

LUCIANO LUIZ MACHADO

**UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITO CARVÃO/Fe₂O₃ E PIRITA COMO
CATALISADORES DA PEROXIDAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.**

Florianópolis – SC

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

CENTRO TECNOLÓGICO.
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO E ENGENHARIA QUÍMICA

UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITO CARVÃO/Fe₂O₃ E PIRITA COMO
CATALISADORES DA PEROXIDAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.

Dissertação apresentada ao curso de Pós –
Graduação em Engenharia Química do
Centro Tecnológico da Universidade
Federal de Santa Catarina, como requisito
à obtenção do título de mestre em
Engenharia Química.

Orientadora: Regina F. P. Muniz Moreira.
Co - Orientador: Humberto Jorge José.

Luciano Luiz Machado

Fevereiro de 2007

Florianópolis - SC

**Utilização de Compósito Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da
Peroxidação de Efluentes Têxteis.**

Por

Luciano Luiz Machado

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Co - Orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Júnior

Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof^a Dr^a Selene Maria de A. Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Florianópolis, 23 de Fevereiro de 2007.

Não podemos cruzar os braços enquanto os aproveitadores sem escrúpulos engendram os monopólios ambiciosos, as guerras e as intrigas cruéis. Temos que fazer-lhes frente. É indispensável que conquistemos este mundo, não com as armas do ódio e da violência e sim com as armas do amor, da persuasão e da Educação.

(Autor desconhecido)

A Deus, por estar presente em minha vida
me guiando e iluminando meu caminho.

Aos meus queridos pais, Edison e Fátima,
pela dedicação, carinho, amor e educação,
me estimulando sempre em buscar meus
sonhos.

A minha namorada e amiga, Daniela, pelo
amor, carinho e paciência, que durante
todos estes anos me apoiou e me ensinou
o verdadeiro amor.

Aos meus irmãos, Adriano e Gilberto, pelos
ensinamentos, amizade e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pela infra-estrutura e oportunidade que possibilitou a realização desta obra.

Aos meus pais e toda a minha família, que sempre me apoiaram para o término deste trabalho.

À minha namorada e amiga, Daniela, obrigado por você fazer parte tão intensamente da minha vida.

À Professora Regina, minha orientadora e professora, pelo carinho, apoio, confiança, dedicação e amizade. Exemplo a ser seguido como pessoa e profissional.

Ao Professor Humberto pela co-orientação, amizade, confiança, momentos de descontração e oportunidade para meus primeiros passos como Professor.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional.

Ao Edivilson, secretário da Pós-Graduação, por seu empenho, dedicação, momentos de descontração e pronto atendimento.

Aos meus colegas de laboratório LEMA: Gean Delise, Glória, José Luiz, José Luciano, Ticiane, Ademir, Tirzhá, Leonardo, André, Deise, Elis Regina, Michele, Rodrigo e Suelen. Trabalhamos muito e passamos momentos maravilhosos que serão guardados para sempre. Saudades...

Aos meus parceiros de Laboratório, Vinícius e Ailton, pela ajuda nos experimentos que contribuíram para a realização deste trabalho. Obrigado pela dedicação e amizade.

Aos meus eternos amigos, Thiago, Alexandre, Jaisson, Davi e Anderson, pelos momentos de descontração, discussão e amizade.

À todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio Financeiro.

RESUMO

Óxidos de ferro são catalisadores efetivos na oxidação catalítica do peróxido de hidrogênio e este processo tem sido chamado de degradação fenton heterogênea. Estes processos heterogêneos são promissores porque eliminam a etapa adicional de separação do lodo de ferro no final da reação do processo fenton homogêneo. Contudo, poucas tentativas tem sido realizadas para avaliar as potencialidades do processo Fenton heterogêneo. A atividade do catalisador depende das características do óxido de ferro, tais como cristalinidade e área superficial. Entretanto, tem-se demonstrado que os catalisadores de óxido de ferro perdem sua atividade, devido ao processo de lixiviação do ferro que é intenso em condições ácidas. A lixiviação e a desativação dos catalisadores ainda são desafios para o desenvolvimento de catalisadores vantajosos para a oxidação de efluentes industriais. Neste trabalho, foram testados dois catalisadores baseados em compostos contendo ferro para a degradação de efluentes têxteis pela peroxidação catalítica. O composto mineral de ferro, pirita (FeS_2), e um compósito, Fe_2O_3 /carvão, foram avaliados como adsorventes e/ou catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio na oxidação avançada do efluente têxtil. A pirita e Fe_2O_3 /carvão apresentaram baixa área superficial BET, 2.7 e 4.1 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. A remoção de corante têxtil em solução aquosa (Vermelho de Procion H-E7B) por adsorção para diferentes pHs foi avaliada e os resultados foram insignificantes para a capacidade de adsorção em pH maiores que o pH_{pzc} do sólido, devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas da superfície e as moléculas aniônicas do corante. O equilíbrio de adsorção do Corante Vermelho de Procion H-E7B na pirita foi descrito de acordo com o modelo de Langmuir. A cinética de adsorção pode ser descrita de acordo com o modelo de difusão homogênea nos poros do sólido. O efeito das condições operacionais no processo de peroxidação catalítica (dosagem de sólido, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e temperatura), na cinética de remoção de cor foi avaliado. Os resultados mostraram que, em condições neutras e básicas de pH, a degradação do corante têxtil Vermelho de Procion H-E7B pela peroxidação catalítica usando o

Fe_2O_3 /carvão é insignificante. Em condições ácidas o Fe_2O_3 /carvão e a pirita são catalisadores ativos para a remoção de cor. A perda de ferro do catalisador devido à lixiviação em condições ácidas, é importante por promover a reação fenton em fase homogênea. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi usado para descrever a decomposição do peróxido de hidrogênio, que é responsável pela formação dos radicais hidroxil que são ativos na oxidação e degradação de compostos orgânicos.

Palavras-chaves: Peroxidação Catalítica, pirita, oxidação Fenton Heterogênea, Efluente têxtil.

ABSTRACT.

Iron oxides are effective catalysts for catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and this process has been called heterogeneous Fenton degradation. These heterogeneous processes are promising because homogeneous processes need a separation step of the iron sludge at the end of the reaction. However, only a few attempts have been made to evaluate the potential of heterogeneous Fenton process. The activity of the catalyst depends on characteristics of the iron oxides, such as crystallinity and surface area. However, it has been demonstrated that iron oxide catalysts lose their activity because of leaching effects of metallic catalysts in acidic medium. The leaching and deactivation of the catalyst are still challenges for developing advantageous catalyst for oxidation of wastewaters. In this study it was studied two heterogeneous catalysts based on iron compounds to degrade textile wastewater by the catalytic peroxidation. The mineral iron compounds, pyrite and a composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$, were evaluated as adsorbent and/or catalysts for the hydrogen peroxide decomposition and advanced oxidation of textile wastewater. Pyrite and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ presented low BET surface area, 2.7 and 4.1 m^2/g , respectively. The removal of a textile dye in aqueous solution (Procion Red H-E7B) by adsorption at different pH's was evaluated and resulted in negligible adsorption capacity at pH higher than the pH_{pzc} of the solids, due to the electrostatic repulsion between the negatively charged surface and the anionic molecules of the dye. The equilibrium of adsorption of Procion Red H-E7B on pyrite or $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ was described according to the Langmuir model. The kinetics of adsorption can be described according to the homogeneous diffusion model in the porous solids. The effect of operational conditions of peroxidation catalytic process, (such as solid dosage, pH, hydrogen peroxide concentration and temperature) on the kinetics of color removal was evaluated. The results showed that at neutral or basic pH's, the degradation of the textile dye Procion Red H-E7B by catalytic peroxidation using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ is negligible. In acidic conditions, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ and pyrite are active catalysts for color removal. The loss of iron of the catalyst by leaching in acidic conditions has important role due to the homogeneous Fenton reaction. A pseudo-

first order kinetic model was used to describe the decomposition of hydrogen peroxide, that are responsible for the formation of hydroxyl radicals that acts as oxidant in organic compounds degradation.

Key-words: catalytic peroxidation, pyrite, Heterogeneous Fenton oxidation, Textile wastewater.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
NOMENCLATURA	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	5
3.1.1 Processo Têxtil.....	6
3.2 EFLUENTE TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE.....	8
3.2.1 Corantes.....	12
3.3 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	15
3.3.1 Tratamento Primário.....	16
3.3.2 Tratamento Secundário.....	17
3.3.3 Tratamento Terciário.....	18
3.4 TIPOS DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO.....	28
3.4.1 Peróxido de Hidrogênio.....	28
3.4.2 Processo H ₂ O ₂ /UV.....	30
3.4.3 Ozonização e O ₃ /UV.....	32
3.4.4 Fotocatálise Heterogênea.....	35
3.4.5 Reagente Fenton.....	39
3.4.6 Processo Fenton Heterogêneo.....	43
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	51
4.1 MATERIAIS.....	51
4.1.1 Catalisadores e Reagentes.....	51
4.1.2 Efluente Têxtil.....	52
4.2 MÉTODOS.....	54
4.2.1 Métodos Analíticos.....	54
4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	58
4.3.1 Isoterma de Adsorção.....	58
4.3.2 Cinética de Adsorção.....	59
4.3.3 Reação Fenton.....	59
4.3.4 Peroxidação Catalítica em Batelada.....	60

4.3.5	Efeito da Lixiviação de ferro na degradação dos efluentes (real e sintético)	61
4.3.6	Peroxidação Catalítica em reator contínuo	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CP (COMPÓSITO Fe_2O_3 /CARVÃO) E DA PIRITA. .	63
5.1.1	Caracterização textural, área superficial BET e pH_{PCZ} (CP e Pirita) ..	63
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia ótica (CP)	65
5.1.3	Difração de raios-X (CP).....	67
5.1.4	Análise de Fluorescência de Raios - X.....	68
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL.	69
5.3	ELIMINAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO H_2O_2 NA ANÁLISE DE DQO.....	70
5.4	UTILIZAÇÃO DO CP COMO CATALISADOR E ADSORVENTE.....	71
5.4.1	Avaliação do CP como Adsorvente.	71
5.4.2	Peroxidação Catalítica em reator descontínuo.....	76
5.4.3	Caracterização do catalisador utilizado nas reações.....	84
5.4.4	Peroxidação Catalítica em reator de leito fixo	93
5.4.5	Peroxidação Catalítica em reator batelada para o tratamento de um efluente têxtil real (EPT)	94
5.4.6	Degradação do EPT através do Processo Fenton Homogêneo	96
5.5	UTILIZAÇÃO DA PIRITA COMO CATALISADOR/ADSORVENTE.	98
5.5.1	A Pirita como adsorvente.	98
5.5.2	Efeito do pH na peroxidação Catalítica.....	101
5.5.3	Efeito da concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio.....	104
5.5.4	Efeito da Temperatura.	106
5.5.5	Influência da Dosagem de Catalisador.....	112
5.5.6	Análise do Espectro de Varredura UV/Vis do ES e EPT durante a peroxidação catalítica.	114
5.5.7	Estabilidade do Catalisador.....	116
5.5.8	Reação em fase homogênea causada pela lixiviação.....	119
5.5.9	Reação com o Efluente Bruto (EB)	123
5.5.10	Comparação da atividade catalítica da pirita e CP.....	124
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	126
6.1	CONCLUSÃO	126
6.2	SUGESTÕES	129
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
8	ANEXOS	149

LISTA DE FIGURAS.

Figura 3. 1 - Fluxograma do processo da Indústria Têxtil de Algodão.....	7
Figura 3. 2 – Processos convencionais de tratamento de efluentes.....	16
Figura 3. 3 – Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção de radicais hidroxil.	26
Figura 3. 4 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor.....	35
Figura 3. 5 – Resumo das principais tecnologias para o tratamento de efluentes têxteis.	49
Figura 4. 1 – Estrutura molecular do corante Vermelho Procion H-E7B.	52
Figura 4. 2 – Espectro UV/vis do Corante Procion H-E7B, ($\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$).	53
Figura 4. 3 - Curva de Calibração, método de Análise do H_2O_2	55
Figura 4. 4 – Esquema do sistema experimental para reação fenton em leito fixo.	62
Figura 5. 1 - Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K sobre o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Carvão}$ não lavado e lavado.	64
Figura 5. 2 - Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K sobre a Pirita.....	64
Figura 5. 3 – Microscopia de varredura eletrônica do compósito (0,84% de Fe_2O_3): a) ampliação 800x; b) ampliação 1500x; c) ampliação 5000x de agregados superficiais.	66
Figura 5. 4 – Microscopia ótica do(a) suporte e do(b) compósito não lavado.	67
Figura 5. 5 – Difrátogramas de raios-X: carvão suporte (a) e compósito - 0,84% Fe_2O_3 (b).	67
Figura 5. 6 – Difrátograma típico de raios-X de óxidos de ferro (Goe=goetita; Mh=magmíte; Mt=magnetita) (Cornell e Schwertmann, 2003).	68
Figura 5. 7 – Curva de Calibração para eliminação da interferência do H_2O_2 na análise de DQO (- Δ - Este trabalho; - \blacklozenge - Kang et. al. (1998)).	71
Figura 5. 8 – Isoterma de Equilíbrio em pH 3,0 e 8,0, a 25°C.	72
Figura 5. 9 – Cinética de adsorção de corante em batelada, em pH 3,0 e 25°C ($V = 0,5\text{L}$; massa de compósito = 0,5 g; velocidade de agitação 120 rpm).	74
Figura 5. 10 – Efeito da Concentração de CP na adsorção do corante vermelho de procion . pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60 \text{ ppm}$	75
Figura 5. 11 – Efeito da concentração de CP na remoção de cor do ES através da peroxidação catalítica. Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ [Pontos fechados: pH 3,0; Pontos abertos: pH 8,0].	77
Figura 5. 12 – Efeito do pH na remoção de cor do ES através da peroxidação catalítica. Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$. (Tempo de reação = 2 horas).	78
Figura 5. 13 – Efeito da concentração de H_2O_2 na remoção de cor do ES através da peroxidação catalítica. CP = 1 g.L^{-1} , pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60 \text{ ppm}$	79

Figura 5. 14 - Recíproco da velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 versus recíproco da concentração inicial de H_2O_2 para pH 3,0 e concentração de CP de 1 g.L^{-1} . Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$	80
Figura 5. 15 - Efeito da dosagem de catalisador na velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do ES em pH 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, Corante = 60 ppm, $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$	81
Figura 5. 16 – Adsorção seguida de reação e simultânea adsorção e reação em reator descontínuo através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$, $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$. CP = 1 g.L^{-1}	82
Figura 5. 17 – Avaliação do Fenton homogêneo. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$, $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$. CP = 1 g.L^{-1} . [Ferro = 1,0 ppm].....	83
Figura 5. 18 – Estabilidade do CP para sucessivas reações. Rotação = 120 rpm, $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$, $C_0 = 60\text{ ppm}$, T = 25°C, pH = 3,0, CP = 1.0 g.L^{-1}	84
Figura 5. 19 – Espectro UV do sólido virgem, após etapa de adsorção e reação.	85
Figura 5. 20 - Espectros FTIR do CP sob diferentes tratamentos.....	87
Figura 5. 21 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Carbono (C1s) ...	89
Figura 5. 22 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Oxigênio (O1s)...	90
Figura 5. 23 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Enxofre (S2p) ...	91
Figura 5. 24 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Ferro (Fe2p).....	92
Figura 5. 25 – Peroxidação catalítica em leito fixo para a degradação do ES usando CP. Tempo de residência = 7 min, $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$, $C_0 = 60\text{ ppm}$, T = 25°C, CP = 215 g. [Setas representam o ponto de adição do H_2O_2].....	94
Figura 5. 26 – Efeito da dosagem de CP na remoção de cor do EPT através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $H_2O_2 = 1000\text{ mg.L}^{-1}$	95
Figura 5. 27 – Efeito da concentração pH na remoção de cor do EPT através da peroxidação catalítica para temperatura de 50°C, Agitação = 120 rpm, CP = 25 g.L^{-1} , $H_2O_2 = 1000\text{ mg.L}^{-1}$	96
Figura 5. 28 – Degradação do EPT através do processo fenton homogêneo. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $H_2O_2 = 1000\text{ mg.L}^{-1}$. Ferro = 10 mg.L^{-1}	97
Figura 5. 29 – Efeito da dosagem de catalisador na cinética de adsorção do corante Vermelho de Procion. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$	99
Figura 5. 30 – Efeito da dosagem de catalisador na remoção de cor do EPT através do processo de adsorção. pH = 3,0, Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C.	99
Figura 5. 31 – Isoterma de Adsorção ajustada do Corante Vermelho de Procion sobre a Pirita. T = 25°C, pH 3,0. [Pontos: Dados experimentais; Linha: Modelo de Langmuir].	100
Figura 5. 32 – Efeito do pH na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$, $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$. Catalisador (a) = 90 mg.L^{-1} , (b) 3000 mg.L^{-1}	102
Figura 5. 33 – Efeito da dosagem de H_2O_2 na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$, Catalisador (a) = 90 mg.L^{-1} , (b) 3000 mg.L^{-1}	105
Figura 5. 34 – Efeito da dosagem de H_2O_2 na velocidade inicial de remoção de cor do ES. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60\text{ ppm}$, Catalisador = 90 mg.L^{-1}	105

Figura 5. 35 – Efeito da Temperatura na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) e DQO (c) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, C ₀ = 60 ppm, Catalisador = (a) 90 mg.L ⁻¹ , (b) 3000 mg.L ⁻¹ . H ₂ O ₂ = (a) 500 mg.L ⁻¹ , (b) 250 mg.L ⁻¹ . [Símbolo fechado: Reação; Símbolo Aberto: Adsorção].	107
Figura 5. 36 – Cálculo para a Energia de Ativação da remoção de cor do ES pelo ajuste de pseudo-primeira ordem. pH = 3,0, Catalisador = 90 mg.L ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ = 500 mg.L ⁻¹ . [Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelos de Pseudo-primeira ordem].	108
Figura 5. 37 – Efeito da dosagem de H ₂ O ₂ e da Temperatura na Lixiviação do ferro após 2 horas de reação com o EPT. pH = 3,0, Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, catalisador = 3000 mg.L ⁻¹ .	109
Figura 5. 38 – Efeito da temperatura na decomposição do H ₂ O ₂ durante a peroxidação catalítica do EPT. EPT. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, Catalisador = 3000 mg.L ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ = 250 mg.L ⁻¹ .	110
Figura 5. 39 – Ajuste do Modelo de pseudoprimeira ordem para a decomposição do EPT para diferentes temperaturas. pH = 3,0, Catalisador = 3000 mg.L ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ = 250 mg.L ⁻¹ . [Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelos de Pseudo-primeira ordem].	110
Figura 5. 40 – Cálculo para a Energia de Ativação da decomposição do H ₂ O ₂ pelo ajuste de pseudoprimeira ordem. pH = 3,0, Catalisador = 3000 mg.L ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ = 250 mg.L ⁻¹ . [Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelos de Pseudoprimeira ordem].	111
Figura 5. 41 – Efeito da dosagem de catalisador na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, T = 25°C, Agitação = 120 rpm, C ₀ = 60 ppm, H ₂ O ₂ = (a) 500 mg.L ⁻¹ , (b) 250 mg.L ⁻¹ .	113
Figura 5. 42 – Mudanças no espectro UV – Visível do corante Vermelho de Procion H-E7B durante o período de reação usando a pirita como catalisador. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 90 mg.L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 1000 mg. L ⁻¹ , C ₀ = 60 ppm.	114
Figura 5. 43 – Mudanças no espectro UV – Visível do EPT durante o período de reação usando a pirita como catalisador. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 3000 mg. L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 1000 g. L ⁻¹ .	115
Figura 5. 44 – Efeito de consecutivas reações com a mesma massa de pirita avaliando a eficiência de descolorização do ES. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 1000 mg.L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 500 mg.L ⁻¹ , C ₀ = 60 ppm.	118
Figura 5. 45 – Velocidades de reação (r ₀) da degradação do corante para sucessivos ciclos. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 1000 mg.L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 500 mg.L ⁻¹ , C ₀ = 60 ppm.	118
Figura 5. 46 – Concentração de catalisador e respectiva lixiviação após 120 minutos de reação. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0, H ₂ O ₂ = 500 mg.L ⁻¹ , Corante = 60 ppm.	119
Figura 5. 47 – Importância da Reação Fenton homogênea na descolorização e remoção de DQO do ES e EPT. (a) Avaliação da remoção de cor (543 nm) do ES, (b) e (c) Avaliação da remoção de cor (absorbância em 503 nm) e DQO do EPT, respectivamente. C ₀ = 60 ppm. pH 3,0. H ₂ O ₂ = (a) 500 mg.L ⁻¹ , (b) e (c) 250 mg.L ⁻¹ , T = 25°C. Pirita = (a) 90 mg.L ⁻¹ e (b) e (c) 3000 mg.L ⁻¹ , Fenton Homogêneo = (a) 2.0 mg.L ⁻¹ e (b) e (c) 26 mg.L ⁻¹ de Ferro.	122
Figura 5. 48 – Remoção de cor do EB através da peroxidação catalítica. pH 3,0, H ₂ O ₂ = 250 mg.L ⁻¹ , T = 25°C. Pirita = 3000 mg.L ⁻¹ .	123

- Figura 5. 49** – Cinética de peroxidação catalítica do corante vermelho de Procion utilizando pirita ou CP como catalisador (pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm, [H₂O₂]₀ = 1000 mg.L⁻¹; concentração total de ferro = 17 mg.L⁻¹)..... 124
- Figura 5. 50** – Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio durante a peroxidação catalítica do corante vermelho Procion usando a pirita ou CP (quantidade de ferro presente no catalisador = 17 mg.L⁻¹. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm, [H₂O₂]₀ = 1000 mg.L⁻¹). 125

LISTA DE TABELAS.

Tabela 3. 1 – Composição média dos efluentes líquidos das indústrias têxteis/malhas. .	10
Tabela 3. 2 – Alguns adsorventes utilizados na remoção de corantes têxteis.....	20
Tabela 3. 3 – Comparação de eficiência para diferentes tipos de membranas	22
Tabela 3. 4 – Susceptibilidade dos corantes na remoção por Coagulação.	23
Tabela 3. 5 – Eficiência da Flotação em efluentes têxteis.....	24
Tabela 3. 6 – Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.	27
Tabela 3. 7 – Trabalhos recentes utilizando TiO_2 como catalisador da Fotocatálise Heterogênea na remoção de cor de efluentes e corantes têxteis.	37
Tabela 3. 8 – Características Físicas de óxidos de ferro.	45
Tabela 3. 9 – Alguns catalisadores utilizados para o processo Fenton Heterogêneo.	48
Tabela 4. 1 – Caracterização física e química (CP).	52
Tabela 5. 1 – Parâmetros de caracterização textural do carvão suporte e do composto lavado e da Pirita.	64
Tabela 5. 2 – Análise química dos compostos determinada por EDAX.....	66
Tabela 5. 3 – Caracterização morfológica da Pirita.....	68
Tabela 5. 4 – Caracterização do Efluente Têxtil.	69
Tabela 5. 5 – Parâmetros do modelo de Langmuir em diferentes pH's de equilíbrio.....	73
Tabela 5. 6 – Valores de D_{ef} para as diferentes concentrações iniciais de corante.....	74
Tabela 5. 7 – Velocidades iniciais de decomposição do H_2O_2 em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2	80
Tabela 5. 8 – Capacidades máxima de adsorção do corante vermelho de Procion ao CP para o processo estático e em leito fixo.	93
Tabela 5. 9 – Diferença entre o pH inicial e final durante a reação catalisada com pirita após 120 min de reação. Concentração de Pirita: 90 mg.L^{-1} (EB); 3000 mg.L^{-1} (EPT).	102
Tabela 5. 10 – Concentração de ferro lixiviado após 120 minutos de reação para sucessivos ciclos. Agitação = 120 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$. pH 3,0. Catalisador 1000 mg.L^{-1} , $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$, $C_0 = 60\text{ ppm}$	117
Tabela 5. 11 – Velocidade inicial de reação (método das velocidades iniciais) para a remoção de cor do ES usando a peroxidação catalítica, reação fenton com o ferro lixiviado, e fenton homogêneo. $C_0 = 60\text{ ppm}$. pH 3,0. $H_2O_2 = 500\text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. Pirita = 90 mg.L^{-1} , Fenton Homogêneo = 2.0 mg.L^{-1}	120

SIMBOLOGIA

Abs	Absorbância
Ads	Adsorvido
APHA	<i>American Public Health Association</i>
b	Constante de equilíbrio de Langmuir
BET	Área superficial obtida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (1938) – [m ² .g ⁻¹]
C ₀	Concentração inicial do corante Vermelho de Procion na solução
C _e	Concentração do Corante na fase aquosa no equilíbrio
CP	Catalisador de óxido de ferro/carvão
DBO ₅	Demanda Biológica de oxigênio, 5 dias
DQO	Demanda química de oxigênio
Dp	Diâmetro da partícula
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
k	Constante de pseudo-primeira ordem
kg	Kilograma
L	Litro
LEMA	Laboratório de Energia e Meio ambiente
NaOH	Hidróxido de sódio
•OH	Radical Hidroxil
POA	Processos oxidativos avançados
q	Quantidade de soluto adsorvida na superfície sólida em equilíbrio com a quantidade de soluto na fase líquida
q _e	Concentração de soluto adsorvida no interior do sólido ou Capacidade de Adsorção – [mg _(adsorbato) .g _(adsorvente) ⁻¹]
q _m	Capacidade de cobertura da monocamada
r ₀	Velocidade inicial de desaparecimento do substrato orgânico
t	Tempo
T	Temperatura
UV	Ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

O aumento da atividade industrial tem gerado a preocupação quanto ao futuro e preservação do meio ambiente, pois ao longo das últimas décadas, a atividade industrial vem produzindo rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente.

Uma parcela importante dos poluentes orgânicos responsáveis pelo processo de contaminação ambiental é originada no refino de petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, de processamento têxtil e papelero, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamento incontrolado de rejeitos perigosos e derramamentos acidentais (Tambosi, 2005).

O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes. A indústria têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria brasileira (Dantas, 2005), sendo que as etapas de lavagem e tingimento são as que mais consomem água no processamento têxtil. Os efluentes líquidos gerados nas indústrias têxteis compreendem uma série de corantes, aditivos, elevada carga orgânica e forte coloração, que podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente tratados.

Muitos dos corantes usados na indústria têxtil representam sérios riscos ao meio ambiente por promoverem a coloração dos corpos de água, serem tóxicos, cancerígenos e mutagênicos (Ashraf et al., 2006). Devido à complexa estrutura química, os corantes reativos são resistentes à degradação biológica convencional (Suza e Zamora, 2005), o que gera efluentes líquidos altamente coloridos.

Os processos de adsorção em carvão ativado (Yeh e Adrian, 1995) e coagulação/floculação (Golob et al., 2005) têm sido largamente utilizados para a descolorização de efluentes têxteis, porém ambos geram resíduos sólidos que

necessitam de deposição final, transferindo o problema da fase líquida para a sólida.

Devido à legislação ambiental cada vez mais restrita, tem-se buscado desenvolver e aprimorar técnicas para a degradação da cor de efluentes têxteis, como a ozonização (Lin e Chen, 1997), o tratamento eletroquímico e outros processos oxidativos avançados (POA), como a fotocatalise heterogênea e o reagente fenton.

O processo Fenton homogêneo clássico se baseia na formação do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidante, a partir da combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Neyens e Baeyens, 2003). Apesar de ser um antigo processo seu mecanismo ainda não está completamente conhecido. Tais radicais reagem não seletivamente com diferentes compostos orgânicos, permitindo a sua completa mineralização (Neyens e Baeyens, 2003). No entanto, a limitação do pH ácido (pH 2-4) e a elevada quantidade de lodo proveniente da etapa de coagulação limitam o processo Fenton (Azbar et al., 2004).

Como alternativa têm-se reportado o processo Fenton Heterogêneo, que consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro, assim eliminando a etapa de coagulação do lodo a restrição do pH ácido, pois o ferro apresenta-se impregnado ao catalisador. Entretanto, há a necessidade de mais estudos para avaliar tal técnica (Dantas et al., 2006) e entender mecanismos de reação, ainda vagos, e que causam controvérsias na literatura (Ramirez et al., 2006).

Diferentes tipos de catalisadores como zeólitas (Neamtu et al., 2004⁽¹⁾), argilas (Ramirez et al., 2006), resinas de troca iônica (Liou et al., 2004) e compósitos a base de Fe_2O_3 /carvão (Dantas et al., 2006) têm-se mostrado eficientes na remoção de cor de efluente têxteis, BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno), agrotóxicos e outros compostos orgânicos.

A desativação do catalisador devido ao processo de lixiviação do ferro é ainda um problema a ser solucionado. Alguns autores relatam inclusive, que a taxa de oxidação está relacionada com a quantidade de ferro lixiviado (Tabet et al., 2006).

Muitos destes catalisadores, além de promoverem a reação fenton, têm propriedades adsorptivas removendo contaminantes da fase líquida (Dantas et al., 2006).

Para uma reação Fenton, parâmetros como temperatura, pH, tempo de reação, quantidade de catalisador e concentração de H_2O_2 , são de suma importância para o melhor rendimento.

O compósito de óxido de ferro sobre carvão mineral ($Fe_2O_3/Carvão$), utilizado neste trabalho, foi desenvolvido pelo LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente / UFSC (Finep Carbox Convênio 01030058-00) e atualmente é produzido em escala industrial pela Empresa Carbonífera Criciúma. Esse novo material mostrou-se útil para o tratamento de águas e efluentes líquidos, na remoção de íons de metais pesados e como catalisador de óxidos em fase líquida (Francischetti, 2004). Devido às suas características, esse compósito poderia ser aplicado à peroxidação catalítica, e este era um dos objetivos deste estudo.

A pirita foi obtida após sua recuperação do rejeito proveniente do carvão mineral, em meio denso e foi utilizada sem nenhum tratamento prévio. Atualmente a pirita, juntamente com os rejeitos da mineração do carvão, são depositados em aterros industriais presente na própria empresa. O presente trabalho objetivou apresentar um destino nobre e comercial para este mineral utilizando-o como adsorvente e catalisador do processo fenton para o tratamento de efluentes têxteis.

Este trabalho é dividido em 6 Capítulos, e apresenta no Capítulo 2, os objetivos e metas principais relacionados à proposta de dissertação. No Capítulo 3 é apresentado o estado da arte da geração e tratamento de efluentes têxteis e a revisão bibliográfica sobre os Processos Oxidativos Avançados (POA). O Capítulo 4 apresenta a metodologia e o detalhamento experimental adotado para a abordagem da proposta de dissertação, detalhando os ensaios experimentais, bem como os métodos analíticos utilizados para a determinação dos parâmetros de controle do efluente. O Capítulo 5 apresenta os resultados desta dissertação. E, por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais e as propostas para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a eficiência de catalisadores sólidos para a remoção de cor de efluentes têxteis através da peroxidação em fase líquida e a influência dos parâmetros operacionais (pH, concentração de oxidante e dosagem dos catalisadores) na cinética da remoção de cor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Realizar a caracterização química e textural dos catalisadores (Compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Carvão}$ e Pirita);
- b. Avaliar a capacidade adsortiva dos catalisadores;
- c. Estudar a degradação de uma solução aquosa contendo o corante vermelho de Procion através da peroxidação catalítica em fase líquida, usando como catalisador o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Carvão}$ e a pirita, em um reator de batelada e leito fixo;
- d. Estudar o processo de peroxidação catalítica em batelada, avaliando-se o efeito da temperatura, pH, da concentração de H_2O_2 e da dosagem de catalisador na remoção de cor e DQO de efluentes têxteis;
- e. Avaliar a estabilidade dos catalisadores para sucessivas reações, levando-se em consideração o efeito da lixiviação do ferro para a fase líquida;
- f. Comparar a eficiência de degradação do efluente têxtil para a peroxidação catalítica em fase líquida homogênea e heterogênea.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica, abordando aspectos importantes da indústria têxtil como processo de fabricação, matérias-primas e tratamento dos seus efluentes líquidos. O uso dos processos oxidativos avançados (POA) para o tratamento de efluentes líquidos também será discutido no texto.

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras (algodão, lã, seda, viscose, poliéster, poliamida, etc.) em fios e de fios em tecidos. A tecelagem, princípio da indústria têxtil, é conhecida por ser uma das formas de artesanato mais antigas e ainda existentes nos dias de hoje.

O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e principal atividade econômica de alguns países emergentes. A partir da 1950 a indústria têxtil apresentou grande evolução do ponto de vista tecnológico devido à incorporação e inovação nos produtos químicos, emprego de novas tecnologias no processo produtivo e desenvolvimento de novos produtos (Ueda, 2006).

A indústria têxtil foi trazida para o Brasil por imigrantes europeus e após um lento período de evolução, consolidou-se no século passado, como uma fonte potencial de riqueza e desenvolvimento industrial para o país, gerando milhares de empregos diretos (produção fabril) e indiretos (produção de matéria-prima e insumos). O setor têxtil também é responsável pela criação de outras indústrias que compreendem máquinas têxteis, fibras artificiais e sintéticas, de embalagens e corantes e favorece também a produção agrícola, na lavoura e pecuária ovina (Forgiarini, 2006).

Segundo dados da ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção), atualmente há mais de trinta mil empresas em toda a cadeia

produtiva têxtil no Brasil, o setor têxtil e de confecção do país é o sétimo maior parque produtivo do mundo, empregando mais de 1,6 milhão de trabalhadores (1,7% da população economicamente ativa). Em 2005, o setor faturou US\$ 33 bilhões ou o equivalente a 4,1% do PIB (Produto Interno Bruto) total brasileiro, sendo US\$ 2,2 bilhões em exportações. (<http://www.abit.gov.br>)

O Estado de Santa Catarina é o segundo maior pólo têxtil da América Latina e responsável por aproximadamente 10% do faturamento nacional do setor e por 30% do total de produtos exportados por toda a cadeia têxtil brasileira. Também é responsável por 80% da produção de artigos de cama, mesa e banho e malharia do Brasil.

3.1.1 Processo Têxtil

O processo produtivo da cadeia têxtil se inicia a partir da fiação das fibras que seguem para a tecelagem e, por fim, para o acabamento. As fibras têxteis podem ser de origem natural (animal ou vegetal) ou manufaturadas (sintéticas). O algodão (vegetal) e a lã (animal) destacam-se como fibras de origem natural, sendo o algodão uma matéria-prima básica de grande importância, devido às suas características de absorção de água, conforto e preço acessível. Entre outras fibras manufaturadas, destacam-se a viscose e o acetato de celulose, produzidos a partir de celulose regenerada, e o poliéster e a poliamida, que são totalmente sintéticas (Ueda, 2006).

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma simplificado do processo de uma indústria têxtil de algodão informando os pontos de utilização de água e de emissão e coleta dos efluentes. Todo o efluente, inclusive o esgoto sanitário, é coletado e enviado para uma estação de tratamento. É importante ressaltar que tal fluxograma é geral e que, dependendo do processo e da indústria, está sujeito a sofrer modificações.

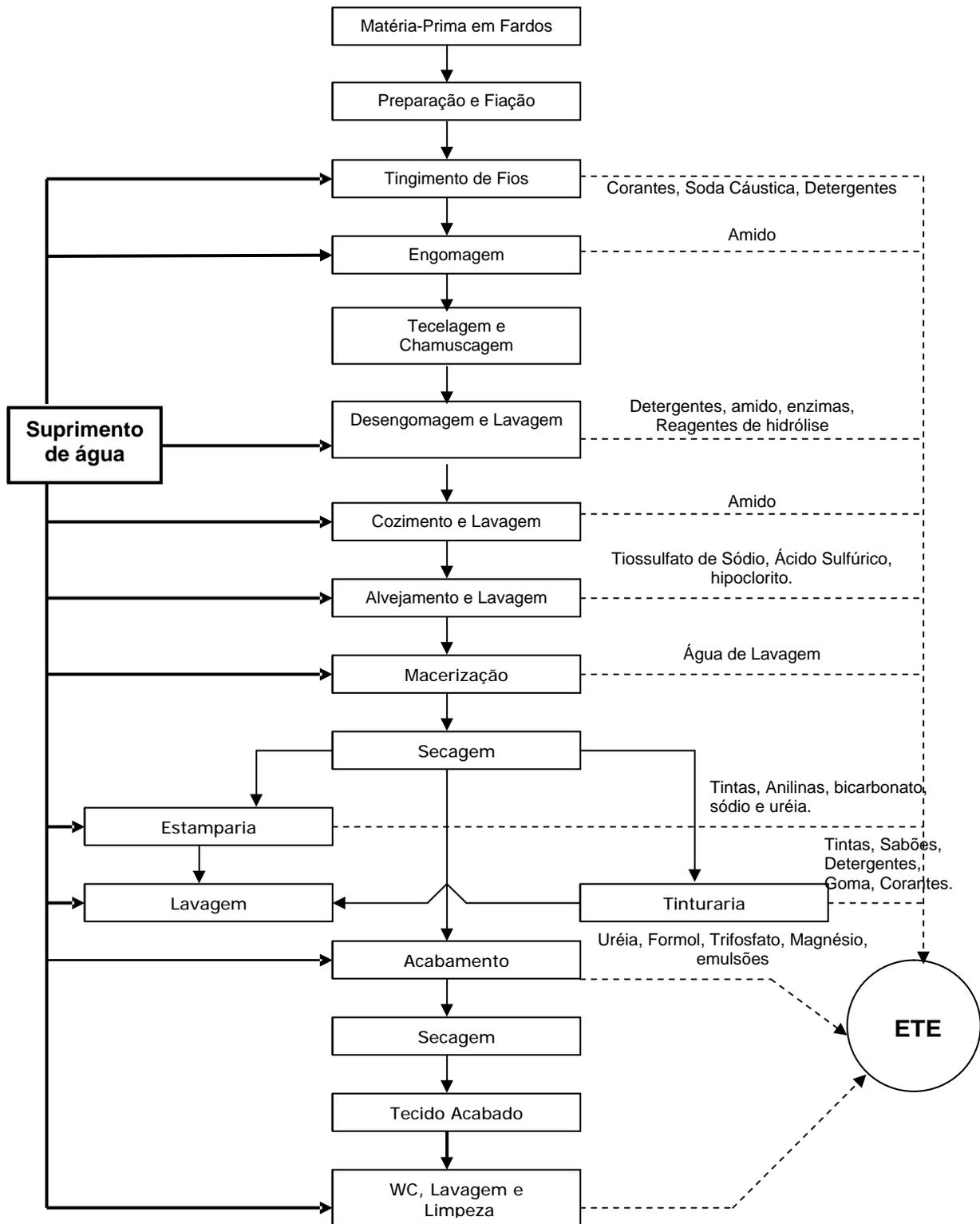


Figura 3. 1 - Fluxograma do processo da Indústria Têxtil de Algodão.

(Adaptado – Andrade, 2003).

Pode-se observar que quase todas as etapas do processamento têxtil são geradoras de efluentes líquidos com enorme diversidade de produtos químicos. Isso faz do efluente têxtil altamente poluidor e de difícil tratamento, principalmente para as etapas de tingimento e lavagem devido à elevada presença de corantes.

