



Instituto Politécnico de Portalegre

Escola Superior de Tecnologia e Gestão

**Processos Oxidativos Avançados  
usando reagente de Fenton  
para degradação do corante Remazol Azul RGB**

Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre

Autor: Luis Filipe Ribeiro Freire

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Doutora Anabela Sousa Oliveira

2014



Gostaria de expressar o meu muito obrigado a todos quantos ajudaram, de uma forma ou de outra, a que este trabalho chegasse ao fim. Foi verdadeiramente uma odisséia.

Muito em especial aos que mais diretamente trabalharam comigo como a Professora Doutora Anabela Oliveira (pela sua disponibilidade, ajuda, incentivo e muito em particular por ter sempre herdado), à Mestre Cátia Maia (que foi determinante na fase inicial para desbravar as primeiras dificuldades e por ter sido sempre um apoio e uma fonte de conhecimento importante em alturas chave do processo).

Um imenso obrigado ao meu Amigo Luis Meira sem o qual não tinha sequer iniciado esta aventura e que foi o companheiro de todas as horas, em especial nas dificuldades, por ter sofrido as dificuldades a meu lado e por ter ficado feliz comigo e por mim nas horas boas. Caro Amigo um enorme bem-haja para ti. *Sempre!*

Por último dedico este trabalho aos que mais sofreram em todo este tempo e que sempre foram a minha base de suporte para levar a cabo esta demanda, a minha família, personificada na minha *Companheira de Estrada* Alexandra Carrapiço.

Por último, é devido um pedido de desculpas ao meu filho João, pois durante estes mais de dois anos, muitas foram as brincadeiras e os momentos em que não estive presente e infelizmente esses já não os conseguimos recuperar.

Desculpa João!

Luis Freire



## Resumo

A indústria têxtil é uma das indústrias mais importantes e a sua laboração usa grandes quantidades de água, que são todos os dias devolvidas à Natureza após terem sido usadas. Estas águas são em grande parte provenientes dos banhos para remoção do excesso de corante com que o processo de tingimento termina.

Uma das preocupações a ter em conta é o equilíbrio entre a defesa do meio ambiente e o sucesso comercial das empresas, assim, tem-se estudado para encontrar um processo de degradação de corantes que seja eficaz e economicamente interessante, para que seja possível a estas empresas cumprirem os requisitos ambientais, sem necessitarem de deslocalizar a sua produção para países mais permissivos.

Pretende este trabalho ser um contributo na definição de um processo de degradação de corantes da indústria têxtil que seja simples e economicamente interessante.

Os Processo Oxidativos Avançados (POAs) são uma excelente opção, que apresentam uma importante perspetiva futura, uma vez que normalmente conseguem taxas de degradação muito significativas e são relativamente baratos.

Nos POAs um dos que se apresenta com elevado interesse é o chamado processo de Fenton, em que é usado um sal de Ferro II e Peróxido de Hidrogénio para formar radicais  $HO^{\bullet}$  com elevado poder oxidante, sendo apenas ultrapassados pelos iões flúor ( $F^{\bullet}$ ).

Sendo que os corantes mais usados em todo o mundo são os corantes AZO, com ligações ( $-N=N-$ ) na sua estrutura, são estes que podem ter uma ação mais nefasta sobre o meio ambiente e por isso são o objeto deste trabalho.

Usou-se o Remazol Azul RGB para estudar a eficácia do método, um corante muito usado na indústria têxtil pois é usado para corar os Jeans, possivelmente um dos tecidos mais usados em todo o mundo.

Os ensaios foram realizados em 100 mL de uma solução preparada com o corante Remazol Azul RGB com  $20 \text{ mgL}^{-1}$  em água destilada.

Conseguiu-se, em condições laboratoriais, valores de degradação do corante superiores a 90%, o que representa boas perspetivas para a definição de um processo à escala industrial.

Os melhores resultados de degradação foram obtidos com uma massa de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado de 20 mg e 30 µL de Peróxido de Hidrogénio adicionados aos 100 mL de meio reacional, a pH ácido próximo de 3.

Foi ainda verificada a influência do pH na reação, a consistência do método com outras concentrações de corante na solução e ainda, a eficácia do mesmo numa solução mais próxima de uma situação real, usando como solvente água recolhida de um lago para a preparação da solução corada.

**Palavras Chave:** Processos Oxidativos Avançados; Reagente de Fenton; Corantes Azo; Remazol Azul RGB; Degradação de corantes.

## **Abstract**

The textile industry is one of the most important productive industries, that use large amounts of water, which is sent to Nature after being used. This water comes from baths, used to remove excess of dyes at the end of the dyeing process.

One of the main concerns to take into account is the balance between protecting the environment and the business success of companies. Thus, we have tried to find a dye degradation process that is effective and economically interesting, in order to enable these companies to meet the environmental requirements, without the need to relocate their production to more permissive countries.

This work intends to be a contribution to the definition of a process of degradation of dyes, in the textile industry, that is simple and economically attractive.

The Advanced Oxidation Process (AOPs) are an excellent option, which present an important future perspective, since they usually achieve very significant degradation rates and are relatively inexpensive.

Among POAs, one that presents itself as highly interesting is called Fenton process, which uses a salt of Iron II and Hydrogen Peroxide to form radicals  $\text{HO}^\bullet$  with high oxidizing power, being exceeded only by fluoride ions ( $\text{F}^-$ ).

Since the dyes commonly used worldwide are denominated by AZO dyes, with bonds ( $-\text{N} = \text{N}-$ ) in its structure, it is these that may have a harmful action on the environment and so are the object of this work.

To study the effectiveness of the method we used the Blue Remazol RGB, a dye commonly used in the textile industry because it is used to color jeans, possibly one of the most widely used fabrics worldwide.

In laboratory conditions, were achieved dye degradation values higher than 90%, which means good prospects for defining a process on an industrial scale.

Assays were performed in 100 ml of a solution, prepared with Remazol Blue RGB in  $20 \text{ mgL}^{-1}$  of concentration, in distilled water.

The best values of degradation were obtained with 20 mg of Heptahydrated Iron II Sulphate salt and  $30 \mu\text{L}$  of Hydrogen Peroxide added to 100 ml of the reaction medium, in an acid pH of about 3.

It was also studied the influence of pH on the reaction, the consistency of the method with higher dye concentrations in the solution and also the effectiveness, in a

solution closer to a real situation, using water collected from the lake as solvent, for the preparation of the colored solution.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes, Fenton's reagent; Azo dyes; Remazol Blue RGB; Degradation of Dyes.

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos.....	xix
<b>1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 – Indústria Têxtil.....</b>	<b>3</b>
1.1.1 A indústria têxtil em Portugal.....	3
1.1.2 A indústria Têxtil em Portalegre.....	4
1.1.3 O processo produtivo.....	5
1.1.4 Efeitos dos efluentes da indústria têxtil no ambiente.....	9
<b>1.2 – Corantes têxteis.....</b>	<b>10</b>
1.2.1 O que são?.....	10
1.2.2 Como atuam os corantes?.....	13
1.2.3 Classificação de corantes.....	13
1.2.4 Corantes Azo.....	15
<b>1.3 – Métodos convencionais de tratamento de efluentes.....</b>	<b>17</b>
<b>1.4 – Processos Oxidativos Avançados (POA).....</b>	<b>18</b>
1.4.1 História dos POA.....	18
1.4.2 Processos mais usados.....	19
1.4.2.1 TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV.....	20
1.4.2.2 Fenton.....	21
1.4.2.3 Foto-Fenton.....	25
<b>2- Parte Experimental.....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 – Reagentes e Materiais.....</b>	<b>29</b>
2.1.1 – Reagente de Fenton.....	29
2.1.2 – Corante - Remazol Azul RGB.....	29

2.1.3 – Outros Reagentes .....	30
2.1.4 – Materiais.....	30
<b>2.2 – Equipamentos .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3 – Estrutura do trabalho.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 – Preparação e recolha das amostras para análise .....</b>	<b>35</b>
2.4.1 Preparação da solução de corante em água (efluente modelo).....	35
2.4.2 Preparação do meio reacional para degradação do efluente modelo pelo reagente de Fenton .....	35
2.4.3 Recolha de amostras a analisar no decurso do tratamento de remediação .....	36
2.4.4 Teste de metodologias de recolha e análise de amostra .....	37
2.4.5 Análise espectrofotométrica de amostras .....	39
<b>2.5 – Parâmetros avaliados na degradação do corante .....</b>	<b>40</b>
2.5.1 Acerto das quantidades do reagente Fenton .....	40
2.5.1.1 – Quantidade de sal vs. Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
2.5.1.2 – Tipo de sal .....	41
2.5.2 – Efeito do pH .....	42
2.5.3 – Efeito da variação da concentração do corante .....	43
2.5.4 – Simulação de um efluente.....	43
2.5.4.1 – Usando água destilada .....	43
2.5.4.2 – Usando água do lago da ESTG Portalegre .....	44
<b>2.6 – Medida do espectro de absorção por espectroscopia UV-Vis.....</b>	<b>45</b>
<b>2.7 – Cálculo da taxa de degradação da amostra.....</b>	<b>48</b>
<b>3 - Apresentação e Discussão de Resultados .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 – Absorção do Corante Remazol Azul RGB em água.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 – Acerto das quantidades do Reagente Fenton .....</b>	<b>55</b>
3.2.1 – Quantidade de Sal vs. Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55

3.2.2 – Tipo de sal de Ferro II .....	66
<b>3.3 – Efeito do pH .....</b>	<b>70</b>
3.3.1 – Amostras filtradas.....	70
3.3.2 – Amostras Centrifugadas.....	75
<b>3.4 – Efeito da variação da concentração do corante .....</b>	<b>78</b>
<b>3.5 – Simulação de efluente usando água do lago da ESTG.....</b>	<b>85</b>
<b>4. Conclusão.....</b>	<b>89</b>
<b>5 – Perspetivas Futuras.....</b>	<b>95</b>
<b>6 - Bibliografia.....</b>	<b>101</b>



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - Distribuição Geográfica das Empresas da Indústria Têxtil em Portugal. (ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2013).	4
<b>Figura 1.2</b> - Fibras têxteis (Bastian et al, 2009).	6
<b>Figura 1.3</b> - Etapas da cadeia de produção têxtil (Bastian et al, 2009).	7
<b>Figura 1.4</b> - Estrutura química de diversas fibras têxteis naturais e sintéticas (Guaratini et al, 2000).	11
<b>Figura 1.5</b> - A “árvore” dos corantes (Morais, 1996).	12
<b>Figura 1.6</b> - Estrutura química dos corantes Azo com os respetivos materiais a) Estrutura monoazo do corante Amaranto; b) Estrutura diazo do corante Amarelo Crepúsculo.	15
<b>Figura 1.7</b> – Mecanismo de ativação do TiO <sub>2</sub> (Oliveira 2012 e referências aí citadas).	20
<b>Figura 2.1</b> - Estrutura Química do corante disazóico divinilsulfona; C.I Reactive Black 5.	29
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura Química do formazano-vinilsulfona-complexo de cobre; C.I Reactive Azul 220.	30
<b>Figura 2.3</b> - Materiais e equipamentos usados: a) Micropipeta automática de precisão (Nahita, Modelo 6600 series, 50µL); b) Seringa volumétrica graduada (Hamilton, Modelo Gastight #1705, 50µL); c) Centrífuga (Sigma, Modelo 2K15); d) Centrífuga de mesa (J.P. Selecta , Modelo Angular); e) Balança analítica de precisão com 4 casas decimais (OHAUS, Modelo AS120); f) Cronómetro e g) Agitador magnético (SBS, Modelo A06).	31
<b>Figura 2.4</b> - Espectrofotómetro de duplo feixe Cary 100 da Varian.	33
<b>Figura 2.5</b> - a) Solução a usar como efluente modelo e b) Amostra de corante utilizada como efluente modelo.	36
<b>Figura 2.6</b> – a) Reator em agitação; b) Adição de reagentes.	37
<b>Figura 2.7</b> – Amostras recolhidas para análise.	37
<b>Figura 2.8</b> – a) Reator com a solução de Remazol Azul RGB (20 mgL <sup>-1</sup> ) a tratar; b) Reator com a mesma solução após 20 minutos de tratamento com o reagente de Fenton.	38

