início de qualquer experimento a primeira coisa que se deve fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse ^[91] que estão envolvidas no processo, e isso pode ser feito através de um planejamento fatorial.

Um planejamento fatorial consiste na realização de experimentos que investigam um processo produtivo ou um determinado sistema, no qual são alteradas as variáveis de entrada e observadas as respostas obtidas, com o objetivo de determinar as variáveis que mais influenciam o resultado de um determinado processo. O planejamento fatorial, além de ser mais racional, possibilita economia de tempo, de material e de recursos quando comparado a experimentos realizados por tentativas.

Para executar um planejamento fatorial, é necessário especificar quais são os fatores e quais os níveis que serão estudados para obtenção de uma determinada resposta. Os fatores, que são as variáveis controladas pelo pesquisador, podem ser tanto qualitativos como quantitativos. Os níveis são os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos, sendo um superior e outro inferior.

Na execução de um planejamento fatorial estão envolvidos k fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis. O caso mais simples é aquele em que cada fator k está em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta e, portanto, esse planejamento é denominado planejamento fatorial 2^k .

Neste trabalho, a otimização dos parâmetros operacionais foi obtida através de planejamento fatorial. Para isso, foram selecionados os fatores e os níveis que afetam diretamente a eficiência do processo. Nesse estudo foram variados a concentração do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o pH da solução de corante Preto Reativo 5 (50 mg.L^{-1}) e a

quantidade de ferro (m/m) no acetato de celulose, como representado na Tabela 5, o que configura um planejamento 2^3 .

Tabela 5. Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 a 25°C na degradação do corante Preto Reativo 5 (50 mg.L⁻¹) por processo *like*-Fenton

Variáveis	Nível(-)	Nível(+)
1: [H ₂ O ₂] (mg/L)	30	70
2: pH	3	5
3: % ferro inicial (m/m)	1%	5%

A Tabela 6 mostra a combinação dos três fatores em dois níveis (inferior e superior), totalizando 8 experimentos ao final.

Tabela 6. Planejamento fatorial 2^3 obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, da % de ferro inicial e do pH na degradação do corante Preto Reativo 5 por processos *like*-Fenton

Ensaio	Fator		
	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	% Ferro inicial (m/m)
1	30 (-)	3 (-)	1% (-)
2	30 (-)	3 (-)	5% (+)
3	30 (-)	5 (+)	1% (-)
4	30 (-)	5 (+)	5% (+)
5	70 (+)	3 (-)	1% (-)
6	70 (+)	3 (-)	5% (+)
7	70 (+)	5 (+)	1% (-)
8	70 (+)	5 (+)	5% (+)

O planejamento fatorial foi realizado em triplicata e seus resultados estão dispostos na Tabela 7 . Como todos os ensaios foram realizados em triplicata, produzindo 24 respostas no total, pode-se estimar o erro experimental da média de cada resposta individual.

Tabela 7. Porcentagem de degradação obtida no planejamento fatorial realizado em triplicata e a média de cada ensaio com seu respectivo erro experimental, após 10 minutos de reação.

Ensaio	% Degradação			Média
1	8,710	9,454	8,678	8,947 ± 0,439
2	28,275	27,266	25,587	37,042 ± 1,358
3	17,310	16,828	13,465	15,868 ± 2,09
4	18,863	15,455	17,805	17,374 ± 1,744
5	26,216	27,676	24,564	26,152 ± 1,557
6	76,578	77,321	75,358	76,419 ± 0,991
7	17,883	18,910	15,689	17,494 ± 1,645
8	43,274	43,890	44,030	44,030 ± 0,834

Com esses resultados, podemos observar que o ensaio 6 foi o que apresentou melhor porcentagem de degradação do corante. Logo, esse ensaio apresenta as melhores condições para a reação *like*-Fenton, as quais foram pH = 3,0; [H₂O₂] = 70 mg.L⁻¹ e compósitos de acetato de celulose com concentração de 5% de ferro inicial (m/m). A porcentagem de degradação nessas condições foi de 76,419%, esse resultado está de acordo com o reportado na literatura, que em valores de pH=3,0 a eficiência do processo foto-Fenton é máxima. Podemos constatar também, que utilizando formas imobilizadas de ferro podemos trabalhar em pH superiores, uma vez que em pH=5,0 a porcentagem de degradação obtida foi de 44,030%.

5.2.1. Cálculo dos efeitos

A partir dos resultados obtidos da porcentagem de degradação do corante, foi possível calcular o efeito que cada fator individual ou combinado, exerce sobre o processo de

degradação *like*-Fenton. Para calcular os efeitos principais e as interações entre eles, foi construído as colunas coeficientes de contraste (Tabela 8). O sinal negativo (-) representa o nível inferior e o positivo (+) o nível superior, e são obtidos pela multiplicação das colunas apropriadas. Por exemplo, os sinais da interação pH e [H₂O₂] são obtidos pela multiplicação do efeito individual pH por [H₂O₂].

Tabela 8. Coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2³. A última coluna contém os valores da porcentagem de corante degradado durante a reação *like*-Fenton para todos os ensaios

Ensaio	Efeitos principais e interações						\bar{y}
	[H ₂ O ₂]	pH	% ferro inicial (m/m)	pH e [H ₂ O ₂]	% ferro e [H ₂ O ₂]	% ferro, pH e [H ₂ O ₂]	
1	-	-	-	+	+	-	8,947
2	-	-	+	+	-	+	37,042
3	-	+	-	-	+	+	15,868
4	-	+	+	-	-	-	17,374
5	+	-	-	-	-	+	26,152
6	+	-	+	-	+	-	76,419
7	+	+	-	+	-	-	17,494
8	+	+	+	+	+	+	44,030

Todas as colunas de efeitos (elaborada pela multiplicação do sinal algébrico de cada fator dentro de um mesmo ensaio) têm oito sinais positivos e oito negativos. Isto significa que podemos interpretar qualquer efeito como a diferença entre duas médias, cada uma contendo metade das observações.

Transformando a tabela de coeficientes de contraste em uma matriz **X** com elementos +1 e -1, pode-se calcular todos os efeitos fazendo o produto **X^t.y**, onde **y** é o vetor coluna contendo as respostas médias dos ensaios.

Assim, para o cálculo do efeito principal [H₂O₂] basta atribuir os sinais da coluna do efeito do [H₂O₂] da Tabela 8:

$$\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{y} = \begin{bmatrix} - 8,947 \\ - 37,042 \\ - 15,868 \\ - 17,374 \\ + 26,152 \\ + 76,419 \\ + 17,494 \\ + 44,030 \end{bmatrix}$$

A resposta dessa multiplicação da matriz transposta pelo vetor y é dividida por 2^{k-1} , onde k é o número de fatores do planejamento, divide-se então por $2^{3-1} = 2^2 = 4$. Repetiram-se esses cálculos para todos os outros efeitos, e para as interações dos efeitos e os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Efeitos dos fatores principais e das interações para o planejamento fatorial 2^3

Fatores Principais	Efeitos
1: ([H ₂ O ₂])	23,72
2: (pH)	-10,95
3: (% ferro (m/m))	24,10
Interação dos fatores	
pH x [H ₂ O ₂]	- 9,58
% ferro (m/m) x [H ₂ O ₂]	14,30
% ferro (m/m) x pH	-10,08
% ferro (m/m) x pH x [H ₂ O ₂]	-1,79

Para o planejamento percebe-se que o efeito mais significativo e de maior relevância é o efeito principal % de ferro inicial (m/m) no acetato de celulose. Em média, ao mudar-se a quantidade de ferro, 1% para 5%, verifica-se um acréscimo de aproximadamente 24% na

eficiência da degradação, indicando que para o fator principal % de ferro inicial (m/m), a melhor condição é o uso de ferro 5% (m/m) na preparação do compósito.

Analisando o efeito principal pH, observa-se uma redução média, de aproximadamente 11% na eficiência da resposta, com o ajuste de pH de 3,0 para 5,0, evidenciando assim que o pH ótimo para o processo é 3,0; valor concordante com a literatura. É importante salientar que o efeito principal pH foi o menos significativo.

Para o efeito principal da concentração de H_2O_2 , nota-se que um aumento na concentração leva a um acréscimo na eficiência do processo de 24%. A quantidade de 30 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio não foi suficiente para gerar radicais hidroxilas e o sistema *like*-Fenton foi interrompido.

Os efeitos de interação de dois fatores possuem valores significativos, indicando que essas variáveis estão associadas e totalmente correlacionadas.

Os efeitos calculados num fatorial 2^3 podem ser interpretados como contrastes geométricos. Os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos vértices de um cubo. Para visualizar melhor os resultados fez-se o gráfico cúbico das respostas, no qual a maior porcentagem de degradação encontra-se em evidência na Figura 20.