3.2 EFLUENTE TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE

A água é a substância mais abundante na Terra apresentando estoque natural da ordem de 1.386 milhões de km³ e têm um papel imprescindível para a vida. Desta reserva apenas 2,5% corresponde às águas doces, sendo 90% dela situadas em mananciais subterrâneos e apenas 10% estão na superfície terrestre. Do total de água disponível para o consumo mundial, cerca de 70% são utilizadas na agricultura, 22% na indústria e os 8% restantes para o uso doméstico (Toledo, 2004).

A setor têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria usando-a principalmente como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, como fluido térmico (aquecimento e resfriamento), bem como para a remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para os fios e tecidos. Esta elevada necessidade de água confere a indústria têxtil o título de uma das maiores geradoras de efluentes líquidos.

As plantas têxteis variam desde pequenas instalações artesanais até unidades totalmente automatizadas, mas em média são requeridos 80 litros de água para produzir 1 kg de tecido. Contudo, bibliografias fazem referências a valores da ordem de 150 L.kg⁻¹, estimando-se que 88% desse volume seja descartado como efluente e os 12% restantes compõem as perdas por evaporação. A natureza desses efluentes depende da tecnologia empregada no processo industrial e do tipo de fibras e produtos químicos utilizados. As etapas de lavagem, tingimento e acabamento dos tecidos, bem como de lavagem de pisos e equipamentos são as responsáveis pela maior parte do consumo de água na indústria têxtil (Leão et al., 2002).

A recirculação destes efluentes e recuperação dos produtos químicos e subprodutos constituem grande desafio para a indústria têxtil. Esta atitude reduziria o volume e o custo com matéria-prima e com o tratamento de seus efluentes. Se a coloração do efluente do tingimento pudesse ser eliminada, por exemplo, este poderia ser reutilizado para outros processos como enxágüe, limpeza ou tingimento, com a conseqüente economia de água (Lopes e Guitarra, 2000). A redução do consumo de água e da geração dos efluentes têxteis também pode ser conseguida pela modernização dos equipamentos e incremento tecnológico nos processos e produtos.

O efluente têxtil é caracterizado por apresentar elevada carga orgânica (Tabela 3.1) e diferentes tipos de produtos químicos que podem causar danos ao meio-ambiente se não forem adequadamente removidos e tratados (Leão et al., 2002). Tal efluente tem sido considerado por muitos autores como sendo difícil de ser tratado, devido à não biodegradabilidade que está relacionada com os altos teores de corantes, surfactantes e aditivos (Andrade, 2003). Quanto ao grau de toxicidade dos efluentes têxteis, este pode variar consideravelmente em função das instalações e processos. Essa toxicidade pode apresentar-se alta ou até mesmo nula, dependendo dos insumos utilizados. Tais insumos compreendem corantes, sais, agentes tensoativos, metais, orgânicos tóxicos, biocidas e ânions tóxicos (Leão et al., 2002).

As principais fontes de efluentes na indústria têxtil são as etapas de lavagem ou alvejamento das fibras, de tingimento e acabamento. Por causa da variedade de fibras, corantes, produtos auxiliares e de acabamento a composição do efluente gerado é muito diversificada e, dependendo da origem dos materiais de processo, estes apresentam cores variadas, diferentes valores de sólidos suspensos e DQO. Assim, cada indústria têxtil necessita de um tratamento muito particular para seu efluente. Na Tabela 3.1 são apresentados alguns parâmetros típicos de efluentes têxteis e suas respectivas concentrações.

Quando não tratado adequadamente e lançado em águas naturais, o efluente proveniente do processo de tingimento de fibras têxteis pode modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação

solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (Souza e Zamora, 2005).

Tabela 3. 1 – Composição média dos efluentes líquidos das indústrias têxteis/malhas.

Parâmetros	Valor médio
DBO ₅ (g.L ⁻¹)	196
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	3400
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	77
DQO (mg.L ⁻¹)	942
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	65
Fenóis (mg.L ⁻¹)	0,053
Sulfetos (mg.L ⁻¹)	0,005
pH	10,2
Temperatura (°C)	44,7
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	15
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	1,8
Detergentes (mg.L ⁻¹)	12,7
Cloretos (mg.L ⁻¹)	1106
Cromo total (mg.L ⁻¹)	0,07
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,16
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,33
Vazão (m ³ .h ⁻¹)	1 a 71
Relação DQO:DBO ₅	4,8

Fonte: (Leão et al., 2002).

Um dos principais problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil é a aparência altamente colorida de seus efluentes devido aos corantes que não aderem às fibras nas operações de acabamento, cuja eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizada. Estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento (Souza e Zamora, 2005). Para os corantes reativos (aplicados aos tecidos de algodão), por exemplo, cerca de 50% dos corantes aplicados no processo são descartados nas águas residuárias,

aumentando a concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO), a não biodegradabilidade e cor (Melo, 2005). Além desse fato, estudos têm mostrado que corantes da classe azo, que representam 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo (Souza e Zamora, 2005), e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Ashraf et al., 2006). Outro problema relacionado aos corantes é que alguns apresentam em sua composição metais pesados (cromo, cobalto, cobre, cádmio, níquel e outros) que são tóxicos à flora e a fauna aquática, também são adsorvidos pelo tratamento de lodos ativados, criando problemas posteriores de deposição (Baptista, 2001). Duas razões justificam a existência dos metais pesados nos corantes: atuam como catalisadores durante a sua manufatura ou constituem parte integrante da molécula (Leão et al., 2002).

Agentes químicos como detergentes, emulsificantes, dispersantes, agentes de correção no tingimento e produtos para aumentar a lisura e maciez do tecido, muitos deles, são não-biodegradáveis e tóxicos. Os agentes tensoativos (detergentes, emulsionantes e dispersantes) podem ser os principais responsáveis pela toxicidade dos efluentes têxteis, e, daí, a necessidade de um critério rigoroso na escolha. Aminas quaternárias usadas em processos de amaciamento são muito tóxicas e devem ser evitadas. Os agentes sequestrantes, como o EDTA, formam complexos estáveis com os metais pesados. Esses complexos podem passar incólumes pelas unidades de tratamento e uma vez nos corpos receptores são decompostos, liberando os metais no meio ambiente (Leão et al., 2002). O pH do efluente têxtil, geralmente muito elevado, e sua alta temperatura de saída (as vezes acima de 40°C) são dificuldades adicionais ao tratamento. O amido usado no processo de engomagem dos fios e/ou acabamento do tecido contribui para o aumento da DQO do efluente têxtil.

3.2.1 Corantes

Tingimento é uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que provocam estas modificações são denominados “matérias corantes”. Corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substrato têxtil ou não têxtil, de forma que a cor seja relativamente sólida à luz e a tratamentos úmidos (Site - Wikipedia, 2006).

Os corantes compreendem dois componentes – chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. São classificados por cor, natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras (Soares, 1998). Eles se ligam às fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes.

A presença de corante no efluente têxtil produz elevada coloração, mesmo que em concentrações muito baixas, e o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes, sob o ponto de vista estético, é a cor. A maioria dos corantes são resistentes a descolorização, exposição à luz e muitos produtos químicos devido a estes possuírem estrutura complexa e origem sintética (Peruzzo, 2003). Os corantes azo não são facilmente removidos através dos processos tradicionais de tratamento, como o biológico ou físico químico. Portanto, a remoção de cor dos efluentes têxteis permanece ainda como um importante problema para as indústrias, embora recentemente inúmeros processos tenham sido desenvolvidos (Lopes, 1999).

Existem mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis. A ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) avaliou a toxicidade de mais de 4,000 corantes e concluiu que aproximadamente 90% não são tóxicos. Cerca de 1% dos corantes foram classificados como tóxicos, enquanto 9% restantes podem, dependendo da situação, serem ou não tóxicos. Os corantes do grupo químico azo estão entre os mais utilizados na indústria têxtil, especialmente nos países em desenvolvimento. Ressalta-se, entretanto, que alguns corantes do grupo químico azo foram proibidos na Alemanha em 1994, sendo esperada sua proibição

também na Holanda e na Suécia. Benzidina e outras aminas aromáticas são o maior motivo de preocupação em relação aos corantes azo, pois são carcinogênicos (Leão et al., 2002).

Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nos quais são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) proveniente de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (Zollinger, 1991, citado por Soares, 1998).

Os corantes têxteis são classificados nas categorias (Soares, 1998):

- ✓ **Corantes básicos:** Também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e dividem-se em diversas classes químicas: Azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina e quinolina. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento (Andrade, 2003).
- ✓ **Corantes ácidos:** Chamados também de corantes aniônicos. Geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, são solúveis em água, fornecem cores geralmente brilhantes e têm boa resistência. Quimicamente são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas (Soares, 1998). Corantes ácidos conferem ao efluente pH ácidos (Andrade, 2003).
- ✓ **Diretos ou Substantivos:** São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas, sendo retido por ligações de Van der Waals ou pontes de hidrogênio (Ueda, 2006). A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo clara delimitação entre as duas classes. Produzem cores escuras e brilhantes e a resistência à lavagem é limitada e o uso de fixadores químicos faz-se necessário (Leão et al., 2002).
- ✓ **Corantes ao enxofre:** Uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes

à remoção por lavagem, apresentam média e boa solidez a luz, são insolúveis em água, mas podem ser dissolvidos numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor (Soares, 1998). 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 (Ueda, 2006).

✓ **Corantes de Cuba:** São corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes têm afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subseqüentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra; apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração.

✓ **Corantes Dispersos:** São denominados corantes não-iônicos, insolúveis em água, apresentam boa solidez a luz e resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos aplicados a fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas.

✓ **Corantes Azóicos (Azo):** São caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante e são empregados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos (Andrade, 2003); produzem um tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade. Os corantes azo constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil. São corantes de difícil biodegradabilidade, sendo o processo de lodos ativados geralmente ineficiente na sua remoção. Normalmente a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico são aplicadas. Contudo, esses métodos simplesmente transferem o corante da água para o sólido, transferindo o problema de fase (Tanaka et al., 2000).

✓ **Corante Reativos:** São compostos aniônicos, solúveis em água que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas tornando-se parte delas e apresentando excelente estabilidade química e fotolítica.

3.3 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL

Uma crescente dificuldade da indústria têxtil é se adaptar a legislação ambiental cada vez mais rígida e atuante. No caso da indústria têxtil, o problema cai diretamente na remoção da cor dos efluentes líquidos, devido aos corantes utilizados no processo de tingimento. Para o cumprimento das exigências ambientais, tanto a indústria como os cientistas têm medido esforços em pesquisas na busca por novos tratamentos e tecnologias visando resolver o problema da descolorização dos efluentes têxteis.

Além da característica não biodegradável dos corantes, as operações normais de tingimento e acabamento têxtil são tais que os corantes usados no processo podem variar dia a dia, e em alguns casos podem variar várias vezes num dia. Trocas freqüentes de corantes no processo de tingimento causam considerável variação nas características do efluente, particularmente no pH (causando problemas no tratamento biológico e químico que são sensíveis a variação de pH), cor e concentração na DQO (Hassemer, 2000).

Devido a sua própria natureza, os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm, assim sendo facilmente detectado pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (Forgiarini, 2006).

Como mencionado anteriormente, a composição dos efluentes líquidos têxteis é muito variada e dependente do tipo de processo e dos insumos químicos utilizados. Assim cada indústria têxtil deve caracterizar seus efluentes para poder escolher a seqüência adequada de processos de tratamento para que o efluente

lançado nos corpos receptores permaneça dentro dos padrões previstos na Legislação Ambiental, preservando assim, o meio aquático/solo receptor.

De maneira geral, a seqüência de processos de tratamento mais utilizada para os efluentes têxteis compreende o tratamento primário (mecânico), secundário (biológico) e terciário (físico-químicos). A Figura 3.2 resume as opções existentes para cada tipo de tratamento.

Tratamento	Tipo de Processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação Precipitação
Secundário	Biológico	Lodos Ativados Lagoas de Esterilização Filtros Biológicos
Terciário	Físico	Carvão Ativo Ultrafiltração
	Químico	Coagulação Precipitação Ozonização Oxidação Avançada
Avançado	Físico	Osiose Reversa Evaporação

Figura 3. 2 – Processos convencionais de tratamento de efluentes.

Fonte: Andrade, 2003.

3.3.1 Tratamento Primário

Os processos físicos têm a finalidade de remover sólidos em suspensão, óleos e gorduras e uréia, neste caso, são utilizados grades, peneiras, caixa de areia e decantadores. No caso dos processos químicos, são geralmente usados para neutralização do efluente, para remover material coloidal, cor e turbidez odor, óleos e mateis pesados. Floculação, precipitação, coloração e correção de pH são empregados.

3.3.2 Tratamento Secundário

O tratamento biológico consiste na utilização de microorganismos para a degradação da matéria orgânica (substrato) presente no efluente e apresenta-se como um dos mais utilizados e difundidos atualmente. Permite o tratamento de grandes volumes de efluentes, transformando compostos orgânicos em CO₂, H₂O e CH₄, com custos relativamente baixos (Tambosi, 2005). Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. A geração de lodo e a sensibilidade a modificações no efluente a ser tratado são algumas das desvantagens apresentadas pelo processo de tratamento biológico.

3.3.2.1 Processos Aeróbios

Fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de tratamento mais versátil e eficiente deste processo. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar, com alta recirculação do lodo e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com menor tempo de tratamento. Fungos, protozoários, bactérias e outros microorganismos são encontrados em tal sistema, isto favorece a redução de um grande número de compostos orgânicos (Tambosi, 2005).

Andrade (2003) conseguiu, através do sistema de lodos ativados, uma remoção de 87% de DQO e 82,5% para cor de um efluente têxtil, no entanto, esta redução de 82,5% na cor não é suficiente para descolorir completamente o efluente, assim necessitando de etapa adicional de tratamento para dar características visuais aceitáveis pela legislação ao efluente.

3.3.2.2 Processos Anaeróbios

Apesar de ser um processo freqüentemente utilizado para o tratamento de efluentes líquidos, o processo anaeróbio não é muito utilizado na indústria têxtil. O processo anaeróbio apresenta muitas vantagens quando comparado ao aeróbio convencional, como menor geração de lodo, menor consumo de reagentes, menor espaço físico requerido e apresenta a possibilidade da utilização do metano produzido para a geração de energia (Tambosi, 2005).

Entretanto, existem vários trabalhos reportados na literatura utilizando este processo para remover corantes azo ou tratar efluentes concentrados (DQO >8,000 mg.L⁻¹) resultantes do tratamentos com membranas (Schäfer et al., 1999). Em geral, esses trabalhos resultaram em remoções de DQO entre 45 e 55% e cor entre 70 e 80% (Carreira, 2006).

3.3.3 Tratamento Terciário

Devido às severas restrições impostas pela legislação ambiental, a qualidade de descarte do efluente tratado deve atender a padrões cada vez mais rígidos. Os problemas encontrados, mesmo após o esgotamento das possibilidades de tratamento convencional, são principalmente relacionados ao residual de DQO, toxicidade e cor (Tambosi, 2005).

Visto que o tratamento biológico convencional é ineficiente na remoção de cor, mas removendo mais de 90% da DQO, muitas vezes os 10% restantes ainda representam valores elevados para serem dispostos nos corpos d'água. Assim o tratamento terciário de efluente deve ser aplicado.

Para o efluente têxtil em particular, a remoção de DQO está bem estabelecida, mas o maior problema está relacionado à cor final do efluente pelo uso de corantes que dificilmente são removidos pelo tratamento biológico. Técnicas de tratamento por adsorção em carvão ativado, filtração com membranas, coagulação floculação e processos avançados de oxidação são algumas das possibilidades para a redução da cor dos efluentes têxteis. A

utilização destas técnicas, quando bem empregas, podem produzir efluentes dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, e, além disso, podem viabilizar o reuso destes dentro do próprio processo, reduzindo custos.

3.3.3.1 Remoção de corantes através de técnicas de adsorção

Dentre os processos largamente estudados e utilizados para a remoção de cor de efluentes têxteis está a adsorção, principalmente em carvão ativado. Materiais como madeira, derivados de celulose, quitosana, sílica gel e resinas também mostram-se promissores para promover descolorização.

O carvão ativado tem sido usado com sucesso como adsorvente para a remoção de corantes reativos, básicos e ácidos, mas relativamente ineficaz na remoção de alguns corantes dispersos, tintas e pigmentos. A adsorção dos corantes pelo sólido poroso envolve o transporte do corante da solução e a difusão de suas moléculas para os poros do adsorvente. A performance do processo de tratamento com o carvão ativado depende do tipo de carvão, além das características do efluente. O carvão ativado deve ser cuidadosamente selecionado para cada processo de tratamento (Soares, 1998).

Geralmente, carvão ativado granular adsorve corantes e outros compostos orgânicos solúveis nos efluentes, porém é um material caro e a sua regeneração resulta em 10 a 15% de perda do adsorvente além de operacionalmente ser trabalhosa (Mckay et al., 1980). Outras desvantagens do carvão ativado granular são sua cinética lenta de adsorção e a necessidade de, em alguns casos, fazer um pré-tratamento do efluente quando as concentrações de sólidos suspensos forem maiores que 50 mg.L^{-1} , pois estes acumulam no leito de carvão reduzindo a eficiência de descolorização.

Em geral, no processo de adsorção, usa-se o carvão ativado granular (CAG) ou o carvão ativado pulverizado (CAP), sendo o CAG o de maior custo, pois requer reatores fluidizados, enquanto o CAP é o de menor custo, porque pode ser adicionado diretamente no tratamento biológico (tanque de aeração).

Ambientalmente, o maior risco é a perda de carvão para o sistema, o que acarreta impactos ao meio receptor (Hassemer, 2000).

O uso de argilas naturais, bagaço da cana, casca de arroz e espiga de milho como adsorventes mostraram-se economicamente atraentes para a remoção de cor de soluções aquosas. Estes adsorventes naturais foram recomendados como efetivos e baratos, e, portanto, a regeneração do adsorvente após saturação não seria tão necessária. A maior parte dos adsorventes naturais usados com sucesso para a adsorção de corantes dos efluentes são compostos orgânicos com grupos polares reativos, responsáveis pela ligação com os corantes iônicos (Soares, 1998).

Na literatura existem vários trabalhos relatando a utilização de adsorventes para a remoção de cor dos efluentes têxteis. Na Tabela 3.2 apresenta-se um resumo de alguns destes recentes trabalhos mostrando o tipo de corante degradado, o adsorvente e sua capacidade de adsorção em determinado pH.

Tabela 3. 2 – Alguns adsorventes utilizados na remoção de corantes têxteis.

Tipo de Adsorvente	Corante	Capacidade Máxima de adsorção (mg.g⁻¹)	pH	Referência
Carvão Ativado	Azul de Metileno	454,2	7	Hameed et al., 2006
Rejeito de Coque	Reativo Vermelho 4	70,3	1	Won et al., 2006
Resina Adsorvente (ZCH 101)	Reativo Laranja X-GN	232,6	-	Zhang et al., 2006
Diatomita	Int Yellow 5GF	177,7	11	Erdem et al., 2005
Alunita calcinada	Acid Red 57	30,8	1	Tunali et al., 2006

3.3.3.2 Filtração por Membranas

Os processos de separação por membranas são, na realidade, uma variação dos processos convencionais da filtração clássica onde os meios filtrantes (membranas) apresentam poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais. Neste caso, utiliza-se geralmente pressão para passar o efluente sobre uma membrana semipermeável, assim a membrana impede a passagem das substâncias solúveis que estão contidas no efluente, permitindo a passagem da água. Podemos dividir os processos com membranas como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, onde, o que varia é o tamanho das moléculas retidas em cada um dos processos como resultado do uso de diferentes membranas (Tambosi, 2005).

As membranas usadas na nanofiltração ou ultrafiltração são as mais convencionais para o tratamento de efluentes têxteis. As cores provenientes dos banhos esgotados e dos banhos de lavagem podem ser concentradas até 1% de seu volume original (Santos, 1998). O efluente (permeado) oriundo deste tratamento pode ser reaproveitado industrialmente, como água de processo, pois suas características finais são de excelente qualidade.

O baixo consumo de energia, redução do número de etapas de processo, produto final de melhor qualidade, pequena área exigida para instalação, capacidade de gerar subprodutos com valor comercial e boa resistência à temperatura, produtos químicos e microrganismos são algumas das principais vantagens do uso de membranas (Lopes, 1999).

As desvantagens do sistema de membranas são ainda o alto investimento para a implementação, o problema de entupimento dos poros do meio filtrante, exigência de mão de obra especializada, destruição da película da membrana pelo excesso de pressão e a deposição final do concentrado gerado (Tambosi, 2005).

A Tabela 3.3, a seguir, apresenta uma comparação subjetiva e qualitativa em relação aos parâmetros de eficiência entre diferentes tipos de membranas (Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose Reversa).

Tabela 3. 3 – Comparação de eficiência para diferentes tipos de membranas

Tipo de Membrana	Fluxo de Efluente	Remoção de Corante (%)	Remoção de Sal (20°C) (%)	Conc. de Corante (mg.L⁻¹) faixa do visível
Ultrafiltração	Alto - médio	95 - 99	0	40 – 200
Nanofiltração	Alto - médio	99,5 - 99,9	10 - 20	400 – 2000
Osmose Reversa	Baixo	100	100	Não visível, mesmo > 2000

Fonte: Wenzel et al. (1999).

Dvarioniene et al. (2003) estudou a aplicação das membranas de nanofiltração e osmose reversa em efluente de tingimento de algodão com corantes reativos. Os resultados para a nanofiltração são valores superiores a 95% de remoção para a DQO, cor e condutividade. Para a osmose reversa os resultados ainda foram melhores, superiores a 97%; ou seja, em alguns ensaios a remoção da DQO atingiu 99,5% e valores inferiores a 10 mg.L⁻¹.

3.3.3.3 Coagulação/Floculação

As partículas coloidais presentes nos efluentes industriais numa faixa de pH entre 5 e 10, geralmente, são carregadas negativamente. Estas cargas negativas atraem os íons positivos dissolvidos na água formando uma camada com predominância de cargas positivas em volta das partículas, ou seja, formando uma camada estável e compacta (Tambosi, 2005).

A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas coloidais, por meio da liberação de produtos químicos seguido por agitação como o intuito de homogeneizar a mistura. A floculação, que ocorre quase simultaneamente com a coagulação, é a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na água, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos (Tambosi, 2005).

Os principais coagulantes inorgânicos são os sais trivalentes de ferro e alumínio. Esses complexos inorgânicos não são totalmente efetivos na remoção

de cor residual de certos tipos de corantes (ácidos e reativos). Para se obter resultados melhores, foram desenvolvidos coagulantes do tipo polieletrólitos altamente catiônicos e de baixo peso molecular, os quais são usados sozinhos ou em combinação com sais metálicos (Andrade, 2003).

O processo de coagulação, quando aplicado em efluentes oriundos de processo de tingimento com corantes reativos, básicos, ácidos, diretos e mordentes, não apresenta resultados satisfatórios (Peres e Abrahão, 1998). A Tabela 3.4 apresenta a relação de corantes susceptíveis de serem removidos por meio de coagulação e floculação (físico-químico).

Tabela 3. 4 – Susceptibilidade dos corantes na remoção por Coagulação.

Tipo de Corante	Susceptíveis a Coagulação	Referência
Ácidos	Não	(1)
Azóicos	Sim	(1)
Básicos	Não	(1)
Diretos	Não	(1)
Dispersos	Sim	(1) - (2)
Mordentes	Não	(1)
Reativos	Não	(1) - (2)
Tina e Sulfurosos	Sim	(1)

Fonte: Carreira, (2006);

Referências: (1) Peres e Abrahão, 1998, (2) Stephenson et al., 1994.

3.3.3.4 Flotação

A flotação é uma operação unitária de separação de partículas líquidas ou sólidas em função da diferença de densidade. A ação de separação ocorre pela introdução de bolhas finas de gás na fase líquida, gerando um fenômeno cinético associado a uma ação probabilística (choque entre partículas e microbolhas). A flotação é dependente dos processos de coagulação e floculação que antecedem a flotação, pois as características do floco (partículas) são essenciais para a sua

separação, juntamente com as bolhas formadas que aderem às partículas, exercendo uma força ascendente que provoca a separação (Carreira, 2006).

Hart (1994) apresenta um estudo realizado com efluentes têxteis usando a flotação, justificando que os flocos formados nos efluentes têxteis apresentam maior facilidade de flotar do que de sedimentar. A pesquisa não especifica as características do efluente nem do processo industrial, o que dificulta uma análise mais criteriosa. As vantagens mencionadas são as seguintes: melhor formação dos flocos, menor quantidade de produtos químicos que a coagulação e floculação, pH mais próximo da neutralidade; melhor remoção de corantes e detergentes que a sedimentação e maior facilidade na desidratação do lodo por prensa desaguadora. Um fato importante relatado por Hart (1994) é que, em alguns casos, as indústrias poderiam reutilizar parte da água tratada no flotador (clarificado) para operações de lavagem dos tecidos nos processos industriais (Carreira, 2006). A eficiência de remoção das cargas orgânicas e inorgânicas e alguns outros parâmetros de despejo estão relacionados na Tabela 3.5.

Tabela 3. 5 – Eficiência da Flotação em efluentes têxteis.

Característica do Efluente	Eficiência de Remoção (%)
DBO ₅	Redução de 55 até 90%
DQO	Redução de 50 até 80%
Cor	Redução de 90 até 95%
Aspecto	Incolor ou levemente colorido
Sólidos Suspensos	Redução de 70 até 90%
Óleos e graxas	Redução de 96 até 99%
Detergentes	Redução de 60 até 70%
pH	Entre 6,4 e 6,6

Fonte: Hart, 1994 e Carreira, 2006.

3.3.3.5 Processos Oxidativos Avançados

A oxidação química propicia a mineralização de contaminantes para dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, transformando-os em produtos inofensivos. Obviamente que os métodos baseados na destruição química, quando desenvolvidos com propriedade, proporcionam a completa destruição dos poluentes, diferentemente daqueles em que apenas uma separação de fases é realizada com o conseqüente problema da disposição final (Herrmann, 1999).

Observa-se freqüentemente que poluentes incapazes de serem tratados biologicamente são caracterizados pela alta estabilidade química e/ou pela forte dificuldade de serem completamente mineralizados. Nesses casos, é necessário adotar sistemas reativos mais eficientes que aqueles adotados em processos de purificação convencional (Sauer, 2006).

Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) estão sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes e também servindo como objeto de pesquisa para muitos grupos em todo o mundo. Toda essa importância é devido à promissora eficiência de tais técnicas para o tratamento de água e efluentes. Além destes oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também estão sendo estudados. Estes tratamentos são chamados de processos oxidativos alcançados (POA), e como exemplo, podemos citar o reagente Fenton e a fotocatalise heterogênea.

Alguns POA são conhecidos há mais de um século, porém somente na década de 90 foram feitos estudos mais específicos para sua utilização no tratamento de efluentes.

Na maioria dos casos, os POA usam a combinação de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), catalisadores (íons de metais de transição ou fotocatalisadores) e irradiação (ultravioleta (UV), ultra-som (US) ou feixe de elétrons (FE) (Huang et al., 1993).

Os POA são baseados em processos físico-químicos que são hábeis para produzir profundas mudanças na estrutura química dos poluentes e são definidos

como processos envolvendo a geração e uso de agentes altamente oxidantes, principalmente os radicais hidroxil (HO^\bullet). Apesar de existirem controvérsias quanto ao fato de ser o radical hidroxil a única espécie envolvida nos POA, na maioria dos casos parece ser este radical a espécie ativa responsável pela destruição dos contaminantes. Tais radicais reagem rápida e não seletivamente com diferentes compostos orgânicos, inclusive corantes, permitindo, até mesmo, a sua completa mineralização em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Neyens e Baeyens, 2003). Por outro lado, a decomposição parcial dos contaminantes orgânicos não biodegradáveis, como compostos aromáticos halogenados, leva a intermediários biodegradáveis (Bauer et al., 1999). O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de velocidade elevadas, usualmente, da ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Huang et al., 1993).

Podemos dividir os POA em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas utilizando H_2O_2 , O_3 e/ou ultravioleta e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais foto – ativos (Dantas, 2005).

A geração dos radicais HO^\bullet pode ser realizada por vários caminhos (Figura 3.3). A eficiência de um processo oxidativo avançado está ligada à geração de radicais hidroxil; entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis (Esplugas et al., 2002).

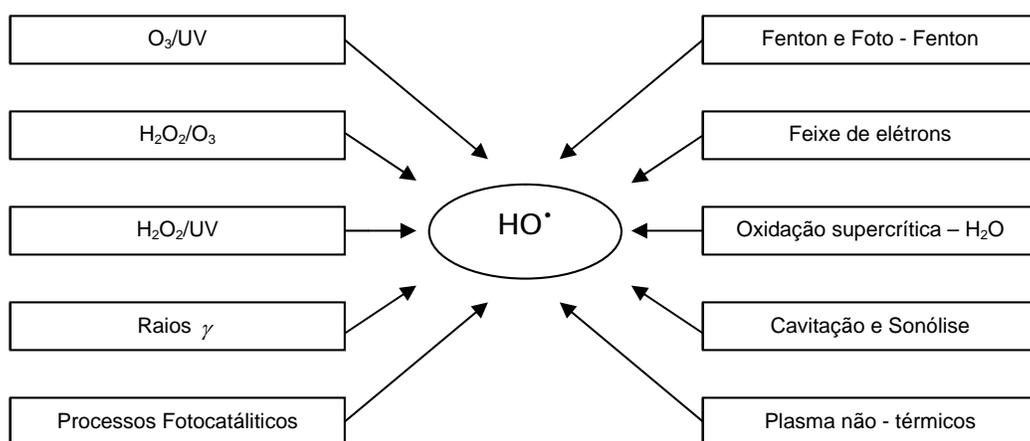


Figura 3. 3 – Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção de radicais hidroxil.
Fonte: Dezotti, 2003 e Dantas, 2005.

A Tabela 3.6 mostra o potencial de oxidação dos radicais hidroxil perante outros agentes oxidantes e observa-se que o potencial de oxidação do radical hidroxil é inferior apenas ao do flúor.

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- ✓ Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ✓ São muito usados para a degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis;
- ✓ Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- ✓ Tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- ✓ Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- ✓ São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- ✓ Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- ✓ Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- ✓ Possibilitam tratamento *in situ*.

Tabela 3. 6 – Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical Hidroxil HO [•]	2,80
Oxigênio Atômico, O (¹ D)	2,42
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular, O ₂	1,23

Fonte: Dantas, 2005.

3.4 TIPOS DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

3.4.1 Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio (ver Tabela 3.2). Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxil (HO^{\bullet}) com reatividade inferior apenas ao flúor.

A primeira comercialização do H_2O_2 data de 1800, e sua produção mundial aumenta a cada ano. Acredita-se que o H_2O_2 , na forma isolada ou combinada (principalmente) seja um dos reagentes mais empregados nas mais diversas aplicações como alimentos, medicamentos, tratamento de efluentes e está presente em inúmeras reações biológicas como principal produto de várias oxidases, e é um parâmetro importante na quantificação destes bio-processos (Mattos et al., 2003).

O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água (foto reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido), sendo uma purificação natural de água para nosso meio ambiente (Mattos et al., 2003).

O H_2O_2 é transparente, possui aparência de água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Apesar de não ser considerado um explosivo, o H_2O_2 , quando misturado com substâncias orgânicas a determinadas concentrações, pode resultar em um componente explosivo e bastante perigoso. A utilização de máscaras, óculos e roupas apropriadas devem ser sempre empregadas quando do uso de soluções de H_2O_2 . Seus vapores podem causar irritação nas vias respiratórias e o contato com a pele pode gerar irritação e branqueamento, porém dependendo da concentração, pode causar queimaduras sérias na pele.

Em solução alcalina, o H_2O_2 geralmente apresenta-se mais instável do que em soluções ácidas. Além disso, o potencial padrão deste oxidante varia de 1,78 para 0,87 V quando o pH muda de 0 para 14, o que torna o tratamento de efluentes com H_2O_2 mais promissor em baixos valores de pH (Cavalcante, 2005).

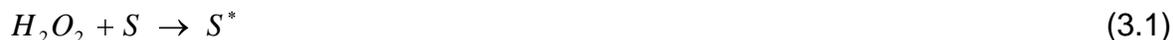
Além de acelerar a decomposição de contaminantes, a decomposição do H_2O_2 pode aumentar com a alcalinidade e temperatura. A velocidade de decomposição aumenta aproximadamente 2,5 vezes para cada 10°C de incremento na temperatura. Portanto, as soluções devem ser sempre armazenadas sob temperatura ambiente ou mesmo sob refrigeração.

O fato do H_2O_2 ser utilizado para diversas aplicações prova sua versatilidade. Dependendo da sua concentração, pode inibir o crescimento microbiano, ou em casos onde se necessita uma maior concentração de oxigênio dissolvido, pode ser usado como fornecedor de oxigênio para o crescimento destes microorganismos. Similarmente, pode ser usado no tratamento de poluentes mais facilmente oxidados (sulfetos e ferro) e poluentes de maior dificuldade de degradação (solventes, gasolina e pesticidas) (Mattos et al., 2003).

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

O uso de H_2O_2 em aplicações ambientais começou na década de 70 nas estações de tratamento de esgotos municipais. A partir dos anos 80 a utilização para o tratamento de efluentes industriais começou a ter importância e, mais recentemente na década de 90, no tratamento de correntes gasosas contaminadas (Mattos et al., 2003).

Peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos (S) ou então se decompor formando dois radicais hidroxil (HO[•]) (Equações (3.1) e (3.2)), onde S* é o composto orgânico oxidado.

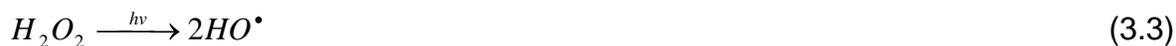


3.4.2 Processo H₂O₂/UV

O processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POAs mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais. O processo combinado entre H₂O₂/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido a maior produção de radicais hidroxil (Tambosi, 2005).

Radiação Ultravioleta (UV) pode atacar e 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 (Dantas, 2005).

Segundo Legrini (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de peróxido com luz UV é a quebra da molécula em radicais (HO[•]) com um rendimento de dois radicais (HO[•]) para cada molécula de H₂O₂ (Equação 3.3).



A fotólise de H₂O₂ se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Geralmente se usam lâmpadas de 254 nm, mas como a absorção de H₂O₂ é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem na faixa 210-240 nm.

Além da quebra da molécula de H₂O₂ pela luz UV formando radicais hidroxil (equação 3.3), outras reações paralelas acontecem (Andreozzi et al., 2003) e são

apresentadas a seguir (equações (3.4) a (3.7)). Os radicais hidroxil gerados atacam o substrato S, oxidando-o (S*), ou atacam o próprio peróxido de hidrogênio levando a formação de radicais hidroperóxil (HO₂[•]).



Nas equações 3.5 e 3.7 ocorre o consumo dos (HO[•]) diminuindo a probabilidade de oxidação, portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de H₂O₂ para evitar um excesso que poderia retardar a degradação. Fatores como pH e temperatura também são importantes. Em maiores temperaturas há o favorecimento da sua decomposição; em pH básico, também há a decomposição do H₂O₂ (Equação (3.8)).



Al Momani et al. (2002) estudaram a fotodegradação e a biodegradabilidade de três corantes têxteis não-biodegradáveis (reativos, diretos e ácidos). Usando a fotólise de raios ultravioleta, obtiveram remoção de 90% da cor, após 7 minutos de irradiação; e como resultados paralelos, a DQO diminuiu e a DBO₅ aumentou, fazendo que a relação DBO₅/DQO fosse aumentada em até 0,4. Assim, os autores concluíram que a biodegradabilidade do efluente foi melhorada, o que viabiliza a fotólise com um pré-tratamento para os processos biológicos. Araújo (2002) estudou o processo H₂O₂/UV e concluiu que, apesar de lento, o sistema H₂O₂/UV mostrou-se eficaz na degradação do corante Azul Reativo 19. Após 3 horas de reação, total degradação do corante foi observada usando concentração de H₂O₂ de 500 mg.L⁻¹, quando se obteve também 91,1 % de redução de DQO.

Liao et al., (1999) estudaram a degradação de um efluente têxtil pré-tratado através de um processo biológico (DQO =168 mgO₂.L⁻¹), pelo processo H₂O₂/UV e observaram completa remoção de cor em 20 minutos de operação, e 90% de remoção de DQO em 40 minutos de tratamento.

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

Apesar da comprovada eficiência na remoção de cor e DQO de efluentes, o alto custo de investimento e operação têm sido as maiores dificuldades para uso do sistema H₂O₂/UV em escala industrial.

3.4.3 Ozonização e O₃/UV

O ozônio foi utilizado pela primeira vez no início da década de 1970, e é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade e ao seu elevado potencial de oxidação (2,07) (Tabela 3.2). A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A dosagem aplicada ao afluente depende da cor total e da DQO residual a ser removida, sem resíduos ou geração de lodo. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa DQO, em condições para ser lançado ao ambiente. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto, não aumenta o volume da água residual e do lodo (Kammradt, 2004).

Uma das desvantagens da oxidação com ozônio é que este não pode ser armazenado e deve ser produzido do ar seco isento de pó ou do oxigênio puro comumente por descarga elétrica, no local de sua aplicação, e depois injetado,

através de diferentes técnicas, na água ou no efluente a ser tratado. Isso leva a um elevado custo de processo. As Equações (3.9) e (3.10) mostram a formação do ozônio.



O ozônio pode reagir com a matéria orgânica através de dois diferentes mecanismos. No mecanismo direto, o ozônio “in situ” reage diretamente com substâncias orgânicas. Esta oxidação envolve um sistema heterogêneo no qual o ozônio está presente na forma gasosa e os contaminantes na fase líquida (Alonso et al., 2002). No mecanismo indireto, há a formação de radicais hidroxil pela decomposição da substância em meio aquoso (POA) (Dantas, 2005). Estas reações são ilustradas nas equações (3.11) e (3.12).



A velocidade de geração desses radicais hidroxil é altamente dependente do pH e há uma forte tendência em aumentar em pHs alcalinos; e o caminho da reação é bastante dependente das características da água residuária a ser tratada (Esplugas et al., 2002).

A ozonização vem sendo proposta como um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos recalcitrantes, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade dessas águas residuárias (Andreozzi et al., 2002), como polimento de efluentes e também desinfecção de águas. A oxidação de compostos orgânicos por ozônio em água conduz a produtos oxigenados e ácidos com baixo peso molecular que em geral são mais biodegradáveis (Dantas, 2005).

Quando combinado com radiação UV, o ozônio absorve no comprimento de onda de 254 nm e se decompõe em radicais (HO^{\bullet}). Os radicais hidroxil gerados

podem se recombinar e formar H_2O_2 que pode sofrer fotólise ou reagir com ozônio. Assim, tem-se um mecanismo radicalar bastante complexo (Equações (3.13) a (3.15)) (Dantas, 2005).



Selçuk et al. (2006), estudaram o efeito da pré ozonização na diminuição da toxicidade aguda e DQO (solúvel, $900 \text{ mgO}_2/\text{L}^{-1}$ e total, $1560 \text{ mgO}_2/\text{L}^{-1}$) de um efluente têxtil real. Após 30 minutos de reação a toxicidade aguda do efluente foi reduzida em 80-90% usando concentração de $129\text{--}200 \text{ mg.L}^{-1}$ de O_3 transferido. Simultaneamente houve de 86–96% de descolorização, de 33–39% de remoção de DQO solúvel e 57–64% de DQO total, dependendo das condições de operação.