- Figura 2.9** – filtro após a filtração de uma amostra para análise espectrofotométrica. 39
- Figura 2.10** – Amostra após reação de Fenton recolhida para análise, após centrifugação. 40
- Figura 2.11** – Espectrofotômetro Cary 100 Bio, com destaque para o compartimento das amostras. 46
- Figura 2.12** – Esquema representativo do funcionamento de um espectrofotômetro de duplo feixe. 47
- Figura 2.13** – Esquema representativo da célula com amostra em análise. 48
- 
- Figura 3.1** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ . 52
- Figura 3.2** – Solução aquosa de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , a) antes e b) depois de tratamento com Reagente de Fenton (7mg sal de Ferro II e  $8 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 100 mL), i.e. após 20 minutos da adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 53
- Figura 3.3** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (7mg sal de Ferro II e  $8 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 54
- Figura 3.4** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (7mg sal de Ferro II e a)  $8 \mu\text{L}$ ; b)  $15 \mu\text{L}$  e c)  $20 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 57
- Figura 3.5** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (7 mg sal de Ferro II e a)  $8 \mu\text{L}$ ; b)  $15 \mu\text{L}$  e c)  $20 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respectivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 58
- Figura 3.6** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com

Reagente de Fenton (15 mg sal de Ferro II e a) 8  $\mu\text{L}$ ; b) 15  $\mu\text{L}$  e c) 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 59

**Figura 3.7** – Evolução da Percentagem de Degradação de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (15 mg sal de Ferro II e  8  $\mu\text{L}$ ;  ) 15  $\mu\text{L}$  e  20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respectivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 60

**Figura 3.8** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (20 mg sal de Ferro II e a) 15  $\mu\text{L}$ ; b) 20  $\mu\text{L}$  e c) 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 61

**Figura 3.9** – Evolução da Percentagem de Degradação de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (20 mg sal de Ferro II e  15  $\mu\text{L}$ ;  20  $\mu\text{L}$  e  25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respectivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 62

**Figura 3.10** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (25 mg sal de Ferro II e a) 20  $\mu\text{L}$ ; b) 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 63

**Figura 3.11** – Evolução da Percentagem de Degradação de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (25 mg sal de Ferro II e  20  $\mu\text{L}$ ;  25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respectivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 64

**Figura 3.12** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (20 mg sal de Ferro II e a) 30  $\mu\text{L}$  e b) 35  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 65

**Figura 3.13** - Solução aquosa de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , a) antes e b) depois de tratamento com Reagente de Fenton ( $20 \text{ mg}$  sal de Ferro II e  $30 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), i.e. após 20 minutos da adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 65

**Figura 3.14** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton ( $20 \text{ mg}$  sal de Ferro II e   $30 \mu\text{L}$  e   $35 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respectivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 65

**Figura 3.15** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , antes (branco) e depois do tratamento com reagente de Fenton com adição de  $30 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a)  $20 \text{ mg}$  de Sulfato de ferro II Heptahidratado e b)  $28,2 \text{ mg}$  de Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15, e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 68

**Figura 3.16** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , durante o tratamento com reagente de Fenton ( $30 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com   $20 \text{ mg}$  de Sulfato de Ferro II Heptahidratado e  Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado, respectivamente a 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. 69

**Figura 3.17** - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , antes (branco) e depois do tratamento com reagente de Fenton com adição de  $15 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $15 \text{ mg}$  de Sulfato de ferro II Heptahidratado a) amostra filtrada e b) amostra não filtrada, antes da análise espectrofotométrica. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15, e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 72

**Figura 3.18** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton  $15 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $15 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( sem filtração e  com filtração das amostras), respectivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 73

**Figura 3.19** - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=11$ , antes (branco) e depois do tratamento com reagente de Fenton com adição de  $15 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $15 \text{ mg}$  de Sulfato de ferro II Heptahidratado a) amostra não filtrada e b) amostra filtrada, antes da análise

espectrofotométrica. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15, e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 74

**Figura 3.20** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=11$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton  $15 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $15 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (  sem filtração e  com filtração das amostras), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 75

**Figura 3.21** – Espectro de Absorção molecular Ultravioleta Visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH}=6$  sem tratamento com reagente de Fenton registado sem e após filtração em papel de filtro. 76

**Figura 3.22** - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, antes (branco) e depois de tratamento com reagente de Fenton com  $20 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $30 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pH}=3$ ,  $\text{pH}=6$  e  $\text{pH}=11$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 77

**Figura 3.23** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, durante o tratamento com reagente de Fenton com  $20 \text{ mg}$  de sal de ferro II e  $30 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a vários valores de  $\text{pH}$ :   $\text{pH}=3$ ;   $\text{pH}=6$  e   $\text{pH}=11$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 78

**Figura 3.24** – Espectro de Absorção ultravioleta visível de Remazol azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , antes (branco) e depois de tratamento com reagente de Fenton (a)  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com  $20 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $30 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; b)  $40 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com  $40 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $60 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e c)  $80 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com  $80 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $120 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado. 80

**Figura 3.25** – Evolução da percentagem de degradação de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , durante o tratamento com reagente de Fenton (   $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com  $20 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $30 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;   $40 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com  $40 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $60 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e   $80 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com  $80 \text{ mg}$  de sal de Ferro II

e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

81

**Figura 3.26** - Espectro de Absorção ultravioleta visível de Remazol azul RGB em água a  $\text{pH}=6$ , antes (branco) e depois de tratamento com reagente de Fenton (a) 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; b) 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e c) 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

82

**Figura 3.27** - Evolução da percentagem de degradação de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=6$ , durante o tratamento com reagente de Fenton (—◆— 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; —■— 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e —▲— 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

83

**Figura 3.28** - Evolução da percentagem de degradação de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$  e a  $\text{pH}=6$ , durante o tratamento com reagente de Fenton (—◆— 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=3$ ; —■— 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=3$ ; —▲— 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=3$ ; —×— 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=6$ ; —\*— 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=6$  e —●— 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=6$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

84

**Figura 3.29** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água do lago da ESTG Portalegre, antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton de 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a)  $\text{pH}=3$  e b)  $\text{pH}=6$ ). Sal de Ferro utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . as amostras foram analisadas a 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

86

**Figura 3.30** - Evolução da percentagem de degradação de 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB em água do lago da ESTG Portalegre, durante o tratamento com

reagente de Fenton com 20 mg de sal de ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a vários valores de pH ;  pH=3 e  pH=6), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

87



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> – Processos Oxidativos Avançados (Oliveira, 2012; Peres, 2011)	19
<b>Tabela 2.1</b> – Relação entre valor de Absorvância e cor	48
<b>Tabela 3.1</b> – Resumo das taxas de degradação obtidas para a degradação do Remazol Azul RGB em água a pH = 3 durante o processo de acerto da proporção mais adequada dos constituintes do reagente de Fenton.	67



## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

Abs – Absorvância

ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal

C.I. – *Colour Index*

ESTG – Escola Superior de Tecnologia e Gestão

$I_0$  - Intensidade da radiação monocromática que incide na amostra

$I$  - Intensidade da radiação que emerge da amostra

i.e. – isto é

Nº CE – Número de Registo

Nº. CAS – número de registo no *Chemical Abstracts Service*

POA – Processos Oxidativos Avançados

RGB – *Red, Green, Blue* (vermelho, verde, azul)

SARL – Sociedade Anónima de Responsabilidade Limitada

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta Visível

$\epsilon$  - Absortividade molar



# 1 - Introdução



## 1.1 – Indústria Têxtil

A indústria têxtil é uma das indústrias mais importantes na economia mundial, principalmente nos países em vias de desenvolvimento. (Gorini, 2000)

Esta indústria tem um impacto muito significativo do ponto de vista ambiental, pois a área da tinturaria liberta, nos seus resíduos, uma parte significativa das substâncias usadas para atribuir cor às fibras têxteis. (Guaratini et al, 2000) Estes compostos têm uma ação nefasta significativa nas águas residuais enviadas para o meio ambiente circundante, uma vez que em águas coradas é mais difícil a penetração de raios solares nos cursos de água (reduzindo a capacidade das plantas aquáticas realizarem a fotossíntese), reduzindo assim a quantidade de O<sub>2</sub> disponível para toda a vida aquática. (Saggiaro e Oliveira et al, 2011, Oliveira et al, 2012)

A indústria têxtil tem uma longa história em Portugal (Ingerson, 1982) e apresenta um volume de produção que faz dela uma das principais indústrias produtivas no nosso país. (PORDATA, 2014)

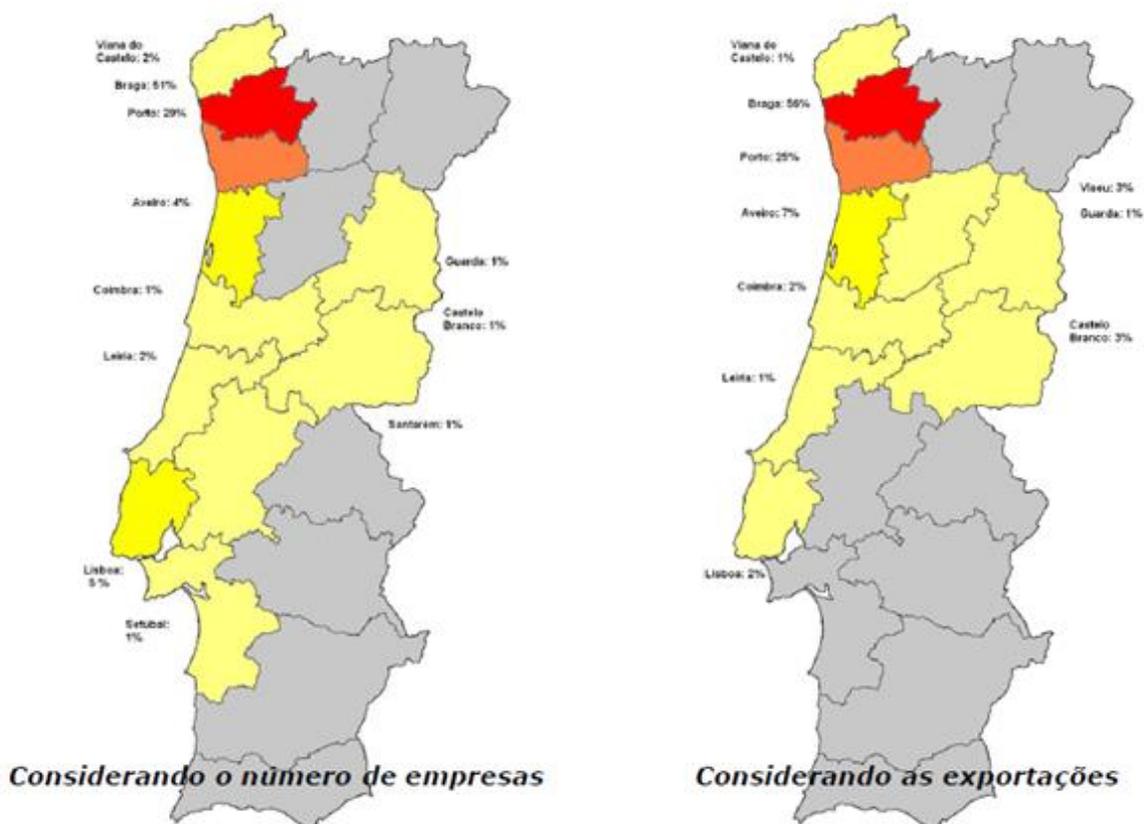
### 1.1.1 A indústria têxtil em Portugal

Em Portugal a indústria têxtil está situada essencialmente na zona Norte (ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2013), como se mostra na Figura 1.1., sendo que com o passar dos anos, os poucos focos fora desta zona têm sido deslocalizados para países estrangeiros do chamado terceiro mundo onde as leis de controle deste sector são menos restritivas (Vasconcelos, 2006).

A indústria têxtil é uma das principais indústrias produtivas do país (PORDATA, 2014). Neste momento a sua produção representa um valor de 3% da produção total, tendo chegado já a ser de perto de 7%. No entanto, em valores absolutos a produção têxtil tem apresentado uma evolução significativa de perto de 1300%, quando comparada com a registada na década de 70. (PORDATA, 2014)

Em valores brutos podemos dizer que a produção têxtil em Portugal representa:

- 9% das Exportações Totais
- 20% do Emprego da Indústria Transformadora
- 8% do Volume de Negócios na Indústria Transformadora
- 8% da Produção da Indústria Transformadora



**Figura 1.1** - Distribuição Geográfica das Empresas da Indústria Têxtil em Portugal. (ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2013)

Pelo que aqui se apresenta pode-se inferir da importância desta indústria para o sector produtivo nacional, bem como sobre a enorme quantidade de produtos químicos que o sector liberta para o ambiente, passíveis de causar problemas ambientais (Ingerson, 1982).

### 1.1.2 A indústria Têxtil em Portalegre

Esta indústria teve uma grande implantação em Portalegre, uma vez que, a 15 de Junho de 1771 foi decidido por ordem Régia a constituição de uma fábrica de lanifícios (Real Fábrica dos Lanifícios) nesta cidade. (Anónimo, 1768-1788) Esta escolha acontece pelo facto de já aqui existirem perto de 20 teares em funcionamento, existir portanto disponibilidade de mão-de-obra, a proximidade da matéria-prima e dos recursos hídricos.