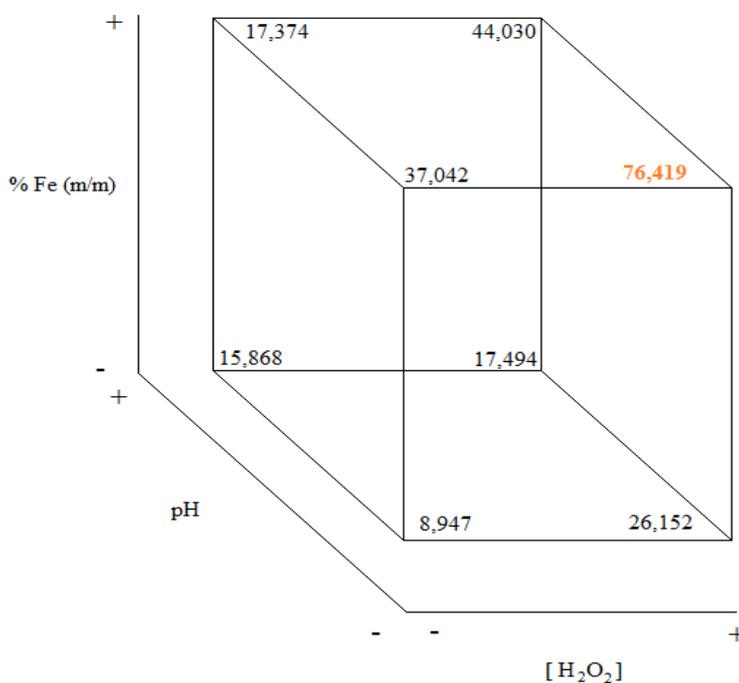


Figura 20. Gráfico cúbico das respostas

A face superior do cubo corresponde aos quatro ensaios que utilizaram 5% de concentração inicial de ferro (m/m), ou seja, o nível superior para essa variável. Pode-se observar que, essa face do cubo contém as melhores repostas do planejamento fatorial, evidenciando que esse efeito é o mais significativo, como já descrito.

Como o efeito de interação dos fatores é significativo, os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente. Considerando-se apenas os resultados obtidos em pH 3,0 , pH ótimo, podemos traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis, como na Figura 21. Examinando o diagrama, podemos concluir que:

1. Aumentando a % de Ferro (m/m) aumentamos o rendimento da degradação, mas esse efeito é muito mais pronunciado quando utilizamos $[H_2O_2] = 70 \text{ mg.L}^{-1}$ do que com a concentração de 30 mg.L^{-1} (+ 50,267 contra + 28,095).
2. Diminuindo a concentração de peróxido de hidrogênio de 70 mg.L^{-1} para 30 mg.L^{-1} diminuímos o rendimento da degradação, e esse efeito é muito mais significativo com esferas de acetato de celulose com 5% de Ferro (m/m) do que com 1% de Ferro (m/m) (- 39,377 contra - 17,205).
3. Os maiores rendimentos (76%, em média) são obtidos em concentração de peróxido de hidrogênio de 70 mg.L^{-1} e esferas de acetato de celulose/ 5% Fe (m/m).

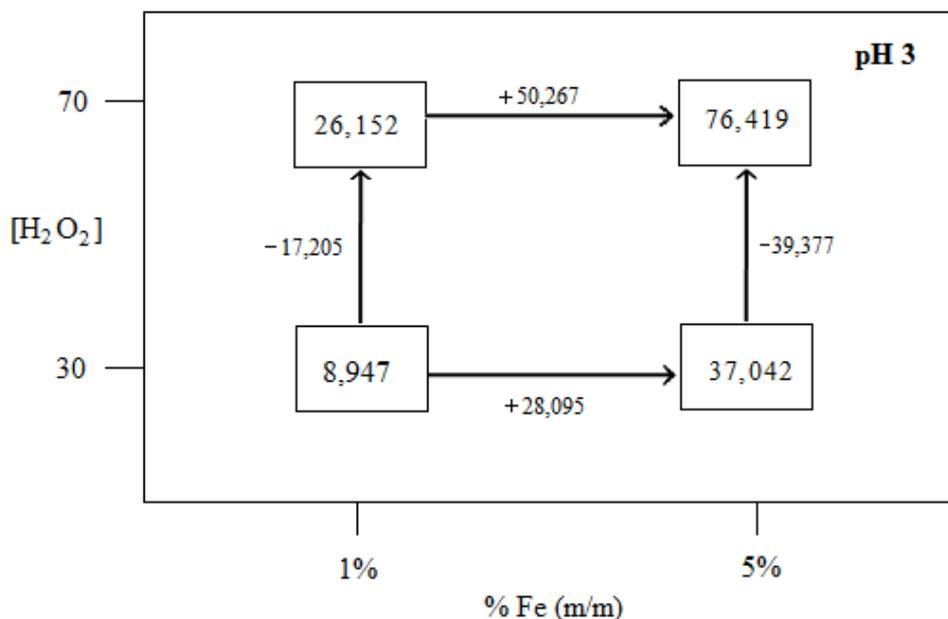


Figura 21. Interpretação Geométrica dos experimentos em pH 3

5.3. Reação foto-Fenton

A reação Fenton é um dos processos oxidativos avançados mais antigos e estudados atualmente. Porém, de acordo com resultados obtidos pelo processo Fenton, é possível confirmar a baixa eficiência de degradação dos sistemas não assistidos por radiação. O Ferro é o responsável por catalisar a reação para degradação em sistema contendo H_2O_2 e a introdução de radiação ultravioleta aumenta ainda mais esta velocidade de reação.

Souza e colaboradores ^[59] avaliaram a potencialidade do material Fe-alginato na degradação do corante azul reativo 19 pelo processo Fenton e foto-Fenton. Com a reação de Fenton a degradação foi de 10% em 120 minutos, enquanto que no processo foto-Fenton a degradação foi praticamente total no mesmo tempo de reação.

Moya e colaboradores ^[92] verificaram que a degradação do 2-clorofenol por processo foto-Fenton é mais eficiente que o processo Fenton através de um planejamento fatorial 2^3 .

É de conhecimento amplo que a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton é dependente de algumas variáveis operacionais, dentre as quais se destacam: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro. Logo, a combinação peróxido/Fe/UV para estudo de degradação é de grande importância.

Amorim e colaboradores ^[93] fizeram uma comparação entre os diferentes tipos de processos oxidativos avançados para degradação de corantes azo. Seus estudos mostraram que somente o peróxido de hidrogênio degradou apenas 10% do corante em 120 minutos de reação, a radiação UV em um tempo de 125 minutos alcançou a remoção de 75%, enquanto que a degradação pela associação peróxido/UV foi total em 50 minutos.

Lucas e colaboradores ^[94] avaliaram a degradação do corante Preto Reativo 5 utilizando somente H_2O_2 e observaram que não houve degradação mesmo durante 250 minutos de experimento e explica que isso acontece por que os corantes reativos são especialmente fabricados para permanecerem estáveis química e fotoliticamente. O mesmo acontece quando se utiliza apenas radiação ultravioleta.

Kavitha e colaboradores ^[95] estudaram a degradação do Fenol e constataram que utilizando somente H_2O_2 /UV não houve degradação, mas com a adição de ferro foi degradado em poucos minutos.

Com base na literatura, podemos perceber que apesar de os processos UV e H_2O_2 isolados não terem sido eficientes para promoverem uma degradação significativa nos

substratos avaliados, observa-se que a união dos dois processos apresenta bons resultados e a eficiência é ainda melhorada adicionando-se ferro ao processo.

Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. A influência do pH na eficiência de degradação de corantes foi avaliada em diversos trabalhos [6, 96-98] sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de radicais hidroxila. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila. [98,99]

Lucas e colaboradores [94] observaram que a eficiência de degradação do corante Preto Reativo 5 em pH=1 foi de 32,6% enquanto que em pH=3 foi de 98,6%. Tony e colaboradores [100] observou redução significativa do processo operando em pH= 6.

Para contornar o problema da precipitação de Fe (III) no presente trabalho, optou-se por estudar a degradação de corantes através da Reação *like*-Fenton com ferro imobilizado.

Para os estudos de degradação foi utilizado um reator de bancada equipado com refrigeração a água e agitação mecânica, à 25°C. Nesse reator foram tratadas amostras do corante Preto Reativo 5 na concentração de 50 mg.L^{-1} com pH ajustado para 3, concentração de peróxido de hidrogênio de 70 mg.L^{-1} e 1g do compósito acetato de celulose com concentração de 5% de ferro inicial (m/m), designado doravante por ACFe2. 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.

Trabalhando nas condições otimizadas, a degradação do corante foi acompanhada pela varredura na região do espectro visível em função do tempo, como é representado na Figura 21. A banda característica do corante Preto Reativo 5, 597 nm, desapareceu após 20 minutos de reação. Adicionalmente, observa-se uma eficiente degradação da fração aromática da molécula, que absorve fortemente em 325 nm.