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

A oxidação por O_3/UV possui limitações em relação às características do meio que não pode ser turvo ou conter sólidos em suspensão, haja visto que a transmissão de luz UV é fundamental para a formação de radicais hidroxil. Entretanto, muitos são os efluentes que não atendem a estas especificações. Uma maior eficiência do tratamento com ozônio pode ser conseguida quando combinadas com técnicas de filtração por membranas (Kammradt, 2004).

3.4.4 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise é um processo que vem apresentando excelentes resultados, e já possui várias aplicações para destruição de poluentes em emissões atmosféricas. Em 1972 Fujishima e Honda relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de Dióxido de Titânio (TiO_2). Esta descoberta marcou o início de uma nova era na fotocatalise heterogênea e a partir de então, pesquisadores das áreas de química, física e físico-química têm se preocupado em entender os processos fundamentais da fotocatalise, e para aumentar a eficiência catalítica, principalmente do TiO_2 (Dezotti, 2003).

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 3.4. 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 (Nogueira e Jardim, 1998).

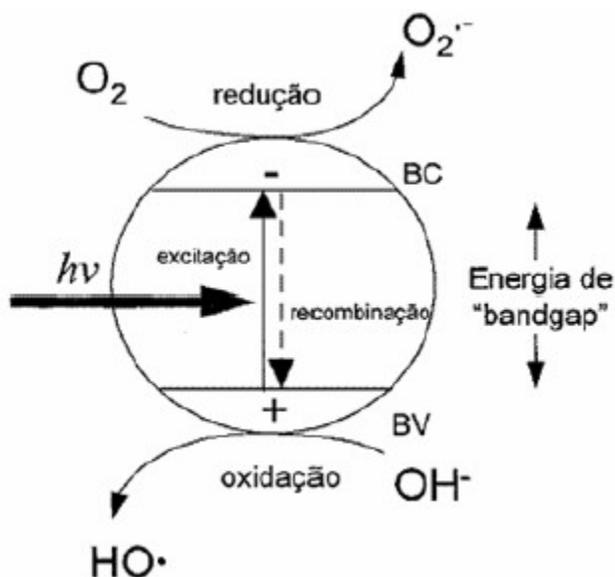


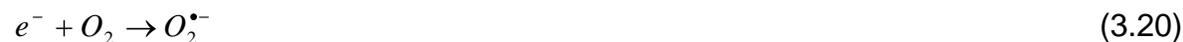
Figura 3. 4 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

BV: Banda de valência; BC: Banda de condução (Nogueira e Jardim, 1998).

As lacunas fotogeradas têm potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Este potencial é suficientemente positivo para gerar os radicais (HO^\bullet) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações (3.16) a (3.18)), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual, resulta na liberação de calor (Equação (3.19)) (Tambosi, 2005):



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (Nogueira e Jardim, 1998).



Muitos compostos têm sido oxidados usando reações fotocatalisadas com semicondutores, como fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas clorados, compostos orgânicos contendo enxofre, dioxinas, hidrocarbonetos, entre vários outros descritos na literatura. Muitas destas reações levam a mineralização das substâncias. Os catalisadores mais comumente utilizados para estas reações são: TiO_2 , ZnO e CdS , sendo que o TiO_2 é o mais eficiente (Dezotti, 2003).

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Entretanto, outros semicondutores, como CdS, ZnO, WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 , podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz (Sauer, 2006).

Na Tabela 3.7 apresenta-se o resumo de alguns trabalhos recentes utilizando o TiO_2 como catalisador da fotocatalise heterogênea para remoção de cor de DQO de efluentes e corantes têxteis.

Tabela 3. 7 – Trabalhos recentes utilizando TiO_2 como catalisador da Fotocatálise Heterogênea na remoção de cor de efluentes e corantes têxteis.

Corante/Efluente	Remoção de Cor (%)	Remoção de DQO (%)	Tempo (min)	TiO_2 (g.L^{-1})	Referência
Direto azo azul 71	97	50	120	0,04	Saien e Soleymani, 2006
Efluente Têxtil	-	40 – 90	240	0,5	Pekakis et al., 2006.
Corantes Reativos:					
Amarelo 17,	-	98	480	0,5	Neppolian et al., 2002
Vermelho 2,	-	95			
Azul 57	-	88			
Reativo Vermelho X-3B	82	-	45	1,0	Xu, 2001

O procedimento mais eficiente para o tratamento de águas contaminadas utiliza o catalisador em suspensão. No entanto, a recuperação ou separação do catalisador dificulta o uso desta técnica em grande escala. Para contornar estas dificuldades, muitos pesquisadores têm estudado a imobilização do catalisador em diferentes suportes. Este processo é vantajoso devido à possibilidade do catalisador ser reutilizado. No entanto, tem sido observado que pode haver

redução da eficiência do processo devido à diminuição do transporte de massa para a superfície do catalisador, dependendo da forma e tipo de suporte (Tambosi, 2005).

Borker e Salker (2006) estudaram a fotodegradação do corante têxtil diazo Naftol azul preto (NBB) usando um catalisador a base de $Ce_{1-x}Sn_xO_2$. A melhor condição de operação foi encontrada para “x” igual a 0,2, onde os autores encontraram completa descolorização em 240 minutos de processo em pH 10,0 utilizando 2 g.L^{-1} de catalisador.

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

Recentemente, o uso de óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$) como catalisadores heterogêneos para a oxidação de poluentes orgânicos através de diferentes oxidantes tem atraído um grande interesse entre os pesquisadores (Andreozzi et al., 2003). Esses processos têm sido designados como oxidação catalítica em fase líquida ou como processo Fenton heterogêneo. Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio-ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos (Schwertman e Cornell, 1991).

Apesar do óxido de ferro apresentar uma atividade fotocatalítica menor que TiO_2 e ZnO (Kormann et al., 1989), o fato de existir em grande quantidade no meio ambiente e de existirem poucos estudos na literatura sobre o seu uso como fotocatalisador suportado, tem motivado diversos pesquisadores. A grande dificuldade encontrada tem sido a obtenção de catalisadores estáveis, uma vez que o ferro pode ser facilmente solubilizado ou lixiviado para a fase fluida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade (Tambosi, 2005).

3.4.5 Reagente Fenton

O Reagente Fenton é um dos POA mais antigos e mais estudados atualmente. Em 1894 H.J.H Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico (Huang et al., 1993), esta descoberta deu início ao estudo contínuo de tal processo. Porém, somente a partir da década de 60 do século passado, o processo fenton vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para a destruição de compostos orgânicos e atualmente é fonte de estudo em todo o mundo.

No processo Fenton, os radicais hidroxil (HO^\bullet) são gerados a partir da decomposição do H_2O_2 catalisada por íons ferro (Fe^{+2}), segundo a Equação (3.22).



Íons férricos (Fe^{+3}) também podem reagir com H_2O_2 em uma reação denominada Fenton-modificada (equações 3.23 a 3.25), regenerando íons ferrosos (Fe^{+2}) e assim suportando o processo Fenton (Pérez et al., 2002).



O peróxido de hidrogênio também pode reagir com radicais (HO^\bullet), atuando tanto como um iniciador como também um seqüestrador (Equação (3.26)).



Os radicais hidroperoxil (HO_2^\bullet) formados também podem reagir com íons ferro segundo Equações (3.27) e (3.28).



As reações de oxidação de compostos oxidáveis genéricos são representadas nas Equações (3.29) e (3.30).



A seqüência de todas estas equações constitui o esquema cinético de reação Fenton. No entanto, uma simplificação da química global do reativo Fenton pode ser observada (Equação (3.31)) (Dantas, 2005).

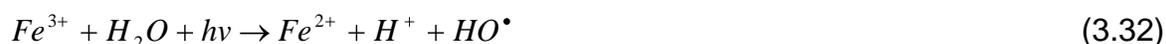


Pode-se observar na Equação (3.31) que é necessário a presença de íons H^+ para a decomposição do H_2O_2 , exigindo que o pH do meio precisa ser ácido para que ocorra a máxima produção dos radicais hidroxil. Na literatura, diversos autores (Chen et al., 2001; Zhang et al., 2005) sugerem que o pH ótimo para um melhor rendimento da reação fenton é próximo a 3,0. Kuo (1992) demonstrou que a descolorização do efluente têxtil é mais efetiva com pH's menores que 3,5; neste pH todos os corantes estudados foram degradados com sucesso.

Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (Kang e Hwang, 2000).

Existem, porém, espécies que mostram resistência à oxidação pelo reagente fenton. Essas espécies são pequenos alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n – parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácido acético, oxálico, maleico e malônico) (Chamarro et al., 2001). Também pode ocorrer que o reagente fenton não promover a completa mineralização do poluente. O material é inicialmente transformado em alguns produtos intermediários que são resistentes às reações posteriores de oxidação. Isto se deve a complexação destes intermediários com os íons de Fe^{+3} e às diversas combinações que podem ocorrer com radicais hidroxil. Neste caso, estes compostos intermediários geralmente tornam-se biodegradáveis (Dezotti, 2003).

Quando o processo utiliza os reagentes de Fenton combinados com radiação UV-Visível, é chamado de reação Foto-Fenton. Esse processo é capaz de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos devido à contínua regeneração do Fe^{2+} via foto-redução do Fe^{3+} – Equação (3.32), (Chen et al., 2001).



Kuo (1992) e Solozhenko et al. (1995) relataram que o processo Fenton é capaz de descolorir soluções contendo variados tipos de corantes com um tempo de oxidação de 20-40 minutos (Dantas, 2005).

O reagente Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como efluente têxtil (Dantas, 2005), surfactantes (Lin et al., 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (Rodrigues, 2004) e na degradação de efluente papelero (Tambosi, 2005).

Segundo Utset et al. (2000), a formação de radicais hidroxil em pH maior que 3,0 tem sido questionada, apontando a existência de complexos Fe^{2+} - H_2O_2 como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em pH de operação maior que 4,0, a velocidade de decomposição de peróxido decresce porque diminuem as espécies de ferro livre na solução devido à formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devido também à precipitação de hidróxidos de

ferro (Lin e Lo, 1997). Além disso, sabe-se que o potencial de oxidação de radicais hidroxil diminui com um aumento no pH (Kwon et al., 1999). Em pH menor que 2,5 ocorre a formação de $(\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$, que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxil e reduzindo a eficiência de degradação (Gallard et al., 1998). Além disso, o efeito seqüestrante de radicais hidroxil por íons hidrogênio torna-se importante a um pH muito baixo (Tang e Huang, 1996) e também a reação de Fe^{3+} com peróxido de hidrogênio é inibida (Pignatello, 1992). Ghaly et al. (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. No pH 3 houve 100% de degradação utilizando Fe^{3+} e 98% utilizando Fe^{2+} ; no pH 5,0 a taxa de degradação caiu para 74% com Fe^{2+} e 68% com Fe^{3+} .

A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (Chamarro et al., 2001). Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, uma vez que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxil (Tang e Tassos, 1997). Apesar dos inúmeros trabalhos existentes na literatura, não existe um consenso geral sobre a relação ferro/peróxido de hidrogênio. Usualmente, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (Tang e Huang, 1996; Ruppert et al., 1993). Malik e Saha (2003) estudaram a degradação de corantes diretos pelo processo fenton e obtiveram valores entre 17-33 para a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Além da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, parâmetros como pH, temperatura, quantidade e tipo de efluente a ser tratado e tempo de reação são determinantes para a eficiência da reação global e importante fonte de estudo para a compreensão da produção e consumo dos radicais hidroxil. No presente trabalho, alguns destes parâmetros serão abordados para avaliação de eficiência da reação fenton no tratamento de um efluente têxtil.

Outro processo de tratamento descrito na literatura é o Eletro-Fenton. Este método representa a combinação de um processo eletroquímico com a oxidação Fenton. Sua lógica é maximizar os potenciais oxidativos de cada um dos

processos, combinando-os de maneira sinérgica. Neste processo não há a adição de sais de ferro. A fonte de Fe^{2+} são placas introduzidas no efluente junto com o peróxido de hidrogênio e submetidas a uma corrente elétrica. Durante o tratamento, uma certa quantidade de ferro é continuamente dissolvida no efluente a partir da placa anódica (Tambosi, 2005). As Equações 3.33 (oxidação anódica) e 3.34 (redução catódica) simplificam o processo eletro-Fenton:



3.4.6 Processo Fenton Heterogêneo

O processo Fenton homogêneo clássico se resume na formação do radical hidroxil (HO^{\bullet}) altamente oxidante, a partir da combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio (Neyens e Baeyens, 2003; Dutta et al., 2001), no entanto, o mecanismo para a reação ainda não está bem estabelecido (Ramirez et al., 2006). A limitação do pH ácido (pH 2-4) e a elevada quantidade de lodo proveniente da etapa de coagulação limitam o processo fenton homogêneo (Azbar et al., 2004).

Como alternativa para suprir estas desvantagens têm-se reportado o processo Fenton Heterogêneo que consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro suportado, assim eliminando a etapa de coagulação do lodo e diminuindo a dependência do pH presente no Fenton homogêneo. Entretanto, há a necessidade de mais estudos para avaliar tal técnica e entender mecanismos de reação, ainda vagos, e que causam controvérsias na literatura (Ramirez et al., 2006).

O processo fenton heterogêneo promete possuir a vantagem de não requerer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se impregnado no catalisador e assim não sofreria o problema de coagulação e complexação em pH elevado, porém não existem estudos conclusivos sobre este aspecto.

Óxidos de ferro são utilizados como catalisadores, entretanto, a maioria desses óxidos está disponível somente na forma de pó fino, tornando sua aplicação prática limitada (Lai e Chen, 2001). Tais óxidos têm área superficial relativamente elevada e, freqüentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsorptivos (Lai e Chen, 2001). Para contornar esta limitação, técnicas de cobrimento de óxido de ferro sobre suportes sólidos estão sendo usadas. Areia (Benjamin et al., 1996), carvão ativado (Oliveira et al., 2002) e suportes poliméricos (Katsoyiannis e Zouboulis, 2002) foram reportados como suportes adequados para os óxidos de ferro (Tambosi, 2005).

Goetita (Andreozzi et al., 2002), ferridrita (Kwan, 2003), magnetita (Oliveira et al., 2002) e hematita (Herrera et al., 2001) são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos. Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio-ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos. Ferridrita, que representa um óxido amorfo, é considerado um precursor na formação de estados sólidos da goetita e hematita (Schwertman e Cornell, 1991). As características físicas desses 3 (três) óxidos estão sumarizadas na Tabela 3.8.

Com o avanço das técnicas de recobrimento de catalisador com óxido de ferro, diferentes tipos de catalisadores com zeólitas (Neamtu et al., 2004⁽¹⁾ e ⁽²⁾; Kusic et al., 2006), argilas (Ramirez et al., 2006), resinas de troca iônica (Liou et al., 2004) e compósitos a base de Fe_2O_3 /carvão (Dantas, 2005) têm-se mostrado eficientes na remoção de cor de efluente têxteis, BTX, agrotóxicos e outros compostos orgânicos.

Muitos destes catalisadores além de promoverem a reação fenton têm propriedades adsorptivas removendo contaminantes da fase líquida (Dantas, 2005).

Liu e Sun (2006) doparam um catalisador a base de $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ com CeO_2 e melhoraram a eficiência a reação fenton heterogênea para a remoção de corantes azo em 10% quando comparado ao catalisador original. Costa et al. (2006) desenvolveram e testaram um catalisador para o processo fenton

heterogêneo a base de magnetita baseado no sistema $Fe_{3-x}M_xO_4$, onde o composto “M” pode ser os elementos Ferro, cobalto, níquel e manganês. Os autores observaram que a utilização de manganês e cobalto melhora a eficiência do catalisador, já a presença de níquel é inibidora.

Tabela 3. 8 – Características Físicas de óxidos de ferro.

	Ferridrita ($Fe_5HO_84H_2O$)	Goetita (α-$FeOOH$)	Hematita (α-Fe_2O_3)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Forma de partícula	Esfera	Agulha	Laminar
Cor de partícula	Marrom- avermelhado	Marron-amarelado	Vermelho
Densidade ($g.cm^{-3}$)	3,89	4,26	5,11
pH_{pcz}	8,9	7,5	5,4
Área específica (m^2/g^{-1})	190,33	39,52	9,15

Fonte: Schwertman e Cornell, 1991.

A desativação destes catalisadores para o processo fenton heterogêneo é devido ao processo de lixiviação do ferro, que é intenso em pH ácido, e isto é ainda um problema a ser solucionado. Alguns autores relatam inclusive, que a velocidade de oxidação está intimamente relacionada com a quantidade de ferro lixiviado (Tabet et al., 2006). A desativação também pode ser causada pela obstrução dos poros do catalisador devido à alta concentração de sólidos no efluente, ou pelo processo de adsorção da matéria orgânica ao catalisador, porém uma lavagem ou, até mesmo, uma etapa de calcinação pode resolver este problema.

Valentine e Wang (1998) examinaram a reação fenton na presença de três óxidos de ferro: ferridrita, goetita cristalina e um óxido de ferro semicristalino. A atividade catalítica destes óxidos na oxidação da quinolina foi maior para a goetita, pequena para o material semicristalino e insignificante para a ferridrita.

O processo fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado e os mecanismos de reação ainda geram muita discussão entre os pesquisadores da área. Recentemente foi sugerido por Kwan (2003) que a formação de radicais hidroxil deveria acontecer através das reações representadas pelas Equações (3.35) a (3.37).



A oxidação de compostos orgânicos parece depender da fase de óxido de ferro presente no composto (Oliveira et al., 2003); podendo ocorrer através dos radicais HO^\bullet ou HO_2^\bullet , (Equações (3.38) a (3.40)).



A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio com metais ou óxidos metálicos tem sido descrita pelo mecanismo de *Weiss*, cuja reação global está representada pela Equação (3.41);



onde S representa um sítio ativo do catalisador e S^* , o sítio oxidado.

Entretanto, Lin e Gurol (1998) observaram que o mecanismo de Weiss não é adequado para descrever a decomposição de peróxido de hidrogênio por goetita granular. O mecanismo proposto por eles é bastante semelhante ao modelo clássico de velocidade de Langmuir-Hinshelwood e pode ser representado pela Equação (3.42) (Dantas, 2005).

$$r = \frac{kS_T[H_2O_2]}{1 + K[H_2O_2]} \quad (3.42)$$

em que S_T é a concentração total de sítios, $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido de hidrogênio; k e K são as constantes de velocidade e de equilíbrio, respectivamente. Muitos autores tratam a decomposição do peróxido de hidrogênio frente a um catalisador apenas como uma reação de pseudo-primeira ordem.

Na Tabela 3.9, encontram-se alguns catalisadores utilizados atualmente para os estudos relacionados ao processo fenton heterogêneo na degradação de efluentes ou corantes têxteis.

Os estudos relacionados ao processo fenton heterogêneo não se resumem ao tratamento de efluentes têxteis. A utilização de zeólitas para a degradação de ácido carboxílico (Centi et al., 2000), Fenol (Kusic et al., 2006), 1,1-dimetilhidrazina (Makhotkina et al., 2006), o uso de carvão ativado para remoção de tricloroetano e 2,4,5-triclorofenol (Georgi e Kopinke, 2005), argilas modificadas para remoção de ácido cinâmico (Tabet et al., 2006), resíduo de fornalha e hematita para degradar pentaclorofenol (Mecozzi et al., 2006) são alguns exemplos de catalisadores e estudos utilizando o processo fenton heterogêneo para remoção de diversos compostos orgânicos.

Para finalizar, a Figura 3.5 apresenta as principais tecnologias empregadas no tratamento de efluentes têxteis mostrando um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada processo.

Tabela 3. 9 – Alguns catalisadores utilizados para o processo Fenton Heterogêneo.

Catalisador	Corante/Efluente (mg.L ⁻¹)	Principais Conclusões	Autores
Fe ₂ O ₃ – CeO ₂ /γ Al ₂ O ₃	Ácido laranja 52, Ácido laranja 7 e Reativo preto 5	Descolorização de 88, 80 e 63 % e remoção de COT de 80, 80 e 60%. Condições: 25°C, 3 horas, H ₂ O ₂ = 33 mg.L ⁻¹ , catalisador = 30 g.L ⁻¹ , Corantes = 500 mg.L ⁻¹	Liu e Sun, 2006.
Carvão/Fe ₂ O ₃	Efluente têxtil real	Remoção de DQO de 72%. Condições: 25°C, 1 hora, H ₂ O ₂ = 500 mg.L ⁻¹ , catalisador = 300 g.L ⁻¹ , Corantes = 500 mg.L ⁻¹ , pH = 3,0.	Dantas et al., 2006.
Argila Saponita	Azo Laranja 2	Descolorização de 96 % e remoção de COT em 82% Condições: 30°C, 4 horas, H ₂ O ₂ = 200 mg.L ⁻¹ , catalisador = 90 mg.L ⁻¹ , Corantes = 0,1 mM, pH = 3,0.	Ramirez et al., 2006.
Zeólita Y ₅ . (Ferro = 2,76 %)	Reativo Amarelo 84	Descolorização de 99,9 %, remoção de DQO de 74% e COT de 64 %, Condições: 50°C, 60 min, H ₂ O ₂ = 660 mg.L ⁻¹ , catalisador = 1 g.L ⁻¹ , Corantes = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 5,0. Porém para temperatura de 25°C a descolorização foi inferior a 20%.	Neamtu et al., 2004 ⁽¹⁾ .
Zeólita Y _{11,5} . (Ferro = 2,76 %)	Reativo Procion Marinho H-EXL	Descolorização de 97 %, remoção de DQO de 76% e COT de 37 %, Condições: 50°C, 30 min, H ₂ O ₂ = 660 mg.L ⁻¹ , catalisador = 1 g.L ⁻¹ , Corantes = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 5,0. Lixiviação de ferro chegou a 4 ppm, podendo haver significativa reação homogênea que foi desconsiderada pelos autores.	Neamtu et al., 2004 ⁽²⁾ .
Ferro em pó (Fe ⁰)	Azo Ácido Vermelho 18	Descolorização de 99,7 %. Condições: 30°C, 15 min, H ₂ O ₂ = 60 mg.L ⁻¹ , catalisador = 50 mg.L ⁻¹ , Corantes = 100 mg.L ⁻¹ , pH = 3,0. A dissolução do ferro para a solução é um fator importante para a eficiência da descolorização.	Barbusinski e Majewski, 2003.

Tecnologia	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
Biológico	✓ Aeróbio.	✓ Remoção de cor quando corantes tipos insolúveis; ✓ Em geral, mineralizam o corante. ✓ Elevada remoção de DQO.	✓ Não remove cor produzida por corantes reativos; ✓ Requer altos consumos de energia; ✓ Gera grande volume de lodo.
	✓ Anaeróbio.	✓ Descolorização por Mecanismo de redução; ✓ Gera energia (metano). ✓ Elevada remoção de DQO.	✓ Alto custo de investimento; ✓ Produtos de degradação desconhecida.
Coagulação e Floculação	✓ Alumínio; ✓ Ferro; ✓ Polieletrólitos; ✓ Cal.	✓ Rápida remoção da cor; ✓ Boa redução de cor; ✓ Equipamentos simples; ✓ Boa redução da DQO.	✓ Grande volume de lodo; ✓ Adição de produtos químicos; ✓ Alto custo de operação; ✓ Controle rígido de pH; ✓ Dificuldades de reuso; ✓ Não remover corantes reativos.
Membranas	✓ Osmose reversa; ✓ Nanofiltração; ✓ Ultrafiltração.	✓ Excelente remoção de cor; ✓ Remoção de íons; ✓ Reuso do permeado; ✓ Processos rápidos; ✓ Trata grandes volumes; ✓ Remoções específicas. ✓ Remove todos os tipos de corantes.	✓ Alto custo de investimento; ✓ Requer pré-tratamento; ✓ Não trata alguns efluentes; ✓ Concentrado requer outro tratamento posterior; ✓ Permeado com impurezas; ✓ Requer limpeza constante; ✓ Mão de obra especializada.
	✓ Diálise ou Deionização.	✓ O permeado pode ser reutilizado no processo; ✓ Reuso do concentrado de cátions no tingimento.	✓ Custo desconhecido; ✓ Não trata parte dos efluentes; ✓ Concentrado com impurezas; ✓ Não remove os não iônicos.
Adsorção	✓ Carvão ativado; ✓ Sílica; ✓ Carvão simples; ✓ Polímeros sintéticos; ✓ Turfa.	✓ Excelente remoção de cor; ✓ Remove solvente; ✓ Tecnologia simples; ✓ Baixo custo para alguns tipos de adsorventes; ✓ Remove grande variedade de corantes.	✓ Alto custo de investimento e operação (regeneração); ✓ Processo lento; ✓ Seleção de adsorventes em relação ao tipo de corante
Oxidação	✓ Ozônio.	✓ Excelente remoção de cor; ✓ Trata grandes volumes.	✓ Alto custo de operação e investimento; ✓ Não é efetivo para alguns tipos de corantes;
	✓ Reagente Fenton.	✓ Rápida descolorização; ✓ Operação simples; ✓ Melhor característica do lodo.	✓ Produtos de oxidação desconhecidos; ✓ Processo fenton é limitado pelo pH ácido e apresenta geração de lodo.
	✓ Fenton Heterogêneo	✓ Rápida descolorização; ✓ Menos susceptível a mudanças no pH; ✓ Não produz lodo.	✓ Mecanismos ainda desconhecidos; ✓ Lixiviação do ferro presente no catalisador e pH ácido; ✓ Produtos de oxidação desconhecidos.
	✓ UV/H ₂ O ₂ ; ✓ UV/Catálise.	✓ Boa remoção de cor; ✓ Forte oxidante; ✓ Eliminação de compostos orgânicos.	✓ Alto custo de investimento e operação; ✓ Produtos de oxidação desconhecida.
	✓ Cloração	✓ Boa remoção de cor; ✓ Baixo custo.	✓ Formação de produtos organoclorados.

Figura 3.5 – Resumo das principais tecnologias para o tratamento de efluentes têxteis.

Fonte: Carreira, 2006.

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

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), situado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Catalisadores e Reagentes

Foram utilizados dois catalisadores/adsorventes para realização deste trabalho, o CARBOTRAT *Premium*® (denominado como CP) e Pirita concentrada, fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A.

O CARBOTRAT *Premium*® consiste em um compósito à base de óxido de ferro e carvão mineral que apresenta de 0,6 – 1,5 % (g.g^{-1}) de óxido de ferro em sua composição (Moreira et al. INPI, 2004). Os dados do fabricante são mostrados na Tabela 4.1.

A pirita, separada do rejeito proveniente da extração de carvão no sul do Brasil, foi utilizada como adsorvente e catalisador da peroxidação catalítica apresentando 94% de pureza através da análise de Fluorescência de raios-x.

Peróxido de hidrogênio a 50% (Hidropox 500, Degussa) foi utilizado como oxidante e mantido em ambiente escuro sob temperatura inferior a 5°C. Todos os demais reagentes eram de pureza analítica (Merck).

Tabela 4. 1 – Caracterização física e química (CP).

Análise	Valor	NBR 14234	Metodologia
Solubilidade em HCl, % em massa	26,1	< 5,0	NBR 14234
Solubilidade em NaOH, % em massa	25,3	≤ 2,0	NBR 14234
Massa específica real, g/cm ³	1,64	≥ 1,4	NBR 14234
Massa específica aparente, g/cm ³	0,98	-	MB – 3413
Umidade, % em massa	1,5	≤ 2,5	NBR 14234
Tamanho efetivo, Mm	-	0,8 – 1,0	NBR 14234
Coeficiente de uniformidade	-	< 1,7	NBR 14234
Carvão Livre, % em massa	NA	≥ 80,0	NBR 14234

Fonte: Dados do Fabricante

4.1.2 Efluente Têxtil

O corante têxtil Vermelho Procion H-E7B (CI Reactive Red 141, fórmula empírica $C_{52}H_{34}O_{26}S_8Cl_{12}N_{14}$) foi fornecido pela Dystar (Brasil). É um corante reativo azo intensamente usado pela indústria têxtil e foi utilizado neste trabalho sem nenhum tratamento prévio. As Figuras 4.1 e 4.2 representam a estrutura química e o espectro de varredura do Corante Azo vermelho Procion H-E7B, respectivamente. Soluções aquosas do corante têxtil foram utilizadas e denominadas como Efluente Sintético (ES).

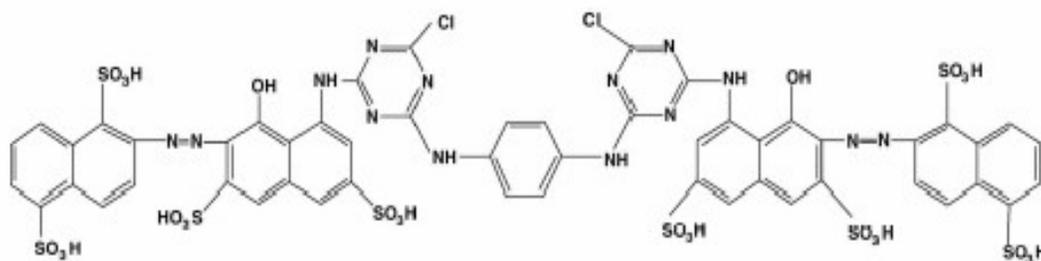


Figura 4. 1 – Estrutura molecular do corante Vermelho Procion H-E7B.

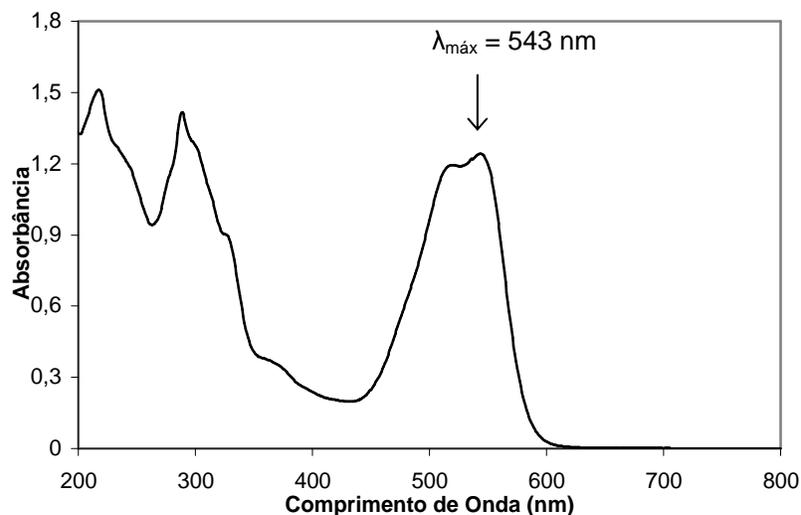


Figura 4. 2 – Espectro UV/vis do Corante Procion H-E7B, ($\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$).

Baseando-se nos estudos de Montañó et al. (2006), o corante reativo Vermelho Procion H-E7B não é tóxico e não é biodegradável; neste caso, um tratamento biológico não seria o bastante para destruí-lo. Por esta razão, este corante foi selecionado neste trabalho para a simulação de um efluente sintético têxtil.

Uma curva de calibração (Anexo 8.1) foi determinada no espectrofotômetro UV-vis (UV-1650 PC, Shimadzu) para padronização e análise da concentração de corante no efluente sintético.

O efluente têxtil real foi obtido de uma empresa têxtil do Estado de Santa Catarina, Brasil. Foram coletadas amostras do efluente industrial sem nenhum tratamento prévio (bruto) (EB) e do Efluente têxtil pré-tratado (EPT) pelo tratamento biológico convencional de lodos ativados. O efluente bruto foi caracterizado por uma mistura de corantes, produtos químicos, esgoto sanitário, representando todos os efluentes gerados numa indústria têxtil de grande porte. O ponto de coleta foi selecionado imediatamente após o tanque de homogeneização da estação de tratamento de efluentes da indústria. O efluente pré-tratado foi coletado após o decantador secundário do tratamento biológico de lodos ativados.

Foram coletados 50 Litros de cada um dos efluentes e armazenados em recipientes de PVC (50 L) na ausência de oxigênio à temperatura de 5°C e utilizados dentro do período máximo de 2 meses.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Métodos Analíticos

4.2.1.1 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (marca Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0, conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995).

4.2.1.2 Concentração de Ferro solúvel

As análises de ferro total foram realizadas pelo método colorimétrico o-fenantrolina (APHA, 1995).

4.2.1.3 Cor

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV – Visível (UV – 1650 PC, Shimadzu), fazendo-se a leitura de absorbância, no comprimento de onda de absorção máxima da amostra.

Para o efluente sintético, a cor foi analisada no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) de 543 nm. A cor do efluente real pré - tratado foi medida no $\lambda_{\text{máx}}$ de 503 nm e no efluente real bruto a cor foi determinada de acordo com o método padrão platina – cobalto seção 2120 C (APHA, 1995), no $\lambda = 455$ nm.

4.2.1.4 Compostos aromáticos

A grande maioria dos compostos aromáticos apresenta um pico de absorção de radiação UV no comprimento de onda de 254 nm. Entretanto, peróxido de hidrogênio também absorve a este comprimento de onda. Por esta razão, foi selecionado o comprimento de 280 nm como medida de aromaticidade (UV_{280}) do efluente; situação em que é minimizada uma possível interferência de peróxido de hidrogênio residual (Ravikumar e Gurol, 1994). O equipamento espectrofotômetro UV – Visível (UV – 1650 PC, Shimadzu) foi utilizado nesta análise.

4.2.1.5 Peróxido de Hidrogênio residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi determinada através do método iodométrico (Kolthoff, 1920), menos susceptível à interferência de compostos orgânicos.

Uma curva de calibração (Figura 4.3) foi confeccionada (valores apresentados no Anexo 8.2) para avaliar a confiabilidade dos resultados apresentados pelo método de análise de H_2O_2 .

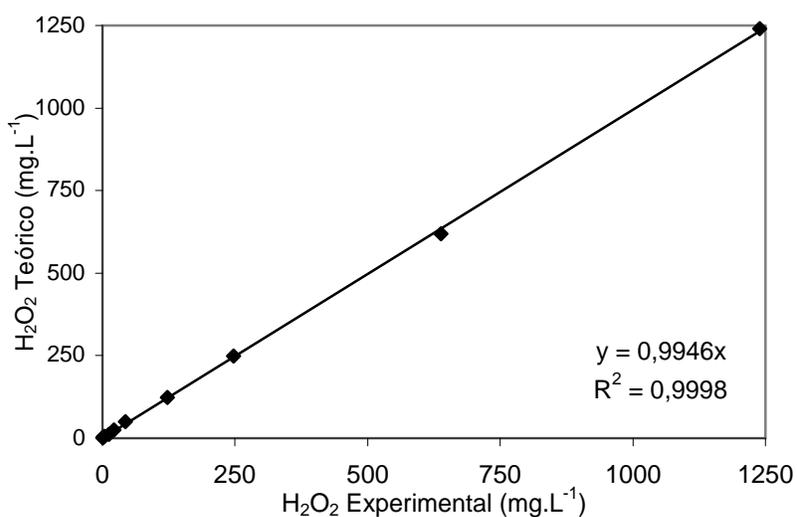


Figura 4.3 - Curva de Calibração, método de análise do H_2O_2 .

Para a formação da curva de calibração, partiu-se de uma solução com concentração de aproximadamente 1200 mg.L⁻¹ de H₂O₂; a partir dela fez-se sucessivas diluições. Para cada diluição analisava-se o teor de peróxido de hidrogênio experimental e comparava-se com o valor teórico provável resultante da diluição.

4.2.1.6 DQO

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente bruto e pré-tratado foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado, segundo metodologia padrão (APHA, 1995).

A Concentração residual de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) interfere na medida de DQO ao consumir K₂Cr₂O₇ (equação 4.1) (Talinli e Anderson, 1992).



Estas interferências foram eliminadas de acordo com o método proposto por Kang et al., (1998), adaptado às condições do presente trabalho. No item “5 – Resultados” deste trabalho tal método será discutido com detalhes.

4.2.1.7 DBO₅

As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) foram realizadas por testes de 5 (cinco) dias de incubamento a 20°C, através do método *Winkler* das diluições sucessivas (APHA, 1995).

4.2.1.8 Sólidos totais, fixos e voláteis.

As análises de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), foram realizadas segundo o procedimento descrito no “*Standard*

Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1995), baseado na secagem de um determinado volume de material a 105 °C, em uma cápsula de porcelana, durante um período de 14 horas ou até peso constante, utilizando estufa da marca AD, e após pesagem, calcinado a 550 °C durante duas horas ou peso constante em mufla da marca QUIMIS.

4.2.1.9 Análise e caracterização dos catalisadores

Foram realizados testes de caracterização do compósito de óxido de ferro suportado em carvão mineral (CP) e com a pirita. O CP foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: Área BET e distribuição de tamanho médio de poros (Autosorb AS 1 Chemisorb Instruments), microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDAX Philips XL-30), microscopia ótica, caracterização textural e difração de raios-X (Philips X’PERT), Análise de Infravermelho, ultravioleta e Espectroscopia Eletrônica de raios-X (XPS) e Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}). A pirita foi caracterizada por área BET e tamanho médio de poros, Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) e Fluorescência de raios-X.

As análises de UV foram realizadas no aparelho Perkin Elmer-Lambda11-IO no Laboratório de Polímeros, Departamento de Química – UFSC. Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR-2000, na região de 4000 a 450 cm^{-1} no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr (grau espectroscópico). Para a análise de XPS foi utilizado um aparelho da marca VG Microtech modelo ESCA3000 MULTILAB, situado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

4.2.1.10 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos catalisadores, várias alíquotas de 50 cm^3 de solução NaCl (cloreto de sódio) 0,01 M foram colocadas em erlenmeyers, ajustando-se o pH entre 2 e 12 com soluções de HCl

(ácido clorídrico) 0,1 M ou NaOH (hidróxido de sódio) 0,1 M. Então, adicionava-se 0,15 g do sólido e deixava-se sob agitação e temperatura ambiente por 48 horas. O pH_{pcz} é o ponto onde a curva do pH_{final} versus $pH_{inicial}$ cruza a linha $pH_{inicial} = pH_{final}$ (Faria et al., 2004).

4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando o método estático a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Soluções aquosas do corante vermelho Procion (150 mL) com diferentes concentrações (na faixa de 5 a 200 ppm) foram adicionadas em frascos contendo 1 g de CP ou 75 mg de pirita. O pH da suspensão era ajustado ao valor desejado conforme necessidade. Para o efluente pré-tratado a isoterma de adsorção foi feita nas mesmas condições acima, porém variando-se a massa de catalisador (1 a 5 g.L^{-1}) dentro de cada frasco, mantendo-se o volume de efluente constante.

Os frascos foram mantidos sob agitação constante em banho termostaticado por 24 horas e, após este período, alíquotas de cada solução eram retiradas, centrifugadas e filtradas em membranas PVDF-22 μm (Millipore) para a retirada das partículas sólidas. Em seguida a cor remanescente era determinada.

A quantidade de corante adsorvida pelo sólido, q_e (mg.g^{-1}), foi calculada através do balanço de massa (Equação 4.2).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (4.2)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio do corante na fase líquida, respectivamente (mg.L^{-1}), V o volume de solução (L) e W a massa de sólido (g).