Para a instalação da mesma foi usado o Colégio de S. Sebastião, construído em 1605 e usado como escola pelos Jesuítas até à expulsão pelo Marquês de Pombal em 1751. (Sampaio, 1998)

A real Fábrica de Lanifícios foi inicialmente administrada pela Administração das Fábricas do Reino e Obras de Águas Livres, por decreto de 25 de Janeiro de 1781. (Anónimo, 1768-1788)

Em 1788, por decisão de D. Maria I, que pretendia passar para a administração de particulares todas fábricas que tinham pertencido ao reinado anterior, esta foi arrendada a Anselmo José da Cruz e seu genro Geraldo Venceslau Braancamp de Almeida Castelo Branco, passando o número de teares a 3. (Sampaio, 1998) Em 1799, esta fábrica foi reunida às reais fábricas de lanifícios da Covilhã e Castelo Branco.

Desde essa época a atividade na área têxtil foi sempre contínua, tendo ao longo dos anos passado por várias oscilações.

Durante o séc. XX laboraram nesta cidade diversas empresas da família do industrial Guy Fino. São exemplos a Fábrica de Lanifícios FINO'S, a Finicisa – Fibras Sintéticas SARL (Fábrica de fibras sintéticas para a industria têxtil, fundada em 1964) e em 1947 fundou a Manufatura de Tapeçarias de Portalegre que são hoje consideradas das melhores do mundo. (Manufatura de Tapeçarias de Portalegre, 2014).

### **1.1.3 O processo produtivo**

Atualmente pode-se afirmar que o processo de tratamento das fibras têxteis é quase normalizado, pois a industrialização e a economia de escala têm aproximado o processo de fabrico das diferentes empresas, sendo que apenas diferem nos aspetos mais específicos das diferentes matérias-primas usadas. (Lima et al, 2012) A diversidade de fibras têxteis usadas na indústria a isso obriga (ver Figura 1.2):

Pelo que de seguida se expõe verifica-se com facilidade que, embora não a consuma, todo o processo faz uso de grandes quantidades de água, pelo que produz grandes quantidades de efluentes. (Alves, 2009)

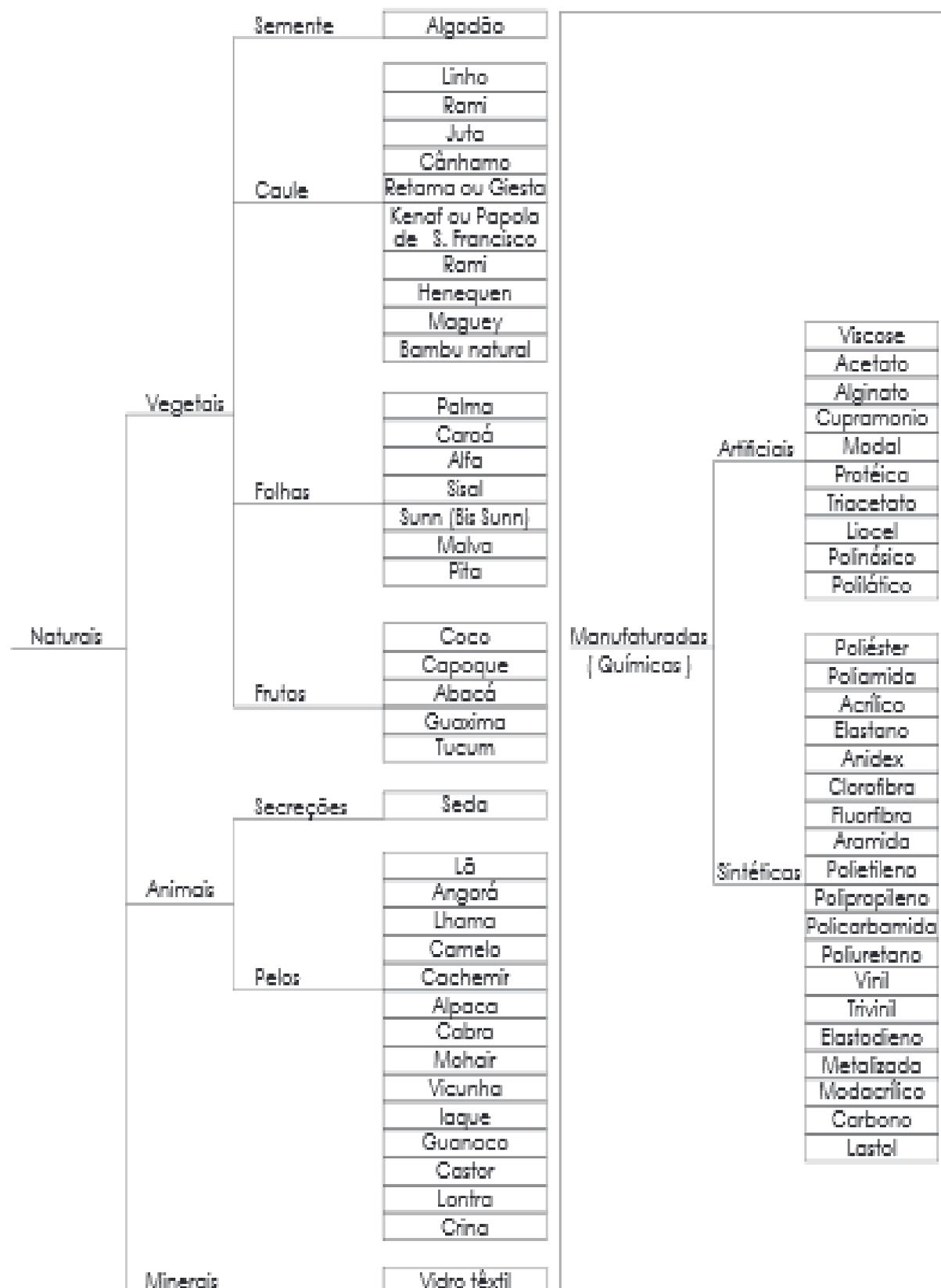
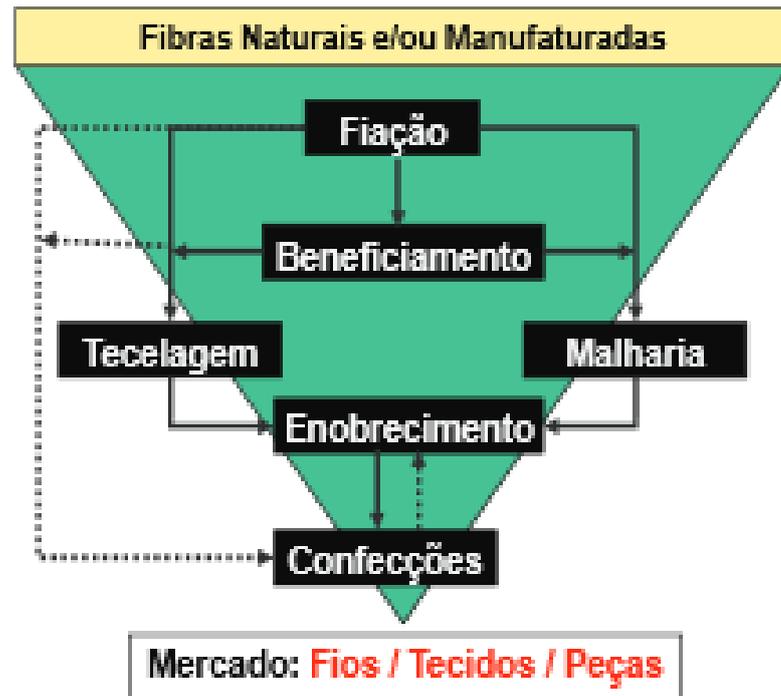


Figura 1.2- Fibras têxteis (Bastian et al, 2009).

Neste trabalho apenas focaremos o processo de tinturaria, incluído na fase de Enobrecimento do tecido ou na fase de Beneficiamento (Figura 1.3), dependendo do tipo de corante usado. (Bastian et al, 2009)



**Figura 1.3** - Etapas da cadeia de produção têxtil (Bastian et al, 2009)

As etapas da cadeia de produção têxtil são:

- ❖ **Fiação:** etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis que pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para a tecelagem.
- ❖ **Beneficiamento:** etapa de preparação dos fios para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, fios especiais, etc.) e tratamento especiais.
- ❖ **Tecelagem:** etapas da elaboração de tecidos planos, tecidos de malha circular ou retilínea, a partir dos fios têxteis.
- ❖ **Enobrecimento:** etapa de preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados.

- ❖ **Confeções:** nesta etapa são aplicadas diversas tecnologias para os diferentes produtos têxteis, acrescida da colocação de acessórios incorporados nas peças.

Hoje em dia, o processo de tingimento consiste em várias etapas escolhidas em função da fibra a tingir, no entanto são normalmente definidas três etapas gerais (Guaratini et al, 2000), designadamente a Montagem, a Fixação e o Tratamento Final.

A fixação do corante à fibra pode ser realizado de diversas formas, desde através de reações químicas, até à simples insolubilização do corante, sendo que esta fixação acontece ao longo das etapas de Montagem e Fixação (Guaratini et al, 2000).

Para ultimar o processo, durante o Tratamento Final, o tecido é sujeito a uma lavagem para retirar o corante em excesso ou o corante que não se fixou na fibra durante as etapas anteriores (Guaratini et al, 2000).

É esta etapa final a grande responsável pelo uso de grandes quantidades de água, que após este banho, são efluentes com elevada carga de corantes (Guaratini et al, 2000). Pensa-se que nesta etapa são perdidos cerca de 15% da produção mundial de corantes, ou seja, aproximadamente 1,2 T destes produtos são diariamente lançados no meio-ambiente, o que claramente pronuncia um problema ambiental à escala mundial. (Guaratini et al, 2000)

Este facto tem levado a maioria dos países a criarem legislação específica para este problema (Barbusinski, 2009), embora em muitos casos isso se torne pouco eficaz, pois a deslocalização de muitas destas empresas para países pouco desenvolvidos tem dificultado a ação das autoridades (Vasconcelos, 2006).

O facto dos consumidores e o mercado estarem mais informados e mais exigentes com o impacto ambiental dos produtos que consomem, tem levado as empresas a investirem bastante na investigação de formas de minimizar o impacto dos seus resíduos, para dar uma boa imagem da empresa. (Barbusinski, 2009)

No entanto, o facto da presença de corantes na água poder ser detetada a olho nu, mesmo em concentrações muito baixas, cerca de  $1 \text{ mgL}^{-1}$  (Guaratini et al, 2000), é muitas vezes o fator determinante para a imediata sinalização do problema e assim permite uma ação mais rápida na minimização dos efeitos negativos que possam ser consequência da sua ação no meio ambiente (Oliveira et al, 2012).

#### 1.1.4 Efeitos dos efluentes da indústria têxtil no ambiente

Os efluentes têxteis possuem uma grande carga de compostos orgânicos (amido, dextrinas, gomas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes) e de compostos inorgânicos (carbonatos, sulfatos e cloretos); o pH varia entre o ácido e o básico; a turvação e a cor dependem dos corantes usados; a presença de sólidos totais varia entre 1000-1600 mgL<sup>-1</sup> e a quantidade de sólidos em suspensão varia entre 30-50 mgL<sup>-1</sup> (Ferreira et al, 2004).

Assim facilmente se depreende que estes efluentes são uma importante fonte de poluição para os cursos de água, com impactos fortes no meio ambiente (Guaratini et al, 2000) A ação dos corantes presentes nos efluentes da indústria têxtil tem um grande efeito nos cursos de água, tanto no aspeto visual como ao nível toxicológico (Saggiaro e Oliveira et al, 2011).

A presença de corantes nos efluentes têxteis provoca uma diminuição da capacidade de penetração da luz solar na água, tendo grande impacto no desenvolvimento dos seres vivos e plantas, bem como na qualidade da água para consumo (Lima et al, 2012). A fraca penetração da luz solar nos cursos de água, faz com que as plantas aquáticas não possam realizar a fotossíntese, para produzir Oxigénio (O<sub>2</sub>), e passem a realizar a respiração, (com consumo de O<sub>2</sub>), reduzindo assim a quantidade de Oxigénio disponível na água. (Oliveira et al, 2012). A carência de oxigénio na água acaba por impossibilitar a existência de fauna e flora aquática, que terá também impacto em todos os ecossistemas que deles dependam.