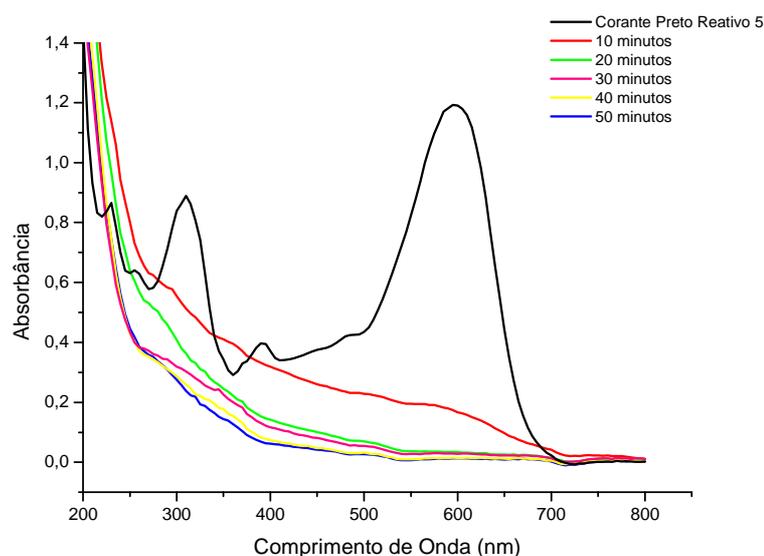


Figura 22. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Reativo 5.

Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.

A Tabela 10 mostra os valores da redução da absorbância em 597 nm e a porcentagem de degradação do corante Preto Reativo 5 durante o primeiro estudo.

Tabela 10. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado para o primeiro estudo de degradação utilizando o ACFe2

Tempo (minutos)	Absorbância (597 nm)	Degradação (%)
0	1,188	0
10	0,169	85,774
20	0,033	97,146
30	0,019	98,401
40	0,015	98,729
50	0,013	98,901

A concentração de H_2O_2 na solução do corante degradado e a lixiviação de íons ferro do ACFe2 foi monitorada durante todo o experimento como mostra a Figura 23. A concentração de peróxido de hidrogênio tem grande influência no processo *like*-Fenton, sua dosagem é importante para avaliar o consumo deste oxidante durante toda a reação. Já o controle do ferro é necessário devido às legislações que limitam a quantidade do metal nos efluentes. Segundo a Resolução Federal Conama nº20 de 18 de junho de 1986, o limite de ferro é de 15mg/L. [65] O excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo *like*-Fenton. [101]

Em solução aquosa o Fe^{2+} reage rapidamente com H_2O_2 , consumindo-o rapidamente do meio, gerando $\cdot\text{OH}$ e Fe^{3+} (equação 14 e 15). Porém, quando o H_2O_2 está em excesso pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) que $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), prejudicando, portanto, o processo de degradação. Durante o estudo foi possível verificar que o peróxido de hidrogênio foi praticamente todo consumido.

O monitoramento de ferro solúvel total (Fe^{2+} e Fe^{3+}) evidenciou a liberação de concentrações entre 3,8 e 5,6mg L^{-1} . Trata-se de valores pequenos e estão dentro dos valores permitidos pela legislação.

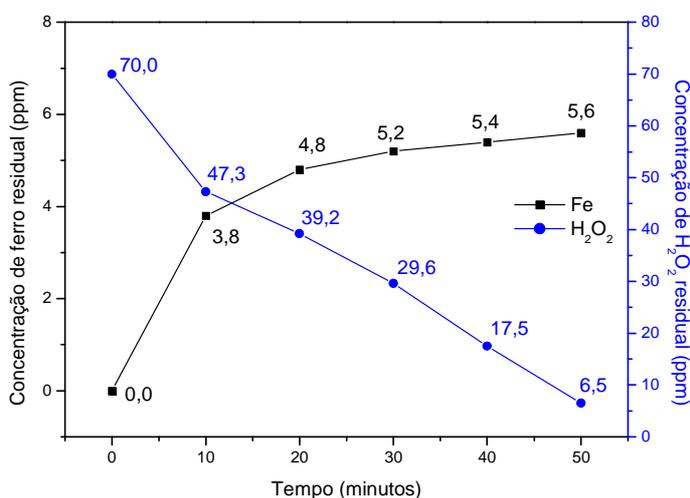


Figura 23. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o primeiro estudo de degradação do corante Preto Reativo 5

5.4. Estudos de Reutilização do compósito acetato de celulose/Fe

Para avaliar a eficiência do material preparado, estudos de reutilização do ACFe2 foram realizados. Os estudos de reutilização utilizaram o mesmo compósito ACFe2 que foi utilizado no primeiro estudo de degradação. (seção 5.3).

Na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos para o segundo estudo de degradação do corante utilizando o ACFe2.

Tabela 11. Valores da redução da absorvância em 597 nm e a % de corante degradado para o segundo estudo de degradação utilizando o ACFe2

Tempo (minutos)	Absorvância (597nm)	Degradação (%)
0	1,163	0
10	0,357	69,301
20	0,178	84,695
30	0,054	95,357
40	0,023	98,022
50	0,015	98,710

Na Figura 24 pode ser observado a degradação do corante modelo para o segundo estudo do ACFe2. Observa-se total degradação do corante em 597 nm com a reutilização do compósito.

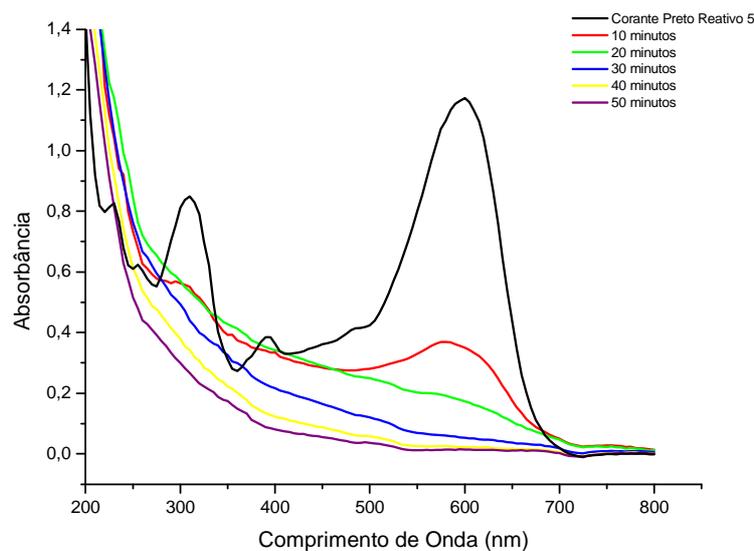


Figura 24. Monitoramento espectroscópico da segunda degradação do corante Preto Reativo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe₂ = 1g.

Comparando a Figura 22 com a Figura 24 podemos observar que a segunda utilização do ACFe₂ resultou na degradação do corante mais lenta que no primeiro estudo. Após 10 minutos de reação a degradação foi de 69% enquanto que no primeiro estudo esse valor era 86%. O decaimento na velocidade de degradação está relacionado à perda de ferro por lixiviação. No primeiro estudo cinético, após 50 minutos de reação, a quantidade de ferro presente na fase líquida era de 5,6 ppm, enquanto que no segundo estudo, esta era de 2,5 ppm. Contudo, ao final de 50 minutos de reação o valor degradado foi de aproximadamente 99% de degradação para ambos os casos.

Apesar da degradação do segundo estudo de degradação ter sido menos eficiente, houve consumo de peróxido de hidrogênio e a quantidade de ferro na solução não ultrapassa 2,5 ppm, como está representado na Figura 25.

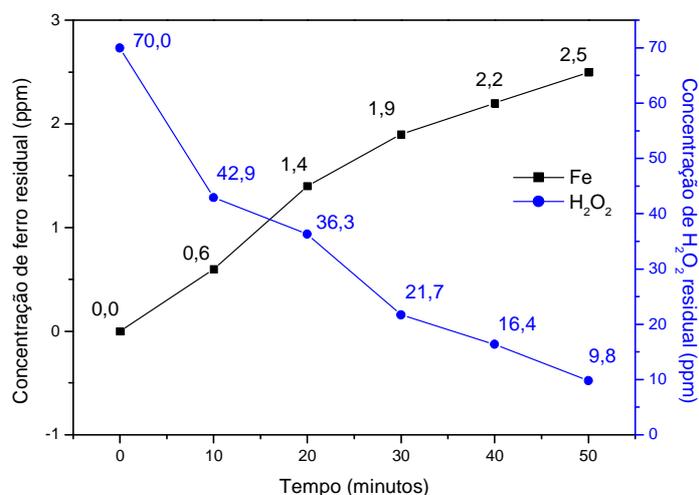


Figura 25. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o segundo estudo de degradação do corante Preto Reativo 5

No terceiro estudo pode-se observar também que houve uma queda na eficiência de degradação, como mostrado na Tabela 12, porém a porcentagem de degradação após 50 minutos foi de aproximadamente 97%, o que é considerado excelente mediante a perda de ferro que o compósito ACFe2 foi submetido.