4.3.2 Cinética de Adsorção

Soluções aquosas de Vermelho de Procion H-E7B foram preparadas na faixa de concentração de 20 - 80 mg.L⁻¹. As experiências foram realizadas em reatores descontínuos de capacidade de 600 mL (JarTest da Quimis), a 25°C ± 1°C e velocidade de agitação de 120 rpm. Adicionava-se ao reator 500 mL da solução aquosa e, em seguida, o catalisador (CP ou pirita) na dosagem pré-estabelecida era acrescentado. Posteriormente, o pH do meio reacional era ajustado ao valor desejado, com adição de H₂SO₄ (ácido sulfúrico). Em intervalos regulares de tempo, alíquotas da fase líquida eram recolhidas, centrifugadas e filtradas em membrana PVDF-22µm (Millipore). Em seguida, a cor remanescente era determinada.

4.3.3 Reação Fenton

Os ensaios para a reação Fenton homogênea foram realizados em reatores agitados e descontínuos de 600mL. Inicialmente foram adicionados ao reator 500 mL de efluente (sintético ou real), em seguida adicionava-se determinada quantidade de íons ferro (FeSO₄ ou FeCl₃), seguido pelo ajuste do pH do sistema para 3,0 usando H₂SO₄ 10% e, por último, acrescentava-se ao sistema peróxido de hidrogênio na concentração desejada dando início à reação. Todas as reações foram realizadas a 25°C, sob agitação de 120 rpm e pH 3,0. Após período de tempo especificado para cada teste que variou de 10 a 120 min, a reação era interrompida elevando-se o pH do meio reacional para 8,0 (valor previamente testado), acrescentando-se NaOH 10%. Após o ajuste do pH o sistema era mantido em repouso por 1 hora para que ocorresse a etapa de coagulação/floculação. No final desta etapa alíquotas eram retiradas, centrifugadas, filtradas e analisadas.

As concentrações de íons ferro, utilizadas neste conjunto de experimentos, encontraram-se dentro da faixa de valores de ferro lixiviado nas diversas reações catalíticas (resultado mostrado adiante), ou compreendem valores semelhantes à

quantidade de ferro total presente em determinada massa de catalisador. Os valores para concentração de íons ferro compreenderam-se entre 0,9 e 73 mg.L⁻¹; para o H₂O₂ utilizou-se concentrações de 250 a 1000 mg.L⁻¹.

4.3.4 Peroxidação Catalítica em Batelada

As reações catalisadas heterogêneas em batelada foram realizadas em reatores descontínuos de 600mL, sob agitação constante de 120 rpm, no período máximo de até 120 minutos. Inicialmente foram adicionados ao reator 500 mL de efluente (sintético ou real) já com o pH ajustado (usando H₂SO₄ ou NaOH) para o valor requerido, em seguida adicionava-se o peróxido de hidrogênio na concentração desejada, e por fim, acrescentava-se uma massa de catalisador (CP ou Pirita), em quantidade pré-estabelecida, dando início à reação.

O catalisador (fonte de ferro) foi colocado ao meio reacional depois do H₂O₂, diferentemente do fenton homogêneo onde o H₂O₂ foi adicionado por último, objetivando minimizar os efeitos causados pelo ferro lixiviado do catalisador, responsável pela reação homogênea.

Avaliou-se a influência do pH (2,0 < pH < 10,0), da massa de catalisador (CP – 1 a 50 g.L⁻¹ e Pirita – 0,04 a 1 g.L⁻¹), o efeito da concentração de H₂O₂ (0 a 5 g.L⁻¹), a temperatura (25, 35 e 50 °C) e o efeito da lixiviação de ferro na degradação do efluente. Cor, DQO, ferro lixiviado e H₂O₂ residual foram determinados ao longo dos experimentos.

Para experimentos com temperaturas superiores a 25°C utilizou-se um banho termostático, neste caso, foram utilizados erlenmeyers de 250 mL. Ensaios realizados a 25°C no Jar – Test e no banho não apresentaram diferença nos resultados.

4.3.5 Efeito da Lixiviação de ferro na degradação dos efluentes (real e sintético)

A reação fenton homogênea que ocorre pela lixiviação do ferro presente na pirita e no CP foi estudada em reatores descontínuos sob agitação constante de 120 rpm, pH 3,0 e temperatura de 25°C. Primeiramente eram adicionados ao reator 500 mL de efluente (real ou sintético) com o pH pré-ajustado para 3,0. Logo em seguida, dosagens de catalisador (0,09 g.L⁻¹ a 3 g.L⁻¹ para a pirita e 1 até 5 g.L⁻¹ para o CP) eram adicionados ao reator. O sistema efluente-catalisador foi mantido sob agitação por tempo de 120 min para que a lixiviação ocorresse. Após, o meio reacional era filtrado a vácuo (papel filtro com tamanho médio de poros de 8µm), assim todas as partículas de catalisador que causariam a reação heterogênea eram retiradas e o filtrado foi recolocado no reator. Em seguida a concentração desejada de H₂O₂ era adicionada ao filtrado, dando início às reações homogêneas. Cor, DQO, H₂O₂ e ferro lixiviado foram medidas em intervalos regulares de tempo.

4.3.6 Peroxidação Catalítica em reator contínuo

Como reatores para a peroxidação catalítica em reator contínuo foram utilizadas colunas de vidro recheadas com CP para descolorização do efluente sintético. Não foram realizados tais ensaios com a pirita devido a sua pequena granulometria, o que causaria elevada perda de carga. Utilizou-se uma coluna com diâmetro interno de 3,5 cm e comprimento de 29 cm e foi preenchida com cerca de 210 g de CP (85% da coluna preenchida), formando um leito com porosidade de 0,45 (determinada através de picnometria com água). Todos os ensaios foram realizados em fluxo ascendente, sendo evitada a expansão do leito, mantendo o tempo de residência de 7 minutos. Na entrada da coluna havia uma zona de mistura de aproximadamente 3 cm. Na Figura 4.4 é apresentado um esquema do sistema experimental em leito fixo.

Inicialmente, o CP era lavado com água a uma vazão ascendente de 325 mL.min⁻¹ (leito fluidizado) durante 4 horas. Antes dessa etapa de lavagem, o CP virgem apresentava uma porcentagem de 1,5 % de Fe₂O₃ e após lavagem, devido à liberação de partículas fracamente aderidas à superfície, o conteúdo de Fe₂O₃ era aproximadamente 0,85%.

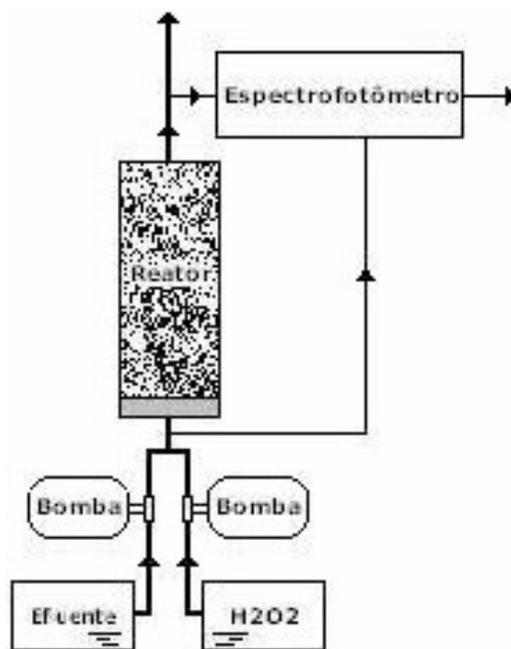


Figura 4. 4 – Esquema do sistema experimental para reação fenton em leito fixo.

Foram preparadas soluções de efluente sintético (ES) com concentração pré – determinada. Após o ajuste das vazões, a solução (ES+H₂O) era adicionada continuamente para dentro do reator dando início ao processo de adsorção. Assim que a concentração de entrada no reator fosse igual a de saída, ou seja, com o leito de carvão saturado, substituía-se a água destilada pelo H₂O₂ a mesma vazão de H₂O dando início à reação. A concentração de corante no efluente era medida continuamente coletando-se alíquotas na entrada e saída do reator para análise no espectrofotômetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CP (COMPÓSITO FE_2O_3 /CARVÃO) E DA PIRITA.

O CP foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, difração de raios-X e caracterização textural.

A literatura disponível sobre o uso da pirita como catalisador do processo fenton é escassa. As características adsorptivas da pirita foram determinadas através da área específica BET. A análise de fluorescência foi realizada para caracterização morfológica. O pH_{pcz} da pirita também foi determinado.

O tamanho de partícula da pirita foi avaliado em peneiras com diferentes granulometrias e mostrou que 25% e 85% da massa ficou retida na peneira de 100 mesh (0,149 mm) e 325 mesh (45 μ m).

5.1.1 Caracterização textural, área superficial BET e pH_{PCZ} (CP e Pirita)

A caracterização do CP foi realizada sem pré-lavagem e após a pré-lavagem. Durante a etapa de pré-lavagem ocorre a liberação de óxidos de ferro não aderidos ou fracamente aderidos na superfície do suporte. Para a pirita, a análise foi realizada sem etapa de lavagem.

As isotermas de adsorção de N_2 a 77K sobre o CP não lavado e lavado são mostradas na Figura 5.1, e da Pirita, na Figura 5.2.

A forma da isoterma dos CP e da pirita é típica de sólidos com baixa microporosidade e mesoporosidade. Na região de baixas pressões relativas, compreendendo o preenchimento de microporos, as isotermas dos dois sólidos são coincidentes, indicando que os óxidos de ferro não obstruem a já baixa microporosidade. Entretanto, na região de preenchimento de meso e macroporos, observa-se que o compósito não lavado apresenta maior quantidade de gás adsorvido, devido à adsorção na cobertura de óxido superficial. A literatura cita

que a área superficial de óxidos de ferro é cerca de $66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valores muito maiores do que a área superficial do carvão suporte (Tabela 5.1).

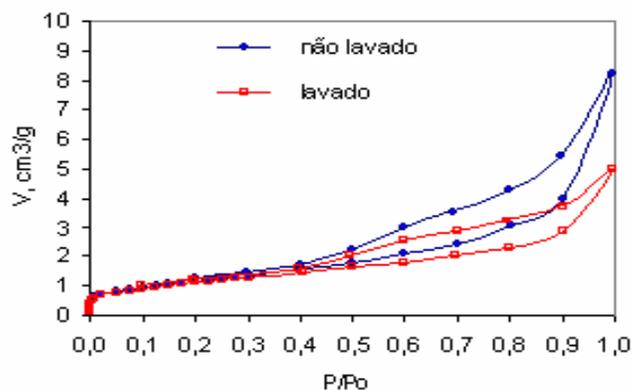


Figura 5. 1 - Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K sobre o composto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Carvão}$ não lavado e lavado.

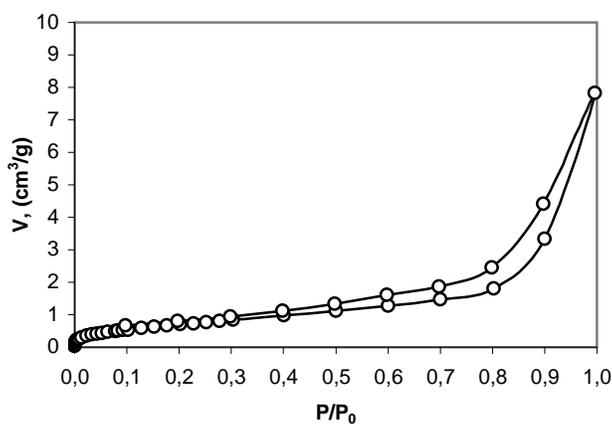


Figura 5. 2 - Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K sobre a Pirita.

Tabela 5. 1 – Parâmetros de caracterização textural do carvão suporte, do composto lavado e da pirita.

	Área BET, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume de microporos, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Carvão Suporte	3,8	$2,54 \times 10^{-3}$
Compósito lavado	4,1	$1,42 \times 10^{-3}$
Pirita	2,7	$0,46 \times 10^{-3}$

A análise química do compósito lavado mostrou que este contém 0,8 – 0,9% (m.m⁻¹) de óxidos de ferro (como Fe₂O₃). Se a área superficial dos óxidos de ferro for tomada como sendo 66 m².g⁻¹ (Schuwertmann e Cornell , 1991), e esta camada de óxidos não obstrui a porosidade existente do carvão suporte, a área superficial específica esperada do compósito seria 4,2 m².g⁻¹, um valor muito semelhante àquele medido (Tabela 5.1). Para a pirita, a área BET encontrada foi de 2,7 m².g⁻¹. Observa-se, neste caso, que os dois sólidos avaliados possuem baixa área superficial específica, sendo então, esperada baixa capacidade adsortiva.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do CP e da pirita resultaram em 8,0 e 3,0, respectivamente. Na literatura, trabalhos reportaram que o pH_{ZPC} da pirita pode variar de 1.2 até 7.0 quando esta é submetida a diferentes condições experimentais (Forenasiero et al., 1992; Forenasiero e Ralston, 1992). Weerasooriya e Tobschall (2005) encontraram um pH_{ZPC} de 1.7 para a pirita, indicando que os sítios da superfície da pirita apresentam características ácidas.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e Microscopia ótica (CP)

O CP foi analisado morfologicamente num equipamento SEM/EDAX Philips XL-30 disponível no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. A Figura 5.3 mostra a microscopia de varredura eletrônica do compósito Fe₂O₃/Carvão, onde se observa a formação de agregados de óxidos de ferro, depositados nas partículas, em ampliações de 800, 1500 e 5000 vezes.

A análise química do compósito é mostrada na Tabela 5.2. Observa-se que a presença de sódio em elevada concentração é devido à utilização de hidróxido de sódio para a preparação do compósito e que, após a secagem do compósito, não houve lavagem posterior.

As micrografias do suporte e do compósito (não lavado) são mostradas na Figura 5.4.

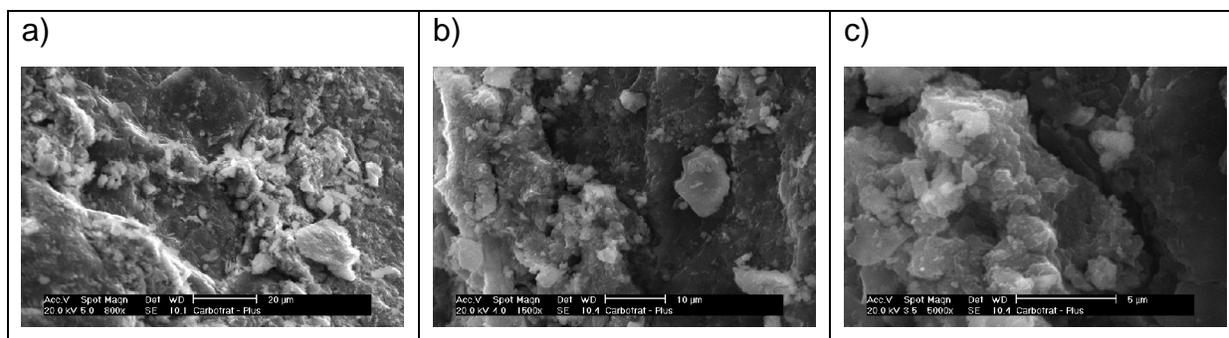


Figura 5. 3 – Microscopia eletrônica de varredura do compósito (0,85% de Fe_2O_3): a) ampliação 800x; b) ampliação 1500x; c) ampliação 5000x de agregados superficiais.

Observa-se no compósito os depósitos de óxido de ferro na superfície do carvão suporte. O compósito apresenta a cobertura de forma dispersa na superfície e que, após a lavagem do material, os agregados de óxidos/hidróxidos de ferro ficam restritos às depressões da superfície e que parte dos óxidos de ferro foram removidos no processo de lavagem.

Tabela 5. 2 – Análise química do compósito determinada por EDAX.

Elemento	(%)
C	31,25
Mg	-
O	17,89
Na	4,81
Al	8,25
Si	7,41
S	4,89
Cl	1,53
K	0,93
Ca	1,44
Fe	21,04
Ti	0,54

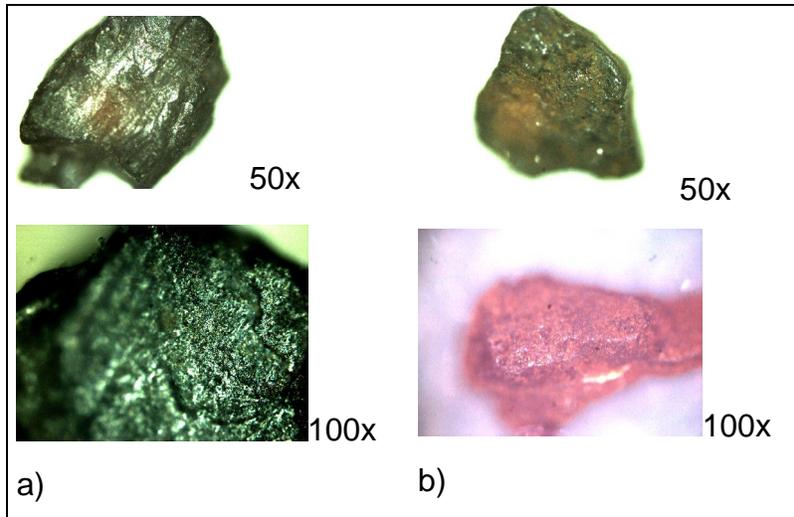


Figura 5. 4 – Microscopia ótica: (a) suporte; (b) composto não lavado.

5.1.3 Difração de raios-X (CP)

Os difratogramas de raios-X dos dois materiais (suporte e composto) são mostrados na Figura 5.5. Não foram observados os picos típicos de óxidos de ferro (Figura 5.6), provavelmente devido à pequena quantidade de óxidos de ferro presente no composto.

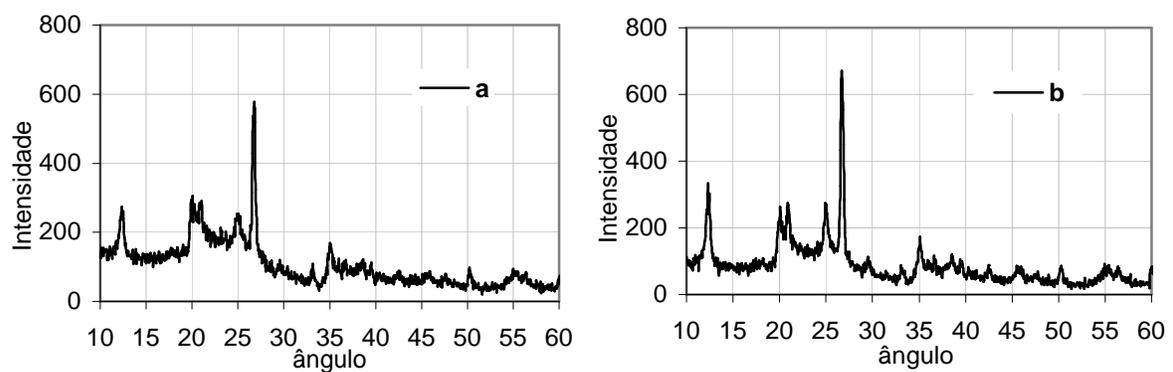


Figura 5. 5 – Difratogramas de raios-X: carvão suporte (a) e composto - 0,85% Fe_2O_3 (b).

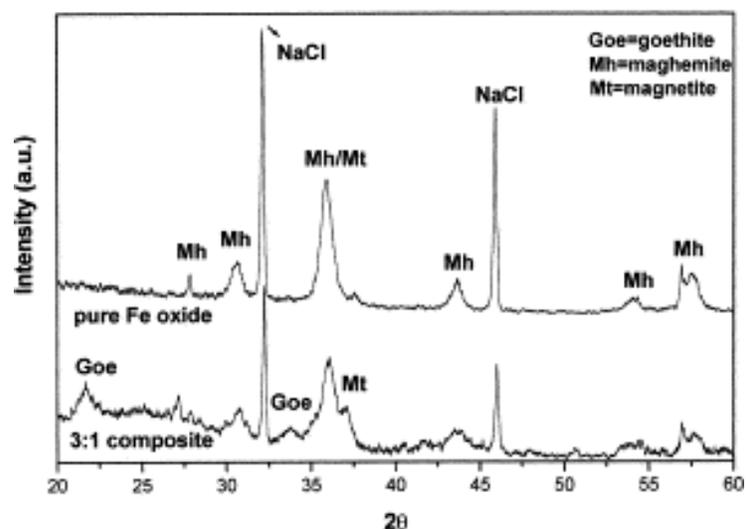


Figura 5. 6 – Difratoograma típico de raios-X de óxidos de ferro (Goe=goetita; Mh=magmíte; Mt=magnetita) (Schwertmann e Cornell, 1991).

5.1.4 Análise de Fluorescência de Raios - X

A análise de fluorescência da pirita para caracterização morfológica foi realizada no Departamento de Engenharia Civil da UFSC em um aparelho EDX – 700. Os resultados apresentam-se na Tabela 5.3. Observa-se que o sólido contém predominantemente Fe e S na proporção Fe:S = 1,45:2.

Tabela 5. 3 – Caracterização morfológica da pirita.

Elemento	w.w ⁻¹
Ferro (Fe)	58,67
Enxofre (S)	40,45
Cálcio (Ca)	0,31
Silício (Si)	0,22
Potássio (K)	0,20
Bromo (Br)	0,10
Zinco (Zn)	0,03
Níquel (Ni)	0,02

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL.

Foram utilizadas soluções aquosas do corante têxtil Vermelho de Procion (H-E7B) para simular um efluente têxtil e denominada de Efluente Sintético (ES). A DQO da solução de corante com 60 ppm foi desprezível (DQO teórica = $1,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{mg}_{\text{corante}}^{-1}$), por isso, apenas a análise de cor foi avaliada nesta concentração.

O efluente EB e EPT foram caracterizados pela Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), Concentração de sólidos totais, dissolvidos e voláteis e pH (APHA, 1995), sendo os resultados apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Caracterização do Efluente Têxtil.

Tipo de Análise	Pré - Tratado	Bruto
pH	8,2	8,8
DQO ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	180	957
DBO_5 ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	Não mensurado*	312
Turbidez (FTU)	85	267
Sólidos Totais ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2663	2807
Sólidos Voláteis ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2144	2093
Sólidos Fixos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	519	714
NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	33	59
SO_4^{-2} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	35	155
Ferro Total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,9	0,5

*Não mensurada devido à análise.

As relações DQO/DBO_5 do efluente bruto e pré-tratado são maiores que 2, indicando que existe grande proporção de compostos de difícil biodegradação (Cavalcante, 2005).

5.3 ELIMINAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO H₂O₂ NA ANÁLISE DE DQO.

Como descrito na metodologia experimental (item 4.2.1.6), a concentração de peróxido de hidrogênio residual interfere na análise de DQO do efluente. Kang et al., (1998) propuseram uma correlação (Equação 5.1) para eliminar esta interferência; no presente trabalho, utilizou-se o mesmo procedimento. Neste caso, media-se a concentração de peróxido de hidrogênio residual na reação, e através da Equação 5.1, calculava-se a sua DQO e descontava-se da DQO total medida.

Através de uma curva de calibração, uma correlação (Equação 5.2) para eliminação da interferência do peróxido de hidrogênio na análise de DQO também foi proposta. Pode-se observar na Figura (5.7) que a correlação proposta apresentou-se muito semelhante à de Kang et al. (1998), principalmente para concentrações de peróxido de hidrogênio abaixo de 600 mg.L⁻¹.

$$DQO_{H_2O_2} = 0,4591.[H_2O_2] - 3,24 \cdot 10^{-5} \cdot [H_2O_2]^2 \quad (\text{Kang et al., 1998}) \quad (5.1)$$

$$DQO_{H_2O_2} = 0,4572.[H_2O_2] \quad (\text{Este trabalho}) \quad (5.2)$$

onde [H₂O₂] é a concentração de peróxido de hidrogênio residual (mg.L⁻¹), e DQO_{H₂O₂} é a DQO presente no H₂O₂ residual em mgO₂.L⁻¹.

O outro método para a eliminação da interferência do H₂O₂ residual na medida da DQO, baseado em Liu et al. (2003), consistiu na utilização da enzima catalase que tem a capacidade de decompor o peróxido de hidrogênio. Os testes realizados mostraram que, dependendo da concentração residual de H₂O₂, o tempo para completa decomposição do H₂O₂ era superior a 3 horas. Uma forma de contornar esse inconveniente seria aumentar a concentração de catalase, porém uma nova interferência aconteceria provocada pela própria DQO da enzima. Neste trabalho, adotou-se o procedimento proposto por Kang et al. (1998).

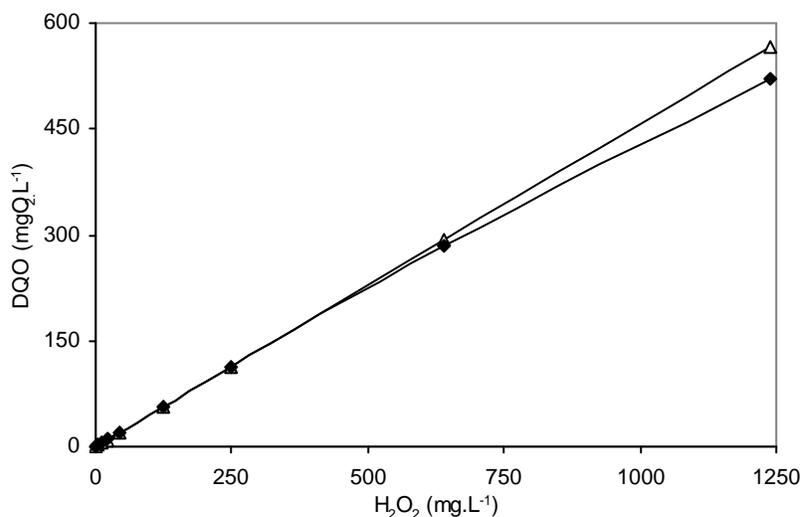


Figura 5. 7– Curva de Calibração para eliminação da interferência do H₂O₂ na análise de DQO (-Δ- Este trabalho; -◆- Kang et al. (1998)).

5.4 UTILIZAÇÃO DO CP COMO CATALISADOR E ADSORVENTE.

O CP foi utilizado como adsorvente e catalisador para a peroxidação catalítica, sendo caracterizado por apresentar Fe₂O₃ suportado por um carvão natural.

5.4.1 Avaliação do CP como Adsorvente.

O equilíbrio de adsorção do corante Vermelho de Procion H-E7B sobre o compósito foi determinado à temperatura de 25 °C ± 1 °C em pH 3,0 e 8,0 (Figura 5.8). O pH 3,0 representa as condições que maximizam a reação Fenton (Neyens e Baeyens, 2003), enquanto o pH 8,0 foi usado por ser o ponto de carga zero (pH = pH_{PCZ}) do sólido.

A Figura 5.8 mostra que a capacidade de adsorção é dependente do pH e aumenta com a diminuição do pH. Em pH 8,0, a superfície do sólido tem carga residual aproximadamente neutra. Entretanto, em pH < pH_{pcz}, a superfície do sólido apresenta carga residual positiva, o que favorece a adsorção das moléculas aniônicas do corante (Figura 5.10).

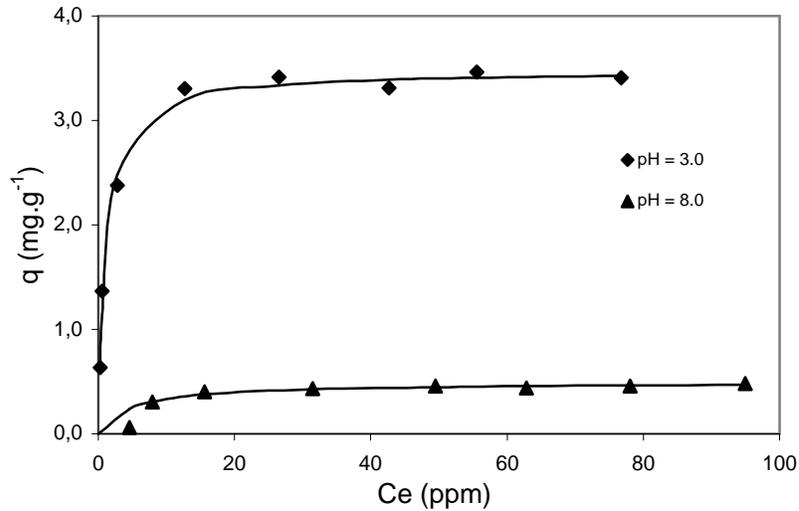


Figura 5. 8 – Isoterma de Equilíbrio em pH 3,0 e 8,0, a 25°C.
[Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelo de Langmuir].

O modelo de equilíbrio de Langmuir (Equação 5.3) foi utilizado para descrever o equilíbrio de adsorção e os parâmetros ajustados estão mostrados na Tabela 5.5. A Equação 5.4 mostra o modelo de Langmuir linearizado.

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5.3)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5.4)$$

Mesmo em pH 3,0, a capacidade máxima de adsorção do corante sobre o CP é baixa, quando comparada à capacidade de adsorção de carvões ativos (Hameed et al., 2006), e este é resultado de sua pequena área superficial (Tabela 5.5).

Tabela 5. 5 – Parâmetros do modelo de Langmuir em diferentes pH's de equilíbrio.

pH	q_m (mg.g _{carvão} ⁻¹)	b(L.mg ⁻¹)
3,0	3,48	0,88
8,0	0,49	0,21

Muitos modelos matemáticos, tais como o modelo de difusão homogênea, modelo de difusão nos poros ou com difusão superficial têm sido utilizados para descrever o transporte das espécies em adsorventes em reatores batelada. Em geral, como as moléculas de corantes possuem elevada massa molar, a difusão nos poros geralmente determina a velocidade de adsorção (Fan et al., 2006). Quando a difusão nos poros controla a cinética de adsorção, o decaimento da concentração de corante na fase líquida é descrito de acordo com a Equação 5.5 (Ruthven, 1997).

$$\ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\pi^2 \cdot \frac{D_{ef}}{r^2}\right) \cdot t \quad (5.5)$$

onde D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo, q_e é a concentração de corante na fase sólida no equilíbrio, q é a concentração de corante na fase sólida no tempo t e r é o raio das partículas.

A cinética de adsorção em sistema fechado foi avaliada em pH 3,0 (Figura 5.9) e através do ajuste do modelo de difusão homogênea obteve-se o coeficiente de difusão efetivo médio de $(5,2 \pm 0,92) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, para concentrações iniciais na faixa de 20 a 80 ppm (Tabela 5.6).

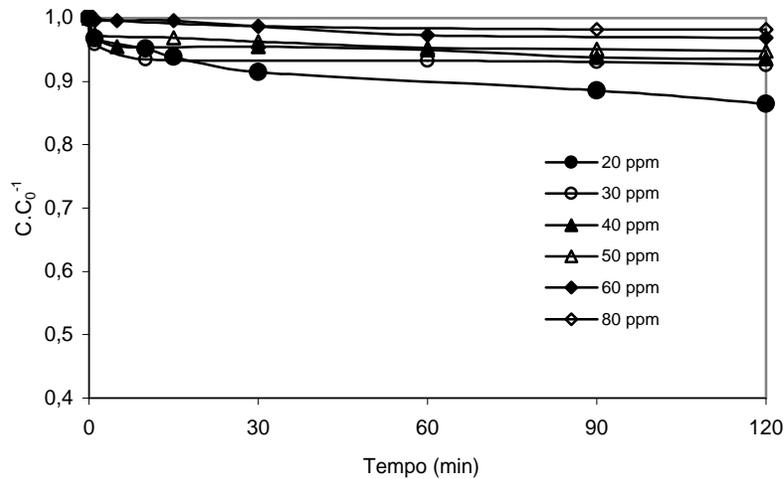


Figura 5. 9 – Cinética de adsorção de corante em batelada, em pH 3,0 e 25°C (V = 0,5L; massa de compósito = 0,5 g; velocidade de agitação 120 rpm).

Tabela 5. 6 – Valores de D_{ef} para as diferentes concentrações iniciais de corante.

C_0 (ppm)	20	30	40	50	60	80	(a)
$10^8 D_{ef}$ ($cm^2 \cdot min^{-1}$)	6,2	3,6	5,9	6,1	4,5	4,6	8,2

(a) Calculado de acordo com a Equação 5.5

A difusividade efetiva no modelo de difusão homogênea deveria ser constante e igual à difusividade no poro, que também é uma função da difusividade molecular (D_M), porosidade e tortuosidade (Equação 5.6).

$$D_{ef} = \frac{D_M \varepsilon_p}{\tau} \quad (5.6)$$

A porosidade do catalisador CP (ε_p) é 0,18 (Dantas, 2005) e a tortuosidade (τ) é assumida como sendo igual a 4,0 (Brilhac, 2000; Cremasco, 2002). A difusividade molecular, D_M , do corante foi estimada usando a expressão de Wilke-chang (1955) (Equação 5.7).

$$D_M = \frac{(7,4 \times 10^{-8})(\phi.M)^{0,5} T}{\mu.V_m^{0,6}} \quad (5.7)$$

sendo, M o peso molecular da água ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ϕ uma constante ($\text{H}_2\text{O} = 2,6$), T a Temperatura (Kelvin), μ a viscosidade da água (cp) e V_M é o volume molar da molécula de corante ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Observa-se na Tabela 5.6 que os resultados encontrados através dos dados experimentais e o calculado teoricamente são semelhantes em ordem de grandeza, indicando ser este o principal mecanismo de transferência de massa na adsorção.

Em pH 8,0 a adsorção do corante ao CP é muito lenta e praticamente desprezível após 120 minutos de contato, mesmo para dosagens de sólido de $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração inicial de 60 ppm, alcançando menos de 5% de remoção de cor. Porém em pH 3,0 (Figura 5.10) a adsorção do corante vermelho de procion sobre o CP foi mais significativa, como discutida anteriormente.

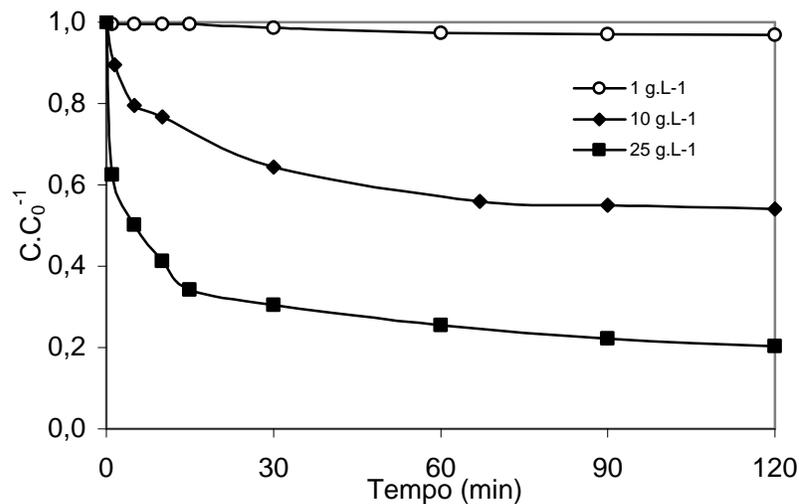


Figura 5. 10 – Efeito da Concentração de CP na adsorção do corante vermelho de procion . pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60$ ppm.

5.4.2 Peroxidação Catalítica em reator descontínuo

5.4.2.1 Efeito da dosagem de CP e do pH da reação

Dois pHs foram avaliados nos experimentos utilizando o CP como catalisador de reação fenton. O pH 3,0, como já mencionado, foi escolhido devido a melhor performance da reação fenton homogênea. O pH próximo à neutralidade foi escolhido para avaliar a possibilidade de realizar a peroxidação catalítica sem a necessidade de ajuste de pH. O pH da solução aquosa com 60 ppm de corante era de 6,5 e quando era adicionada dosagem de 1 g.L⁻¹ não era modificado, mas para dosagens acima de 5 g.L⁻¹, o pH da solução igualava-se ao ponto de carga zero do sólido (pH_{PCZ} = 8,0) no decorrer do experimento.

Em testes prévios realizados na ausência de catalisador, nenhuma descolorização foi observada devido à reação entre o corante e peróxido de hidrogênio durante 120 minutos de contato.

A Figura 5.11 mostra o efeito da dosagem de CP na degradação do corante Vermelho de Procion (ES) através da peroxidação catalítica em pH 8,0 e 3,0, a 25°C. Em ambos os casos, o aumento da dosagem de catalisador melhora a eficiência de descolorização do ES, pois mais ferro está presente no catalisador. Recentemente foi demonstrado por Dantas et al. (2006), que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio para formar radicais hidroxil aumenta linearmente com o aumento da concentração do CP.

Observa-se que em pH 8,0, mesmo para 25 g.L⁻¹ de catalisador, a remoção de cor chegou apenas a 5% no final do experimento, mesma descolorização observada pelo processo de adsorção, assim confirmando que para elevado pH a peroxidação catalítica é desprezível. Entretanto em pH 3,0, após 120 minutos, a remoção de cor foi praticamente completa (99,98%) para os mesmos 25 g.L⁻¹ de CP. Utilizando 1 g.L⁻¹ de CP em pH 3,0 a descolorização chegou a 85% em 120 minutos de reação, comprovando a eficiência da peroxidação catalítica neste pH.

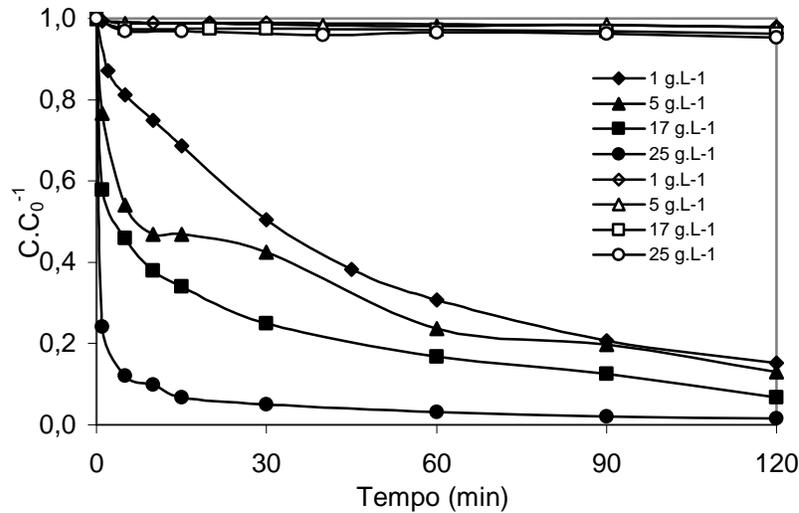


Figura 5. 11– Efeito da concentração de CP na remoção de cor do ES através da peroxidação catalítica. Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm, H₂O₂ = 1000 mg.L⁻¹ [Pontos fechados: pH 3,0; Pontos abertos: pH 8,0].

A eficiência na descolorização do efluente não está relacionada com o aumento da velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio como função do pH, uma vez que Dantas et al. (2005) demonstraram que a decomposição do peróxido de hidrogênio sobre o sólido utilizado neste trabalho é independente do pH; porém em pHs próximos à neutralidade ou básicos ocorre rápida decomposição do H₂O₂ produzindo oxigênio molecular sem formação apreciável dos radicais hidroxil (HO[•]), prejudicando o processo de descolorização (Ramirez et al., 2006).