## 1.2 – Corantes têxteis

### 1.2.1 O que são?

O tingimento dos tecidos, é um dos fatores determinantes no sucesso comercial dos produtos têxteis (Guaratini et al, 2000). Este sucesso não se deve apenas a fatores estéticos de coloração, mas também a fatores como a resistência à exposição prolongada à luz solar, resistência à lavagem e à transpiração. Para conseguir estes efeitos os corantes têxteis devem possuir uma elevada afinidade com as fibras em que são aplicados, elevada resistência aos fatores de desbotamento e o seu uso deve ainda ser interessante do ponto de vista económico (Guaratini et al, 2000).

Assim têm sido desenvolvidos vários milhões de compostos corados, sendo que cerca de 10 000 são produzidos à escala industrial, estimando-se que para indústria têxtil existam cerca de 2 000 (Lima et al, 2012). Esta variedade é explicada pela diversidade de fibras usadas nesta indústria, que obrigam a que também os corantes tenham uma ação muito diversa para se ligarem a elas (Guaratini et al, 2000).

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos: as fibras naturais e as fibras sintéticas.

As principais estruturas químicas destas são as que se apresentam na Figura 1.4.

Destas as primeiras duas são Fibras Naturais e as restantes são Fibras Sintéticas. A primeira (1.1) é de origem celulósica e a segunda (1.2) é de origem proteica. Quanto às restantes (1.3) é comercialmente conhecida como Viscose; (1.4) Xantato de Celulose e (1.5) Acetato de celulose são obtidas da madeira; (1.6) poliamida; (1.7) poliéster e (1.8) conhecido como acrílico.

Esta diversidade de fibras obriga a ações muito diversas, por parte dos corantes, durante o processo químico de ligação às mesmas.

Um corante é uma substância corada que em contacto com um suporte se fixa de forma estável comunicando-lhe cor (Morais, 1996).

Inicialmente os corantes usados eram apenas de origem natural (plantas, madeira, etc.), no entanto têm sido desenvolvidas novas substâncias coradas, como os corantes de cuba ou os corantes reativos, que são considerados uma família à parte pelo modo como se ligam às fibras (Zollinger, 1991; Griffiths, 1976; Chirstie, 2001; Hunger; 2003; McLaren, 1986).

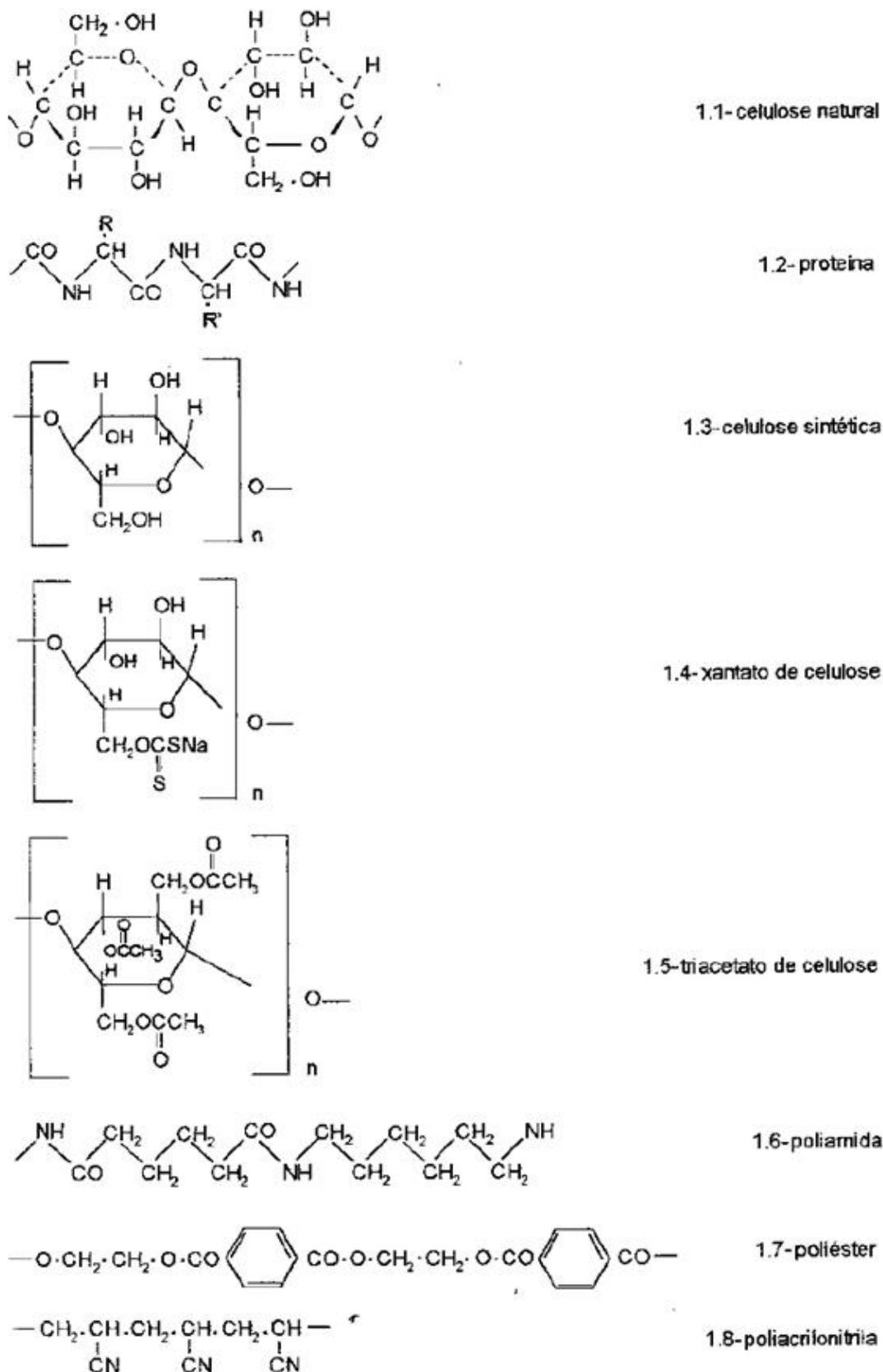


Figura 1.4 – Estrutura química de diversas fibras têxteis naturais e sintéticas (Guaratini et al, 2000).

Na Figura 1.5, apresenta-se uma “árvore” dos corantes, que permite dar conta da diversidade de corantes e da evolução que esta tecnologia tem sofrido ao longo dos tempos (Figura 1.5).

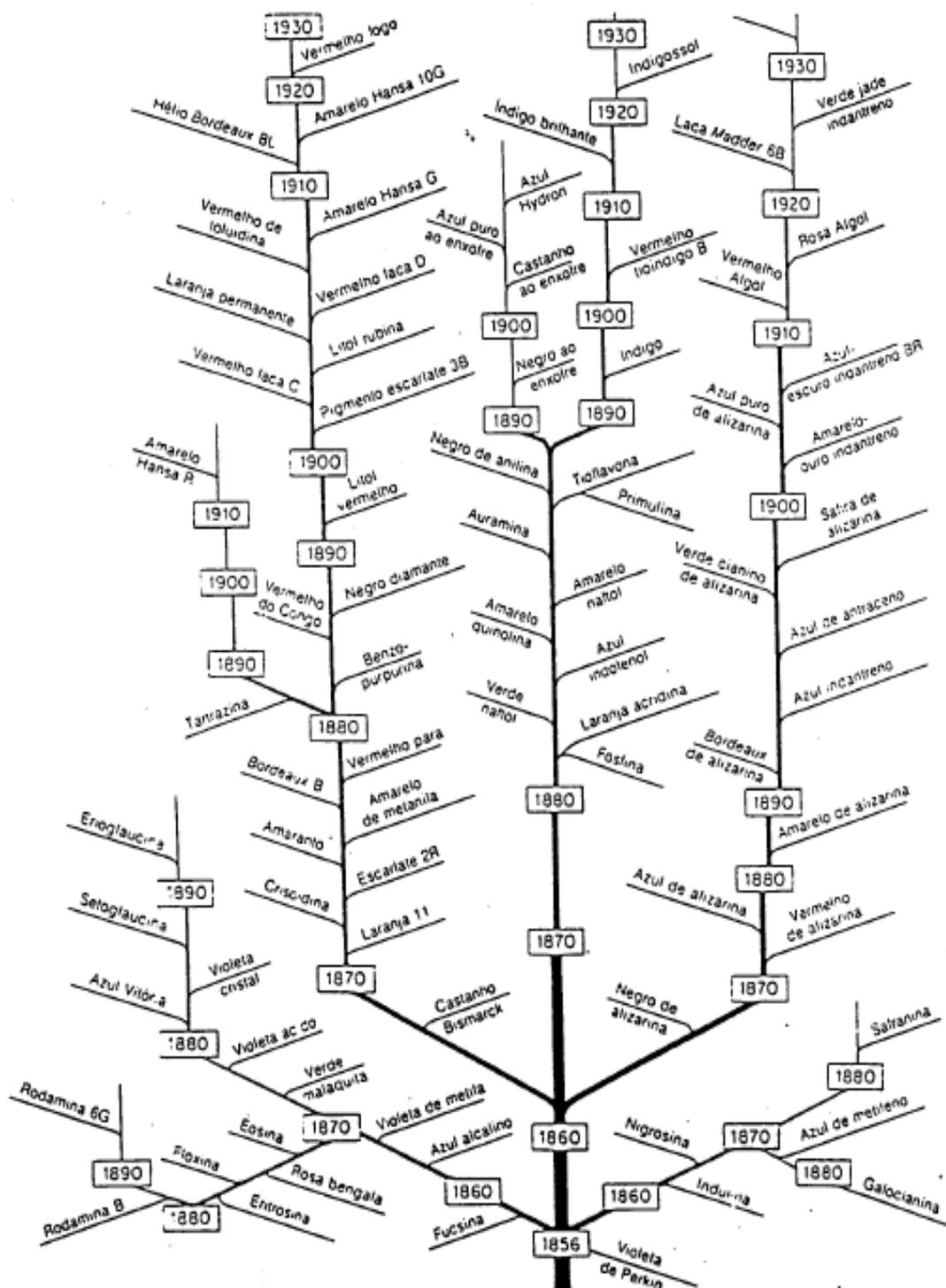


Figura 1.5 – A “árvore” dos corantes (Morais, 1996)

### 1.2.2 Como atuam os corantes?

A forma como os corantes se fixam nas fibras acontece normalmente em solução aquosa e envolve essencialmente quatro tipos de interações (Guaratini et al, 2000; Griffiths, 1976; Hunger, 2003):

- ❖ **Interações iónicas** (como acontece na lã, seda e poliamida); são tingimentos baseados em interações entre os centros positivos dos grupos amino e carboxilatos da fibra, com a carga elétrica do corante.
- ❖ **Interações de Van der Waals** (como pode acontecer com o tingimento de fibras de lã e de poliéster); devem-se à grande aproximação entre as orbitais  $\pi$  da fibra e do corante, ficando a molécula do corante “ancorada” sobre a fibra, sem haver uma ligação efetiva.
- ❖ **Interações de hidrogénio** (como pode acontecer na seda e fibras sintéticas como o acetato de celulose); a ligação estabelece-se entre átomos de hidrogénio ligados covalentemente ao corante e pares de eletrões livres de átomos dadores em centros presentes nas fibras.
- ❖ **Interações covalentes** (como pode acontecer nas fibras de algodão); resultam de uma ligação covalente entre o grupo reativo da molécula do corante (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra.

### 1.2.3 Classificação de corantes

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (Azo, antraquinona, etc.) ou segundo a forma como se ligam às fibras têxteis (Guaratini et al, 2000). Assim podemos ter:

- **Corantes Reativos** – Estes corantes estabelecem uma ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade à cor. São corantes compostos por dois grupos;
  - grupo reativo ou eletrofílico – responsável pela ligação covalente com os grupos hidroxilo, amino, etc. das fibras têxteis
  - grupo cromóforo – responsável pela cor. Os principais são os grupos Azo e Antraquinona.
- **Corantes Diretos** – Estes corantes fixam-se nas fibras têxteis por interações de Van der Waals, onde a afinidade dos corantes é aumentada por exemplo pela

adição de eletrólitos ou pela existência no corante de mais de um grupo Azo, entre outras.

- **Corantes Azóicos** – são compostos sintetizados diretamente sobre a fibra. Esta é impregnada com um composto que serve de agente de acoplamento e que vai reagir durante o tingimento, produzindo um corante.

Este tipo de corantes apresenta alta resistência à ação da luz e da humidade, pela estabilidade da sua fixação na fibra.

- **Corantes Ácidos** – Este grupo corresponde a um vasto conjunto de corantes. No processo de tingimento o corante liga-se à fibra através de uma troca iónica com as moléculas da fibra.

São corantes com uma ampla faixa de cor e forte grau de fixação.