Tabela 12. Valores da redução da absorvância em 597 nm e a % de corante degradado para o terceiro estudo de degradação utilizando o ACFe2

Tempo (minutos)	Absorvância (597nm)	Degradação (%)
0	1,163	0
10	0,440	62,167
20	0,241	79,277
30	0,091	92,175
40	0,047	95,959
50	0,037	96,810

Na Figura 26 podemos observar a degradação do corante Preto Reativo 5 para o terceiro estudo de utilização do ACFe2. Observa-se quase a total da ligação azo do corante com a reutilização do material preparado.

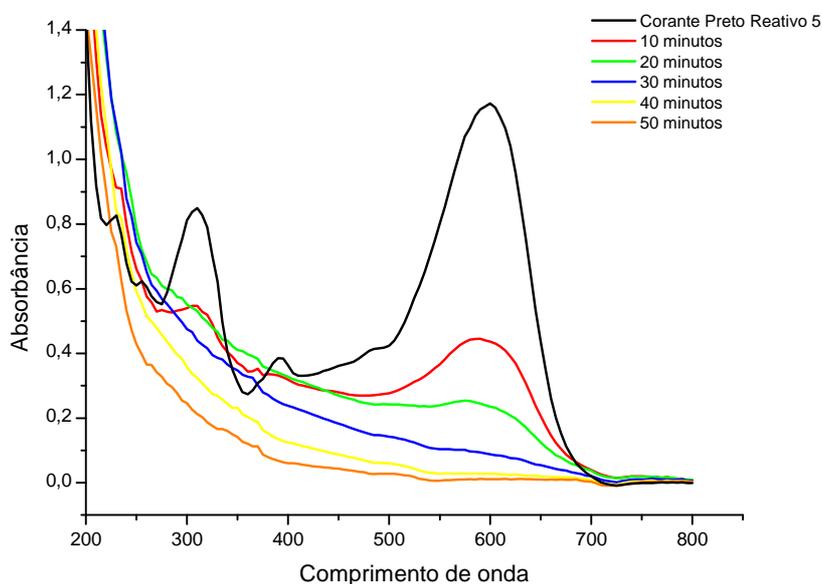


Figura 26. Monitoramento espectroscópico da terceira degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.

Na Figura 27, observa-se o consumo do peróxido de hidrogênio e a lixiviação do ferro no composto. O consumo de peróxido de hidrogênio foi de 80,43% no final da reação. A lixiviação do ferro para a fase líquida foi de 0,56 ppm. Após o terceiro estudo de degradação, a quantidade de Fe³⁺ no acetato de celulose diminuiu de 1,18 para 0,52%, (seção 5.1.1), portanto, a atividade do catalisador pode estar associada à gradual lixiviação de ferro para a fase líquida, chamado de processo homogêneo. Porém, a taxa de degradação do corante manteve-se acima de 90% após 50 minutos de reação. Esse fato nos indica que a reação de degradação do corante também é promovida pelos íons Fe³⁺ imobilizados na superfície do acetato de celulose, chamado de processo heterogêneo.

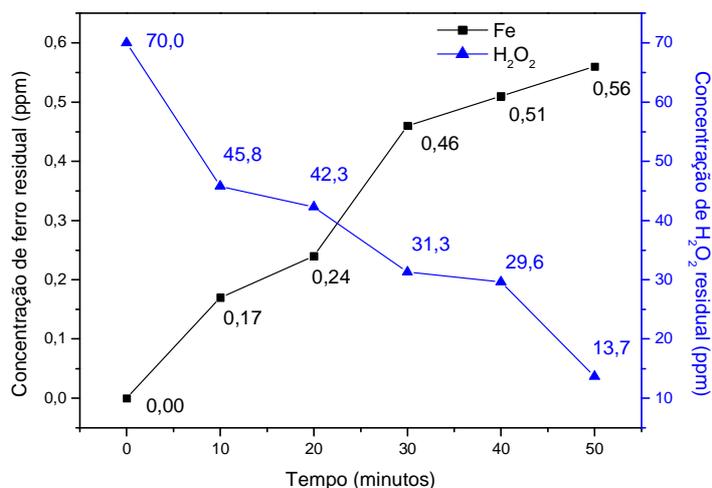


Figura 27. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o terceiro estudo de degradação do corante Preto Reativo

O último caso analisado, foi a quarta utilização do ACFe2. Os resultados obtidos foram totalmente satisfatórios como mostra a Tabela 13 e a Figura 28.

Tabela 13. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado para o quarto estudo de degradação utilizando o ACFe2

Tempo (minutos)	Absorbância (597nm)	Degradação (%)
0	1,142	0
10	0,767	32,837
20	0,677	40,718
30	0,498	56,392
40	0,264	76,883
50	0,164	85,639

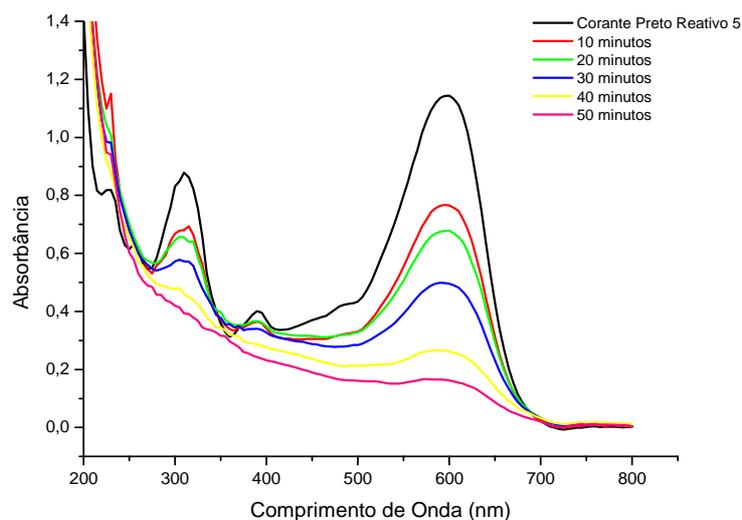


Figura 28. Monitoramento espectroscópico da quarta degradação do corante Preto Reativo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g

O consumo de peróxido de hidrogênio e a quantidade de ferro lixiviado é mostrado na Figura 29. No final de 50 minutos de reação a quantidade de ferro não ultrapassa 0,32 ppm e mesmo com uma diminuição da eficiência da degradação há consumo do peróxido de hidrogênio.

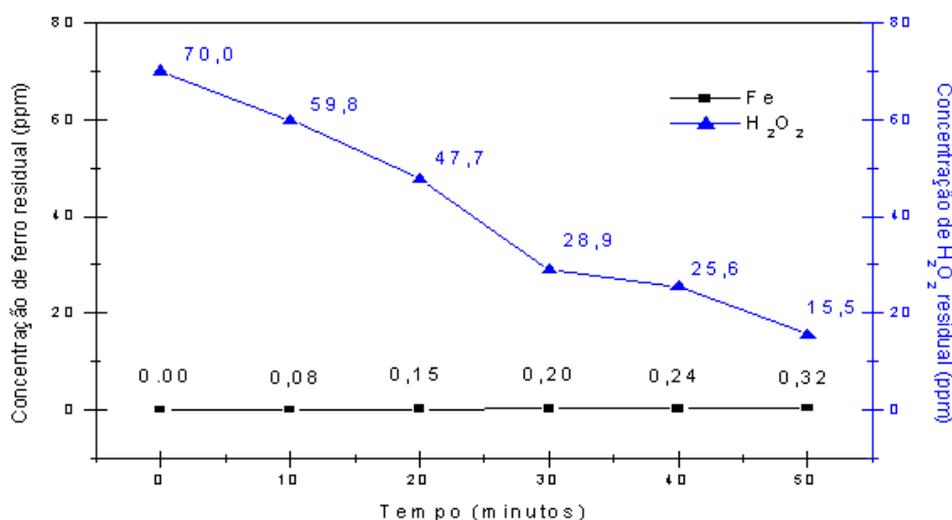


Figura 29. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o quarto estudo de degradação do corante Preto Reativo 5

Comparando os dados obtidos das Tabelas 10, 11, 12 e 13 para o primeiro, segundo, terceiro e quarto estudo de utilização do ACFe2, referente ao percentual de degradação, podemos fazer uma avaliação da eficiência do material preparado mediante o seu reuso, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14. Porcentagem de degradação do corante Preto reativo 5 para todos os estudos de reutilização do ACFe2. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH = 3, [H₂O₂] = 70 mg/L, ACFe2 = 1g

Tempo (min)	1° Estudo	2° Estudo	3° Estudo	4° Estudo
10	85,774	69,301	62,167	32,837
20	97,146	84,695	79,277	40,718
30	98,401	95,357	92,175	56,392
40	98,729	98,022	95,959	76,883
50	98,901	98,710	96,810	85,639

Observamos que a reutilização do catalisador diminui a velocidade de degradação do corante e, conseqüentemente, a eficiência do material preparado, mas temos que destacar que mesmo após utilizar o ACFe2 quatro vezes consecutivas a taxa de degradação do corante, após 50 minutos, não é menor que 85%, portanto, a reutilização do catalisador mostrou-se eficaz.