Nas mesmas condições acima foram realizados experimentos em pH 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0. Para o pH 4,0, no final de 120 minutos de reação, usando 1 g.L⁻¹ de CP, a descolorização do ES chegou a 35% (Figura 5.12). Porém, em pH de 5,0 a 7,0 os resultados foram semelhantes aos encontrados com o pH 8,0, ou seja, a remoção de cor foi pequena mesmo para altas dosagens de sólido. Por estas razões o pH 3,0 foi selecionado como o pH ótimo na peroxidação catalítica utilizando o CP.

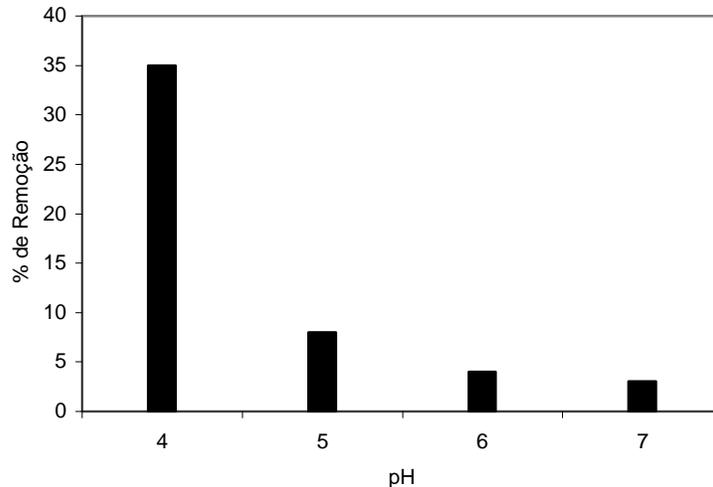


Figura 5. 12 – Efeito do pH na remoção de cor do ES através da peroxidação catalítica. Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm, H₂O₂ = 1000 mg.L⁻¹. (Tempo de reação = 2 horas).

5.4.2.2 Efeito da concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio

A influência da dosagem de peróxido de hidrogênio na degradação do corante Vermelho de Procion foi investigada variando a concentração inicial de H₂O₂ na faixa de 0 e 1000 mg.L⁻¹ e usando dosagem de CP igual a 1 g.L⁻¹ a 25°C e pH 3,0.

A Figura 5.13 mostra que a velocidade inicial de degradação do corante é aproximadamente independente da concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

Dantas (2005) observou que a decomposição do H₂O₂ na presença do CP segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) descrito pela Equação 5.8, sendo utilizado o método de velocidades iniciais para proposição do modelo.

$$r = \frac{k.K.[H_2O_2]}{1 + K.[H_2O_2]} \quad (5.8)$$

em que *k* e *K* são as constantes cinética e de equilíbrio aparentes, respectivamente.

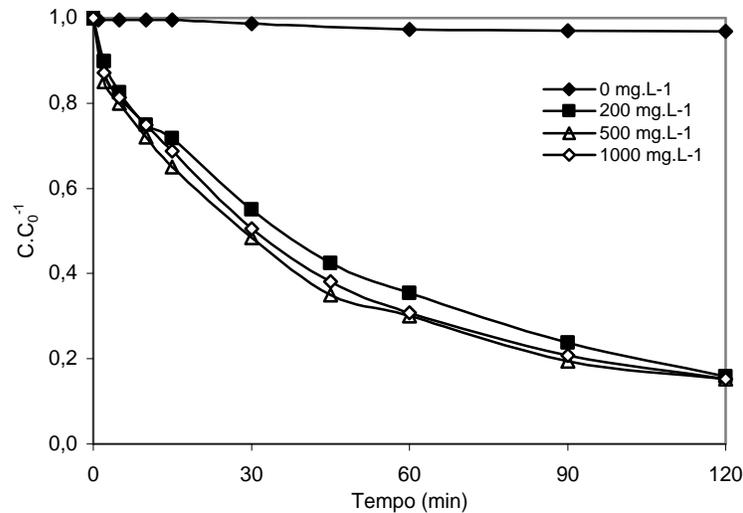


Figura 5. 13 – Efeito da concentração de H_2O_2 na remoção de cor do ES através da peroxidação catalítica. CP = 1 g.L⁻¹, pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C_0 = 60 ppm.

A Figura 5.14 mostra o inverso da velocidade inicial (r_0) de decomposição do H_2O_2 em função do inverso da concentração inicial de peróxido de hidrogênio para o pH 3,0.

Observa-se que a representação do inverso da velocidade em função do inverso da concentração inicial de peróxido de hidrogênio segue uma linearidade; confirmando que a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do CP se dá em um típico mecanismo Langmuir-Hinshelwood, como já descrito por Dantas (2005). O modelo de Langmuir-Hinshelwood tende a um valor constante de velocidade de decomposição (r_0) para maiores concentrações de H_2O_2 e, a partir disto, nenhuma alteração de (r_0) é observada pelo aumento da dosagem de H_2O_2 . Isso explica porque a velocidade de degradação do corante é aproximadamente independente da concentração inicial de peróxido de hidrogênio nas condições avaliadas. Para as concentrações iniciais de 200 a 1000 mg.L⁻¹ de H_2O_2 o valor de (r_0) é aproximadamente constante (Tabela 5.7).

Tabela 5. 7 – Velocidades iniciais de decomposição do H₂O₂ em diferentes concentrações iniciais de H₂O₂.

[H ₂ O ₂] ₀ (mg.L ⁻¹)	r ₀ (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
200	0,84
500	1,05
1000	1,02

Da intersecção e inclinação da regressão linear da Figura 5.14, foram avaliadas as constantes cinética e de equilíbrio aparentes que apresentaram valores de 1,71 mg.L⁻¹.min⁻¹ e 4,05.10⁻³ L.mg⁻¹, respectivamente.

Na Figura 5.15 é mostrada a dependência da velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio em função da concentração de catalisador na presença do corante vermelho de procion. Observa-se que a velocidade inicial de decomposição do H₂O₂ aumenta de forma aproximadamente linear com a dosagem de catalisador, devido a maior quantidade de sítios ativos no sistema e ao aumento da concentração de ferro lixiviado.

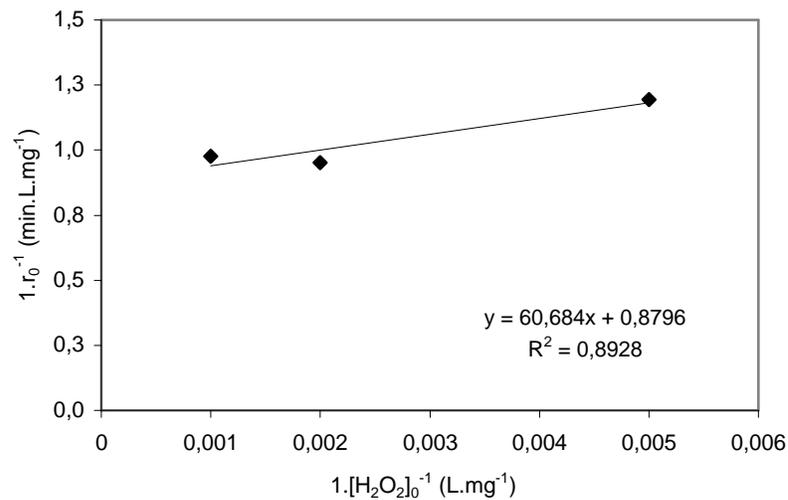


Figura 5. 14 - Recíproco da velocidade inicial de decomposição de H₂O₂ versus recíproco da concentração inicial de H₂O₂ para pH 3,0 e concentração de CP de 1 g.L⁻¹. Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm.

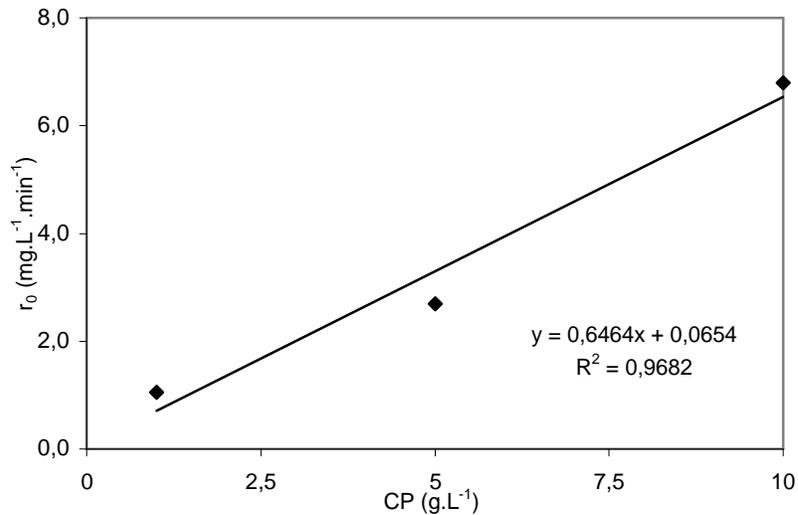
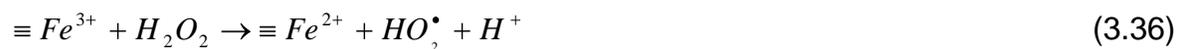


Figura 5. 15 - Efeito da dosagem de catalisador na velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do ES em pH 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, Corante = 60 ppm, H₂O₂= 500 mg.L⁻¹.

5.4.2.3 Efeito da Pré-adsorção e Lixiviação na reação Fenton

De acordo com as Equações 3.36 e 3.37, a formação dos radicais hidroxil e hidroperoxil, que têm tempo de vida extremamente curto e são responsáveis pela degradação do corante, ocorre na superfície do CP devido à presença do ferro. Assim, quanto maior a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador ou próxima a ela, maior será a velocidade da reação, sendo esta uma das justificativas para a maior velocidade de descolorização em pH 3,0, pois tem-se maior adsorção nesta condição.



A Figura 5.16 mostra o efeito da adsorção prévia do corante antes da adição do peróxido de hidrogênio na remoção de cor do ES. Após 2 horas de adsorção foi adicionado H₂O₂ no reator descontínuo e alcançou-se 80% de descolorização após 4 horas de processo total.

A adição simultânea de H_2O_2 ao meio reacional (solução aquosa/sólido/ H_2O_2) resultou em descolorização semelhante após 4 horas. Este resultado pode ser consequência da reação química superficial do corante pré – adsorvido e/ou a reação Fenton homogênea que ocorre devido à pequena, mas não desprezível quantidade de ferro lixiviada para a fase líquida ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ após 2 horas e $1,1 \text{ mg.L}^{-1}$ após 4 horas de contato).

A pré-adsorção do corante antes da adição de H_2O_2 possibilita também a lixiviação do ferro. Quando quantidade de H_2O_2 é adicionado ao meio reacional (Figura 5.16) ocorre rápida degradação do corante ($r_{0\text{corante}} = 4,36 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Entretanto, quando não existe pré-adsorção, ou seja, os reagentes são adicionados simultaneamente, a velocidade inicial de degradação é cerca de duas vezes mais lenta, indicando que a reação em fase homogênea deve ocorrer mais rapidamente.

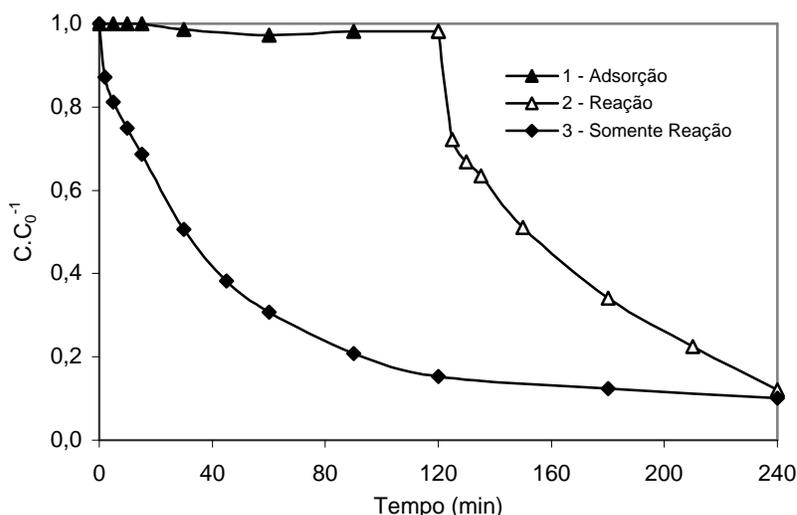


Figura 5. 16 – Adsorção seguida de reação e simultânea adsorção e reação em reator descontínuo através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $H_2O_2 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, CP = 1 g.L^{-1} .

A reação em fase homogênea com o ferro lixiviado do catalisador tem a mesma velocidade de reação fenton clássica (Figura 5.17). Este resultado mostra que, mesmo na presença de pequena quantidade de ferro solúvel, a reação em fase homogênea é o principal processo de degradação do corante.

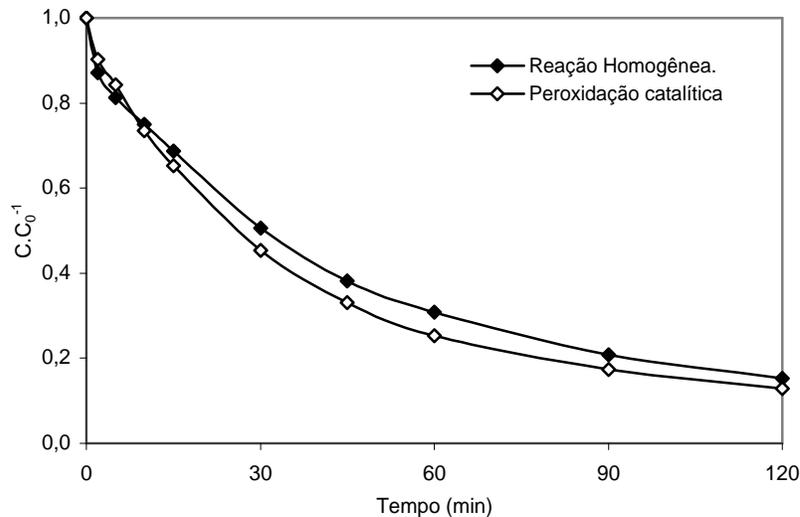


Figura 5. 17 – Avaliação do Fenton homogêneo. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm, H₂O₂ = 500 mg.L⁻¹, CP = 1 g.L⁻¹, [Ferro = 1,0 ppm].

5.4.2.4 Estabilidade do Catalisador

Diversos autores sugeriram que na presença de quantidades desprezíveis de ferro lixiviado, resultando em concentração na faixa de 0,1 a 4,0 ppm, a reação fenton clássica poderia ser desprezada (Tabet et al., 2006; Mecozzi et al., 2006, Neamtu et al., 2004⁽¹⁾; Calleja et al., 2005).

Poucos autores concordam que, mesmo em presença de pequena quantidade de ferro solúvel, a reação em fase homogênea não possa ser desprezada (Chou e Huang, 1999; Calleja et al., 2005), mas este fato ainda não tinha sido demonstrado, como é o objetivo deste trabalho.

Para avaliar a estabilidade do catalisador, foram realizadas reações sucessivas com a mesma dosagem de CP observando a cinética de degradação do corante (Figura 5.18).

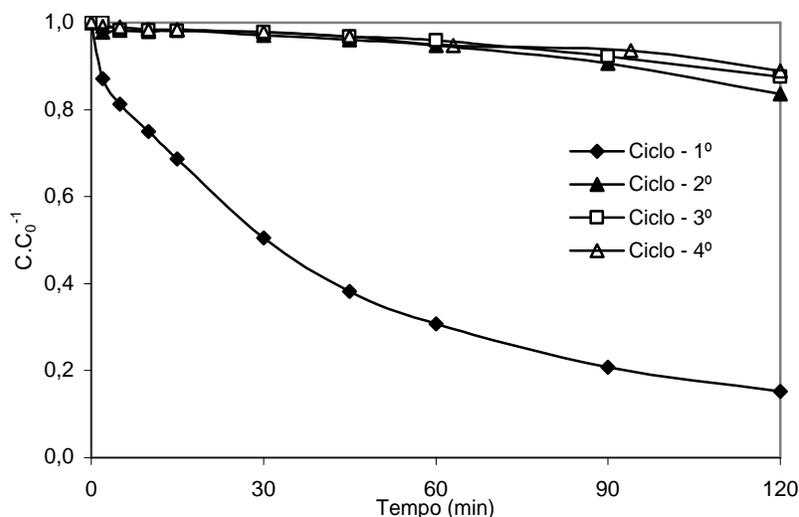


Figura 5. 18 – Estabilidade do CP para sucessivas reações. Rotação = 120 rpm, $H_2O_2 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0$, $\text{CP} = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$.

Após o primeiro uso, a degradação do corante é muito mais lenta do que na sua primeira utilização. Este fato não está associado ao envenenamento do catalisador, mas à perda da fase ativa por lixiviação. No primeiro ciclo, após 120 minutos de reação, a quantidade de ferro na fase líquida era de 1,0 ppm, enquanto nos demais, esta era menor que 0,1 ppm. Este fato poderia explicar a baixa velocidade de degradação, sendo atribuída, quase que exclusivamente às reações em fase sólida. Ao final do quarto ciclo, a quantidade de Fe_2O_3 no catalisador diminuiu de 1,5% para 0,9% demonstrando que a alta atividade do catalisador CP está associada à gradual lixiviação de ferro para a fase líquida que contribui para as rápidas reações em fase homogênea, mas as reações em fase heterogênea realmente ocorrem, porém com velocidades de degradação mais baixas.

5.4.3 Caracterização do catalisador utilizado nas reações.

Amostras do catalisador virgem, saturado pela adsorção e utilizado na peroxidação catalítica do corante vermelho de procion, foram submetidas à caracterização por XPS, FTIR e espectrofotômetro UV/vis. O objetivo era analisar

se espécies adsorvidas poderiam ser observadas e identificadas após a adsorção e após a reação.

O espectro UV do sólido da etapa de adsorção mostra a presença de uma banda larga entre 450-500 nm, que não estavam presentes no sólido virgem e após a reação, essa banda desapareceu (Figura 5.19) indicando que as espécies adsorvidas reagem na fase sólida e desaparecem, e na presença de peróxido de hidrogênio são desadsorvidas.

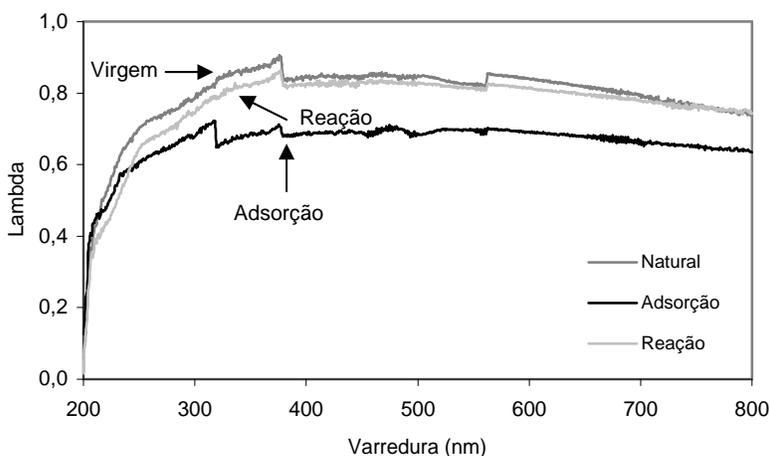
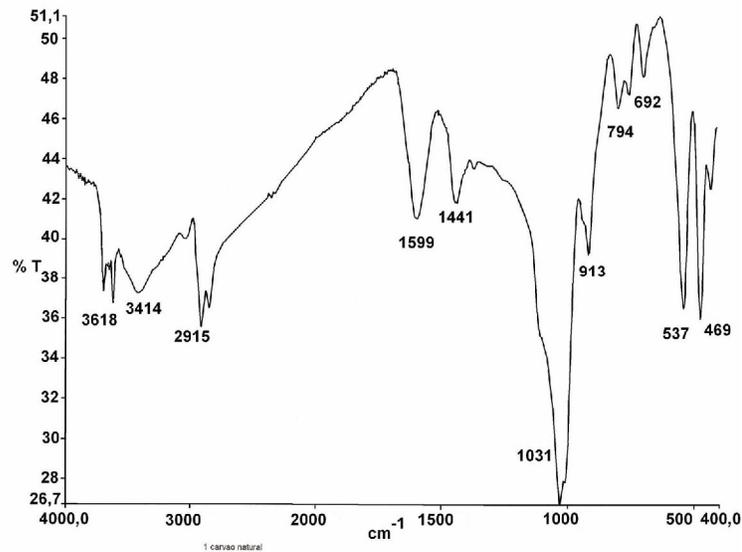


Figura 5. 19 – Espectro UV do sólido virgem, após etapa de adsorção e reação.

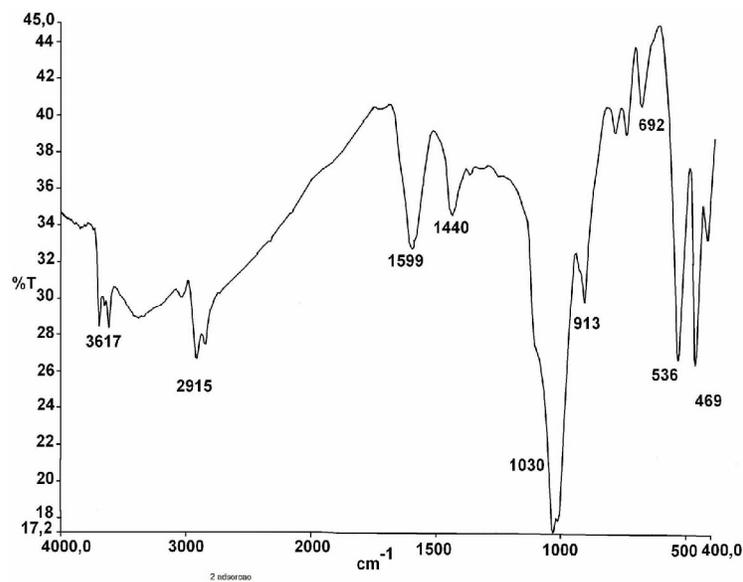
As amostras de carvão virgem, após a adsorção do corante e depois da peroxidação catalítica (Figura 5.20 (a), (b) e (c)) foram avaliadas pela técnica de espectroscopia de Infravermelho.

As bandas de absorção do IR, na região de 3414 a 2915 cm^{-1} , surgem da superposição da frequência do estiramento de ν_{OH} da interação dos grupos hidroxila (isto é, envolvendo pontes de hidrogênio) e da frequência do estiramento de ν_{OH} simétrico e anti-simétrico das moléculas de água presentes na superfície do sólido. Já os picos presentes na região entre 1599 e 1441 cm^{-1} estão relacionados com as estruturas carboxil-carbonatos simétricas e assimétricas. A região de 1300 a 1000 cm^{-1} pode ser caracterizada pelas várias ligações C-O (Han et al., 2007). Na região entre 535 e 469 cm^{-1} apresentam-se os picos característicos do Fe_2O_3 (Xu e Axe, 2005). A Figura 5.20 mostra que não há

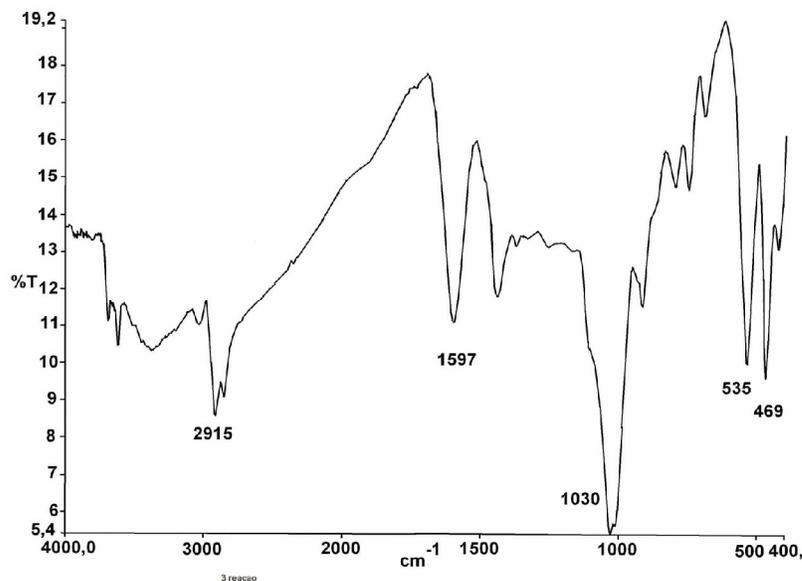
modificações observáveis nos espectros de infravermelho do CP virgem, saturado com o corante por adsorção ou o utilizado na reação, mostrando que esta técnica não foi suficiente para analisar os fenômenos de superfície, uma vez que espécies químicas adsorvidas ou aderidas no sólido poderiam estar presentes somente em concentrações muito pequenas.



(a) CP virgem.



(b) CP após adsorção do Corante Vermelho de Procion.



(c) CP após peroxidação catalítica.

Figura 5. 20 - Espectros FTIR do CP sob diferentes tratamentos.

Uma das técnicas usadas para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais é o ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), também chamado de XPS (x-ray Photoelectron Spectroscopy).

As amostras de carvão virgem, após a adsorção do corante e depois da peroxidação catalítica (Figura 5.21 a 5.24) foram avaliadas pela técnica de XPS.

Pode-se observar na Figura 5.21 que não ocorreu modificação no espectro XPS para o carbono C1s entre as amostras de CP virgem e pós-adsorção do corante. Neste caso, observa-se dois picos, um em 284,6 eV que representa ligações C-C de compostos aromáticos e alifáticos e outro em 286,2 eV que caracteriza as ligações C-O (álcool, éter, fenol, C-OH e grupos enólicos) (Castilla et al., 2000). Porém para a amostra de CP pós-peroxidação catalítica (c) um novo pico em 288,7 eV é observado, sendo característico de carbonos na forma dos grupos carboxílicos (C-COOH) e ésteres (C-COOR) (Jin et al., 2006), e é provavelmente devido à oxidação causada pelo H_2O_2 (radicais hidroxil) na superfície do sólido.

A análise da linha O1s mostra que também não se observa nenhuma diferença entre o CP virgem e pós-adsorção. Nota-se dois picos, o primeiro em 532,5 eV, que é característico de ligações oxigênio hidrogênio (OH), da presença de oxigênio presente na forma (O-OH) (Sosa et al., 2003) e segundo Ferretto e Glisenti (2002), picos nesta região podem ter contribuição da presença de Fe₂O₃ (532,7 eV). Observa-se também um pico em 334,0 eV que pode ser atribuído a grupos ésteres e anidridos. No caso do CP pós-peroxidação catalítica, o primeiro pico (532,5 eV) apresenta-se sem modificações significativas, porém o segundo é deslocado de 534,0 para 535,4 eV devido ao aparecimento de oxigênio ligado a grupos carboxílicos (Zhou et al., 2007) que, também foi observada para análise da linha C1s o surgimento de um novo pico em 288,7 eV.

A observação da linha S2p no espectro XPS (Figura 5.23) mostra a presença de enxofre na forma de sulfato (169,2 eV) na amostra virgem. Após a adsorção, o pico correspondente ao enxofre é dividido em dois, sendo o de maior energia (171,9 eV) atribuído ao enxofre S⁶⁺ (Godocikova et al., 2002) e o segundo pico (166,2 eV), às espécies menos oxidantes do enxofre. Após reação, observa-se a presença de enxofre oxidado na superfície do sólido com energia de ligação de 168 eV e um pico de enxofre não oxidado (162,3 eV), que deve ser resultado da presença de produtos de degradação do corante ligado à superfície do sólido.

Na análise do espectro XPS do Ferro (Figura 5.24), observa-se picos entre 710 e 711,7 eV caracterizando a presença de Fe₂O₃ (Liu e Sun, 2007) nas três amostras. O segundo pico na região de 708,4 eV é característico de Fe₃O₄ e são observados para o CP virgem e pós-adsorção. Para a CP da pós-reação um novo pico em 706,5 eV pode ser atribuído à formação da ligação Fe-S resultante do aparecimento dos subprodutos da degradação do corante que contém enxofre.

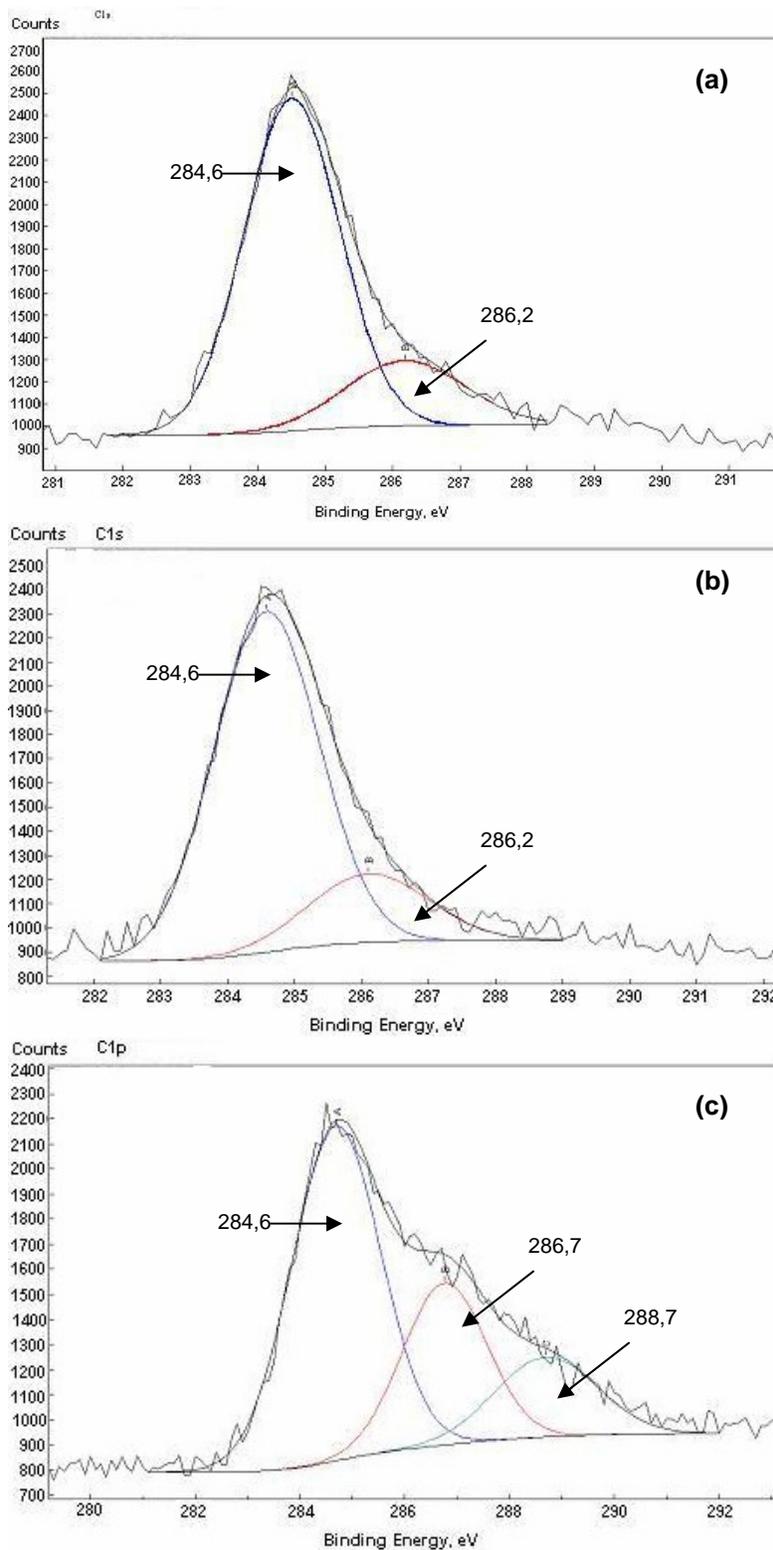


Figura 5. 21 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Carbono (C1s) (a) Virgem; (b) após adsorção; (c) após peroxidação catalítica.

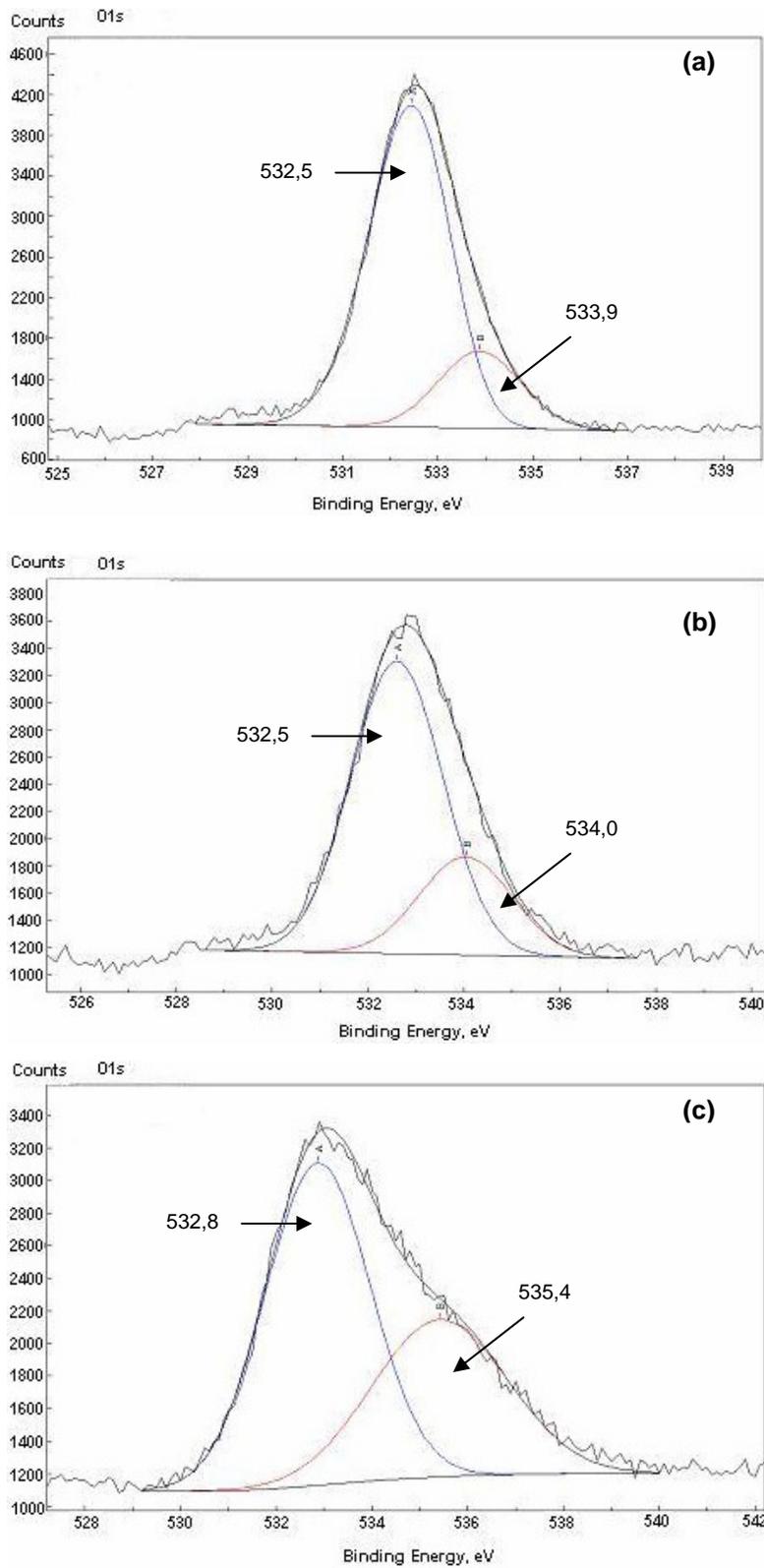


Figura 5. 22 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Oxigênio (O1s) (a) Virgem; (b) após adsorção; (c) após peroxidação catalítica.

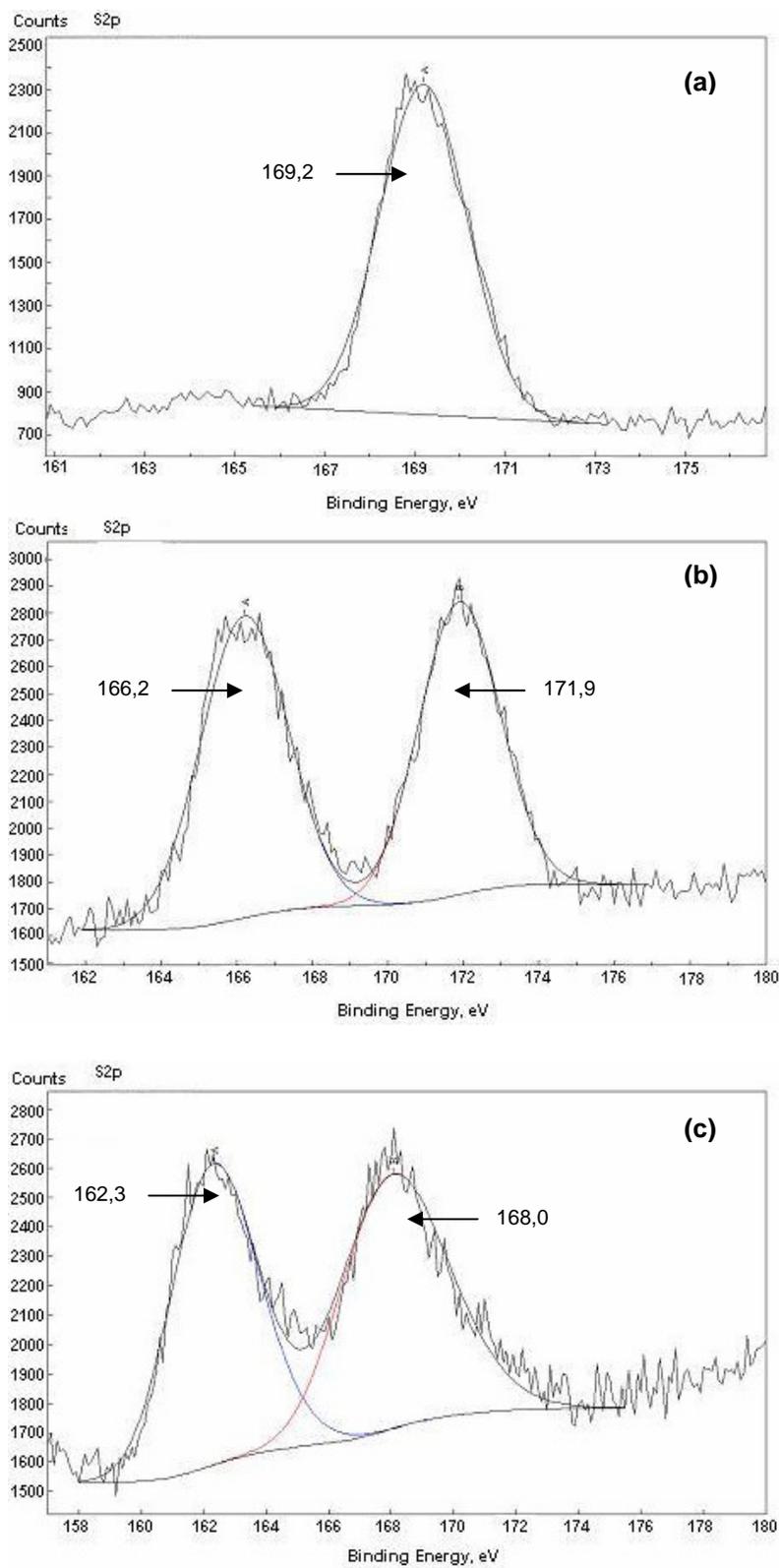


Figura 5. 23 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Enxofre (S2p)
 (a) Virgem; (b) após adsorção; (c) após peroxidação catalítica.