- **Corantes à Cuba** – Este grupo de corantes inclui os Índigos, Tioindigóides e Antraquinóides. Os corantes são insolúveis na água, mas durante o processo de tingimento são reduzidos com ditionito em solução alcalina ficando solúveis. Posteriormente recuperam a sua forma original sobre a fibra por um processo de oxidação do ar, pela ação do  $H_2O_2$ , etc.
- **Corantes de Enxofre** – Ligam-se à fibra por um processo em tudo idêntico aos Corantes à Cuba, sendo que após a sua aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polisulfetos. Produzem efluentes com elevado nível de toxicidade.
- **Corantes dispersivos** – são normalmente usados na coloração de fibras sintéticas. São corantes insolúveis em água, que em suspensão, sofrem hidrólise e precipitam sobre a fibra.
- **Corantes pré-metalizados** – Caracterizam-se pela presença de complexos de iões metálicos, e no processo de tingimento exploram-se a capacidade de interação entre o metal e os grupos funcionais com eletrões livres das fibras, como acontece nas fibras proteicas.

Apresentam forte impacto ambiental pela presença de elevados níveis de metais nos efluentes gerados.

- **Corantes branqueadores** – usados na indústria têxtil com o objetivo de retirar à fibra natural a aparência amarelada, provocada pelos materiais orgânicos da sua estrutura. Este efeito também tem sido conseguido através de ataque químico para a oxidação da fibra.

### 1.2.4 Corantes Azo

Os corantes Azo são os mais usados pela indústria química de tintas e têxtil, sendo 70% dos corantes orgânicos. São usados para corar fibras naturais, alimentos, cosméticos e bebidas. Estes corantes podem ser solúveis em água (tingimento de têxteis) ou gordura (pigmentos para impressão e tintas). (Guaratini et al, 2000)

Os corantes Azo podem ser: Ácidos; Básicos; Mordazes; Reativos; Dispersos; Diretos; Solventes ou Corantes Alimentares.

Na Figura 1.6, apresentam-se as fórmulas de estrutura de dois corantes Azo, destacando a presença do respetivo grupo cromóforo. A Figura 1.6 a) representa uma estrutura de um corante monoazo e a Figura 1.6 b) representa uma estrutura de um corante diazo.



**Figura 1.6** – Estrutura química dos corantes Azo com os respetivos materiais a) Estrutura monoazo do corante Amaranto; b) Estrutura diazo do corante Amarelo Crepúsculo.

O conhecimento pleno das suas nomenclaturas é muito difícil, pois as empresas consideram ser de grande importância a salvaguarda da formulação dos seus produtos comerciais, bem como dos seus processos de fabrico.

Outro ponto importante para esta dificuldade relaciona-se com a descentralização da sua produção, pois as facilidades e condições atrativas proporcionadas pelos países emergentes, tem levado as indústrias mais poluentes a transferir as suas unidades fabris para países menos exigentes em questões ambientais e de segurança e saúde pública, como Índia e China (Vasconcelos, 2006).

A utilização destes compostos na indústria têxtil é um problema para países com uma indústria têxtil forte, pois apesar de não serem produzidos nesses países, o processo de tinturaria é responsável pelo lançamento de grandes quantidades destes corantes nos cursos de água, afetando a fauna e a flora de um qualquer outro local (Chequer et al, 2013).

Os processos convencionais de tratamento revelam uma elevada eficiência, no entanto verificou-se que estes corantes podem sofrer degradação parcial formando compostos mais tóxicos que os originais (Saggiaro e Oliveira et al, 2011).

É assim importante o estudo de processos eficazes na remoção\degradação deste tipo de corantes de efluentes da indústria têxtil e que possam ser simultaneamente rápidos e pouco dispendiosos (Oliveira et al, 2012).

### 1.3 – Métodos convencionais de tratamento de efluentes

Os métodos para tratamento de resíduos industriais convencionais podem dividir-se em dois grupos (Teixeira e Jardim, 2004; Eckenfelder, 2000; Metcalf & Eddy, 2003):

- **Métodos envolvendo transferência de fase** – Nestes métodos o contaminante não é destruído, sendo apenas transferido de fase. Embora reduzam significativamente o volume do meio contaminado, estes métodos não resolve por completo o problema ambiental, pois produzem duas fases distintas, sendo uma de água limpa e outra com o contaminante concentrado que requer um tratamento posterior.

São exemplos destes métodos a precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, centrifugação, destilação, evaporação, etc..

- **Métodos oxidativos convencionais** – Estes métodos destroem efetivamente o corante, podendo ocorrer por métodos Físicos, químicos ou biológicos, destacando-se o tratamento biológico, o tratamento com Cloro e a incineração como os mais usados. (Gogate, 2004 a,b)

Para o tratamento de efluentes têxteis destaca-se o tratamento biológico que faz uso de microrganismos (normalmente bactérias e fungos), para converter a matéria orgânica em constituintes inorgânicos inócuos.

Este método no entanto não pode ser usado na degradação de todos os corantes têxteis, muito por culpa da elevada toxicidade de muitos deles e pelas características do meio em que se encontram em termos de pH, temperatura, etc., que podem matar a cultura usada no tratamento.

Apesar de estes processos terem um desempenho mais eficaz na proteção do meio ambiente, em algumas circunstâncias podem produzir substâncias recalcitrantes ou mais tóxicas que os compostos originais, como acontece com os tratamentos que usam cloro (Saggiaro, 2014; Baird, 2009; Kiely, 1998; Davis & Cornwell, 1998).

## 1.4 – Processos Oxidativos Avançados (POA)

Estudos recentes apontam os Processos Oxidativos Avançados (POA) como uma boa opção para o tratamento de corantes da indústria têxtil por permitirem a mineralização dos corantes através de processos rápidos, relativamente simples e eficazes (Santana, 2010; Alves, 2009; Lima, 2012; Chequer et al, 2013; Khataee & Kasiri, 2010; Oliveira et al., 2008, 2011; Rauf & Ashraf, 2009; Saggiro et al., 2011; Soon & Hameed, 2011).

Os POA têm sido referidos como uma boa opção de futuro para o tratamento de efluentes industriais, principalmente porque, ao contrário do que acontece com os processos tradicionais de tratamento, onde apenas se verifica uma transferência de fase dos poluentes, estes provocam a mineralização efetiva da maioria dos contaminantes degradando-os a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e aniões inorgânicos não tóxicos ou de menor toxicidade facilmente tratáveis (Saggiro e Oliveira et al, 2011 e Oliveira, 2012).

Estes processos são considerados limpos e não seletivos, pois os seus produtos de reação são o dióxido de carbono e a água, além do facto de permitirem o tratamento de vários compostos em simultâneo, sem que a presença de uns afete a degradação dos outros (Santana, 2010; Alves, 2009; Lima, 2012; Bahnemann, 1999; Doll & Frimmel, 2005; Fox & Dulay, 1993).

### 1.4.1 História dos POA

Apesar de a terminologia de “Tecnologias de Oxidação Avançada” só ser usada pela primeira vez em 1973, os tratamentos e desinfeção de águas usando oxidantes fortes data de 1886 (Barbusinski, 2009; Morais, 2005).

Considera-se que o desenvolvimento desta tecnologia passou por quatro etapas, atendendo ao desenvolvimento e à investigação realizada. Fazendo uma busca rápida pela biblioteca Web Of Science sobre o número de publicações com referência ao processo de Fenton aqui usado, verifica-se que:

1ª entre 1976 e 1985 – onde se encontram poucos trabalhos e não se vê uma aplicação concreta destes processos (encontraram-se 271 referências na Web of Science).

2ª entre 1985 e 1990 – quando o aumento das preocupações ambientais fez com que os cientistas vissem nestes processos a possibilidade de definição de um método universal para a degradação dos contaminantes orgânicos (encontraram-se 378 referências na Web Of Science).

3ª durante a década de 90 – desenvolvem-se variados estudos com resultados contraditórios tendo-se dado especial interesse às limitações e inconvenientes destes processos (encontraram-se 2110 referências na Web of Science).

4ª e última – hoje é possível olhar para estes processos de uma forma mais pragmática e mais informada das reais possibilidades desta tecnologia, onde se pretende uma aplicação mais viável e competitiva (encontraram-se 19777 referências na Web of Science).

Avaliando a evolução que este número de referências a Fenton teve ao longo dos últimos tempos, verifica-se o interesse crescente que este tipo de tratamento tem suscitado junto da comunidade científica.

#### **1.4.2 Processos mais usados**

Os POA caracterizam-se por permitirem a degradação da maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e aniões inorgânicos, usando reações de degradação com espécies intermédias oxidantes, normalmente os radicais Hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), com elevado potencial de redução (2,8 V) sendo apenas superado pelo Flúor ( $\text{F}^\bullet$ ) com 3,03 V.

A geração destes radicais pode acontecer por reação com oxidantes fortes como o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o Ozono ( $\text{O}_3$ ); através do uso de semicondutores como o Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ), ou por irradiação ultravioleta (UV).

Os processos que fazem uso de catalisadores sólidos são designados de Heterogéneos, enquanto os demais são designados de Homogéneos.

**Tabela 1.1** – Processos Oxidativos Avançados (Oliveira, 2012; Peres, 2011)

Processos Oxidativos Avançados	Com Irradiação	Sem Irradiação
<b>Homogêneos</b>	O <sub>3</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Feixe de Electrões Ultra-Sons H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US UV/US Foto-Fenton	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
<b>Heterogêneos</b>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Electro-Fenton

Sem se pretender realizar aqui um estudo desenvolvido de todos os POA usados pela indústria, destacam-se aqui três dos mais interessantes para a degradação de corantes da indústria têxtil.

#### 1.4.2.1 TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV

É o processo mais usado de Foto-catálise Heterogénea, onde os compostos em solução são oxidados usando como catalisador um semicondutor sólido dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) (Fujishima, Rao & Tryk, 2000) ativado por radiação UV (Jiménez, 2014; Bahnemann, 1999; Doll & Frimmel, 2005; Fox & Dulay, 1993), como se representa na Figura 1.7.

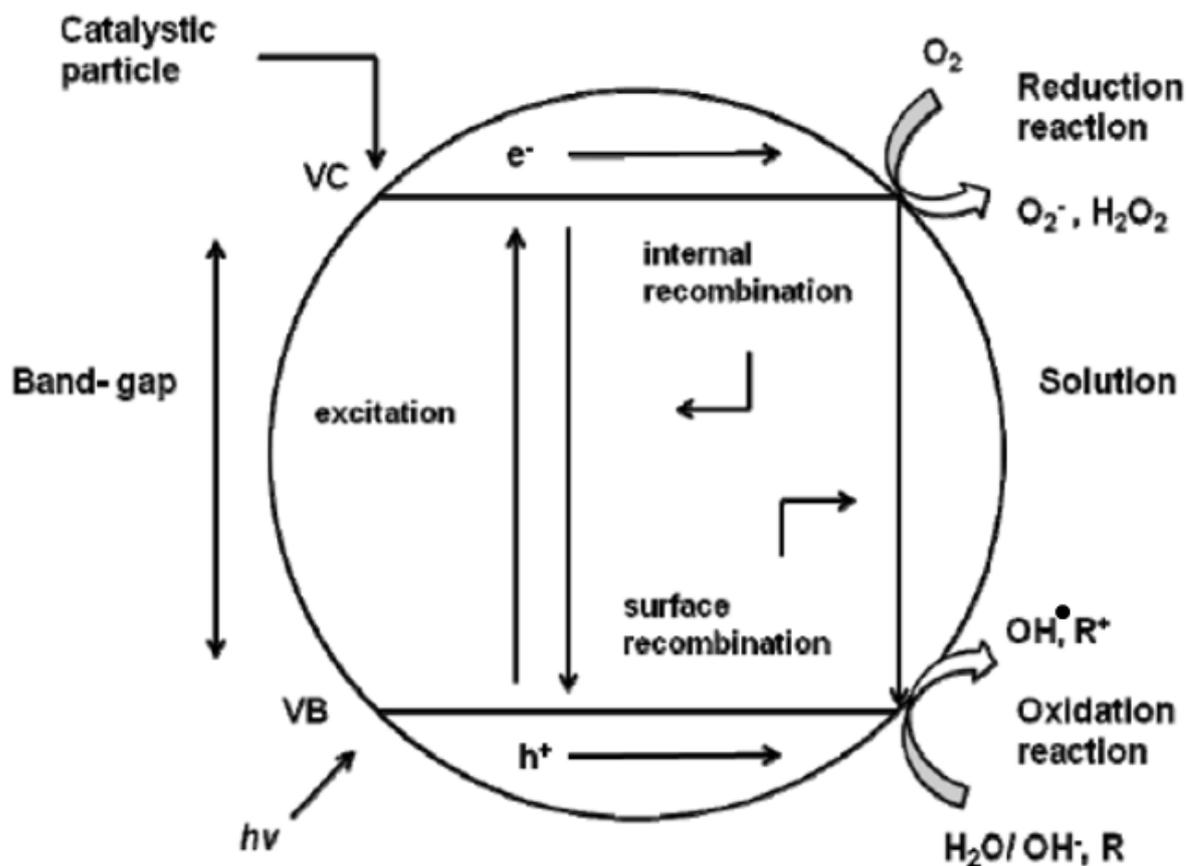


Figura 1.7 – Mecanismo de ativação do  $\text{TiO}_2$  (Oliveira 2012 e referências aí citadas).