5.5. Estudo de degradação em pH 5,0

Através do planejamento fatorial 2³ e do cálculo dos efeitos (Tabela 7 e Tabela 9), foi possível observar que o processo *like*-Fenton, utilizando ferro imobilizado em acetato de celulose, pode ser trabalhado em pH superior a 3,0.

Com o objetivo de verificar a potencialidade da forma imobilizada de ferro no acetato de celulose, principalmente em relação às limitações de pH, o processo foi aplicado em pH 5,0. Estes resultados demonstram a eficiente degradação do corante Preto Reativo 5, registrando um comportamento muito similar ao sistema operado em pH 3,0. Trata-se de um antecedente de extrema relevância, uma vez que comprova a capacidade do sistema imobilizado, em relação à ampliação da faixa operacional de pH. Esses dados podem ser

observados na Tabela 15 e Figura 30. É importante salientar que a olho nu não foi observada precipitação de hidróxidos de ferro nos estudos de degradação realizados em pH 5,0.

Tabela 15. Valores da redução da absorbância em 597 nm e a % de corante degradado operando em pH 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 5, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g

Tempo (minutos)	Absorbância (597nm)	Redução (%)
0	1,189	0
10	0,656	44,83
20	0,334	71,90
30	0,162	86,38
40	0,054	95,46
50	0,026	97,81

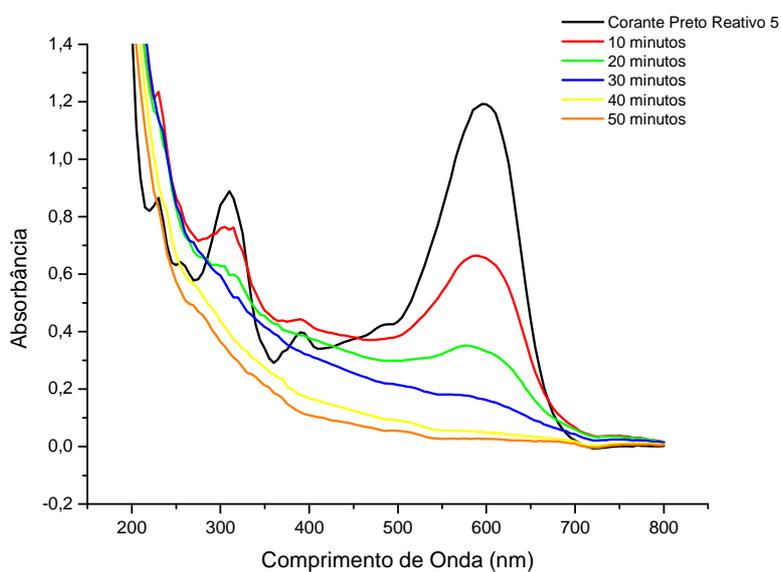


Figura 30. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5 operando em pH 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 5, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g

5.6. Degradação de mistura de corantes

Como o objetivo de avaliar a potencialidade do processo em relação à remediação de efluentes têxteis, foi realizado um estudo de degradação envolvendo uma mistura de quatro corantes, de uso bastante difundido em operações de tingimento de fibras têxteis. Este estudo, que visa uma maior aproximação às condições de um efluente real, foi desenvolvido com os corantes Azul Reativo 19, Amarelo Brilhante, Laranja Reativo 16 e Preto Reativo 5, em uma concentração total de 50 mg L⁻¹. Os resultados obtidos estão na Tabela 16 e o acompanhamento espectroscópico na Figura 31. A porcentagem de degradação foi calculada com base na região de maior absorção para a mistura de corantes que é de 597 nm, porém há também grande absorção na região de 502 nm e 395 nm, mas a degradação foi consideravelmente menor .

Tabela 16. Valores da % de degradação da mistura de corantes. Condições experimentais:

[corantes] = 50 mg/L, pH= 5, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g

Tempo (minuto)	% de degradação
10	43
20	52
30	63
40	75
50	82
120	93

Os resultados apresentados mostraram 50% de degradação da mistura de corantes logo nos primeiros 20 minutos de reação e 93% em 120 minutos de reação. Porém na faixa entre 250 a 325 nm ainda apresenta grande quantidades de aromáticos. Contudo, trata-se de um resultado relevante e satisfatório, principalmente levando-se em consideração a maior complexidade desta mistura de corantes.

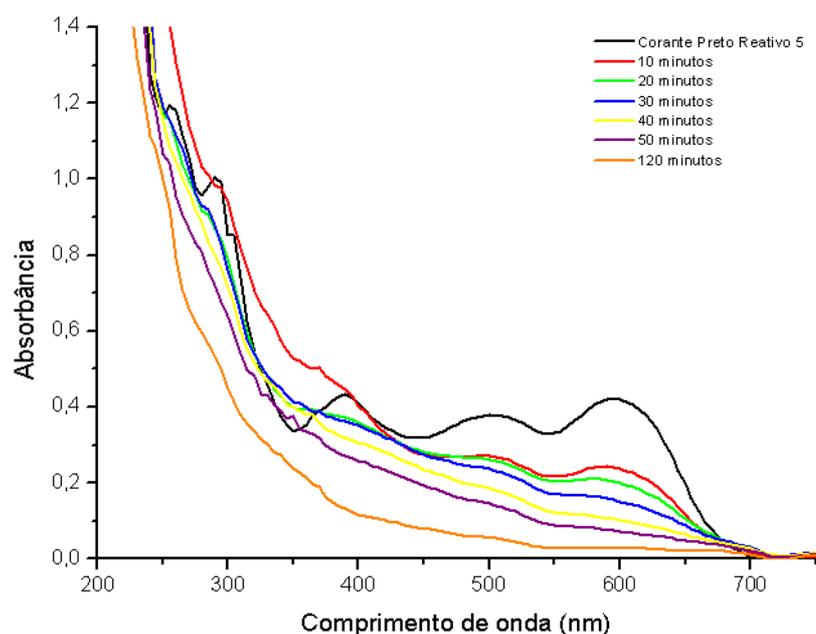


Figura 31. Monitoramento espectroscópico da degradação da mistura dos corantes Azul Reativo 19, Amarelo Brillhante, Laranja Reativo 16, Preto Reativo 5. Condições experimentais: [corantes] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 = 1g.

A quantidade de ferro em solução não ultrapassa 7,8 ppm e a concentração de peróxido de hidrogênio residual é baixa, apenas 2,3 ppm, após 120 minutos de reação, como mostra a Figura 32.

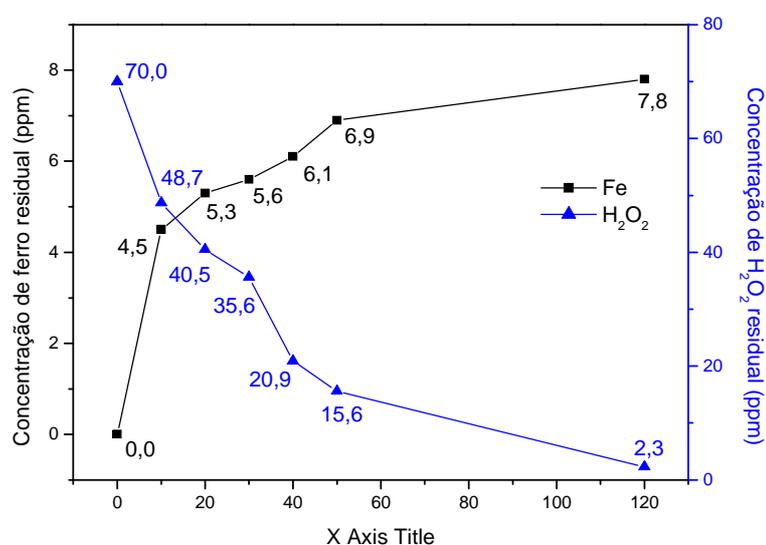


Figura 32. Consumo do peróxido de hidrogênio e lixiviação de íons ferro durante o estudo de degradação da mistura de corantes.