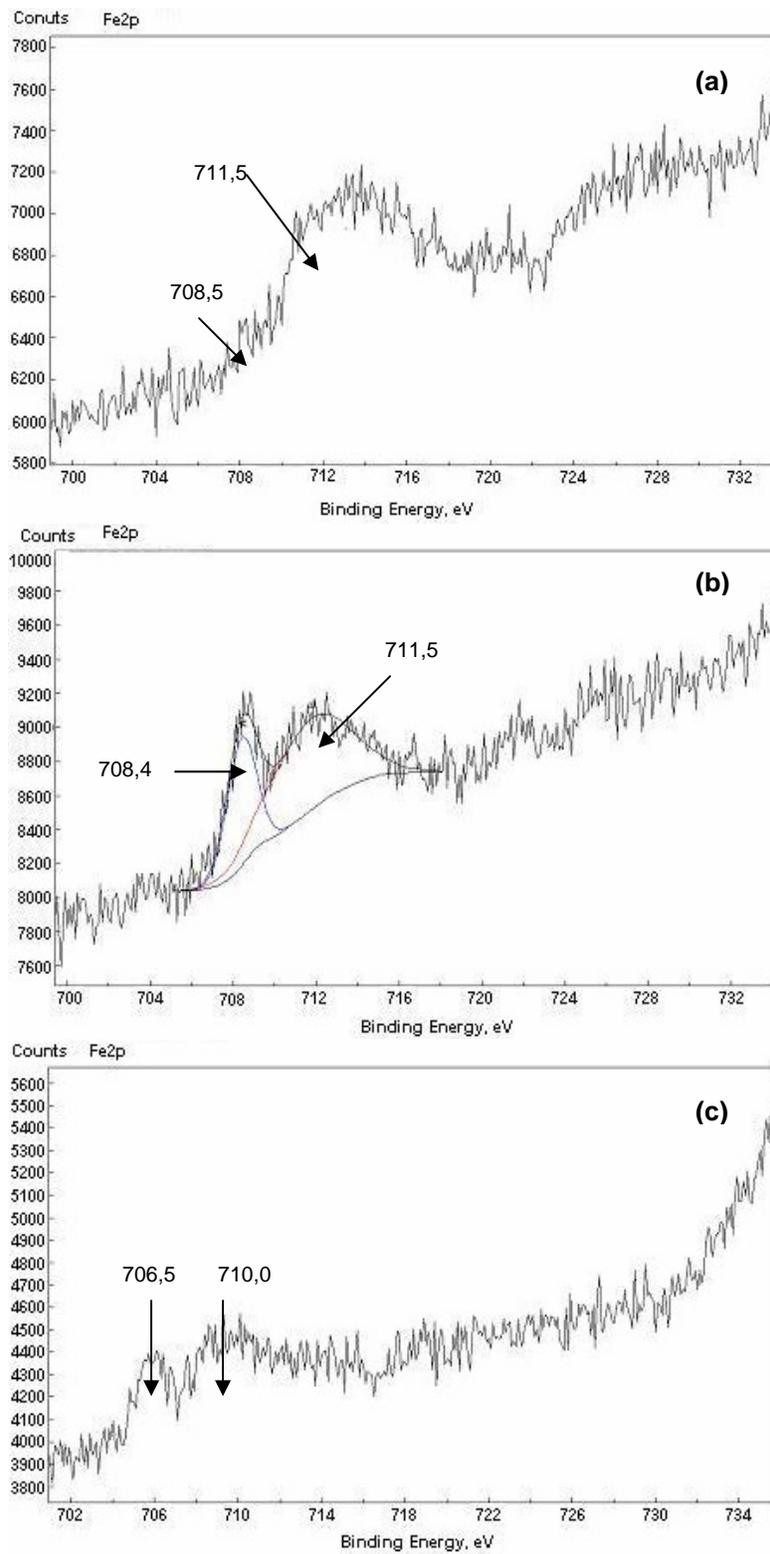


Figura 5. 24 – Espectro XPS para o CP sob diferentes tratamentos – Ferro (Fe2p)
 (a) Virgem; (b) após adsorção; (c) após peroxidação catalítica.

5.4.4 Peroxidação Catalítica em reator de leito fixo

Os resultados obtidos da adsorção seguida pela peroxidação catalítica em leito fixo em pH 3,0 e 6,5 são mostrados na Figura 5.25. A quantidade adsorvida (q^*_{est}) (Equação 5.8) até a tempo de 900 minutos de adsorção (98% do leito saturado), que atinge o equilíbrio com a concentração inicial de corante de 60 ppm é mostrada na Tabela 5.8 para diferentes pHs.

Tabela 5. 8 – Capacidade máxima de adsorção do corante vermelho de Procion ao CP para o processo estático e em leito fixo.

	pH 3,0	pH 6,5
q_e (mg.g ⁻¹) – Isoterma	3,48	-
q^*_{est} (mg.g ⁻¹) – descontínuo	2,45	0,52
Conversão Média	75%	4%

Quando a adsorção é o único mecanismo para remoção do soluto, a quantidade total de soluto adsorvido na superfície do sólido em uma coluna de leito fixo pode ser avaliada através do balanço de massa de acordo com a Equação (5.9).

$$t_{st} = \frac{V_L}{Q} \left[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot \frac{q_{est}}{C_{C0}} \right] = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_{C0}} \right) dt \quad (5.9)$$

onde t_{st} é o tempo estequiométrico, V_L é o volume do leito, Q é a vazão, ε é a porosidade do leito, ρ_s é a massa específica do adsorvente, C_{C0} é a concentração do soluto na entrada da coluna e q_{est} é a quantidade de soluto adsorvida na superfície sólida em equilíbrio com a quantidade de soluto na fase líquida.

Observa-se que a quantidade de corante adsorvida é menor que a quantidade adsorvida prevista pela isoterma obtida através do método estático (Tabela 5.8), pois durante o experimento na coluna parte do ferro é lixiviado

continuamente reduzindo a capacidade de adsorção. Também nota-se na Figura 5.25 que mesmo aos 900 minutos o leito ainda não apresentou-se completamente saturado (98% de saturação). A quantidade de corante adsorvida em pH 3,0 é maior do que em pH 6,5, como previamente discutido (Tabela 5.5).

Após a adição de peróxido de hidrogênio, e devido às reações homogêneas e heterogêneas, observa-se a rápida reação em pH 3,0 e conversão desprezível em pH 6,5 (Figura 5.25).

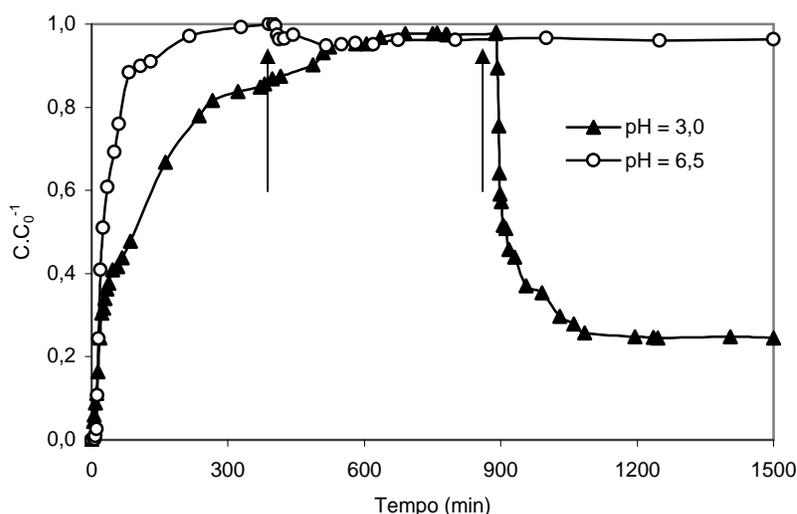


Figura 5. 25 – Peroxidação catalítica em leito fixo para a degradação do ES usando CP. Tempo de residência = 7 min, $H_2O_2 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $CP = 215 \text{ g}$. [Setas representam o ponto de adição do H_2O_2].

5.4.5 Peroxidação Catalítica em reator batelada para o tratamento de um efluente têxtil real (EPT)

A Figura 5.26 mostra a cinética de remoção de cor do efluente têxtil pré-tratado (EPT), utilizando diferentes dosagens de catalisador, em pH 3,0 e 25°C . A cinética de degradação é lenta e aumenta com a dosagem de catalisador, como previamente discutido, mas requereria um tempo de residência elevado ou reatores demasiadamente grandes para sua aplicação em larga escala.

Testes preliminares mostraram que a remoção de cor por adsorção ou a reação com o H_2O_2 na ausência de catalisador é desprezível. Sob condições

ligeiramente alcalinas (pH 8,0) o processo CP/H₂O₂ também não resultou em nenhuma remoção de cor ou DQO, a 25°C.

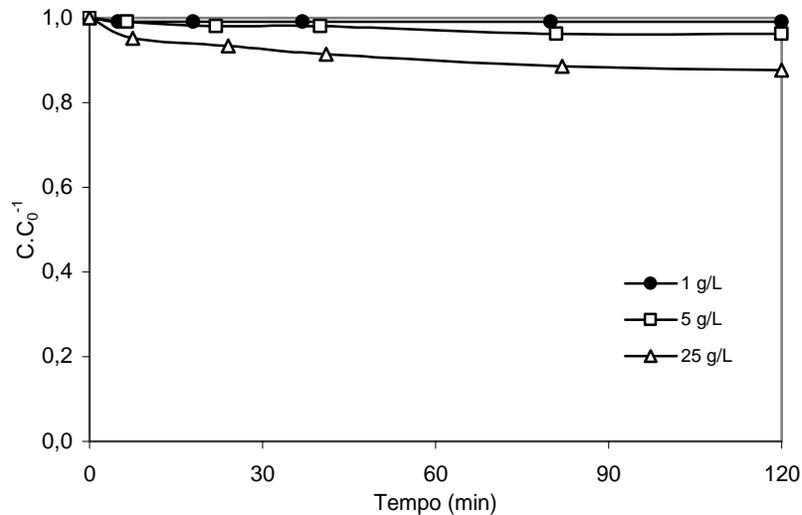


Figura 5. 26 – Efeito da dosagem de CP na remoção de cor do EPT através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, H₂O₂ = 1000 mg.L⁻¹.

Neamtu et al. (2004)⁽¹⁾ demonstraram que o aumento da temperatura melhora a eficiência da peroxidação catalítica. Assim, a peroxidação catalítica do EPT foi investigada à temperatura de 50°C (Figura 5.27) em pH ajustado para 3,0 e 8,0. Observa-se que a remoção de cor e DQO do EPT chegou a 33% e 15%, no final de duas horas de reação usando 25 g.L⁻¹ de CP, respectivamente. Para 25°C a remoção de cor e DQO foi de 13% e 5% nas mesmas condições. Em pH 3,0 e 50°C, a descolorização após 120 minutos para o sistema EPT sozinho, EPT/CP e EPT/H₂O₂ foi de 6, 9 e 25 %, respectivamente, para 25 g.L⁻¹ de CP.

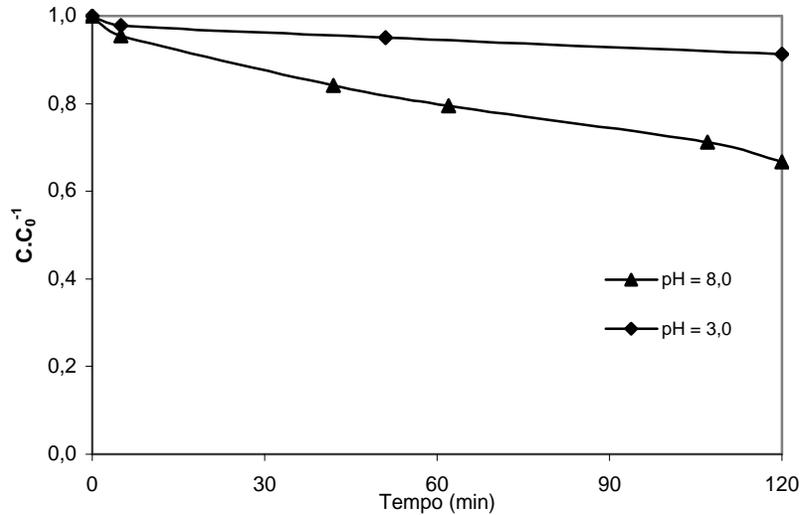


Figura 5. 27– Efeito da concentração pH na remoção de cor do EPT através da peroxidação catalítica para temperatura de 50°C, Agitação = 120 rpm, CP = 25 g.L⁻¹, H₂O₂ = 1000 mg.L⁻¹.

5.4.6 Degradação do EPT através do Processo Fenton Homogêneo

Nota-se na Figura 5.28 que a descolorização no final de 120 minutos de reação foi de aproximadamente 55% no dois casos, porém a reação na presença de Fe²⁺ foi mais eficiente no início (1,3 vezes mais rápida), pois de acordo com a Equação 3.22, o primeiro passo para a formação do radical hidroxil é a decomposição do H₂O₂ pelo íon Fe²⁺. Para os dois experimentos, no final da reação, a remoção de DQO foi de 35%.



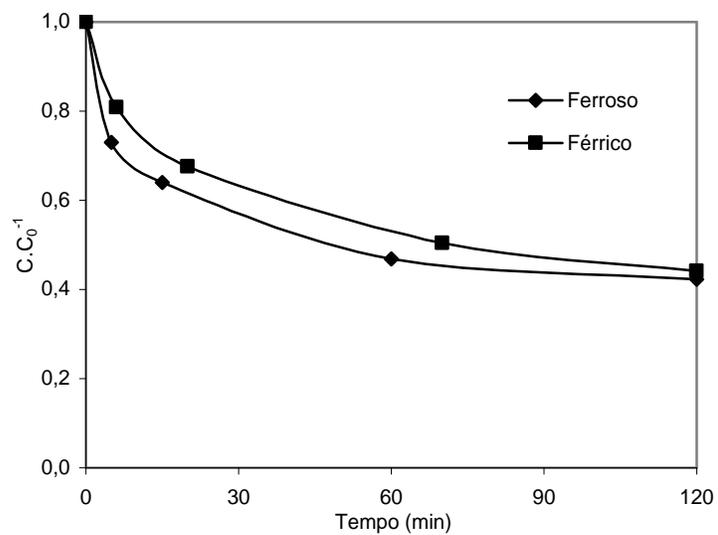


Figura 5. 28 – Degradação do EPT através do processo fenton homogêneo. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, H₂O₂ = 1000 mg.L⁻¹. Ferro = 10 mg.L⁻¹.

5.5 UTILIZAÇÃO DA PIRITA COMO CATALISADOR/ADSORVENTE.

A Pirita (FeS_2) é um composto mineral largamente encontrado na extração do carvão, é utilizada para a produção de ácido sulfúrico, metalurgia e existem na literatura estudos tratando de suas qualidades adsorptivas para alguns metais (chumbo, cobre e cádmio) (Özverdi e Erdem, 2006), molibdato e tetratiomolibdato (Scottfendorf e Helz, 2003). Na presença de H_2O_2 a pirita pode catalisar a reação fenton devido à produção dos radicais hidroxil (HO^\bullet) altamente oxidantes (Borah et al., 2005), porém os mecanismos de reação na superfície da pirita ainda são desconhecidos. Borda et al. (2003) observaram que a H_2O pode se dissociar na superfície da pirita para também produzir os radicais hidroxil (HO^\bullet).

A superfície da pirita é heterogênea devido aos diferentes sítios característicos do enxofre e do ferro, conferindo diferentes comportamentos com respeito a sua reatividade superficial (Weerasooriya e Tobschall, 2005). Existem pouquíssimos trabalhos na literatura sobre a utilização de pirita como catalisador do processo fenton. Para o caso particular do tratamento de efluentes têxteis, nenhuma bibliografia foi encontrada.

5.5.1 A Pirita como adsorvente.

A cinética e termodinâmica da adsorção do corante têxtil e dos compostos dissolvidos no EPT foram avaliadas neste trabalho. Na cinética de adsorção para o efluente sintético (ES) e efluente industrial têxtil pré-tratado (EPT) foram utilizadas dosagens de catalisador entre 90 e 500 mg.L^{-1} e 1000 a 5000 mg.L^{-1} , respectivamente. Ensaio prévios mostraram capacidades adsorptivas desprezíveis a pHs neutros e alcalinos nas condições experimentais impostas para os dois efluentes. Por outro lado, a adsorção em pH 3,0 mostrou-se importante. Em condições ácidas, a superfície sólida da pirita deve estar carregada positivamente, uma vez que o seu ponto de carga zero é igual a 3,0, adequado para a remoção de compostos aniônicos dissolvidos, como é o caso do corante vermelho de Procion. A Figura 5.29 apresenta a descolorização no ES causada pela adsorção

em pH 3,0 através da razão cor inicial e final ao longo do tempo de processo. Observa-se remoção de 3 e 15% da cor do ES em 120 minutos de experimento para 90 e 500 mg.L⁻¹ de pirita, respectivamente.

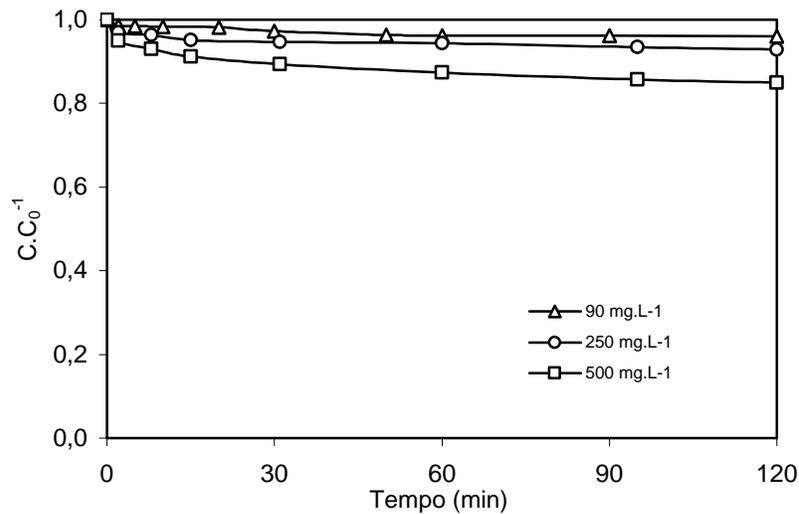


Figura 5. 29 – Efeito da dosagem de catalisador na cinética de adsorção do corante Vermelho de Procion. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm.

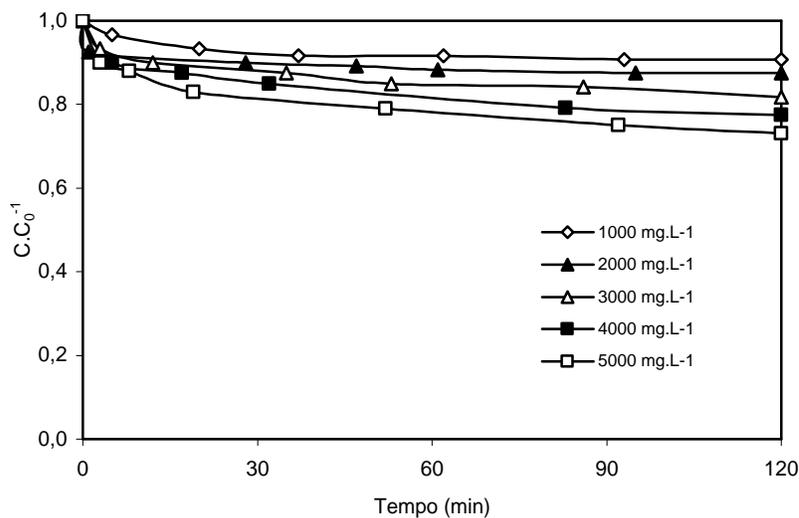


Figura 5. 30 – Efeito da dosagem de catalisador na remoção de cor do EPT através do processo de adsorção. pH = 3,0, Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C.

Para o EPT, a descolorização causada pelo processo de adsorção também foi maior em pH 3,0 (Figura 5.30).

A isoterma de adsorção do corante Vermelho de Procion em pH 3,0 é mostrada na Figura 5.31. O modelo de equilíbrio de Langmuir (Equação 5.10) adequou-se na descrição do equilíbrio de adsorção, resultando numa capacidade máxima de adsorção (q_m) do corante na pirita é de $19,94 \text{ mg.g}_{\text{cat}}^{-1}$ e a constante de equilíbrio de Langmuir (b) apresentou valor de $0,028 \text{ L.mg}^{-1}$.

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5.10)$$

sendo C_e e q_e a concentração de corante na solução e a quantidade adsorvida, respectivamente, no estado de equilíbrio.

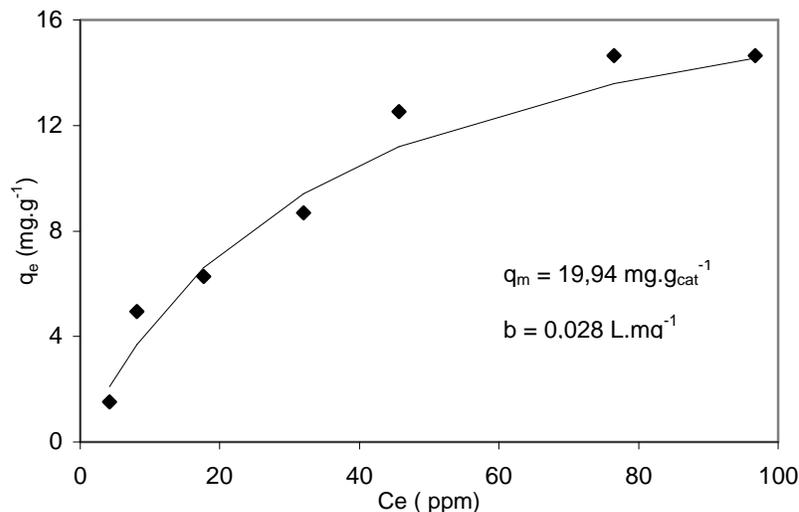


Figura 5. 31 – Isoterma de Adsorção ajustada do Corante Vermelho de Procion sobre a Pirita. T = 25°C, pH 3,0. [Pontos: Dados experimentais; Linha: Modelo de Langmuir].

A capacidade máxima de adsorção do corante sobre a pirita foi aproximadamente 5,7 vezes superior a capacidade de adsorção do CP (Tabela 5.5), para pH 3.0 e 25°C. Isto ocorre porque a superfície da pirita apresenta-se

muito heterogênea devido aos diferentes sítios característicos do enxofre e do ferro que contribuem para a adsorção do corante.

De acordo com os resultados da cinética de adsorção e da isoterma de adsorção para o ES, mais de 90 % da capacidade máxima de adsorção é alcançada em 120 min de contato direto do catalisador com o efluente sintético.

A etapa de adsorção é importante para a eficiência de uma reação na presença de catalisador, pois a formação dos radicais hidroxil e hidroperoxil, que têm tempo de vida extremamente curto e são responsáveis pela degradação do corante, ocorrem na superfície do sólido devido a presença do ferro. Assim, quanto maior a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador ou próxima a ela, maior será a velocidade da reação.

O coeficiente de difusão efetivo (Def) do Corante Vermelho de procion encontrado através do modelo de difusão homogênea (Equação 5.14) para a pirita foi de $Def = 2,18 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, resultado inferior ao do CP ($Def = 5,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$), devido a menor porosidade da pirita que dificulta a difusão das moléculas de corante.

5.5.2 Efeito do pH na peroxidação Catalítica.

O pH da solução é um importante parâmetro no tratamento de efluentes, principalmente nos processos avançados de oxidação. A eficiência de remoção de cor do ES e EPT foi investigada para diferentes valores de pH, na faixa de 2,0 a 6,5 usando a pirita como catalisador (Figura 5.32). Os experimentos foram realizados sem nenhuma modificação no pH durante as reações, porém no final de cada reação o pH era medido. A Tabela 5.9 mostra esta importante variação, pois a eficiência da reação fenton varia dependendo do pH da solução utilizada, sendo favorecida para condições ácidas. Observa-se que o pH da solução tende para 3,0, que é o pH_{pcz} da pirita.

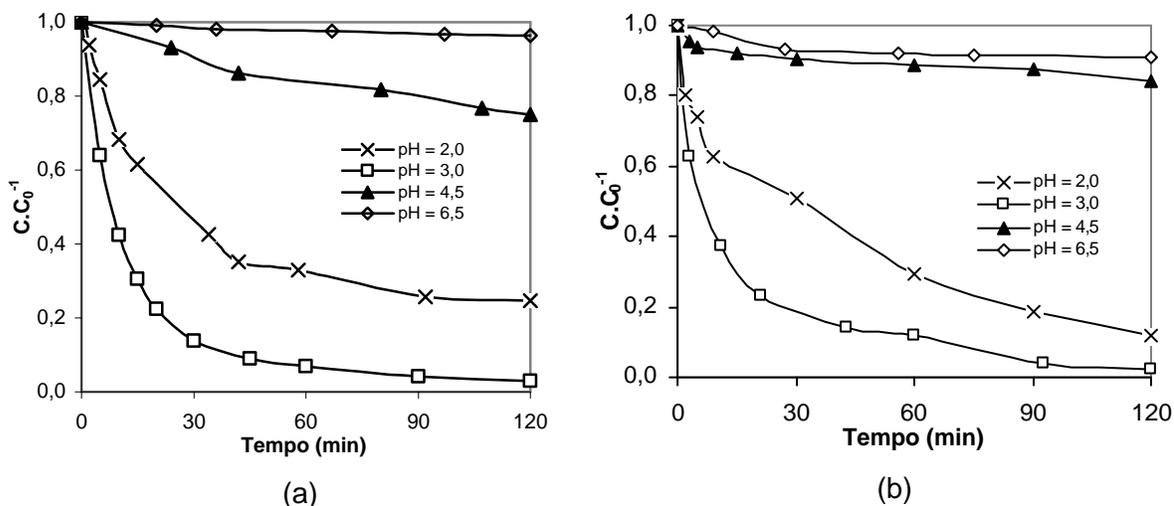


Figura 5. 32 – Efeito do pH na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, C₀ = 60 ppm, H₂O₂ = 500 mg.L⁻¹. Catalisador (a) = 90 mg.L⁻¹, (b) 3000 mg.L⁻¹.

Tabela 5. 9– Diferença entre o pH inicial e final durante a reação catalisada com pirita após 120 min de reação. Concentração de pirita: 90 mg.L⁻¹ (EB); 3000 mg.L⁻¹ (EPT).

pH inicial	pH Final – ES	pH Final – EPT
2,0	2,4	2,3
3,0	3,0	3,0
4,5	3,6	4,0
6,5	4,7	5,0

Avaliando a lixiviação do ferro sob diferentes pHs, observou-se que a concentração na solução aumenta quanto mais ácido o pH do efluente, devido à dissolução do ferro que é maior em pH ácido (Chou e Huang, 1999). Usando 90 mg.L⁻¹ de pirita, para pH inicial de 2,0, 3,0, 6,0 e 9,0, a concentração de ferro lixiviada no final de 120 minutos para concentração de H₂O₂ de 500 mg.L⁻¹, 25°C, foi de 2,6, 2,0, 1,4, 0,7 mg.L⁻¹, respectivamente. Este fenômeno presume ocorrência de possível reação fenton em fase homogênea em condições ácidas, principalmente para elevada quantidade de sólido. Usando 3000 mg.L⁻¹ de pirita a quantidade de ferro lixiviada em pH 3,0 foi de 26 mg.L⁻¹. Este efeito será discutido adiante.

Para ambos os efluentes a melhor remoção de cor foi alcançada para o pH 3,0 (ver Equação 3.31). Após 120 minutos de reação mais de 96 % da cor foi removida para o ES e EPT (Figuras 5.32 (a) e (b), respectivamente). Nestas condições, para o EPT ocorreu uma diminuição de 85% na DQO. Quando o pH 2,0 foi testado, uma substancial redução na remoção de cor foi observada. Este fenômeno pode ser explicado pelo excesso de íons hidrogênio que reagem com os radicais hidroxil promovendo sua decomposição de acordo com a Equação (5.11) (Barbusinski e Majewski, 2003). Além disso, em pHs muito ácidos existe uma inibição da reação entre o íon Fe^{3+} (produto da reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 – Equação 3.32) e o H_2O_2 , porque a formação de Fe^{3+} /perocomplexos (como intermediários) diminui quando o pH diminui (Ramirez et al., 2006). Em $pH < 2$ o H_2O_2 pode ficar estável ao solvatar um próton, formando o íon oxônio ($H_3O_2^+$). A solvatação torna o peróxido de hidrogênio eletrofílico e aumenta sua estabilidade, presumidamente reduzindo sua reatividade em relação ao íon ferroso (Cavalcante, 2005).



A remoção de cor foi muito pequena em pH acima de 4,0, porque nesta condição ocorre a rápida decomposição do H_2O_2 produzindo oxigênio molecular sem formação apreciável de HO^{\bullet} , resultando numa insignificante remoção de cor e DQO dos efluentes (Ramirez et al., 2006). A velocidade de decomposição do H_2O_2 também diminui, pois diminuem as espécies de ferro livre na solução devido à formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e também à precipitação de hidróxidos de ferro (Lin e Lo, 1997). Além disso, sabe-se que o potencial de oxidação de radicais hidroxil diminui com um aumento do pH (Kwon et al., 1999). Segundo Cavalcante (2005), o potencial de oxidação do HO^{\bullet} em pH 3,0 pode variar entre 2,65-2,80 V, mas em pH 7,0 é de apenas 1,90V.

5.5.3 Efeito da concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio.

A influência da dosagem de peróxido de hidrogênio na descolorização e remoção de DQO dos efluentes foi investigada. Os resultados (Figura 5.33 (a) e (b)) mostram que o aumento da concentração de H_2O_2 acelera a descolorização dos efluentes, porém para concentrações de H_2O_2 acima de 500 e 250 $mg.L^{-1}$ para o ES e EPT, respectivamente, não houve melhora na remoção de cor revelando haver uma concentração ótima de H_2O_2 . Este fato é bem conhecido na literatura no processo fenton (Ramirez et al., 2006), pois elevadas concentrações de H_2O_2 promovem a decomposição dos radicais hidroxil, de acordo com as Equações (5.12 e 5.13).



O radical hidroperoxil (HO_2^\bullet) gerado (Equação (5.12)) é muito menos reativo que o radical hidroxil (HO^\bullet) e não contribui significativamente para a oxidação dos compostos orgânicos (Ramirez et al., 2006; Wu et al., 2000).

A remoção de DQO para o EPT foi avaliada variando a dosagem de H_2O_2 em pH 3,0, 25°C no final de 120 min de reação. Para 100 $mg.L^{-1}$ de H_2O_2 houve remoção de 73% da DQO e 89% na remoção de cor. No entanto, usando concentrações de H_2O_2 entre 250 e 1000 $mg.L^{-1}$, a remoção de DQO e cor foram iguais com valores de 85% e 97%, respectivamente. Assim, a concentração ótima de H_2O_2 para o ES e EPT foi de 500 e 250 $mg.L^{-1}$, respectivamente, sendo utilizada para os experimentos subsequentes.

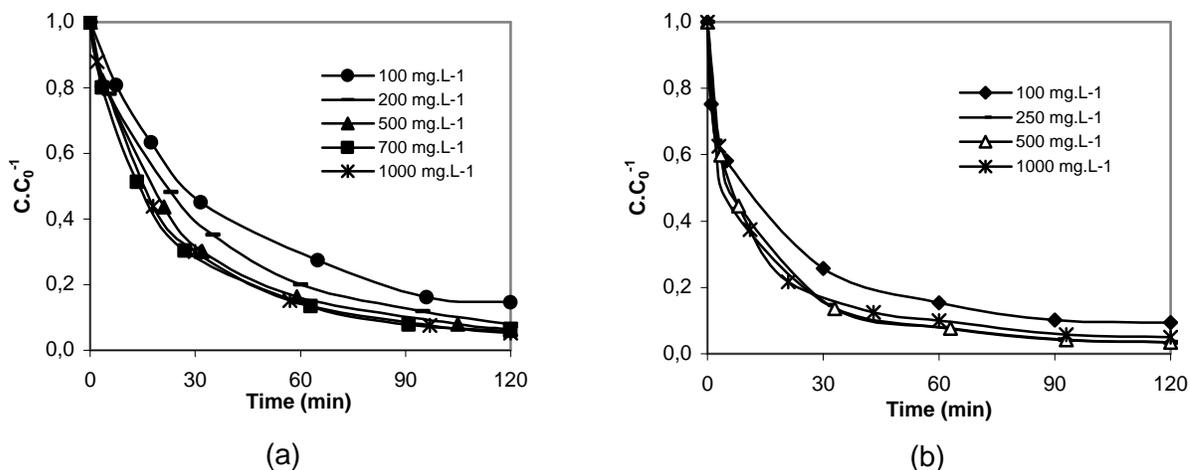


Figura 5. 33 – Efeito da dosagem de H_2O_2 na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60$ ppm, Catalisador (a) = 90 mg.L⁻¹, (b) 3000 mg.L⁻¹.

Observa-se na Figura 5.34 que a velocidade inicial de remoção de corante ($r_{0\text{corante}}$) aumenta com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 e nota-se que este tende a um valor constante.

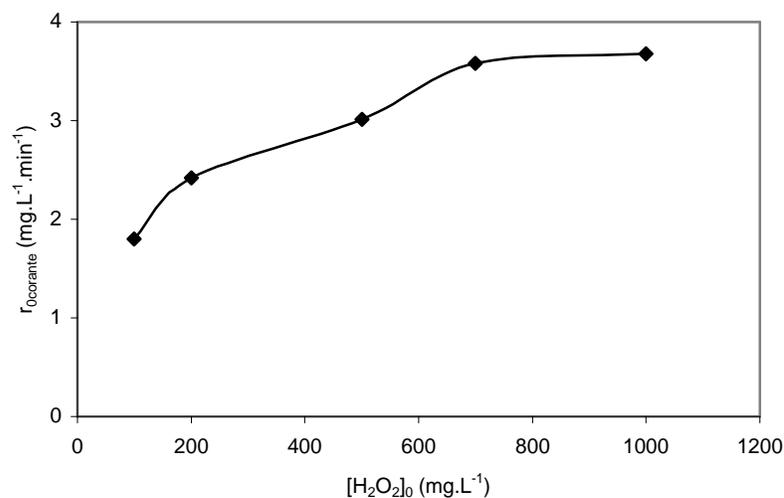


Figura 5. 34 – Efeito da dosagem de H_2O_2 na velocidade inicial de remoção de cor do ES. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60$ ppm, Catalisador = 90 mg.L⁻¹.

Outra importante informação encontrada neste estudo foi que a dosagem de H_2O_2 contribui para a lixiviação do ferro como mostra a Figura 5.37. A

concentração de ferro lixiviado, para 25°C e pH 3,0, utilizando 1000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ foi 10 % superior àquela observada para concentração de 100 mg.L⁻¹. Resultados similares foram reportados por Chou e Huang (1999) usando um novo catalisador com γ - FeOOH suportado para oxidação do ácido benzóico.

5.5.4 Efeito da Temperatura.

A influência da temperatura na peroxidação catalítica do ES e EPT foi estudada na faixa de 25 a 50°C. A relação entre temperatura e os processos de adsorção, lixiviação do ferro e decomposição do H₂O₂ também foram investigados. Os resultados (Figura 5.35 (a) e (b)) mostram a descolorização do ES e EPT, respectivamente, para diferentes temperaturas e descrevem claramente que a velocidade de remoção de cor aumenta com o aumento da temperatura, o qual já se esperava pela dependência exponencial da constante cinética de reação com a temperatura (Lei de Arrhenius).

Após 120 minutos de peroxidação catalítica a 25°C observou-se 97% de remoção de cor e 85% na redução da DQO para o EPT (Figura 5.35 (c)). A mesma remoção de cor e DQO foi encontrada em 30 minutos de reação a temperatura de 50°C. Contudo, no final de todas as reações a descolorização para ambos os efluentes (Figuras 5.35 (a), (b)) e para a remoção de DQO do EPT (Figura 5.35 (c)) foram muito semelhantes, independente da temperatura.

Alguns autores (Ramirez et al., 2006; Neamtu et al., 2004⁽¹⁾) têm estudado a influência da temperatura na remoção de corantes através da peroxidação catalítica usando argilas e zeólitas como catalisadores e encontraram resultados semelhantes. Segundo Neamtu et al. (2004)⁽¹⁾, a partir de um certo valor, o aumento da temperatura não melhora a remoção de cor do efluente têxtil. Os autores observaram isso quando aumentaram de 50°C para 75°C a temperatura de reação e nenhum aumento na eficiência da descolorização ocorreu. Isto ocorre porque para altas temperaturas, 75°C, por exemplo, a decomposição do H₂O₂ em oxigênio é acelerada. A Figura 5.35 (a) e (b) também mostra que

independentemente da temperatura, a remoção de cor devido ao processo de adsorção dos efluentes ao catalisador foi semelhante.