Este semicondutor revela-se uma boa opção devido à sua elevada foto-atividade, estabilidade e baixo custo.

Os semicondutores a serem usados na foto-catálise devem ter a capacidade de absorver a radiação UV e Visível, devem ser foto-estáveis e biológica e quimicamente inertes, como acontece com o  $\text{TiO}_2$ , CdS e o ZnO que são os mais estudados (Oliveira, 2012; Andreozzi, 2003; Peres, 2011; Vogna, 2004; Malato, 1999).

#### 1.4.2.2 Fenton

Foi em 1894 que Henry John Horlman Fenton (Londres, 18/02/1854 a 13/02/1929), na Universidade de Cambridge, descobriu um fenómeno que mais tarde seria apelidado de Processo Fenton, em sua homenagem (Walling, 1975; Malato, 2007b).

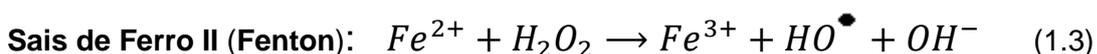
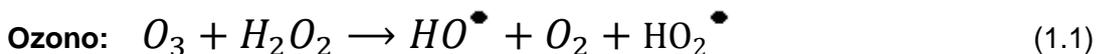
Fenton descobriu que, na ausência de luz, os sais de Ferro conseguiam oxidar o Ácido Málico, quando em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Mais tarde, na década de 40 do séc. XX, F. Haber e J.J. Weiss, propuseram que esse efeito oxidante era conseguido pela presença dos radicais hidroxilo  $HO^\bullet$ , que teriam assim um elevado potencial de redução.

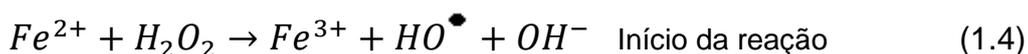
Em finais dessa mesma década J.H. Merz e W.A. Waters mostraram que era possível determinar, por relações estequiométricas, a sensibilidade de vários compostos ao ataque destes radicais, bem como o destino dos radicais intermédios que se formavam.

Ainda hoje o mecanismo da reação não está completamente entendido, sendo no entanto assumido que os radicais hidroxilo desempenham papel fundamental do processo (Walling, 1975).

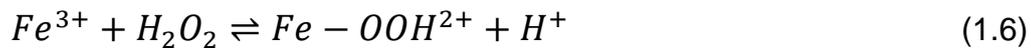
O  $H_2O_2$  é um agente oxidante forte ( $E^\circ = 1,80$ ), no entanto, a oxidação por  $H_2O_2$  é pouco eficaz pelo facto de ser uma reação lenta. Porém, se for ativada pela presença de sais de Ferro (1.3), pela presença de Ozono (1.1) ou por radiação UV (1.2), pode dar origem a radicais Hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) com elevado potencial oxidante:



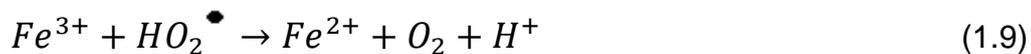
A reação por reagente Fenton resulta da mistura de  $H_2O_2$  com sais de Ferro II, formando radicais Hidroxilo ( $HO^\bullet$ ) segundo uma sequência complexa de reações, em meio aquoso:



Além disso, os iões  $Fe^{3+}$  formados podem catalisar o  $H_2O_2$  decompondo-o em  $O_2$  e  $H_2O$ , podendo ainda participar na regeneração de iões de Ferro II e produzir radicais como se mostra nas equações de (1.6) a (1.10):



Estes radicais formados competem também pelos reagentes e produtos da reação (1.4) num complexo conjunto de reações:



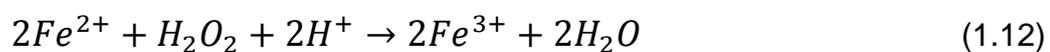
Pela reação (1.10) é visível que o  $H_2O_2$  pode funcionar como iniciador da reação ou, como neste caso, um consumidor de radicais  $HO^\bullet$ .

Estes radicais  $HO^\bullet$  podem oxidar compostos orgânicos (genericamente RH) pela extração de prótons ( $H^+$ ), produzindo radicais ( $R^\bullet$ ) muito reativos que podem ser posteriormente oxidados:



Como a reação (1.10) é mais lenta que a (1.11) então esta pode ser favorecida mantendo uma elevada relação entre as concentrações dos compostos orgânicos a tratar e a quantidade de  $H_2O_2$   $[RH]/[H_2O_2]$ .

Assim a reação de Fenton foi resumida a:



O que sugere que a presença de íons  $H^+$  (meio ácido) favorece a degradação do  $H_2O_2$  para produzir os radicais hidroxilo.

Em meio ácido e na presença de excesso de  $Fe^{2+}$  pode-se iniciar uma sequência de oxidação de radicais:



Os radicais livres formados na reação (1.13) podem ser oxidados pelo  $Fe^{3+}$  (1.16), reduzidos pelo  $Fe^{2+}$  (1.17) ou, dimerizados (1.18):



Entretanto, acontecem muitas outras reações simultâneas, por exemplo os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  formados nas reações (1.16) e (1.17) reagem com os íons hidróxido ( $OH^-$ ) na formação de complexos de Hidróxido de Ferro II e Hidróxido de Ferro III, que podem apresentar-se em diversas formas mais ou menos hidratadas conforme o pH do meio.

Ainda não está completamente compreendida a importância relativa de outras espécies oxidantes também presentes, tais como os radicais hidroperóxilos,  $HO_2^\bullet$ ; o  $Fe(IV)$ ,  $FeO^{2+}$ ; oxigênio molecular dissolvido; hidroperóxidos orgânicos e outros produtos intermédios formados durante a degradação (Walling, 1975; Nogueira et al, 2007; Neyens e Baeyens, 2003).

Apesar de ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos, esta reação apresenta algumas limitações (Neyens e Baeyens, 2003; Laat, 2004; Pignatello, 2006;

Malato, 2007a; Kavitha & Palanivelu, 2004; Soon & Hameed, 2011; Umar et al., 2010; Soon, A.N., Hameed, B.H., 2011; Hicapié, 2005):

1º - Diminui a sua velocidade após o início da oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , o que pode obrigar ao uso de quantidades elevadas de sais de Ferro.

2º - A formação de produtos intermédios recalcitrantes, que inibem a mineralização total.

Um dos principais produtos intermédios é o Ácido Oxálico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , que é um ácido forte e que é muito persistente. A solução, inicialmente a pH 3, pode assim ser acidificada a pH 2. Além disso, o anião oxalato é um agente quelante eficaz do  $\text{Fe}^{3+}$ , inibindo a sua passagem a  $\text{Fe}^{2+}$  (Neyens e Baeyens, 2003).

É determinante a relação entre a quantidade de iões  $\text{Fe}^{2+}$  e a de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pois:

- Se a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  for superior à necessária em relação à de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o tratamento tende a ter o efeito de uma coagulação química.

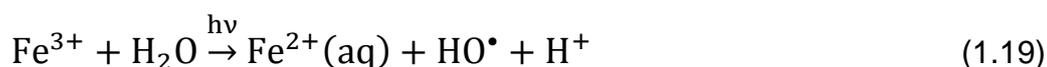
- Se a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  exceder a de  $\text{Fe}^{2+}$  então o tratamento tende a ter um efeito de oxidação química.

Este é assim um processo estudado desde os anos 60 com vista a uma possível utilização à escala industrial no tratamento de efluentes, tendo a complexidade do processo dificultado a total compreensão do mesmo, apesar de ter já sido bem comprovada a sua eficácia. (Nogueira et al, 2007; Neyens e Baeyens, 2003).

#### 1.4.2.3 Foto-Fenton

A reação de foto-Fenton, é também designada por Reação de Fenton foto assistida, pois consiste em submeter a mistura reacional de Fenton à radiação UV/luz visível (Nogueira et al, 2007).

No final do século XX descobriu-se que a reação Fenton pode ser acelerada quando se realiza a irradiação dos sistemas reacionais Fenton, com radiação na gama do UV-Vis, reação esta que também apresenta um pH ótimo de aproximadamente 3.



Este valor de pH é explicado pela própria estequiometria da reação, pois para  $\text{pH} < 2$  a espécie dominante é o  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , que absorve pouca radiação na gama do UV

abaixo dos 300 nm. A valores de pH > 3, as soluções preparadas de Ferro III tornam-se supersaturadas com hidróxido de ferro coloidal  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , podendo ocorrer a precipitação dos óxidos de ferro hidratados se estiverem em repouso algum tempo. A pH=3, no entanto a espécie predominante é o  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ , que absorve essencialmente radiações na banda do UV. Assim verificou-se que este ião sofre a reação:



Assim com esta irradiação além de regenerar o  $\text{Fe}^{2+}$  ainda produz outro radical  $\text{HO}^\bullet$  (Nogueira et al, 2007).

Pelas reações apresentadas ainda é evidente que o processo de Foto-Fenton decompõe  $\text{H}_2\text{O}$  e não  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diminuindo a quantidade de peróxido necessária e ainda é mais rápido que a regeneração sem irradiação.

Este processo apresenta assim várias vantagens do ponto de vista ambiental (Walling, 1975; Nogueira et al, 2007):

1º Na degradação de um elevado número de compostos orgânicos não produz poluentes novos e requer pequenas quantidades de sal;

2º O Ferro III residual pode ser precipitado como hidróxido de Ferro, bastando para isso aumentar o pH da solução;

3º O  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual decompõe-se de forma espontânea em  $\text{H}_2\text{O}$ .

Este processo apresenta-se assim como sendo a melhor opção para tratamento de efluentes industriais, pelo seu baixo custo e por ser amigo do ambiente.

## **2- Parte Experimental**



## 2.1 – Reagentes e Materiais

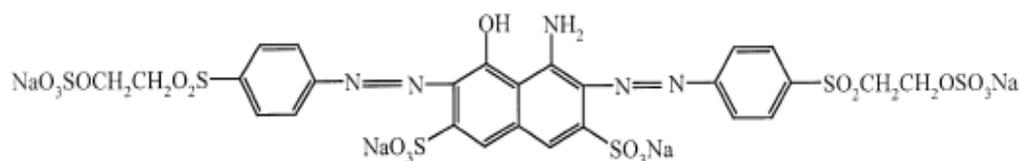
### 2.1.1 – Reagente de Fenton

O reagente de Fenton resulta da ação conjunta de duas substâncias, a saber, o Peróxido de Hidrogénio  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Maialab, 9%, 30V) e um sal de Ferro II ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Como fonte de sais de ferro II utilizou-se Sulfato de Ferro II Heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e Sulfato de Ferro II Amoniacal Hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ambos fornecidos pela José Manuel Gomes do Santos, 95%.

### 2.1.2 – Corante - Remazol Azul RGB

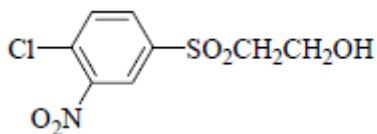
O corante usado neste trabalho foi o Remazol Azul RGB (gentilmente cedido pela DyeStar Brasil) constituído por dois compostos diferentes o C.I Reactive Black e o C.I Reactive Azul 220:

- O corante C.I. Reactive Black (disazóico divinilsulfona) presente numa quantidade entre 25 e 35% (Nº CE: 241-164-5) (Figura 2.1). Relativamente à segurança na sua utilização apresenta baixa perigosidade, podendo no entanto implicar alguns riscos de pouca gravidade por inalação, ingestão ou por absorção por via cutânea. Por precaução deve evitar-se o contacto com o corpo humano, bem como a inalação ou ingestão.



**Figura 2.1** – Estrutura Química do corante disazóico divinilsulfona; C.I Reactive Black 5

- O corante C.I Reactive Azul 220 (formazano-vinilsulfona) presente numa quantidade entre 15-25% (Nº. CAS: 90341-71-2) (Figura 2.2). Relativamente à segurança na sua utilização considera-se que não apresenta cuidados especiais, sendo considerado “Irritante”.