5.7. Parâmetros Cinéticos

Uma avaliação quantitativa do processo *like*-Fenton pode ser realizada através da avaliação da constante de velocidade e do tempo de meia vida. Geralmente, os processos de degradação fotocatalíticos seguem a expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood, obedecendo a uma cinética de pseudo primeira ordem, em relação ao desaparecimento do substrato em interesse. ^[14]

As reações de degradação por POAs podem ser representadas pela equação 23:



onde P é o substrato em avaliação, P_{oxidado} o produto final, R um dos reagentes do processo e k a constante de velocidade. Logo:



A cinética da reação depende só da taxa de remoção do corante. Assim a cinética de degradação proporcionada pelo processo *like*-Fenton estudado, pode ser expresso pela equação 25:

$$\frac{d[\text{corante}]}{dt} = -k [\text{corante}] \quad (\text{equação 25})$$

Integrando a equação 25, teremos (equação 26):

$$\frac{\ln[\text{corante}]}{[\text{corante}]_0} = -k t \quad (\text{equação 26})$$

na qual a relação entre $\ln(C/C_0)$ e tempo é aproximadamente linear.

Além da constante cinética, é possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$), parâmetro que expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua à metade do seu valor inicial. [59, 101, 102]

Considerando o processo de pseudo-primeira ordem, tem-se que:

$$\frac{t_{1/2}}{k} = \ln 2 \quad (\text{equação 27})$$

Os cálculos para as constantes de velocidades e tempo de meia vida foram realizados para o ACFe2 preparado em água e em KOH. Esse estudo foi realizado para comprovar a eficiência de se utilizar uma solução básica (pH 14) para preparação do composto em relação ao preparado em água.

Em seguida, serão mostradas as etapas realizadas para encontrar as constantes de velocidade e o tempo de meia vida com relação à descoloração do corante Preto Reativo 5.

5.7.1. Cálculo da Absortividade para o Corante Preto Reativo 5

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, [103] temos a equação 28:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (\text{equação 28})$$

onde, A é a absorbância, ϵ a absortividade (uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente), b o caminho óptico (a distância percorrida pelo feixe através da amostra) e C é a concentração da espécie absorvente .

Para calcular a absortividade (ϵ) do Corante Preto Reativo 5, foi necessário construir uma curva de calibração com diferentes concentrações do corante em função da absorbância,

onde o coeficiente angular encontrado na reta é a absorvidade (Figura 33). Logo a absorvidade encontrada para o corante é $0,02197 \text{ L/mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$

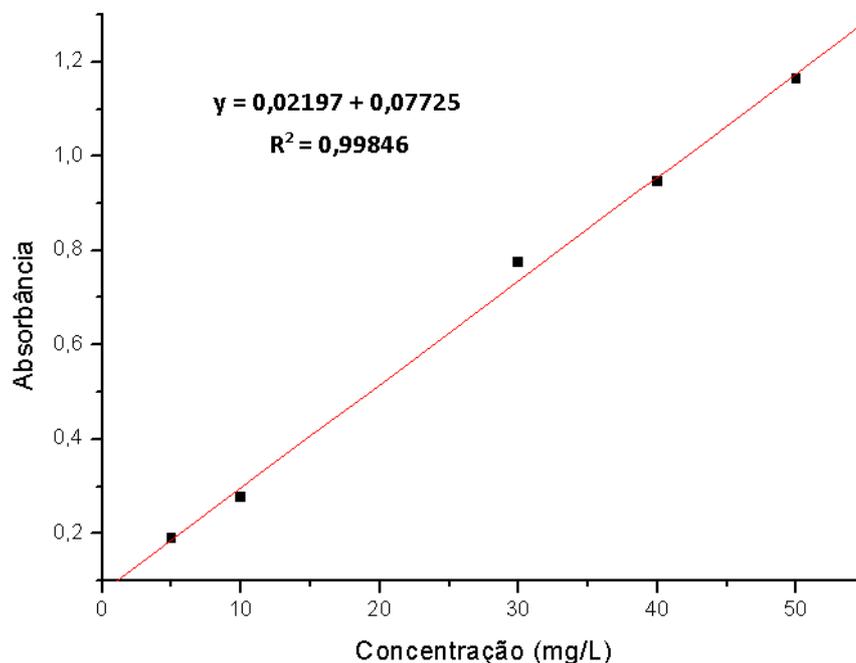


Figura 33. Curva de calibração de diferentes concentrações do corante em função da absorbância para encontrar a absorvidade do corante Preto reativo 5

5.7.2. Constante de velocidade k

Para calcular a constante de velocidade há necessidade de encontrar a concentração do corante em função do tempo durante o estudo cinético.

Uma vez que, durante os processos de degradação obtém-se somente a absorbância em função do tempo, utilizando a equação de Lambert-Beer (equação 28) podemos encontrar a concentração do corante durante toda a degradação. As Tabelas 17 e 18 mostram as absorbâncias do corante utilizando o ACFe2 preparado em água e ACFe2 preparado em solução de KOH (pH 14), bem como a porcentagem de degradação.

Tabela 17. Porcentagem de degradação do corante Preto Reativo 5 e valores da redução da absorvância em 597 nm utilizando o compósito ACFe2 preparado em água. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 preparado em água = 1g

Tempo	Absorvância (597 nm)	Degradação (%)
0	1,113	0
10	1,037	6,828
20	0,909	18,329
30	0,719	35,400
10	0,716	35,669
50	0,613	44,924

Tabela 18. Porcentagem de degradação do corante Preto Reativo 5 e valores da redução da absorvância em 597 nm utilizando o compósito ACFe2 preparado em solução de KOH (pH 14). Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 3, [H₂O₂]= 70 mg/L, massa de ACFe2 preparado em KOH = 1g

Tempo	Absorvância (597 nm)	Degradação (%)
0	1,188	0
10	0,169	85,774
20	0,033	97,146
30	0,019	98,401
10	0,015	98,729
50	0,013	98,901

A constante de velocidade k pode ser calculada de acordo com a equação 23. Logo, um gráfico do $\ln[\text{corante}]/[\text{corante}]_0$ versus o tempo, nos fornecerá o valor de k, através do coeficiente angular da reta.

Para a descoloração do corante Preto Reativo 5 utilizando o compósito ACFe2 preparado em água a constante de velocidade calculada foi de $0,014 \text{ min}^{-1}$, e para a

degradação utilizando o compósito ACFe2 preparado em solução aquosa de KOH (pH 14) a constante k de velocidade obtida foi de $0,1093 \text{ min}^{-1}$.

5.7.3. Tempo de meia vida

O tempo de meia vida pode ser calculado pela equação 24. Para a degradação do corante Preto Reativo 5 utilizando o compósito ACFe2 preparado em água o tempo de meia vida encontrado para o processo foi de 49,51 minutos e para a degradação utilizando o compósito ACFe2 preparado em solução aquosa de KOH (pH 14) o tempo de meia vida foi de cerca de 6,34 min.

Os resultados obtidos validam a maior eficiência da descoloração do corante pelo processo *like*-Fenton utilizando o compósito ACFe2 preparado em solução aquosa de KOH em relação ao preparado em água, uma vez que a sua constante de velocidade é aproximadamente 8 vezes maior, o que implica em um tempo de meia vida menor.

5.8. Degradação de um efluente real

Os resultados obtidos para os sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) para o efluente podem ser observados na tabela 19.

Tabela 19. Concentrações de ST, SF e SV, baseados na média das duplicatas realizadas do efluente analisado

Parâmetros	Concentração (mg/L)	%
Sólidos Totais	1672	100
Sólidos Fixos	412,5	24,67
Sólidos Voláteis	1259,5	75,33

Os resultados mostram que o efluente apresenta altas concentrações de ST, SF e SV. Com isso verifica-se que o efluente necessita de um tratamento antes de descartá-lo em qualquer lugar.

Após submeter o efluente a uma varredura por espectrofotometria UV-VIS, verificou-se que os picos de absorbância máxima ocorrem em 285 e 665, respectivamente, utilizados no acompanhamento da degradação.

Os resultados obtidos nos processos de degradação do efluente empregando o ACFe2 podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20. Redução da cor na degradação do efluente

Tempo (min)	Degradação (%)	
	665 nm	285 nm
60	48,91	46,93
120	70,31	63,47
180	85,71	78,76

Pelo monitoramento do processo de degradação, verificou-se que houve redução dos valores nas absorbância na primeira hora de tratamento, e após 120 minutos a degradação foi de 85,71% e 78,76%. A Figura 34 mostra o monitoramento espectroscópico do efluente. O deslocamento observado na linha base do espectro é devido à presença de sólidos totais na amostra analisada. Esse procedimento pode ser melhorado fazendo centrifugação da amostra antes de analisar espectrofotometricamente.