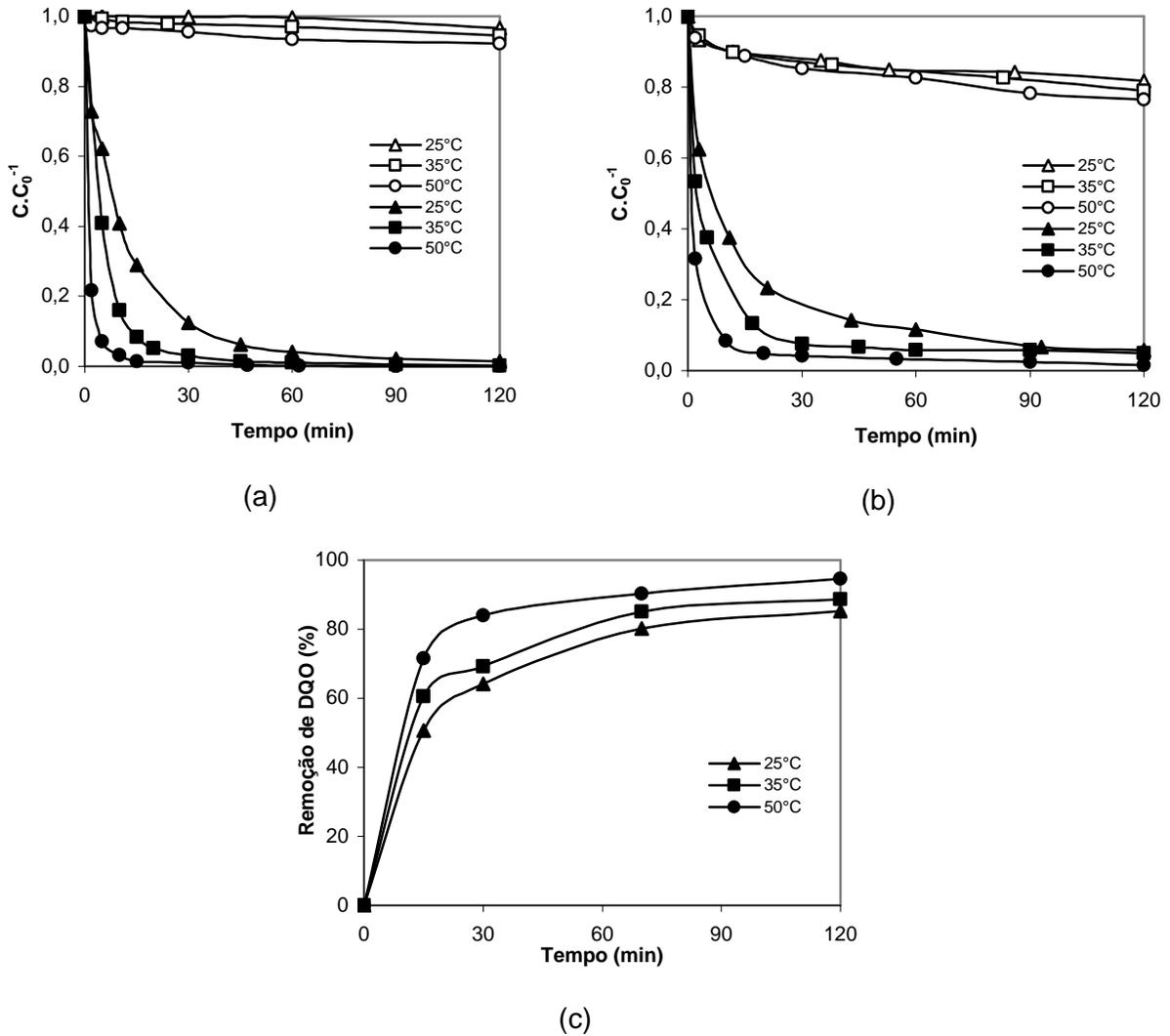


Figura 5. 35 – Efeito da Temperatura na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) e DQO (c) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, $C_0 = 60$ ppm, Catalisador = (a) 90 mg.L^{-1} , (b) 3000 mg.L^{-1} . $\text{H}_2\text{O}_2 =$ (a) 500 mg.L^{-1} , (b) 250 mg.L^{-1} . [Símbolo fechado: Reação; Símbolo Aberto: Adsorção].

Calculando as velocidades iniciais de degradação do corante vermelho de procion ($r_{0\text{corante}}$) da Figura 5.35 (a) e graficando o logaritmo niberiano de $r_{0\text{corante}}$ versus o inverso da temperatura, observa-se que os pontos experimentais determinam uma reta ajustando-se ao modelo de pseudo-primeira ordem. A

energia de ativação para remoção de cor do corante vermelho de procion sobre a pirita em pH 3,0, usando 90 mg.L^{-1} de sólido resultou em $461,08 \text{ kJ/mol}$ (Figura 5.36).

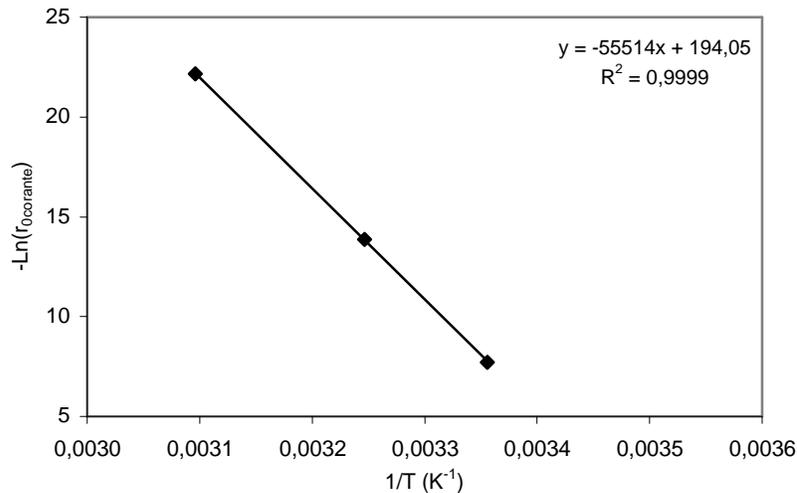


Figura 5. 36 – Cálculo para a Energia de Ativação da remoção de cor do ES pelo ajuste de pseudo-primeira ordem. pH = 3,0, Catalisador = 90 mg.L^{-1} . $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$. [Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelos de Pseudo-primeira ordem].

A Figura 5.37 mostra que a lixiviação é dependente da concentração de H_2O_2 e da temperatura da reação e, quanto mais alta ela é, mais intensa é a lixiviação. Usando 3000 mg.L^{-1} de catalisador, no final de 120 minutos em pH 3,0, para 250 mg.L^{-1} de H_2O_2 , a concentração de ferro lixiviado para o EPT foi de 26 mg.L^{-1} , porém aumentando a temperatura para 50°C a lixiviação de ferro chegou a 47 mg.L^{-1} . Resultados similares foram encontrados por Antonijevic et al. (1997), quando estudaram a lixiviação da pirita em contato com solução aquosa de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico.

É importante avaliar a concentração de peróxido residual no efluente final da peroxidação catalítica, pois dependendo da quantidade, por apresentar características oxidantes, quando jogado ao meio ambiente ou a um possível tratamento biológico subsequente, pode gerar poluição ou perda de eficiência ao processo. A velocidade de decomposição do H_2O_2 aumenta aproximadamente 2,5 vezes para cada 10°C de incremento na temperatura (Mattos et al., 2003).

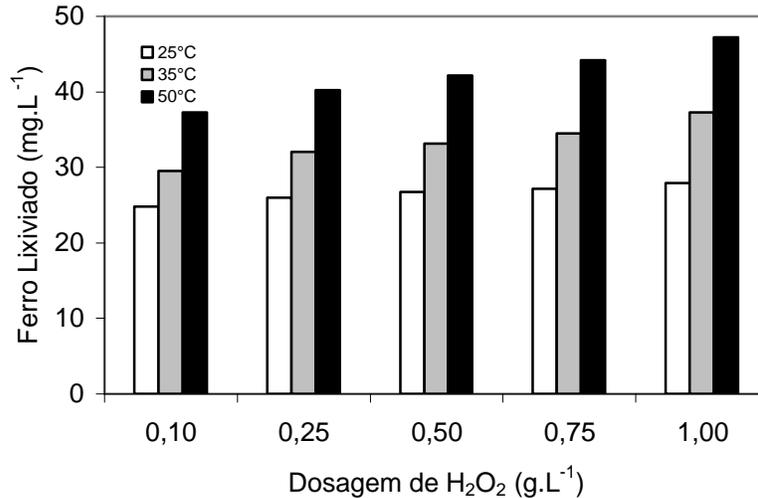


Figura 5. 37 – Efeito da dosagem de H₂O₂ e da Temperatura na Lixiviação do ferro após 2 horas de reação com o EPT. pH = 3,0, Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, catalisador = 3000 mg.L⁻¹.

A relação entre a decomposição do H₂O₂ e a temperatura na peroxidação catalítica do EPT usando concentração de 3000 mg.L⁻¹ de catalisador em pH 3,0 e mostradas na Figura 5.38. Nota-se que a decomposição do H₂O₂ é mais rápida para maiores temperaturas. Um modelo de pseudo-primeira ordem descreveu a decomposição do H₂O₂ na peroxidação catalítica do EPT (Figura 5.39) para concentração de 3000 mg.L⁻¹ de pirita em pH 3,0, para as temperaturas de 25, 35 e 50°C e as constantes cinéticas de desaparecimento de H₂O₂ foram $1,73 \times 10^{-2}$, $2,76 \times 10^{-2}$ e $7,75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

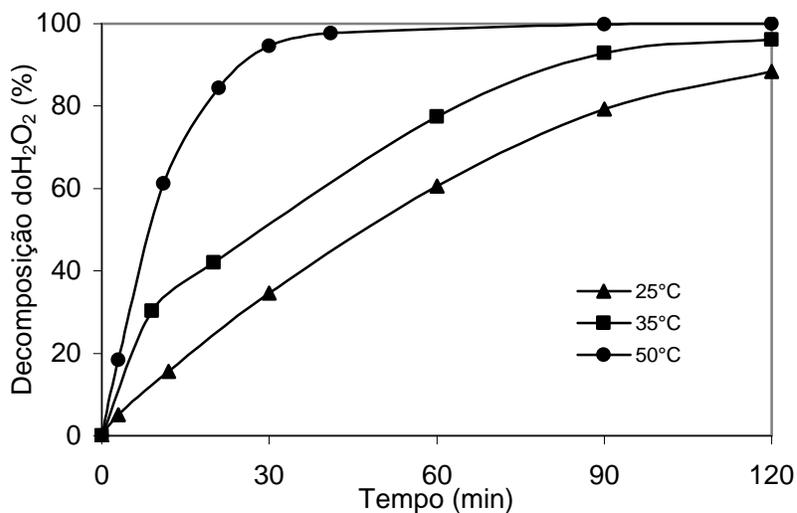


Figura 5. 38 – Efeito da temperatura na decomposição do H₂O₂ durante a peroxidação catalítica do EPT. pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, Catalisador = 3000 mg.L⁻¹. [H₂O₂]₀ = 250 mg.L⁻¹.

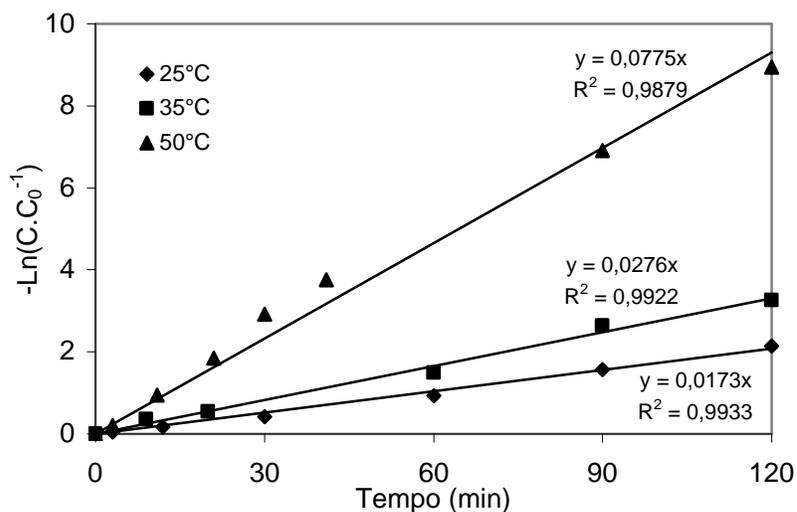


Figura 5. 39– Ajuste do Modelo de pseudo-primeira ordem para a decomposição do EPT para diferentes temperaturas. pH = 3,0, Catalisador = 3000 mg.L⁻¹. [H₂O₂]₀ = 250 mg.L⁻¹. [Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelos de pseudo-primeira ordem].

A energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio sobre a pirita resultou em 48,61 kJ/mol (Figura 5.40). De acordo com este mecanismo, a reação seria de 1° ordem em relação ao H₂O₂. A energia de ativação da decomposição do H₂O₂ sobre a pirita tem sido reportada na literatura (McKibben e

Barnes, 1986; Dimitrijevic et al., 1999; Antonijevic´ et al., 1997), apresentando valores entre $56,9 \pm 7,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a 68 kJ.mol^{-1} .

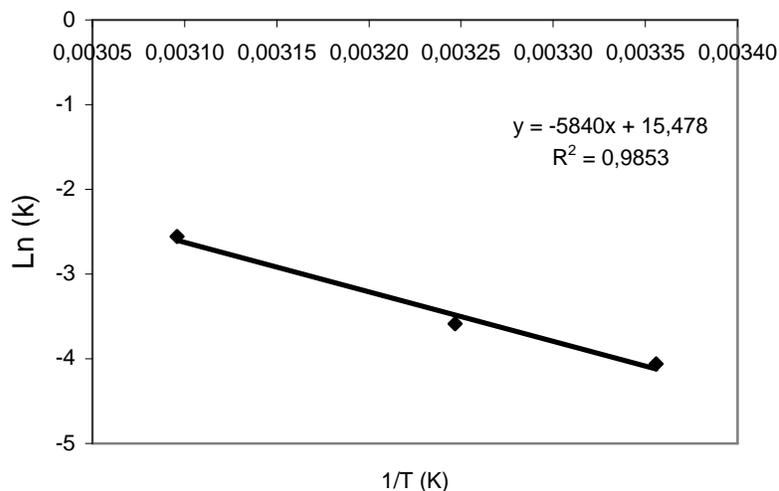


Figura 5. 40 – Cálculo para a Energia de Ativação da decomposição do H_2O_2 pelo ajuste de pseudo-primeira ordem. $\text{pH} = 3,0$, Catalisador = 3000 mg.L^{-1} . $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$. [Pontos: Dados experimentais; Linhas: Modelos de pseudo-primeira ordem].

Estes resultados são consistentes com o modelo proposto por Antonijevic´ et al. (1997), no qual o H_2O_2 é inicialmente adsorvido na superfície da pirita (Equação 5.14 e 5.15).



O peróxido de hidrogênio adsorvido produz um complexo ativado (Equação 5.16) que em seguida se decompõe, conforme Equação 5.17. O Fe^{2+} lixiviado pode ser oxidado até formar Fe^{3+} (Equação 5.18).



Comparando-se as Figuras 5.35 e 5.38, observa-se que apesar da decomposição do H_2O_2 apresentar-se mais rápida para 50°C , após 120 minutos de reação, a remoção de cor para os efluentes foi igual para todas as temperaturas. Isto ocorre porque com o aumento da temperatura, a formação dos radicais hidroxil diminui devido à aceleração da decomposição do H_2O_2 em oxigênio, reduzindo a eficiência da peroxidação catalítica. Malik e Saha (2003) relataram que a extensão da degradação de corantes pelo processo Fenton é aumentada com a elevação da temperatura de 20 a 40°C , porém para temperaturas acima dos 40°C , eles observaram um declínio na eficiência de utilização do H_2O_2 , devido à acelerada decomposição deste reagente. Guedes et al. (2003) avaliaram o efeito da elevação da temperatura na faixa de 20 a 50°C . Estes autores identificaram 30°C como sendo a temperatura ótima para o tratamento de um efluente proveniente da industrialização da cortiça através do processo fenton, pois acima deste valor houve queda de eficiência do processo.

5.5.5 Influência da Dosagem de Catalisador.

Diferentes dosagens de pirita foram investigadas em pH 3,0 e 25°C para a remoção de cor e DQO do ES e EPT através da peroxidação catalítica (Figura 5.41).

Para o ES investigou-se a remoção de cor usando concentrações de pirita entre 40 a 1000 mg.L^{-1} . No caso do EPT, concentrações de catalisador ficaram entre 1000 a 5000 mg.L^{-1} . A quantidade de pirita usada para o tratamento do EPT foi maior por tratar-se de um efluente real composto pelos mais variados produtos, o que torna seu tratamento mais complexo. Na ausência de catalisador, após 120 minutos de contato, nenhuma descolorização ou remoção de DQO foi observada adicionando H_2O_2 aos efluentes.

Nota-se na Figura 5.41 que a eficiência na remoção de cor dos efluentes aumenta conforme a quantidade de pirita aumenta, pois há maior concentração de ferro tanto no catalisador, quanto na solução (lixiviação), favorecendo a formação de radicais hidroxil. Porém para o sistema estudado existe uma concentração

ótima de catalisador. Observa-se que aumentando a dosagem de pirita de 500 para 1000 mg.L⁻¹, nenhuma melhora na remoção de cor do ES foi observada. Além disso, após 120 minutos de reação, a remoção de cor foi semelhante para todas as concentrações de catalisador avaliadas.

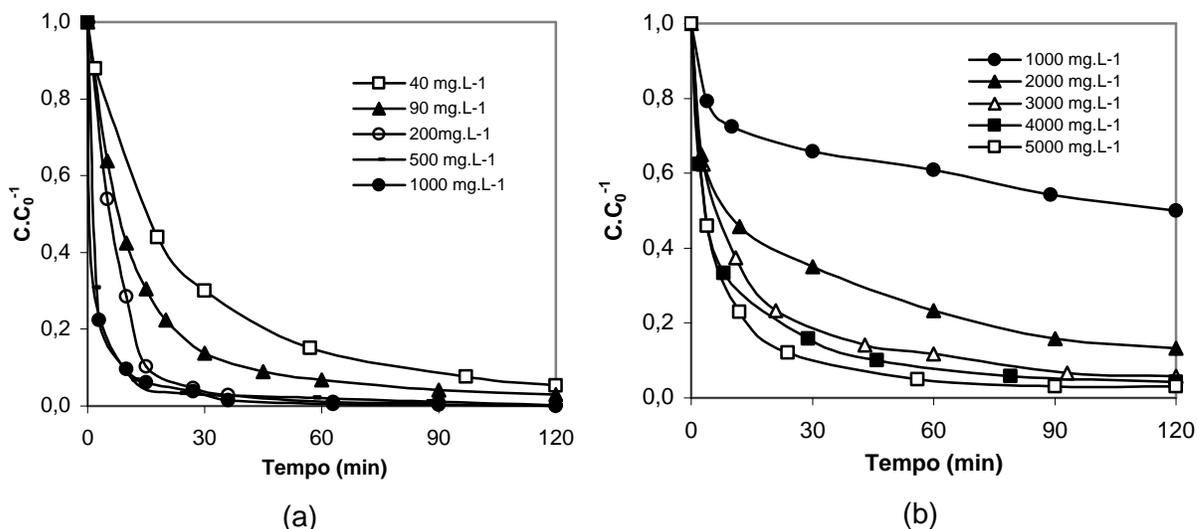


Figura 5. 41 – Efeito da dosagem de catalisador na remoção de cor do ES (a) e EPT (b) através da peroxidação catalítica. pH = 3,0, T = 25°C, Agitação = 120 rpm, C₀ = 60 ppm, H₂O₂ = (a) 500 mg.L⁻¹, (b) 250 mg.L⁻¹.

Para o EPT, após 120 minutos de reação, a descolorização e a remoção de DQO (85%) foi semelhante para concentrações entre 3000 e 5000 mg.L⁻¹ de catalisador. Para 1000 mg.L⁻¹ a remoção de DQO chegou a 41% no final da reação. Desta forma, selecionou-se concentrações de catalisador de 90 mg.L⁻¹ e 3000 mg.L⁻¹ como ótimas para o tratamento do ES e EPT, respectivamente. Na literatura o valor correto para relação Fe²⁺/H₂O₂ gera muita discussão; o que se sabe é que o excesso de algum dos reagentes é nocivo para a eficiência da reação.

5.5.6 Análise do Espectro de Varredura UV/Vis do ES e EPT durante a peroxidação catalítica.

A Figura 5.42 representa a variação do espectro UV-visível de absorção do ES com concentração de 60 ppm do corante Vermelho de Procion H-E7B, durante a peroxidação catalítica. Nota-se dois picos de máxima absorção na região ultravioleta localizados em 218 e 288 nm e também, dois na região visível presentes em 535 e 543 nm. Os picos apresentados na região ultravioleta são característicos de compostos aromáticos como o naftaleno ligados aos grupos –N=N- na molécula do corante (Wu et al., 2000). Por outro lado, os picos na região visível são causados pelos grupos cromóforos presentes nas ligações azo (Stylidi et al., 2003).

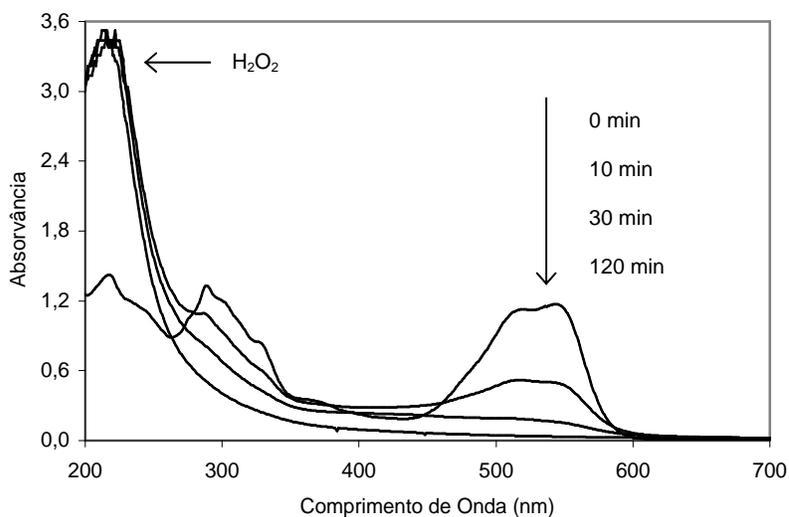


Figura 5. 42 – Mudanças no espectro UV – Visível do corante Vermelho de Procion H-E7B durante o período de reação usando a pirita como catalisador. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 90 mg.L⁻¹, H₂O₂ = 1000 mg. L⁻¹, C₀ = 60 ppm.

Durante a reação, os picos na região visível vão diminuindo demonstrando que os grupos cromóforos estão sendo degradados e, ao final da reação, não há picos de absorção na região visível, garantindo a completa remoção de cor. Nota-se também que o pico de 288 nm, na região ultravioleta, também diminui.

Observa-se também que após o início da reação, um novo pico apresenta-se na região ultravioleta, sendo característico da presença de H_2O_2 residual na reação.

A Figura 5.43 mostra o espectro de varredura para o EPT; observa-se que há um pequeno pico na região visível em 503 nm característico dos grupos cromóforos provenientes dos corantes remanescentes. Na região ultravioleta tem-se um pico em 274 nm e outro em 224 nm, demonstrando que existe uma elevada carga de compostos aromáticos que não foram eficientemente removidos pelo tratamento biológico e, provavelmente, esta elevada carga de aromáticos provém dos corantes utilizados na etapa de tingimento dos tecidos. Quando o efluente é submetido à peroxidação catalítica, observa-se na Figura 5.43 que no final da reação não existe nenhum pico na região visível, demonstrando que todos os corantes remanescentes foram removidos. Também se observa que o pico na região ultravioleta de 274 nm apresentou uma significativa diminuição, no entanto, como dito anteriormente, o H_2O_2 residual interfere na análise na região ultravioleta e por isso o pico de 224 nm aumentou.

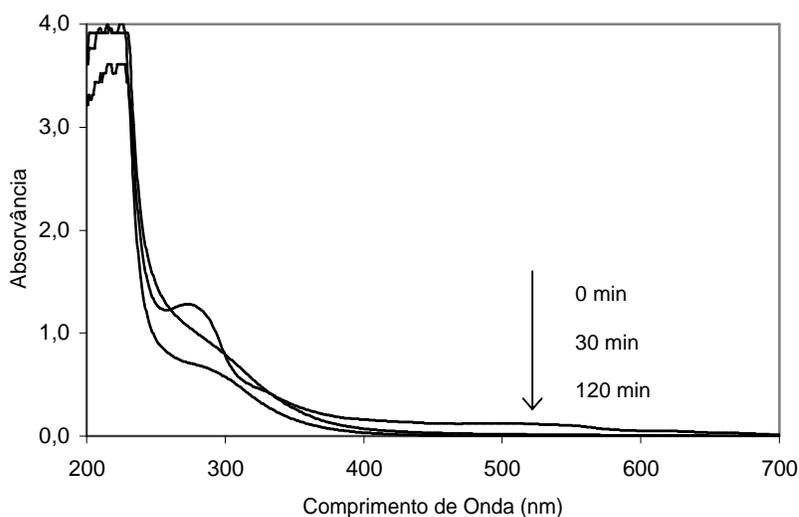


Figura 5. 43 – Mudanças no espectro UV – Visível do EPT durante o período de reação usando a pirita como catalisador. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 3000 mg. L⁻¹, H₂O₂ = 1000 g. L⁻¹.

5.5.7 Estabilidade do Catalisador.

A estabilidade e a possibilidade de reuso dos catalisadores são importantes fatores nas reações catalisadas. Muitos sólidos são caros e sua regeneração e reutilização faz-se necessária para a viabilidade econômica do processo industrial. Alguns autores reportaram que a desativação de catalisadores pode ocorrer pela presença de compostos venenosos presentes no meio ou formados durante a reação, também pode ser causada pela redução da área superficial específica ou devido à deposição de fortes adsorventes como o carbono e polímeros (Ramirez et al., 2006). Estes fatores ocorrem principalmente em zeólitas e, na maioria dos casos, são resolvidos usando etapas de lavagem e/ou de calcinação (Guo e Al-Dahhan, 2006). No caso particular do processo Fenton, a principal causa da desativação é a lixiviação do ferro presente no catalisador para a solução. É conhecido que a dissolução do ferro em pH ácido é elevada e, como a reação fenton catalisada é mais eficiente neste pH, existe uma grande dificuldade na produção de catalisadores estáveis para tais condições experimentais. Além disso, a lixiviação pode promover reação fenton em fase homogênea, assim dificultando o entendimento dos mecanismos relacionados ao processo heterogêneo. Também, dependendo da concentração de ferro lixiviada, uma etapa subsequente de adsorção e/ou coagulação/floculação deste ferro é necessária, pois o limite máximo de ferro no efluente imposto pela legislação pode ser ultrapassado.

A Figura 5.44 mostra a cinética de degradação do corante Vermelho de Procion com o reuso do catalisador por 5 ciclos em pH 3,0 e 25°C. Após cada reação o catalisador era removido por filtração, seco a temperatura de 60°C durante 8 horas e reutilizado numa nova reação. No final de cada experimento (120 minutos) a concentração de ferro lixiviada também era analisada (Tabela 5.10) e observa-se que diminui para cada reação. Este pode ser o motivo pelo qual a eficiência da remoção de cor diminui para os primeiros 60 minutos de reação, pois avaliando a lixiviação ao longo do tempo de reação observou-se que 87% do ferro total lixiviado após 120 minutos de reação estão presentes na

solução em menos de 12 minutos, assim mostrando que a dissolução do ferro é muito rápida em pH 3,0.

Tabela 5. 10 – Concentração de ferro lixiviado após 120 minutos de reação para sucessivos ciclos. Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador 1000 mg.L⁻¹, H₂O₂ = 500 mg.L⁻¹, C₀ = 60 ppm.

Nº da reação	Ferro Lixiviado (mg.L ⁻¹)
1	13,0
2	7,4
3	6,7
4	5,6
5	4,9

Na Figura 5.44 observa-se que a atividade catalítica da pirita vai diminuindo para as sucessivas reações. Porém, após 60 minutos a remoção de cor é praticamente total para todos os ciclos. Esta informação nos garante que a pirita apresenta boa performance como catalisador de sucessivas reações de peroxidação catalítica.

Através do método das velocidades iniciais encontrou-se a velocidade de reação para a degradação do corante ($r_{0\text{corante}}$) nas sucessivas reações utilizando a mesma massa de pirita. Nota-se na Figura 5.45 que para a primeira reação, o $r_{0\text{corante}}$ foi de 25 mg.L⁻¹.min⁻¹ e foi diminuindo ao longo dos ciclos, porém para a 4ª e 5ª reação o $r_{0\text{corante}}$ foi de 3,18 e 3,16 mg.L⁻¹.min⁻¹ demonstrando uma tendência de estabilização.

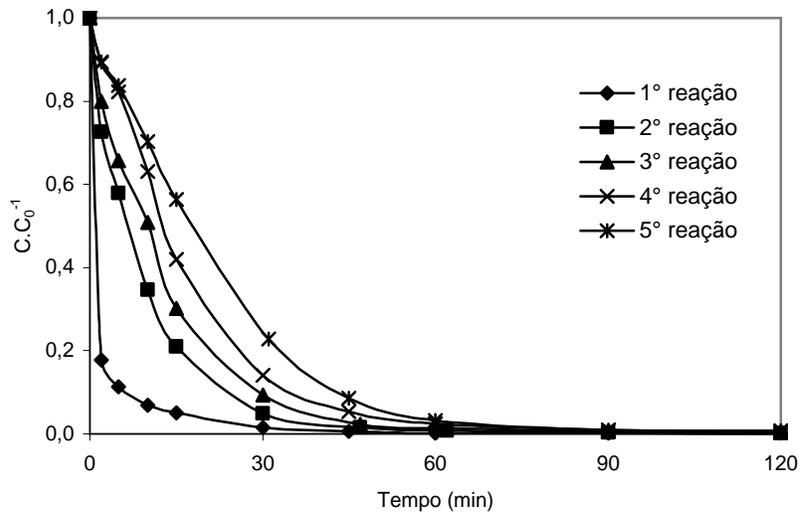


Figura 5. 44 – Efeito de consecutivas reações com a mesma massa de pirita avaliando a eficiência de descolorização do ES. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 1000 mg.L⁻¹, H₂O₂ = 500 mg.L⁻¹, C₀ = 60 ppm.

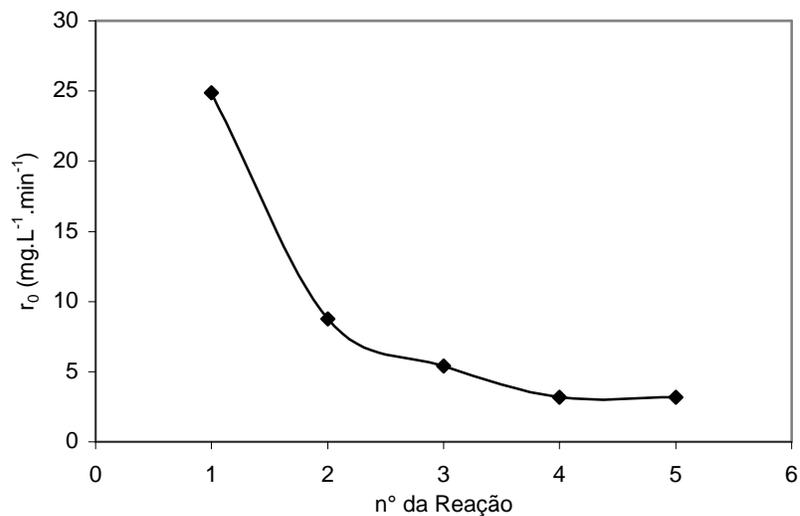


Figura 5. 45 – Velocidades de reação (r_0) da degradação do corante para sucessivos ciclos. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0. Catalisador = 1000 mg.L⁻¹, H₂O₂ = 500 mg.L⁻¹, C₀ = 60 ppm.

A Figura 5.46 mostra a relação praticamente linear entre a dosagem de catalisador com a respectiva concentração de ferro lixiviado após 120 minutos de reação para o EPT em pH 3,0 e 25°C.

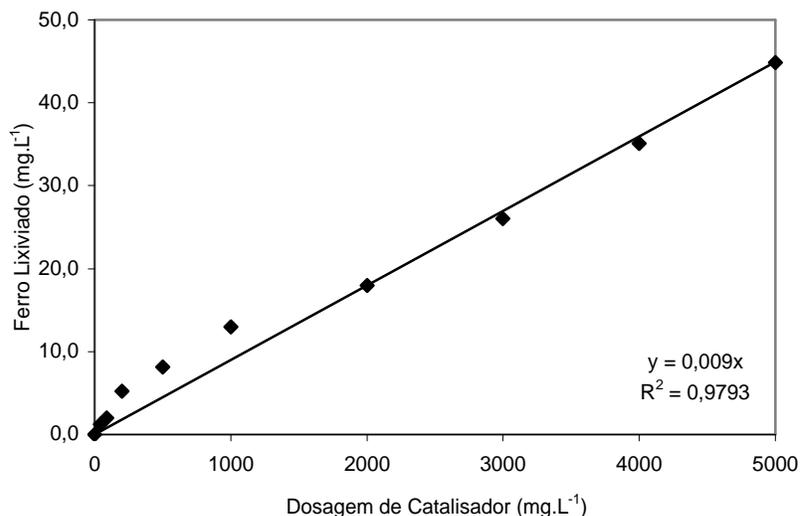


Figura 5. 46 – Concentração de catalisador e respectiva lixiviação após 120 minutos de reação. Tempo = 120 min, Agitação = 120 rpm, T = 25°C. pH 3,0, H₂O₂ = 500 mg.L⁻¹, Corante = 60 ppm.

Todas estas informações relacionadas ao processo de lixiviação são importantes, pois demonstram haver reação Fenton em fase homogênea. Além disso, dependendo da concentração de catalisador, a quantidade de ferro lixiviada pode ultrapassar os limites máximos permitidos pela a legislação, no caso do Brasil de 15 mg.L⁻¹ de ferro.

5.5.8 Reação em fase homogênea causada pela lixiviação.

Como previamente discutido no item 3.5.7, a quantidade de ferro lixiviada do catalisador em pH ácido é importante e promove reação fenton em fase homogênea. Neste caso, é crucial avaliar a importância desta reação na eficiência global da reação. Para isso, três experimentos foram realizados. O primeiro foi o peroxidação catalítica do ES e EPT, em pH 3,0, 25°C em reatores descontínuos continuamente agitados (120 rpm) já discutido anteriormente. No segundo experimento também em pH 3,0 e 25°C, o efluente foi colocado em contato com o catalisador durante 120 minutos no reator (agitado continuamente) com a finalidade de ocorrer o processo de lixiviação e adsorção. Após os 120 minutos

todo o sistema foi filtrado para retirada das partículas de catalisador e a solução de efluente (ES ou EPT) filtrada foi recolocada ao reator, seguido da adição de H_2O_2 , iniciando a reação fenton somente em fase homogênea devido à presença do ferro lixiviado. O último experimento foi a realização de uma reação puramente homogênea usando $FeSO_4$ na concentração de ferro igual àquela obtida pela lixiviação (ES - $Fe_{lixiviado} = 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$; EPT - $Fe_{lixiviado} = 26,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Descolorização e remoção de DQO dos efluentes apresentam-se na Figura 5.47.

A Figura 5.47 (a) mostra a degradação do ES acompanhando a diminuição do pico de absorção a 543 nm ao longo do tempo de reação. Observa-se que a velocidade inicial de reação foi maior para a peroxidação catalítica (Tabela 5.11). A reação na presença de ferro lixiviado e reação puramente homogênea apresentaram velocidades iniciais de reação muito semelhantes. Isso demonstra haver uma forte presença da reação fenton em fase homogênea, mesmo com uma quantidade de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro presente na solução, porém a presença de sólido acelera a remoção de cor do corante.

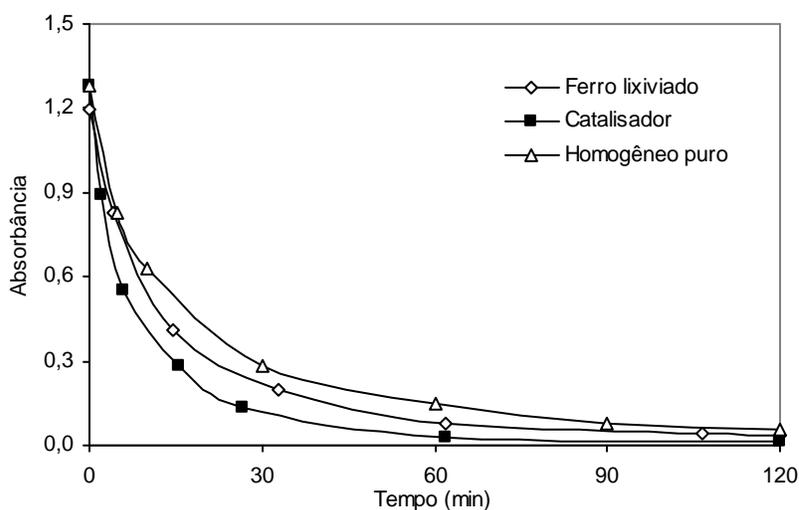
Tabela 5. 11 – Velocidade inicial de reação (método das velocidades iniciais) para a remoção de cor do ES usando a peroxidação catalítica, reação fenton com o ferro lixiviado, e fenton homogêneo. $C_0 = 60 \text{ ppm}$. $pH = 3,0$. $H_2O_2 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. Pirita = 90 mg.L^{-1} , Fenton Homogêneo = $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tipo de Reação	$r_0 \text{ (mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$
Peroxidação Catalítica	9,92
Fenton com ferro lixiviado (2horas)	4,63
Fenton puramente Homogêneo	4,58

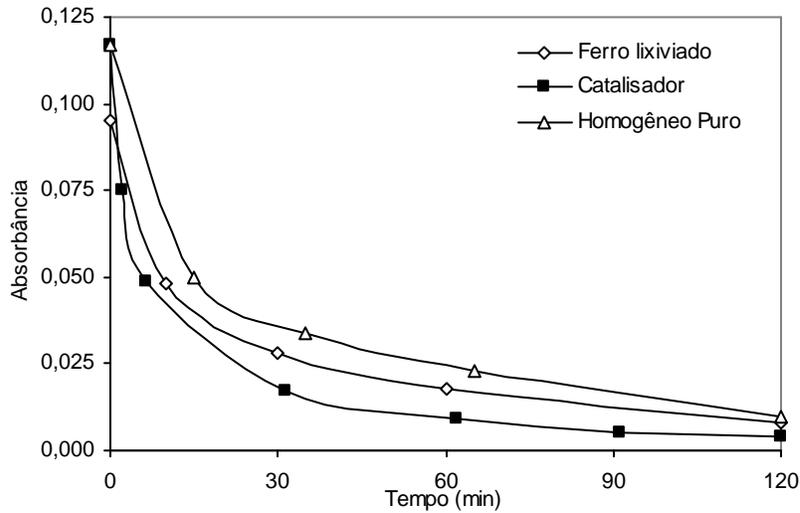
Resultados semelhantes foram observados avaliando a descolorização do EPT pelos três experimentos (Figura 5.47 (b)). Novamente a descolorização do efluente pós-adsorção/lixiviação foi inferior ao da peroxidação catalítica, porém apresentou maior remoção de cor quando comparado com a reação fenton puramente homogênea. Isto é justificado porque parte da cor é removida na etapa

de pré-adsorção. Na Figura 5.47 (a) e (b) nota-se que no tempo zero a absorbância inicial dos efluentes é inferior para a reação através do ferro lixiviado; para o ES e EPT observou-se descolorização causada pela etapa de adsorção de 3% e 18%, respectivamente.