**Figura 2.2** - Estrutura Química do formazano-vinilsulfona; C.I Reactive Azul 220.

### 2.1.3 – Outros Reagentes

Foram ainda usados os seguintes reagentes:

- Sulfato de Ferro II Heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , José Manuel Gomes do Santos, 95%)
- Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , José Manuel Gomes do Santos, 95%)
- Peróxido de Hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , MaiaLab, 9%, 30V)
- Água Destilada produzida no Laboratório (destilador de água Bicasa Mody 2)
- Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Fluka, P.A.)
- Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ , Panreac, 98%)
- Sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Riedel-de Haen, P.A.)

### 2.1.4 – Materiais

Na preparação das soluções e restante trabalho foram usados os seguintes materiais:

- Balão volumétrico de 1000 mL
- Goblet de 100 mL
- Pipeta Pasteur
- Pipeta graduada 10mL, 5mL
- Micropipeta automática de precisão (Nahita 6600 series de 50µL, Figura 2.3 a)
- Seringa volumétrica graduada (Hamilton Gastight #1705 50µL, Figura 2.3 b)
- Espátula
- Vidro de relógio
- Esguicho de água destilada

- Funil de vidro
- Vareta de vidro
- Papel de alumínio
- Papel de filtro



**Figura 2.3** – Materiais e equipamentos usados: a) Micropipeta automática de precisão (Nahita, Modelo 6600 series, 50µL); b) Seringa volumétrica graduada (Hamilton, Modelo Gastight #1705, 50µL); c) Centrífuga (Sigma, Modelo 2K15); d) Centrífuga de mesa (J.P. Selecta, Modelo Angular); e) Balança analítica de precisão com 4 casas decimais (OHAUS, Modelo AS120); f) Cronómetro e g) Agitador magnético (SBS, Modelo A06).

## 2.2 – Equipamentos

Foram usados os seguintes equipamentos:

- Centrífuga (Sigma, Modelo 2K15) (ver Figura 2.3 c)
- Centrífuga de mesa (J.P. Selecta, Modelo Angular) (ver figura 2.3 d)
- Balança analítica de precisão com 4 casas decimais (OHAUS, Modelo AS120) (ver Figura 2.3 e)
- Cronómetro (ver Figura 2.3 f)
- Agitador magnético (SBS, Modelo A06) (ver Figura 2.3 g)
- Os espectros de absorção UV-Vis foram medidos num Espectrofotómetro de duplo feixe Cary 100 da Varian, com células de 1cm de percurso óptico. (ver Figura 2.4)



**Figura 2.4** - Espectrofotómetro de duplo feixe Cary 100 da Varian.

## 2.3 – Estrutura do trabalho

Neste trabalho pretende-se encontrar as condições adequadas para degradar corantes Azo por Processos Oxidativos Avançados, especificamente utilizando o Reagente de Fenton, com o objetivo de encontrar um processo simples, rápido e economicamente interessante para ser usado pela indústria têxtil.

Usou-se o corante Remazol Azul RGB como ponto de partida para o ajustar do método de degradação, com o objetivo de verificar a eficácia do mesmo, para posteriormente aplicar a outros corantes.

Para o estudo partiu-se de uma solução corada do corante Remazol Azul RGB em água, tendo-se usado uma concentração de corante de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , considerada normal para estar presente num efluente de uma tinturaria (Ferreira, 2004 e Alves, 2009).

Usou-se como agente de degradação e fonte de radicais hidroxilo o reagente de Fenton, que é considerado um dos métodos mais eficazes na degradação de corantes. O reagente de Fenton tem uma ação considerada não específica e limpa, por atacar um leque de substâncias muito variado e normalmente dar origem a produtos da degradação que são menos poluentes que a substância a degradar, uma vez que no limite as substâncias são degradadas a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Santana, 2010 e Nogueira, 2007).

Do ponto de vista experimental, o trabalho está dividido em 4 partes, a saber:

### 1º - Acerto das quantidades do reagente Fenton

Uma vez que este reagente resulta da ação conjunta de duas substâncias (sal de Ferro II e Peróxido de Hidrogénio), há que acertar vários parâmetros:

- a) Volume de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- b) Massa de sal de Ferro II
- c) Tipo de sal de Ferro II

As etapas a) e b) foram realizadas em simultâneo. Inicialmente tentou-se acertar os dois compostos em separado mas acabou por funcionar melhor um ajuste simultâneo dos dois compostos.

A etapa c) foi realizada com testes aos sais disponíveis. Experimentaram-se dois sais de Ferro II (Sulfato de Ferro II Heptahidratado e Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado), tendo-se decidido pela utilização preferencial de um deles (Sulfato de Ferro II Heptahidratado).

## **2º - Efeito do pH do meio reacional**

Testou-se a influência do pH do meio reacional. Realizaram-se testes a pH=3, pH=6 e pH=11.

A literatura consultada aponta para uma maior eficácia do método a pH ácido próximo de 3 (Santana, 2010; Nogueira, 2007 e Alves, 2009), no entanto como a intenção é conseguir um processo economicamente interessante, os valores de pH=6 e pH=11 obrigariam a uma correção menor do pH do meio e como tal podem ser economicamente mais vantajosos, ainda que menos eficazes do ponto de vista das taxas de degradação atingidas.

## **3º - Concentração do corante**

Pretendeu-se estudar a eficácia do método de Fenton para concentrações de corante superiores à concentração escolhida para teste, i.e., 20 mgL<sup>-1</sup>. Realizaram-se assim testes com concentrações de corante de 20 mgL<sup>-1</sup>, 40 mgL<sup>-1</sup> e 80 mgL<sup>-1</sup>. Uma vez que os efluentes da indústria têxtil são muito variados e as cargas de corante também podem variar, pretendeu-se verificar a eficácia do método com cargas de corante mais pesadas.

## **4º - Simulação de um efluente real**

Por último testou-se uma situação usando soluções mais próximas de efluente real, usando água do lago da ESTG, adicionando alguma perturbação ao sistema para verificar a robustez do mesmo.

Realizaram-se testes com uma solução corada preparada com a água do lago da ESTG; o objetivo foi verificar a eficácia do método numa situação mais próxima da real, pois num efluente industrial o corante não aparece apenas dissolvido em água destilada e há a presença de muitas outras substâncias que podem interferir com o método. A escolha da água do lago da ESTG prendeu-se apenas com a disponibilidade da mesma, pois não foi possível obter um efluente têxtil real em tempo útil.

## 2.4 – Preparação e recolha das amostras para análise

### 2.4.1 Preparação da solução de corante em água (efluente modelo)

A preparação de amostras de corante Remazol Azul RGB, a utilizar como efluente modelo a remediar, foi realizada pelo seguinte procedimento:

- Num Gobelet pesou-se a massa de corante (normalmente 20mg).
- Dissolveu-se o corante em água destilada até dissolução total.
- Transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 1000 mL, junto com as águas de lavagem do Gobelet onde foi feita a pesagem inicial para minimizar as perdas de corante nesta transferência.
- Seguidamente aferiu-se o volume até 1000mL (Figura 2.5a).

a)



b)



**Figura 2.5 a)** Solução a usar como efluente modelo e **b)** Amostra de corante utilizada como efluente modelo.

### 2.4.2 Preparação do meio reacional para degradação do efluente modelo pelo reagente de Fenton

O tratamento pelo processo de Fenton das amostras de corante a utilizar como efluente modelo a remediar foi realizado pelo seguinte procedimento:

- Num Gobelet de 100 mL mediu-se a massa de sal de Ferro II a usar, adicionando 100 mL da solução corada previamente preparada (Figura 2.5 b).
- Juntou-se o agitador magnético.

- Cobriu-se o Gobelet com folha de alumínio para total isolamento luminoso (Figura 2.6 a)).
- Iniciou-se a agitação.
- A reação de Fenton só se inicia com a adição de  $H_2O_2$  e foi nesse momento que se iniciou a contagem dos tempos de reação com o cronómetro (Figura 2.6 b)).

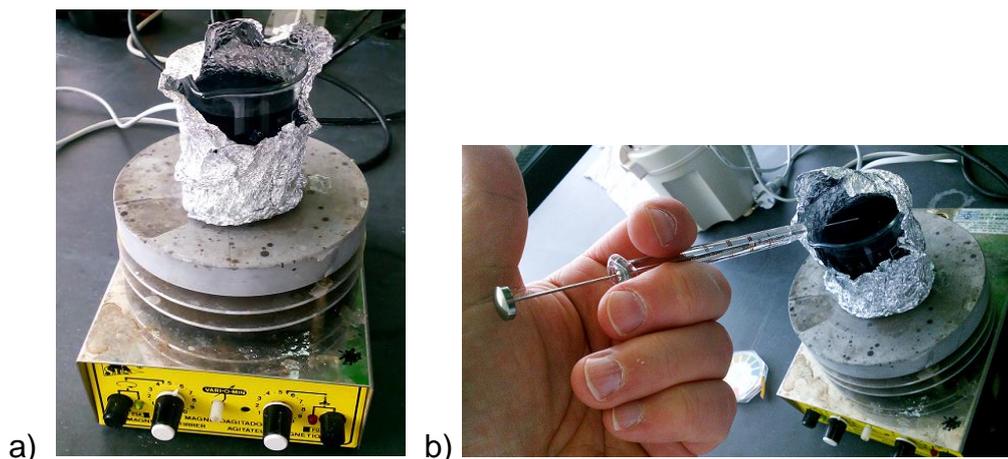


Figura 2.6 – a) Reator em agitação; b) Adição de reagentes

### 2.4.3 Recolha de amostras a analisar no decurso do tratamento de remediação

- Prepararam-se previamente os tubos de ensaio para recolha de amostras, em número superior às análises programadas (para os intervalos de tempo pré-estabelecidos após o início da reação de Fenton).
- Recolheram-se aproximadamente 5 mL de amostra para o tubo de ensaio aos tempos de 1, 5, 10, 15 e 20 minutos.

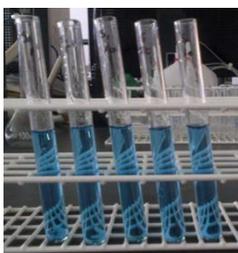
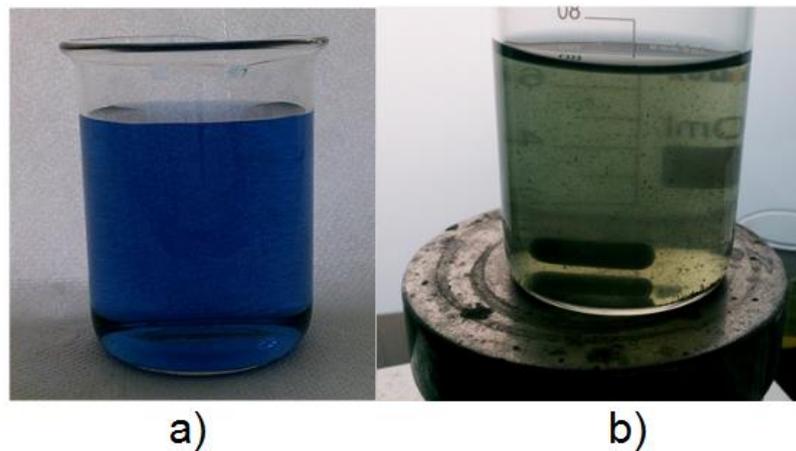


Figura 2.7 – Amostras recolhidas para análise.

#### 2.4.4 Teste de metodologias de recolha e análise de amostra

Antes de analisar as amostras no espectrofotómetro testaram-se várias hipóteses/métodos, algumas destas forçadas por questões técnicas e imprevistos.

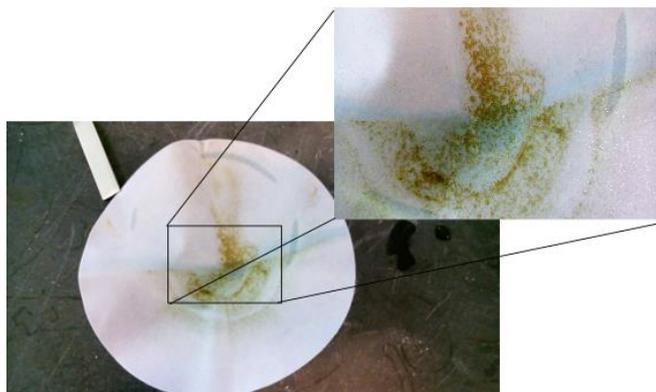
I - As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio (tendo-se verificado que a presença de borras na solução a analisar provocava interferência na análise espectrofotométrica, razão pela qual a metodologia foi abandonada) (ver Figura 2.8).



**Figura 2.8** – a) Reator com a solução de Remazol Azul RGB ( $20 \text{ mgL}^{-1}$ ) a tratar; b) Reator com a mesma solução após 20 minutos de tratamento com o reagente de Fenton.