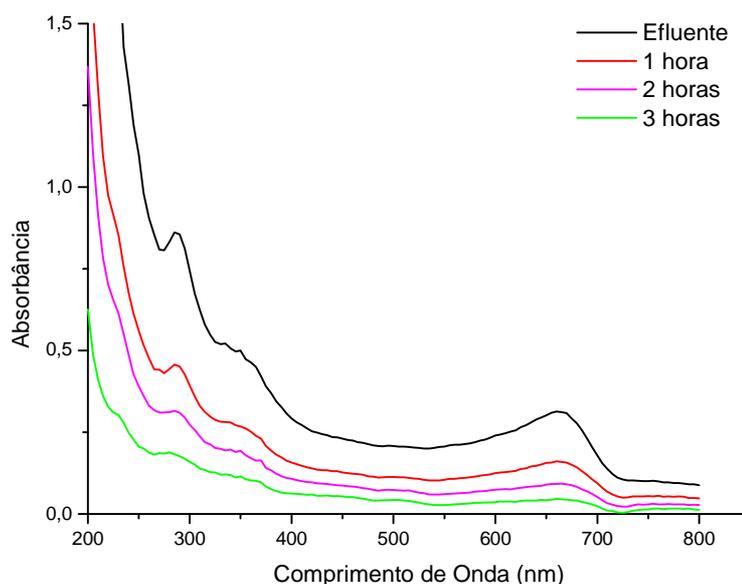


Figura 34. Monitoramento espectroscópico do efluente. Condições experimentais: $[H_2O_2] = 70 \text{ mg/L}$, massa do ACFe2 = 1 g

Comparando os resultados obtidos na degradação do Corante Preto Reativo 5 com a degradação de um efluente natural, observa-se que é muito mais fácil degradar apenas o corante (degradação de 98,90% em tempo de reação de 50 minutos) que um efluente natural (degradação de 85,71% após 120 minutos), pois este apresenta uma carga orgânica elevada e grande número de interferentes como aditivos, surfactantes e fibras de malhas, que dificultam a penetração da luz e reduzem a eficiência do processo de degradação.

5.8.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Como a descoloração pode não estar relacionada diretamente com a mineralização (formação de CO_2 e água), foi realizada a análise de DQO da amostra durante o processo de degradação. A cor está associada a um grupo cromóforo da molécula de corante e, se a degradação ocorre parcialmente, gerando uma molécula orgânica intermediária sem o grupo cromóforo, há redução de cor sem redução de DQO. A Tabela 21 mostra os resultados da DQO para o efluente durante o processo de degradação e a Figura 35 mostra o gráfico da redução da DQO em função do Tempo.

Tabela 21. Redução da DQO durante o processo de degradação do efluente pelo processo *like*-Fenton

Tempo (min)	DQO mg/L de O ₂	Redução da DQO (%)
0	2414,10	0
60	1152,00	52,28
120	896,11	62,88
180	768,17	68,18

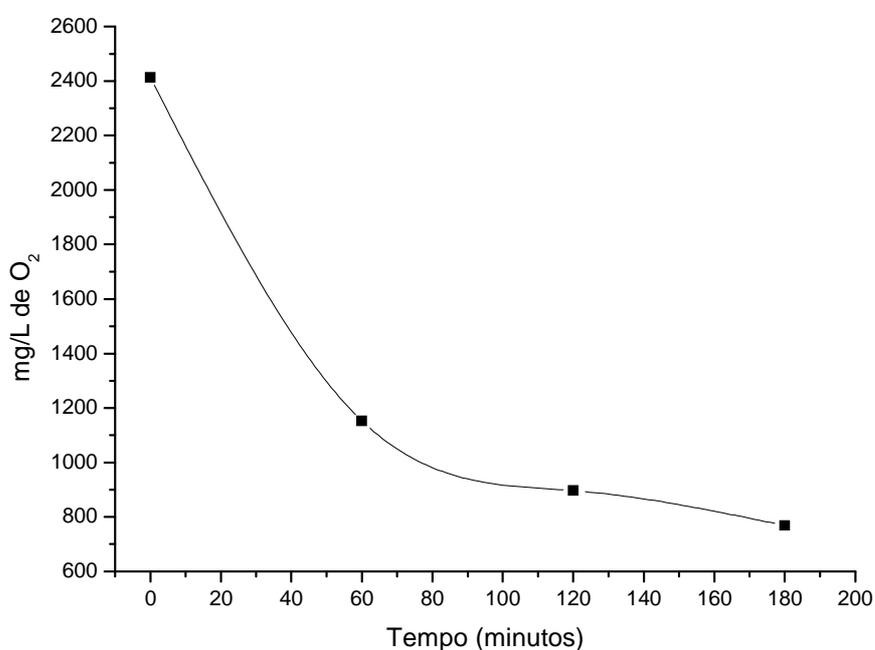


Figura 35. Gráfico da redução da DQO em função do Tempo

A utilização do acetato de celulose com ferro imobilizado no processo *like*-Fenton mostrou-se eficaz na remoção de DQO, com uma remoção na ordem de 68% após 180 minutos de reação. Logo, esses resultados evidenciaram que a redução de cor está associada à redução de DQO, apesar de não haver correspondência direta.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o processo *like*-Fenton frente à descoloração de corantes reativos utilizando acetato de celulose/Fe. Embora a problemática dos azo corantes apresentem baixa biodegradabilidade e composição extremamente complexa, o sistema permitiu uma eficiente descoloração em tempos de reação bastante reduzidos, o que sugere uma boa potencialidade para a eliminação de cor em efluentes de indústrias têxteis.

O planejamento fatorial 2^3 permitiu a otimização das melhores condições de aplicação do processo, as quais foram: pH 3,0; $[H_2O_2] = 70 \text{ mg.L}^{-1}$ e a utilização do compósito ACFe2, com diâmetro médio de $4 \pm 1 \text{ mm}$.

Fundamentada na proposta de o catalisador suportado evitar a precipitação de hidróxidos de ferro em pH acima de 4,0; o processo foi aplicado em pH 5,0. Os resultados obtidos mostraram a eficiente descoloração do corante Preto Reativo 5, registrando um comportamento muito similar ao sistema operado em pH 3. Trata-se de um antecedente de extrema relevância, uma vez que valida a capacidade do sistema imobilizado, em relação à ampliação da faixa operacional de pH.

Estudos de reutilização mostraram que o compósito acetato de celulose/Fe pode ser utilizado quatro vezes consecutivas, pois mesmo a lixiviação de ferro a que foram submetidos, o seu reuso é viável.

O material proposto mostrou também ser eficiente na degradação de um efluente real e na remoção de DQO. Os resultados evidenciaram que a redução de cor está associada à redução de DQO.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, 2005.
- 2- SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, 2008.
- 3- MARTINEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J.A.; MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Appl. Catal. B**, V. 70, P. 452 – 460, 2007.
- 4- PEREIRA, W.; FREIRE, R. S.; Ferro Zero: Uma nova abordagem para tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v.28, p.130-136, 2005.
- 5- DURÁN, N.; REVES, J.; ESPOSITO, E.; ZAMORA, P.P. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, São Paulo, v.20, n.2, 1997.
- 6- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
- 7- SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, abril 2005.
- 8- GUARATINI, C.; ZANONI, M. V. B. *Corantes têxteis*. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.1, 2000.

- 9- WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, v.52, n.7, p.1225-1232, 2006.
- 10- OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.
- 11- PEREZA, M.; TORRADESA, F. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, n.36, p.2703-2710, 2002.
- 12- SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v.2, n.1, p.121-139, 2009.
- 13- ILHA, C. E. G. **Degradação de corantes e pigmentos: Utilização de processos oxidativos avançados para a degradação de quatro pigmentos monoazóicos**. 2004. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- 14- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.1, p.78-82, 2002.
- 15- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v.14, n.4, p.543-550, 2009.
- 16- KIMURA, I. Y.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. JOSUÉ, A. NASCIMENTO, A. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v.22, n.5, p.1161-1166, 2000.

- 17-ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. “O descarte de corantes”. *Ciência Hoje* 9, 174, pp. 61-64.2001.
- 18-UEDA, A.C. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corante Têxteis Catiônicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC.
- 19-QUÍMICA DOS CORANTES. **Corantes Diretos**. Disponível em: <<http://alkimia.tripod.com/corantes.htm>>. Acesso em: 18 set. 2010.
- 20-SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC.
- 21-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
- 22- KIMURA, I. Y.; CONÇALVES, A. C. J.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C.M. FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros**, São Carlos, v.9, n.3, 1999.
- 23- SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, 2008.
- 24-RAHMANI, A. R; ZARRABI, M.; SAMARGHANDI, M. R.; AFKHAMI, A.; GHAFFARI, H. R. Degradation of Azo Dye Reactive Black 5 and Acid Orange 7 by Fenton-Like Mechanism. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, v.7, n.1, 2010.
- 25-LUCAS, M. S.; PERES. J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, n.71, p.236-244, 2006.

- 26- TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. **Desalination**, v.185, p.449-456, 2005.
- 27- FREIRE, F. B.; FREITAS, S. I. Avaliação da remoção da cor de um efluente têxtil sintético. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal , v.7, n.3, p.241-249, 2010.
- 28- 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.
- 29- ARAÚJO, F. V. T.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, 2006
- 30- KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v.26, n.7, p.881-886, 1992.
- 31- DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes na Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP.** 2005. Dissertação (Doutorado em Ecologia de Agroecossistema) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- 32- ALMEIDA, E; ASSALI, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, 2004.
- 33- PALMISANO, L.; AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.7, p.127–144, 2006.