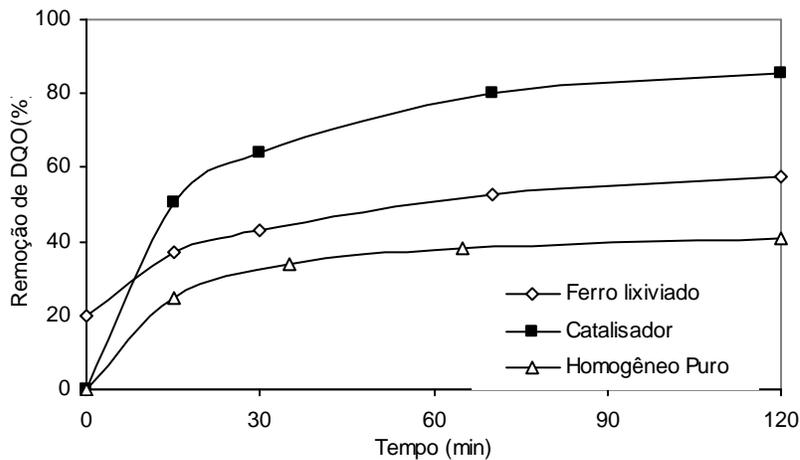
Na Figura 5.47 (c) tem-se a relação entre a DQO inicial e final do EPT ao longo do tempo de reação para os três experimentos. A remoção de DQO foi superior para a reação catalisada quando comparada com às em fase homogênea. Após 120 min de reação, removeu-se 85% da DQO pela peroxidação catalítica; neste mesmo tempo, para a reação através do ferro lixiviado, a remoção alcançada foi de aproximadamente 57%, entretanto 20% da DQO total removida foi causada pela etapa de adsorção e filtração do efluente. Para a reação fenton puramente homogênea, a remoção de DQO em duas horas de reação foi de 42%. Estes resultados mostram que a reação fenton em fase homogênea é importante, principalmente na remoção de cor, no entanto, a presença de sólido aumenta a remoção de cor e melhora consideravelmente a remoção de DQO do efluente. Assim a melhor opção para o tratamento do efluente têxtil é a peroxidação catalítica.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 47 – Importância da Reação Fenton homogênea na descolorização e remoção de DQO do ES e EPT. (a) Avaliação da remoção de cor (543 nm) do ES, (b) e (c) Avaliação da remoção de cor (absorbância em 503 nm) e DQO do EPT, respectivamente. $C_0 = 60$ ppm. pH 3,0. $H_2O_2 =$ (a) 500 mg.L^{-1} , (b) e (c) 250 mg.L^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$. Pirita = (a) 90 mg.L^{-1} e (b) e (c) 3000 mg.L^{-1} , Fenton Homogêneo = (a) $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e (b) e (c) 26 mg.L^{-1} de Ferro.

5.5.9 Reação com o Efluente Bruto (EB)

Até o momento a peroxidação catalítica tendo a pirita como catalisador foi utilizada como um processo terciário de polimento para o tratamento de um efluente têxtil pré-tratado através do processo biológico de lodos ativados (EPT). Na literatura existem estudos que avaliam a utilização da peroxidação catalítica como tratamento principal de efluentes, pois além de remoção de cor e DQO pode aumentar a biodegradabilidade do efluente.

Utilizando as melhores condições experimentais observadas para o tratamento do EPT, fez-se uma reação para o EB e a cor inicial foi removida em 60% para 120 minutos reação (análise de cor foi realizada no comprimento de onda de 455 nm) (Figura 5.48). A remoção de DQO foi de 38% após 120 minutos.

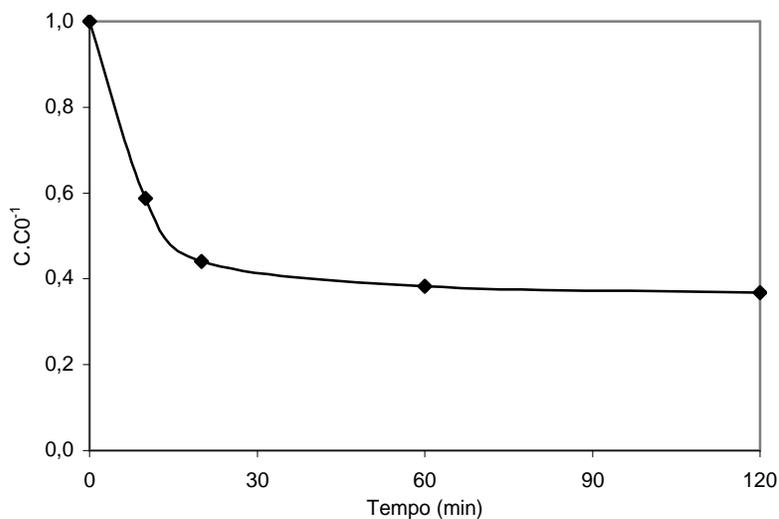


Figura 5. 48 – Remoção de cor do EB através da peroxidação catalítica. pH 3,0, H₂O₂ = 250 mg.L⁻¹, T = 25°C. Pirita = 3000 mg.L⁻¹.

5.5.10 Comparação da atividade catalítica da pirita e CP

A Figura 5.49 mostra a atividade catalítica da pirita e CP, a 25°C e pH = 3,0. A cinética de degradação do corante vermelho Procion ajustou-se ao modelo de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem, sendo a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação, utilizando a pirita e CP como catalisadores, igual a $3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Como previamente apresentado, a lixiviação de ferro da pirita é maior do que a do CP. De fato, após 2 horas de reação, a concentração de ferro na fase líquida quando se utilizou pirita como catalisador era 1,3 ppm, enquanto CP resultou em 1ppm. Este resultado pode contribuir para a mais rápida degradação do corante devido às reações homogêneas que ocorrem simultaneamente. Porém, avaliando a velocidade inicial de reação, o que elimina a contribuição das reações homogêneas, observa-se que a velocidade inicial de reação (r_0) da degradação do corante utilizando pirita é maior do que com CP.

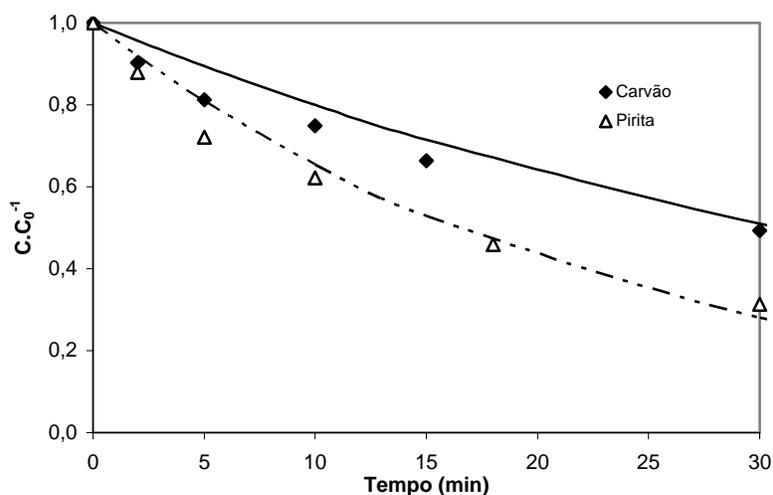


Figura 5. 49 – Cinética de peroxidação catalítica do corante vermelho de Procion utilizando pirita ou CP como catalisador (pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C, $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$; concentração total de ferro = 17 mg.L^{-1}). Pontos (dados experimentais); linhas (modelo).

A degradação do corante será tanto mais rápida quanto maior for a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio que forma os radicais livres oxidantes. A Figura 5.50 mostra que a pirita decompõe mais rapidamente o peróxido de hidrogênio, sendo a velocidade inicial de decomposição do peróxido de hidrogênio cerca de 1,5 vezes mais rápida sobre a pirita do que sobre CP, que representa a mesma relação entre as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas na degradação do corante.

Os resultados mostram que a pirita é um catalisador mais eficiente para a peroxidação catalítica quando comparado ao CP, além de apresentar maior capacidade de adsorção. A maior atividade catalítica é devida à mais rápida lixiviação de ferro para a fase líquida, que contribui para a ocorrência das rápidas reações homogêneas e à maior atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio para formar radicais livres oxidantes.

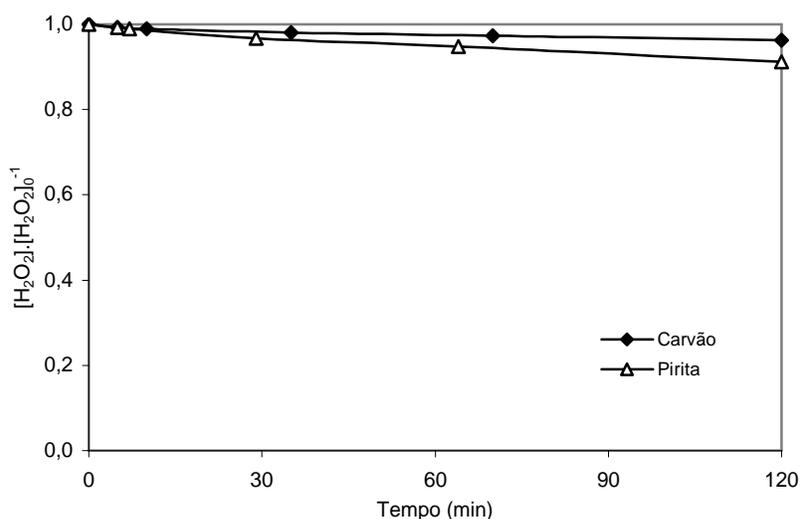


Figura 5. 50 – Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio durante a peroxidação catalítica do corante vermelho Procion usando a pirita ou CP (quantidade de ferro presente no catalisador = 17 mg.L^{-1} . pH = 3,0, Agitação = 120 rpm, T = 25°C , $C_0 = 60 \text{ ppm}$, $[H_2O_2]_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÃO

As análises de caracterização dos sólidos utilizados como adsorvente/catalisadores mostram que o CP e a pirita possuem área BET baixa, 4,1 e 2,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. O ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a pirita foi ácido ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 3,0$) e no caso do CP, básico ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 8,0$). A quantidade de Fe_2O_3 no CP virgem foi de 1,5%, porém quando lavado exaustivamente este valor chegou a 0,9%. A análise de Fluorescência de raios-X para a pirita mostrou que o sólido contém predominantemente ferro (Fe) e enxofre (S) na proporção Fe:S = 1,45:2.

A capacidade de adsorção do CP e da pirita para o corante Vermelho de Procion mostrou-se dependente do pH da solução e em condições neutras e básicas foi insignificante. Os melhores resultados para a adsorção foram observados em pH 3,0, onde o CP e a pirita apresentaram capacidade máxima de adsorção de 3,48 e 19,94 $\text{mg}.\text{g}^{-1}$, respectivamente, porém resultados ainda baixos quando comparado a outros catalisadores, isso justificado pela baixa área BET encontrada. A maior capacidade de adsorção do corante vermelho de procion sobre a pirita, em relação ao CP, é devido à superfície deste sólido apresentar-se muito heterogênea por causa dos diferentes sítios característicos do enxofre e do ferro que contribuem para a adsorção do corante. O coeficiente de difusão efetivo (Def) do corante sobre os catalisadores obedeceu ao modelo de difusão homogênea e foi menor para a pirita ($2,18 \times 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$) em relação ao CP ($5,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$), devido a menor porosidade deste sólido que dificulta a difusão das moléculas do corante.

A utilização do CP e da pirita na peroxidação catalítica da solução aquosa contendo o corante vermelho de procion foi dependente do pH e os melhores resultados para remoção de cor foram observados em pH 3,0. A remoção de cor para uma solução aquosa com 60 ppm do corante vermelho de procion foi de 85 e

98%, após 120 minutos de reação, em pH 3,0, utilizando-se 1 g.L⁻¹ de CP e 90 mg.L⁻¹ de pirita, respectivamente. O efeito da concentração inicial de H₂O₂ na descolorização da solução corante também foi investigado e, para concentrações de 200 a 1000 mg.L⁻¹ de H₂O₂, a remoção de cor foi praticamente constante, pois o excesso de H₂O₂ promove a decomposição dos radicais hidroxil gerando água e radicais hidroperóxil que apresenta baixo poder de oxidação. A decomposição do H₂O₂ sobre o CP foi descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshewood e a velocidade inicial de decomposição aumentou linearmente com a dosagem de CP. A peroxidação catalítica usando o CP em reator de leito fixo foi eficiente na remoção de cor do corante vermelho de procion em pH 3,0. Para tempo de residência de 7 minutos, a descolorização foi de 75%.

A peroxidação catalítica foi investigada para o tratamento do efluente têxtil pré-tratado (EPT) através do sistema de lodos ativados. Para o CP a remoção de cor e DQO do EPT foi baixa mesmo em pH 3,0, após 120 minutos de reação e para altas dosagens de sólido; assim o uso do CP em escala industrial exige elevado tempo de residência e grandes volumes de reator. Porém, a pirita mostrou-se excelente catalisador na peroxidação catalítica do EPT. Neste caso, as melhores condições experimentais foram observadas em pH 3,0, utilizando dosagem de 3 g.L⁻¹ de pirita, 250 mg.L⁻¹ de H₂O₂, pois no final de 120 minutos de reação, a remoção de cor e DQO foram de 96 e 85%, respectivamente. Observou-se também que quanto maior a quantidade de catalisador, mais eficiente é a degradação do efluente, devido a maior presença de ferro no catalisador que é lixiviado para a solução. O efeito da temperatura na eficiência da peroxidação catalítica do EPT foi avaliado para temperaturas de 25 a 50°C usando a pirita como catalisador. Observou-se que quanto maior a temperatura, maior é a velocidade inicial de decomposição do corante e do H₂O₂. Porém, para elevadas temperaturas, ocorre a decomposição do H₂O₂ em oxigênio, sem a formação dos radicais hidroxil, assim prejudicando a eficiência da peroxidação catalítica. A decomposição do H₂O₂ sobre a pirita obedeceu ao modelo de pseudo-primeira ordem e a energia de ativação de sua decomposição foi de 48,61 kJ.mol⁻¹.

O espectro UV/vis de varredura do corante vermelho de procion durante a peroxidação catalítica, usando a pirita como catalisador, mostrou que tantos os picos na região visível como na região ultravioleta diminuem ao longo da reação, o que reforça a degradação do corante.

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada para sucessivas reações. Para o CP, a sua reutilização foi comprometida, pois sua atividade catalítica diminuiu drasticamente quando reutilizado, devido à lixiviação do ferro fracamente aderido à superfície do catalisador para a solução, que é favorecida em condições ácidas de pH. Neste caso, a etapa de lixiviação mostrou-se um dos principais mecanismos para a degradação do corante, pois gera uma importante reação fenton em fase homogênea que contribui para a eficiência da reação global. No caso da pirita, a sua reutilização na peroxidação catalítica pode ser realizada sem grandes perdas na eficiência do processo, pois mesmo para a 5ª reação consecutiva, a quantidade de ferro lixiviado para a solução foi de $4,9 \text{ mg.L}^{-1}$, garantido reação em fase homogênea, além da reação heterogênea.

Uma importante conclusão deste trabalho é que a reação em fase homogênea, causada pela lixiviação, é a principal responsável pela remoção de cor e DQO dos efluentes avaliados, mesmo em concentrações de 1 ppm de ferro na solução. Porém na presença dos catalisadores, observou-se melhora na remoção de cor e principalmente na redução da DQO dos efluentes, comprovando que existe também reação em fase heterogênea e que esta também é importante. Para a pirita, dependendo da concentração de catalisador, pode-se chegar a concentrações de mais de 26 mg.L^{-1} de ferro na solução, gerando forte reação em fase homogênea. Esta lixiviação aumenta com a diminuição do pH, com o aumento da concentração de H_2O_2 e com o aumento na temperatura de reação.

6.2 SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- ✓ Realizar testes de toxicidade com o efluente têxtil antes e após seu tratamento pela Peroxidação Catalítica.
- ✓ Analisar os custos envolvidos na peroxidação catalítica do efluente têxtil, levando em consideração custos de implantação, operação, reagentes, depreciação de equipamentos, descarte do catalisador e comparar com os processos biológicos convencionais.
- ✓ Estudar a desativação da pirita para sucessivas reações até sua completa desativação ou estabilização da eficiência, pois no presente trabalho, após a 5 reações sucessivas, a pirita ainda apresentava boa eficiência.
- ✓ Propor e estudar processos para a remoção do excesso ferro lixiviado para o efluente tratado durante a peroxidação catalítica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J. R.; ROUSSY, J; THOMAS, O.. (2002). **Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis**. Journal of photochemistry and photobiology A, v. 153, p. 191 - 197.
- ALONSO, M.D.H; CORONADO, J.M., MAIRA, A.J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. (2002). **Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 257-267.
- ALPHA, AWWA, WPCF. (1995). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association, Washington, DC. 19th edition.
- ANDRADE, F. (2003). **Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. (2002). **Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide**. Water Research, v. 26, p. 4691-4698.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V. MAROTTA, R.A.; VOGNA, D. (2003). **Paracetamol oxidation from Aqueous Solutions by Means of Ozonation and H₂O₂/UV System**. Water Research, v. 37, p. 993 -1004.
- ANTONIJEVIC´, M.M.; DIMITRIJEVIC´, M.; JANKOVIC´, Z.. (1997). **Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid**. Hydrometallurgy, v. 46, p. 71-83.

- ARAÚJO, R.N.. (2002). **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas/SP.
- ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; ALHADRAMI, S.. (2006). **Degradation of Methyl Red using Fenton's reagents and the effect of various salts.** Dyes and Pigments, v. 69, p. 74 -78.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K.. (2004). **Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyster and acetate fiber dyeing effluent.** Chemosphere, v. 55, p. 35-43.
- BAPTISTA, I.E.. (2001). **Avaliação da Toxicidade de Efluentes Gerados em uma Indústria Têxtil Catarinense.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis.
- BARBUSINSKI, K.; MAJEWSKI, J.. (2003). **Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Present of Iron Powder.** Polish Journal of Environmental Studies. v. 12, p. 151-155.
- BAUER, R. WALDNER, G., HAGER, S., et al.; (1999). **The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments.** Catalysis Today, v. 53, p.131-144.
- BENJAMIN, M.M; SLETTEN, R.S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. (1996). **Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand.** Water Research, v. 30, p. 2609-2620.

- BORAH, D.; BARUAH, M.K.; GOGOI, P.C.. (2005). **Model study of pyrite demineralization by hydrogen peroxide oxidation at 30 °C in the presence of metal ions (Ni^{2+} , Co^{2+} and Sn^{2+})**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 769-779.
- BORDA, M.J.; ELSETINOW A.R.; STRONGIN D.R.; SCHOONEN M.A.. (2003). **A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite**. Geochimica et Cosmochimica Acta., v. 67, p. 935-939.
- BORKER, P.; SALKER, A.V.. (2006). **Photocatalytic degradation of textile azo dye over $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ series**. Materials Science and Engineering, v. B 133, p. 55–60.
- BRILHAC, .F.; BENSOUA, F.; GLOT, P.; BRILLAR, A.; STANMORE, B.. (2000). **Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black**. Carbon, v. 38, p. 1011–1019
- CALLEJA, G.; MELERO, JBRI.A.; MARTÍNEZ, F.; MOLINA, R.. (2005). **Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol**. Water Research, Article in press.
- CARREIRA, M.F.. (2006). **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.
- CASTILLA C. M.; LOPEZ-RAMON, M.V.; CARRASCO-MARÝN, F.. (2000). **Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation**. Carbon, v. 38, p. 1995-2001.
- CAVALCANTE, A.M.. (2005). **Técnicas Oxidativas para a Remoção do Teor de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de**

- Petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro.
- CENTI, G.; PERATHONER, S.; TORRE, T.; VERDUNA, M.G.. (2000). **Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts.** *Catalysis Today*, v. 55, p.61-69.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S.. (2001). **Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability,** *Water Research*, v. 35, p. 1047- 1051.
- CHEN, B.; HUI, C.W.; MCKAY, G.. (2000) (2001). *Langmuir*, v. 17, p. 740-745.
- CHEN G.; HOAG, G.E.; CHEDDA, P.; NADIMB, F.; WOODY, B.A.; DOBBS, G. M.. (2001). **The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent.** *Journal of Hazardous Materials*. v. B87, p. 171–186.
- CHOU, S.; HUANG, C.. (1999). **Application of a Supported Iron Oxyhydroxide Catalyst in Oxidation of Benzoic Acid by Hydrogen Peroxide.** *Chemosphere*, v. 38, p. 2719 – 2731.
- CHOY, K.K.H.; POTER, C.J.F.; MACKAY, G.. (2004). **Film-pore diffusion models analytical and numerical solution.** *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 501-512.
- COSTA, R.C.C.; LELIS, M.F.F.; OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; RIOS, R.R.V.A.; SILVA, C.N.; LAGO, R.M.. (2006). **Novel active heterogeneous fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions.** *Journal of Hazardous Materials*. v. B129, p. 171-178.
- DANTAS, T.L.P.. (2005). **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R.F.P.M.. (2006). **Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon**. Chemical Engineering Journal, v. 118, p. 77-82.

DEZOTTI, M.. (2003). **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados**. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ.

DIMITRIJEVIC, M.; ANTONIJEVIC, M.M.; DIMITRIJEVIC, V.. (1999). **Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions**. Minerals Engineering, v. 2, p. 165-174.

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

DVARIONIENÈ, J.; STASISKIENÈ, Z.; KNUDSEN, H. H. (2003). **Pilot scale membrane filtration study on water reuse of reusing water after reactive cotton dyeing**. Journal of Environmental Research, Engineering and Management, v. 25, p. 3-10.

ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN G.; DONAT, R.. (2005). **The removal of textile dyes by diatomite earth**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, p. 314-319.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M.. (2002). **Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation**. Water Research. v. 36, p. 1034-1042.

FAN, H.J.; SHU, H.Y.; TAJIMA, K.. (2006). **Descolorization of acid black by the FeGAC/H₂O₂ process**, Journal of Hazardous Materials, v. B128, p.192-200.

- FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M; PEREIRA, M.F.R.. (2004). **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries**. Water Research, v. 38, p. 2043-2052.
- FERRETO, L.; GLISENTI, A.. (2002). **Study of the surface acidity of an hematite powder**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 187, p. 119–128.
- FORENASIERO D., EIJT V., RALSTON J. (1992). Colloids and Surfaces, v. 62, p. 63-69.
- FORENASIERO D.; RALSTON J. (1992). Colloids Interf. Science, v. 154, p. 225-232.
- FORGIARINI, E.. (2006). **Degradação de corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima *Horseradish Peroxidase***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- FRANCISCHETTI, J.. (2004). **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B.. (1998). **Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fel/H_2O_2 Mécanismes réactionnels et modélisation**. New. J. Chem., p. 263-268.
- GEORGI, A.; KOPINKE, F.D.. (2005). **Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes, Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 58, p. 9-18.

- GHALY, M.; HÄRTEL, G.; MAYER, R., et al., (2001). **Photochemical oxidation of pchlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study**, Waste Management, v. 21, p. 41-47.
- GODOCIKOVA, E.; BALAZ, P.; BASTL, Z; BRABEC, L.. (2002). **Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically actived sulphides**. Applied Surface Science, v. 200, p. 36-47.
- GOLOB, V., VINDER, A.; SIMONIC, M.. (2005). **Efficiency of the coagulation/floculation method for the treatment of dyebath effluents**. Dyes and Pigments, v. 67, p. 93-97.
- GUEDES, A. M. F. M.; MADEIRA, L. M. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; COSTA, C. A. V.. (2003). **Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis**. Water Research, v. 37, p. 3061-3069.
- GUÉLOU, E.; BARRAULT, J.; FOURNIER, J.; TATIBOUËT, J.M.. (2003). **Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 44, p.1-8.
- GUO J.; AI-DAHMAN, M.. (2006). **Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol**. Applied Catalysis A, v. 299, p. 175-184.
- GUYER G.T.; INCE, N.H.. (2004). **Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes**. Ultrasonic, v. 42, p. 603-609.
- HAN, Y.; QUAN, X.; CHEN, S.; WANG, S.;ZHANG, Y..(2007) **Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations**. Electrochimica Acta, v. 52, p. 3075–3081.

- HAMEED B.H.; DIN, A.T.M.; AHMAD, A.L.. (2006). **Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies**. Journal of Hazardous Materials, Article in press.
- HASSEMER, M. E. N.. (2000). **Processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis.
- HART, E.. (1994). **Reciclagem de água, um programa economicamente viável e tecnicamente inovativo**. Revista Química Têxtil, v. 01, p. 07 -10.
- HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; ALBERS, P.;KIWI, J.. (2001). **Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface**. Water Research, v. 35, p. 750-760.
- HERRMANN, J. M.. (1999). **Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. Catalysis Today, v. 53, p. 115 –129.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.. (1993). **Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment**. Waste Management, v. 31, p. 361-377.
- JIN, Z.;ZHANG, Z.; MENG, L.. (2006). **Effects of ozone method treating carbon fibers on mechanical properties of carbon/carbon composites**. Materials Chemistry and Physics, v. 97, p. 67–172.
- KAMMRADT, P.B.. (2004). **Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais através de Processos de Oxidação Avançada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos, UFPR, Florianópolis.

- KANG, S.F.; LIAO, C.H.; CHENG, M.C.. (2002). **Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process**. Chemosphere, v. 46, p. 923-928.
- KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y. (1998). **Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test**. Water Research, v. 33, p. 1247-1251.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y.. (2000). **Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process**. Water Research, v. 34, p. 2786-2790.
- KATSOYIANNIS, I.A.; ZOUBOLIUS, A.I.. (2002). **Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide coated polymeric materials**. Water Research, v. 36, p. 5141-5155.
- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I.; (2006). **Fe – Exchanged zeolite as the effective heterogeneous fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance**. Chemosphere. V. 65, p. 65-73.
- KWAN, W.P.. (2003). **Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results**. PhD Thesis, MIT, USA.
- KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N., YOON, J.. (1999). **Characteristics of pchlorophenol oxidation by Fenton's reagent**. Water Research, v. 33, p. 2110-2119.
- KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R. (1989). **Environmental photochemistry: Is Iron Oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂**. Journal of Photochemistry and Photobiology, v. 48, p. 161-169.

- KUO, W.G.. (1992). **Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent.** Water Research, v. 26, p. 881-886.
- LAI, C.H.; CHEN, C.Y. (2001). **Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media.** Chemosphere, v. 44, p. 1177-1184.
- LEÃO, M.M.D.; CARNEIRO, V.C.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SAORES, A.F.S.; NETO, M.L.F.. (2002). **Controle Ambiental na Indústria Texto: Acabamento de Malhas.** Segrac Editora e Gráfica Limitada. MG. Belo Horizonte.
- LEGRINI, I.. (1993). **Photochemical processes for water treatment.** Chem. Rev., v. 93, p. 671-698.
- LIAO, C.H.; LU, M.C.; YANG, Y.H.. (1999). **Advanced Treatment of Textile Wastewater and its Cost by H₂O₂/UV Oxidation Process.** Artigo apresentado no R'99 (Recuperação, Reciclagem e Reintegração), Gênova. Acesso eletrônico: <http://www.environmental-expert.com/articles/article314/article314.htm>, 20/01/2007.
- LIN, S.H.; CHEN M.L.. (1997). **Combined ozonation and ion exchange treatment of textile wastewater effluents.** Journal Environmental Science Health, v. A23(7), p. 1999-2010.
- LIN, S.H.; LIN, C.M.; LEU, H.G.. (1999). **Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation.** Water Research, v. 33, p.1735.
- LIN, S.H.; LO, C.C.. (1997). **Fenton process for treatment desizing wastewater.** Water Research, v. 31, p. 2050-2056.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. (1998). **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication.** Environmental Science and Technologic, v. 32, p.1417-1423.

- LIU, R.M.; CHEN, S.H.; HUNG, M.Y.; HSU, C.S.. (2004). **Catalytic oxidation of pentachlorophenol in contaminated soil suspensions by Fe³⁺-resin/H₂O₂**. Chemosphere, v. 55, p. 1271-1280.
- LIU, W.; ANDREWS, S.A.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J.R.. (2003). **Optimal Methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing**. Water Research, v. 37, p. 3697-3703.
- LIU, Y; SUN, D.. (2006). **Effect of CeO₂ doping on catalytic activity of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes**. Journal of Hazardous Materials, Article in press.
- LIU, Y; SUN, D.. (2007). **Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 72, p. 205-211.
- LOPES, C.N.. (1999). **Remoção de Cor de Efluente Têxteis através do Processo de Nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- LOPES, R.; GUITARRA, A.. (2000). **Descolorização de águas residuais da indústria têxtil**. Química Têxtil, v. 59, p. 66-69.
- MAKHOTKINA, O.A.; KUZNETSOVA, E.V.; PREIS, S.V. (2006). **Catalytic detoxification of 1,1dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 68, p. 85-91.
- MALIK, P. K.; SAHA, S.K.. (2003). **Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst**. Separation and Purification Technology, v. 31, p. 241-250.

- MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. (1997). **How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment.** Journal Water Science and Technology, v. 35, p. 321-327.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDSE J. R. (2003). **Peróxido de Hidrogênio: Importância de Determinação.** Química Têxtil, v. 26, p. 373-380.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G.. (1980). **The removal of colour from effluent using various adsorbents – IV Silica equilibria and column Studies,** Water Research, v. 14, p. 21-27.
- MCKIBBEN, M.A.; BARNES, H.L.. (1986). **Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 50, p. 1509-1520.
- MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D.; CERBONI, L.. (2006). **Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters.** Journal of Hazardous Materials, v. 137, p. 886-892.
- MELO, A.R.. (2005). **Otimização do Reuso de Água em Lavadores Contínuos Da Indústria Têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- MONTAÑO, J.G.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X., PERAL, J.. (2006). **Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo –Fenton system with a sequencing batch reactor.** Journal of Hazardous Materials, v. B134, p. 220-229.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.. (2004). **Produto adsorvente para a remoção de íons metálicos e compostos orgânicos de águas e efluentes líquidos.** INPI, (Patente pendente).
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. (2006). **Advanced oxidative decolorization of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂,**

UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - a comparative study, Separation and Purification Technology, v. 48, p. 297-303.

NEAMTU, M.; CATRINESCU, C.; KETTRUP, A.. (2004⁽¹⁾). **Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 51, p. 149-157.

NEAMTU M.; ZAHARIA C.; CATRINESCU C.; UEDILER A.; MACOVERANU M.; KETTRUP A.. (2004⁽²⁾). **Fe-Exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye *Procion Marine H-EXL***. Applied Catalysis, v. 48, p. 287-294.

NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V.. (2002). **Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes**. Journal of Hazardous Materials, v. B89, p. 303-317.

NEYENS, E.; BAEYENS, J.. (2003). **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. Journal of Hazardous Materials, v. B98, p. 33-50.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.. (1998). **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v. 21, p. 69-72.

OLIVEIRA, L.C.A; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R.M.. (2002). **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water**. Carbon, v. 40, p. 2177-2173.

ÖZVERDI A.; ERDEM M.. (2006). **Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide**. Journal of Hazardous Materials, v. 137, p. 626-632.

- PEKAKIS, P.A.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; MANTZAVINOS, D.. (2006). **Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis**. Water Research, v. 40, p. 1276-1286.
- PERES, C. S; ABRAHÃO, A. J.. (1998). **Características e sistema de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis - Uma primeira abordagem**. Revista Química Têxtil, v. 21, p. 22 - 39, setembro 1998.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A., DOMÉNECH, X.; PERAL, J. (2002). **Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions**. Applied Catalysis, v. 36, p. 63-74.
- PERUZZO, L. C.. (2003). **Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- PIGNATELLO, J.J. (1992). **Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide**. Environ. Sci. Technol., v. 26, p. 944-951.
- RAMIREZ J.H.; COSTA C.A.; MADEIRA L.M.; MATA G.; VICENTE M.A.; CERVANTES M.L.R.; PEINADO A.J.L.; ARANDA R.M.M.. (2006). **Fenton-like oxidation for Orange II solutions using heterogeneous catalyst based on saponite clay**. Applied Catalysis, v. 71, p. 44-56.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D.. (1994). **Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand**. Environ. Sci. Technol., v. 28, p. 394-400.
- RODRIGUES, F.S.F.. (2004). **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos da redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, RJ.

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. (1993). **The photo-Fenton reaction and effective photochemical wastewater treatment process.** J. Photochem. Photobiol. A: Chem, v. 73, p. 75-78.

RUTHVEN, D.M. (1997). **Encyclopedia of Separation Technology.** A Wiley-Interscience Publication, New York, USA.

SAIEN, J.; SOLEYMANI, A.R.. (2006). **Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study.** Journal of Hazardous Materials, Article in press.

SANTOS, M. A.. (1998). **Remoção de cor de Efluentes Têxteis Através de um Processo Biológico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

SAUER, T.. (2006). **Tratamento de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica Seguida por Adsorção em Carvão Ativado.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

SCHÄFER, T.; GROSS, R.; JANITZA, J.; TRAUTER, J.. (1999). **Nanofiltração de Efluentes de Tinturaria** *In:* SEMINÁRIO INTERNACIONAL DO ECOGOMAM - BRASIL E ALEMANHA, 1999, Florianópolis - SC. Anais. Florianópolis: Instituto Euvaldo Lode de Santa Catarina. p. 1 - 22.

SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R.M.. (1991). **Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization.** VCH Publishers, Inc. New York.

SCOTTFENDORF B.C.B.; HELZ G.. (2003). **Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (FeS₂).** Environmental Science Technology, v. 37, p. 285-291.

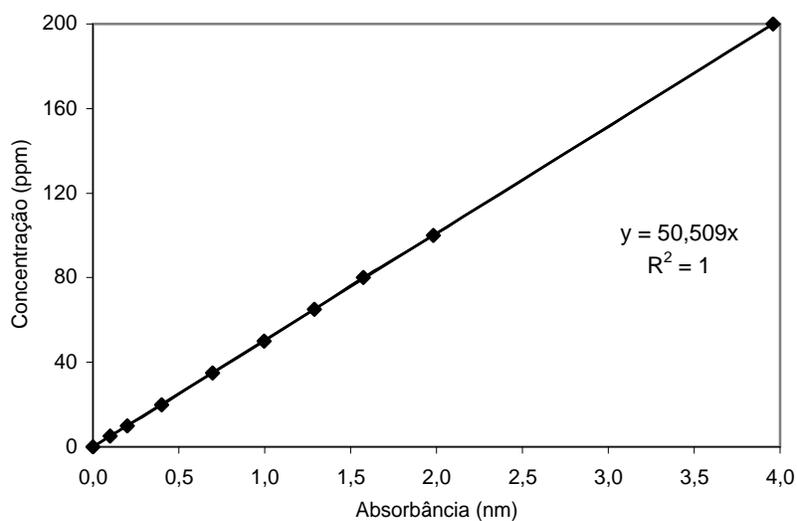
- SELÇUK, H.; EREMEKTAR, G.; MERIÇ, S.. (2006). **The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater.** Journal of Hazardous Materials, v. 137, p. 254-260.
- SOARES, J.L.. (1998). **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- SOLOZHENKO, E.G.; SOBOLEVA, N.M.; GONCHARUK, V.V.. (1995). **Decolorizing of azodye solutions by Fenton's oxidation.** Water Research, v. 29, p. 2206-2210.
- SOSA, E.;SIERRA, C.R.;OROPEZA, M.T.;HERNANDEZ, F.;CASILLAS, N.; TREMONT, R.; CABRERA, C.;GONZALEZ, I.. (2003). **Electrochemically grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour medium.** Electrochimica Acta, v. 48, p. 1665-1674
- SOUZA, C.R.L.; ZAMORA, P.P.. (2005). **Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio.** Química Nova. V. 25, p. 226-228.
- STEPHENSON, T; JUDD, J. S; CORREIA, V. M. (1994). **Characterization of textile wastewater - a review.** Environmental Technology, v. 15, p. 917 - 930.
- STYLIDI, M.; KONDARIDES, DI.; VERYKIOS, XE.. (2003). **Pathways of solar lightinduced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 40, p. 271-286.
- SUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P.. (2005). **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/H₂O₂.** Química nova, v. 28, p. 226-228.

- TABET, D.; SAIDI, M.; HOUARI, M.; PICHAT, P.; KHALAF, H.. (2006). **Fe-pillared clay as a fenton type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation**. Journal of Environmental Management, v. 80, p. 342-346.
- TALINLI, I.; ANDERSON, G.K.. (1992). **Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test**. Water Research, v. 26, p.107-110.
- TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T.. (2000). **Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes**. Water Research, v. 34, p. 237-333.
- TANG, W.Z.; HUANG, C.P.. (1996). **2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent**. Environ. Technol., v. 17, p. 1371.
- TANG, W.; TASSOS, S.. (1997). **Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent**. Water Research, v. 31, p. 1117-1125.
- TAMBOSI, J. L.. (2005). **Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- TOLEDO, R. A. S.. (2004). **Tecnologia da Reciclagem**. Química Têxtil, p.8-14, Março.
- TUNALI, S.; OZACN, A.S.; OZACN, A.; GEDIKBAY, T.. (2006). **Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite**. Journal of Hazardous Materials, v. B135, p. 141–148.
- UEDA, A.C.. (2006). **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corante Têxteis Catiônicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; et al.. (2000). **Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions**. Chemosphere, v. 41, p. 1187-1192.
- VALENTINE, R. L.; WANG, H.C.A.. (1998). **Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide**. Journal of environmental Engrg, v. 124, p. 31-40.
- WEERASOORIYA R.; TOBSCHALL H. J..(2005). **Pyrite-water interaction: Effects of pH and pFe on surface charge**. Colloids and Surfaces A, v. 264, p. 68-74.
- WENZEL, H.; KNUDSEN, H. H.; MACHNOWSKI, W.; KOPROWSKA, J.; GRZYWACZ, K.; HANSEN, J.; BIRCH, H.; PEDERSEN, B. M.; JOZWIK, A. (1999). **Cleaner technology transfer to the Polish textile tindustry: Idea catalogue and selected options**. Copenhagen - Denmark: Danish Environmental Protection Agency. DANISH EPA, 124 p. www.mst.dk/udgiv/publications.
- WIKIPEDIA. **Página da Internet**. "<http://pt.wikipedia.org/wiki/Tinturaria>", acessado no dia 06/09/2006.
- WON, S.W.; GUIPING, W; MA, H.; LIU, Q.; YAN, Y.; CUI, L.; LIU, C.; YUN, Y.S.. (2006). **Adsorption performance and mechanism in binding of Reactive Red 4 by coke waste**. Journal of Hazardous Materials, v. B138, p. 370–377.
- WU, F.; DENG, N.S.; HUA, H.L.. (2000). **Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions**. Chemosphere, v. 41, p. 1233-1238.
- XU, Y.. (2001). **Comparative studies of the Fe^{3+/2+}-UV, H₂O₂-UV, TiO₂-UV/Vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water**. Chemosphere, v. 43, p. 1103-1107.

- XU, Y; AXE, L.. (2005). **Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, p. 11-19.
- YEH, R. Y. L.; ADRIAN, T.. (1995). **Color difference measurement and color removal from dye wastewater using different adsorbents.** J Chem Technol biotechnol, v. 63, p. 55-59.
- ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, Chin-Pao.. (2005). **Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate.** Journal of Hazardous Materials, v. B125, p. 166–174.
- ZHANG, X.; LI, A.; JIANG, Z.; ZHANG, Q.. (2006). **Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution.** Journal of Hazardous Materials, v. B137, p. 1115–1122.
- ZOLLINGER, H.. (1991). **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, 2^o.** Ed., VCH Publishers, Inc., New York.
- ZHOU, J.H.; SUI, Z.J.; ZHU, J. et al.. (2007). **Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR.** Carbon, v. 45, p. 785-796.

8 ANEXOS



Anexo 8.1 - Curva de Calibração para o Corante Vermelho de Procion H-E7B

Anexo 8.2 – Dados para a curva de calibração do método de determinação do H₂O₂.

Diluição	H ₂ O ₂ Teórico (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ Experimental (mg.L ⁻¹)
1	1239,445	1239,445
1-2	619,723	622,802
1-5	247,889	247,246
1-10	123,945	122,471
1-25	49,578	47,339
1-50	24,789	24,492
1-100	12,394	12,414
1-250	4,958	4,622
1-500	2,479	2,030
1-1000	1,239	1,146

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.