- 34- MATTOS, V. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, São Paulo, v.26, n.3, 2003.
- 35- MARTINEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J.A.; MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Appl. Catal. B**, v.70, p.452-460, 2007.
- 36- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J. A. G.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.36, p.63-74, 2002.
- 37- YASSUMOTO, L.; MONEZI, N.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.30, n.2, p.117-124, 2009.
- 38- LIOTTA, L. F.; GRUTTADAURI, M.; CARLO, G. D.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.588-606, 2009.
- 39- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. (2003). Peróxido de Hidrogênio: Importância de Determinação. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p.373-380, 2003.
- 40- LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water research**, v.33, p.2511-2516, 1999.
- 41- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

- 42- KUSVURAN, E.; IMARK, S.; YAVUZ, I.; SAMILI, A.; ERBATUR, O. Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of reactive Black 5 azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, v.119, n.1, p.109-116, 2005.
- 43- BRITTO, j. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais, **Química Nova**, v.31, n.1, 114-122, 2008.
- 44- PEREIRA, R. O. Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção da matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft. 2007. Dissertação (*Magister Scientiae*) – Universidade Estadual de Viçosa, MG.
- 45- ALMEIDA, E; ASSALI, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, 2004.
- 46- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.2, 2007.
- 47- 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.
- 48- CHAMARRO E.; MARCO A.; ESPULGAS S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Elsevier: Water Research**, v.35, p.1047-1051, 2001.
- 49- SIEDLECKA, E. M., STEPNOWSKI, P. Phenols Degradation by Fenton Reaction in the Presence of Chlorides and Sulfates. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.14, n.6, p-823-828, 2005.

- 50- CHEN, C. Y.; HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H. WANG, C. C. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. **Chemosphere**, v.58, n.10, p.1409-1414, 2005.
- 51- XIE, Y. ; CHEN, F.; HE, J.; ZHAO, J.; WANG, H. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology**, v.136, n.3, p.235-240, 2000.
- 52- 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.
- 53- TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.3, 2004.
- 54- NOORJAHAN, M.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; PANDA, L. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. **Appl. Catal. B**, v.57, p.291-298, 2005.
- 55- NOGUEIRA, R. F. P.; FONSECA, D. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, São Paulo v.27, n.1, 2002.
- 56- MURUGANANDHAM, M.; SWMINATHAN, M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes and Pigments**, v.63, p.315-321, 2004.
- 57- NÚÑEZ, L.; HORTAL, J. A. G.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v.75, n.3, p.647-652, 2007.

- 58-PEREZA, M.; TORRADESA, F. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, n.36, p.2703-2710, 2002.
- 59-SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA; Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p.226-228, 2005.
- 60-SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.5, 2008.
- 61-LAINE, D. F.; CHENG, I. F.; The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. **Microchem. J.**, v.85, p.183-193, 2007.
- 62-MARTINEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J.A.; MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Appl. Catal. B**, v.70, p.452-460, 2007.
- 63- SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G.L.; QUIAO, L. P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v.74, p.647-652, 2007.
- 64- WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in of wastewater. **Dyes and Pigments**, v.76, p.714-720, 2008.
- 65- Resolução *CONAMA* nº 20, de 18 de junho de 1986
- 66- LUCENA, C. C.; SOARES, S. Decomposição oxidativa do acetato de celulose e efeito da presença do fosfato de amônio. In: 23º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Poço de Caldas, 2000. Resumos

- 67- GEDON, S; FENGI, R. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v.5, p. 414-415, 2000.
- 68- GUSHIKEM, Y.; BORGIO, C. A.; LAZARIN, A. M. Methylene C.A.blue–zirconium phosphate-cellulose acetate hybrid membrane film attached to a platinum electrode and its application in electrocatalytic oxidation of NADH. **Sensors and Actuators B**, v.87, p.498-505, 2002.
- 69- WARA, N. M.; FRANCIS, L. F. VELAMAKANNI, B. V. Addition of alumina to cellulose acetate membranes. **Journal of Membrane Science**, v.104, p.43-49, 1995.
- 70- SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. **Polymer**, v.38, p.3045-3054, 1997.
- 71- SIVAKUMAR, M.; MOHANASUNDARAM, A. K.; MOHAN, D.; BALU, K.; RANGARAJAN, R. Modification of cellulose acetate: its characterization and application as an ultrafiltration membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67, p.1939, 1998.
- 72- GUERRERO, R. F. E.; TALAVERA, R. R.; MENESES, V. M. C. Cellulose acetate with adjustable pore size. **Rev. LatinAm. Met. Mat**, Caracas, v.22, n.1, 2002.
- 73- SPLENDORE, G.; BENVENUTTI, E. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Cellulose acetate- Al_2O_3 hybrid material coated with N-Propyl-1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane chloride. Preparation, characterization and study of some metal halides adsorption from ethanol solution. **J. Braz. Chem. Soc.; São Paulo**, v.16, n.2, 2005
- 74- BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3,3', 4,4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção. **Polímeros**, São Carlos, v.19, n.4, 2009.

- 75-SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante Azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros**, São Carlos, v.20, n.3, 2010.
- 76- 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.
- 77-NOGUEIRA, R. F. P. OLIVEIRA, M. C. PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, **Talanta**, v.66, p.86-91, 2005.
- 78- Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico. **ABNT/NBR 10664**, 1989,
- 79- Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT/ NBR 10357/Jul 1988.
- 80-GRANER, A. F.; ZUCCARI, M. J.; PINHO, S. Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato. **Eclét. Quím.**, São Paulo, v.23, 1998.
- 81- LEE, S. J.; ALTANER, C.; PULS, J. SAAKE, B. Determination of the substituent distribution along cellulose acetate chains as revealed by enzymatic and chemical methods. **Carbohydrate Polymers**, n.54, p.353-362, 2003.
- 82-XIAO, D.; HU, J.; ZHANG, M.; LI, M.; WANG, G.; YAO, H. Synthesis and characterization of camphorsulfonyl acetate of cellulose. **Carbohydrate Research**, n.339, p.1925-1931, 2004.

- 83- LI, L.; FREY, M. Preparation and characterization of cellulose nitrate-acetate mixed ester fibers. **Polymer**, n.51, p.3774-3783, 2010.
- 84- BARUD, H. S.; JUNIOR, A. M. A.; SANTOS, D. B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R., RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, n.471, p.61-69, 2008.
- 85- SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**, 3º Ed, Editora Bookman, São Paulo, 2003.
- 86- PEULON, S.; BARAIZE, Q.; CHAUSSÉ, A. Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterization by UV-vis spectroscopy. **Electrochimica Acta**, n.52, p.7681-7688, 2007.
- 87- LUCENA, M. C.; ALENCAR, A. E. V. de; MAZZETO, S. E.; SOARES, S. A. The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, n.80, p.149-155, 2003.
- 88- BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3,3', 4,4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção. **Polímeros**, São Carlos, v.19, n.4, 2009.
- 89- HANNA, A. A.; BASTA, A. H.; EL-SAIED, H.; ABADIR, I. F. Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals. **Polymer Degradation and Stability**, n.63, p.293-296, 1999.
- 90- ALVAREZ, V. A.; VAZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, n.84, p.13-21, 2004.

- 91-NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas, SP. 2003. cap 2-3.
- 92-MOYA, M. P.; GRAELLS, M.; VALLE, L. J. D.; CENTELLES, E.; MANSILHA, H. D. Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. **Catalysis Today**, n.124, p.163-171, 2007.
- 93-AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v.14, n.4, p.543-550, 2009.
- 94-LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, n.71, p.236-244, 2006.
- 95-KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, n. 55, p.1235-1243, 2004.
- 96-FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, p.504-511, 2000.
- 97-ZANELLA, G.; SHARF, M.; VIEIRA, G. A.; ZAMORA, P. P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, São Paulo, vol.33, n.5, 2010.
- 98-Herney-Ramirez, J.; Vicente, M. A.; Madeira, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared Clay-based catalysts for wastewater treatment: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98, 10-26.

- 99-CHAMARRO E., MARCO A., ESPULGAS S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Elsevier: **Water Research**, v.35, p.1047-1051, 2001.
- 100- TONY, M. A.; ZHAO, Y. Q.; TAYEB, A. M. Exploitation of Fenton and Fenton-like reagents as alternative conditioners for alum sludge conditioning. **Journal of Environmental Sciences**, n.21, p.101-105, 2009.
- 101- SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v.14, n.1, 2009.
- 102- NÚÑEZ, L.; HORTAL, J. A. G.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters relates to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, n.75, p.647-652, 2007
- 103- ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, 2004.