II - As amostras passaram a ser centrifugadas durante 3 minutos antes da análise espectrofotométrica, com o objetivo de limpar a turvação provocada pela formação da borra com os complexos de Ferro (verificou-se ser um procedimento adequado embora inviabilize a leitura ao 1 minuto, razão pela qual este ensaio apenas era centrifugado durante 30 segundos).

III - As amostras passaram a ser filtradas usando um funil e papel de filtro, antes da análise, a alteração do método deveu-se ao facto de a centrifugadora, que estava a usar-se, se ter avariado, obrigando a procurar um processo alternativo (este processo acabou por se verificar inadequado pois para além de remover a borra formada durante o tratamento, parte do corante adere às fibras de celulose do filtro, inviabilizando qualquer conclusão sobre a eficácia do método, como se pode ver na Figura 2.9).



**Figura 2.9** – filtro após a filtração de uma amostra de Remazol Azul RGB tratada com reagente de Fenton, para análise espectrofotométrica.

IV - Como os resultados das análises resultantes da filtração pareciam confusos e de difícil análise, pensou-se que era por não conseguir parar a reação durante a filtração. Passou-se a recolher as amostras para tubos de ensaio com aproximadamente 5g de Sulfito de Sódio com o objetivo de parar a reação. Verificou-se que o Sulfito de Sódio não parava a reação de Fenton.

Assim entendeu-se que este método seria desnecessário, uma vez que não funcionava e as análises eram realizadas imediatamente após a recolha. Além disso o Sulfito de Sódio podia interferir com a eficácia do método de Fenton a estudar, pois é um agente branqueador de corantes (Focor S.A., 2004).

V - Os resultados finais aqui apresentados foram obtidos com as amostras a serem centrifugadas antes da análise, com a retirada da primeira amostra aos 20s de reação e centrifugação até ao 1 minuto. Depois de se verificar que este tempo de centrifugação é adequado à remoção da borra formada na primeira amostra, sendo as seguintes sujeitas a 2 minutos de centrifugação (Figura 2.10). Este ensaio foi possível recorrendo a uma nova centrífuga de mesa mais eficiente (Figura 2.3.2).



**Figura 2.10** – Amostra após reação de Fenton recolhida para análise, após centrifugação.

Após a centrifugação, para remoção da borra formada durante o tratamento de Fenton, o líquido sobrenadante é retirado para uma célula espectrofotométrica de 1cm e o espectro de absorção da amostra registado com auxílio do espectrofotómetro.

#### **2.4.5 Análise espectrofotométrica de amostras**

A degradação será seguida pela medição do espectro de absorção das amostras do efluente modelo antes e diversos tempos após o início do tratamento de Fenton. Para o efeito registaram-se os espectros de absorção das amostras com um espectrofotómetro.

A eficácia do método de tratamento para remediação do efluente modelo será inferida da variação/diminuição da cor da solução do efluente modelo tratado, comparando o valor da sua Absorvância ao máximo de absorção do corante.

Nesta análise será avaliada e determinada a taxa de degradação do corante, comparando a degradação atingida com o valor apresentado nesta análise ainda sem adição dos corantes.

## 2.5 – Parâmetros avaliados na degradação do corante

### 2.5.1 Acerto das quantidades do reagente Fenton

Na literatura refere-se que a relação óptima dos diferentes componentes do reagente de Fenton está próximo dos 150  $\mu\text{L}$  (de  $\text{H}_2\text{O}_2$ )/L e 70 mg (de sal de Ferro II)/L a  $\text{pH} = 3$ , para o corante Azo Solophenyl Yellow Arle (Santana, 2010). Usaram-se estes valores como referência de partida para o acerto e otimização do método de Fenton, tendo-se iniciado os testes adicionando um volume inferior de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

Para 100 mL de amostra de solução corada de Remazol Azul RGB ( $20 \text{ mgL}^{-1}$ ) a tratar foram adicionados inicialmente 8  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 7 mg de sal de Ferro II.

A escolha destes valores deveu-se também ao facto de ser comumente referido que o método forma uma borra que interfere com a leitura dos valores na análise espectrofotométrica, optou-se então por iniciar os testes com valores mínimos com o objetivo de minimizar o aparecimento desta borra.

Na realização destes testes tentou-se sempre alterar um dos parâmetros mantendo todos os outros constantes, com o objetivo de avaliar o impacto de cada uma destas alterações em separado e decidir quanto à otimização conseguida para cada uma delas.

Foram testadas as seguintes condições:

1º **Relação entre o Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a massa de sal de Ferro II** – Iniciou-se o teste com 70 mg de sal e 80  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por litro de solução (para as amostras de 100 mL adicionou-se 7 mg de sal e 8  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

2º **Tipo de sal** – Usando as melhores condições definidas no ponto anterior, mantendo a quantidade de iões  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, usaram-se os sais Sulfato de Ferro II Heptahidratado e Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado.

### 2.5.1.1 – Quantidade de sal vs. Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Foram realizados testes com vários valores de volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nomeadamente com 8 µL, 15 µL, 20 µL, 25 µL, 30 µL e 35 µL e, com vários valores de massa de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado, nomeadamente 7 mg, 15 mg, 20 mg e 25 mg.

Iniciaram-se os testes com os valores mais baixos (8 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 7 mg de sal de Ferro II) e depois os testes seguintes foram decididos em função das conclusões que se conseguiam dos testes já realizados.

### 2.5.1.2 – Tipo de sal

Realizaram-se testes usando dois sais de Ferro II, a saber:

- Sulfato de Ferro II Heptahidratado [FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O]
- Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado [(Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)]

Os testes foram realizados nas condições mais favoráveis determinadas no ponto anterior (para 100 mL de solução de corante Remazol Azul RGB 20 mgL<sup>-1</sup> a Massa de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado 20 mg; Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 µL, em meio ácido pH=3, ver secção 3.2.1) para o sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado e mantendo a quantidade de Fe<sup>2+</sup> em solução.

Nas condições em que se atingiram os melhores resultados tinha-se 20 mg de Sulfato de Ferro II Heptahidratado no volume de 100 mL da solução corada.

Como M (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) = 278 gmol<sup>-1</sup>, então:

$$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} \Leftrightarrow n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{20 \times 10^{-3}}{278}$$

$$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 7,194 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Mantendo o mesmo número de moles de íons  $\text{Fe}^{2+}$  para o volume de 100 mL, mudando o sal para  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , com  $M(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 391.8 \text{ g/mol}$ , então:

$$m_{(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = n_{(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} * M_{(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$$
$$m_{(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 28,2 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Assim foram realizados os testes para estas duas situações:

❖ **Situação 1** – Sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), em amostras de 100 mL

- Massa de sal = 20 mg
- Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 30  $\mu\text{L}$
- pH=3

❖ **Situação 2** – Sal Sulfato Ferroso II amoniacal hexahidratado ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), em amostras de 100 mL

- Massa de sal = 28,2 mg
- Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 30  $\mu\text{L}$
- pH=3

### 2.5.2 – Efeito do pH

A literatura (Santana, 2010) sugere que as condições ótimas de funcionamento do reagente de Fenton incluem um ambiente com pH ácido, próximo de 3.

Realizaram-se testes com:

- ❖ pH=3 (com adição de ácido acético concentrado)
- ❖ pH=6 (valor registado com a água destilada usada para a preparação das amostras)
- ❖ pH=11 (com adição de hidróxido de sódio).

### 2.5.3 – Efeito da variação da concentração do corante

Realizaram-se grande parte dos testes com uma concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  para acertar o método de análise, pois a concentração de corantes nos efluentes têxteis podem variar bastante, chegando a variar de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  a  $100 \text{ mgL}^{-1}$  (Alves, 2009).

Realizaram-se testes com a concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $40 \text{ mgL}^{-1}$  e de  $80 \text{ mgL}^{-1}$ , mantendo a relação entre as substâncias do reagente de Fenton, para verificar a robustez do método. Assim estudaram-se estas três situações diferentes, mantendo sempre a proporção entre as diferentes substâncias presentes na reação.

Com o objetivo de verificar a concordância de comportamento das diferentes situações, realizaram-se também, neste caso, testes a  $\text{pH}=3$  e a  $\text{pH}=6$ , para ver se a degradação mantém os mesmos valores quando a carga de corante é superior.

Não foram realizados testes a  $\text{pH}=11$ , uma vez que os valores obtidos para as taxas de degradação a este  $\text{pH}$  são tão baixas que claramente não é uma opção trabalhar a  $\text{pH}$  básico (ver secção 3.4).

### 2.5.4 – Simulação de um efluente

#### 2.5.4.1 – Usando água destilada

Realizaram-se as análises, para ajustar o método de degradação do corante, num efluente modelo obtido sempre pela dissolução do corante em água destilada, tendo por isso o ensaio um carácter essencialmente laboratorial. Esta situação permitiu estudar a influência de cada um dos parâmetros considerados em separado.

No entanto, o estudo assim realizado estará ainda longe da situação real, onde o corante estará presente numa mistura de substâncias, sofrendo na sua degradação a influência da presença de todas essas substâncias (Saggioro, 2014; Maia 2013). Para aproximar o estudo das condições reais decidiu-se então preparar as amostras para análise usando água de outra origem, onde a presença de outras substâncias, nomeadamente iões, podia trazer alguma perturbação ao processo.

Optou-se por usar a água do lago da ESTG, pois a indústria têxtil usa grandes quantidades de água proveniente de cursos de água natural.

Estas amostras foram preparadas de acordo com o procedimento já descrito, mantendo as condições mais favoráveis pré-determinadas.

#### **2.5.4.2 – Usando água do lago da ESTG Portalegre**

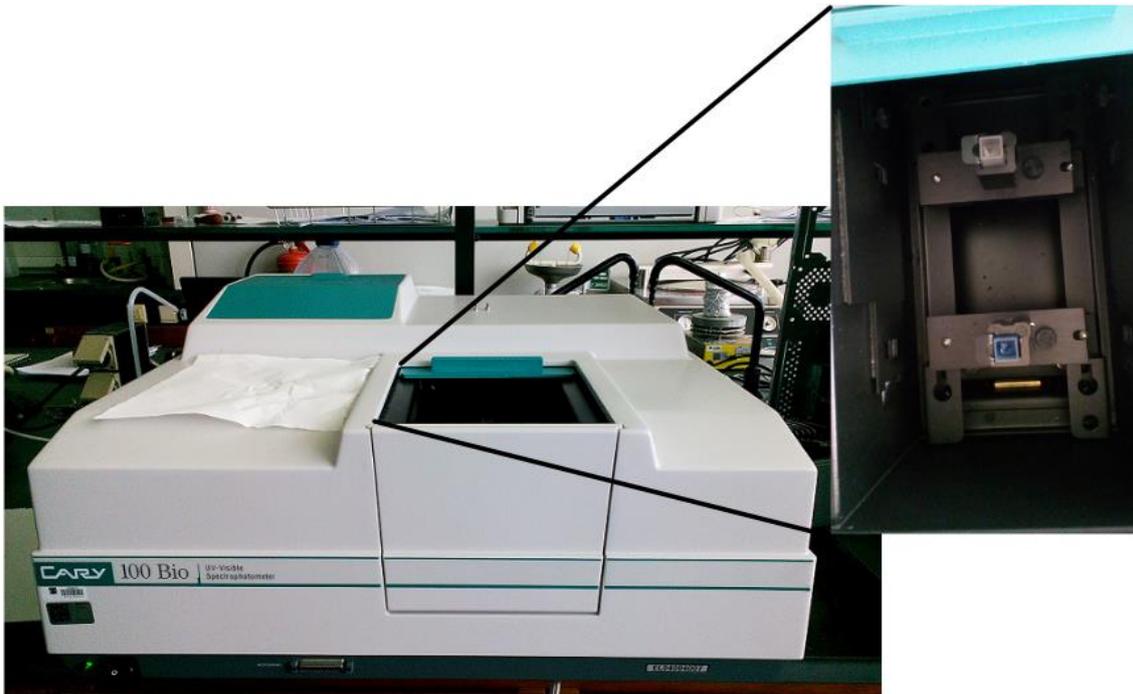
Usou-se como solvente para a solução corada com o corante Remazol Azul RGB a água proveniente do lago da ESTG Portalegre. Este ensaio permitiu avaliar a influência da presença de partículas em suspensão na mistura a analisar, bem como a influência de outras substâncias dissolvidas.

Uma vez que os processos usados na indústria têxtil consomem grandes quantidades de água, estas indústrias são frequentemente implantadas próximo de cursos de água, onde esta água é recolhida e para onde é normalmente devolvida. Embora seja usada água captada nestes cursos, esta tem de passar por um tratamento prévio antes de ser incluída no processo, para que sobretudo as partículas em suspensão e outras impurezas não prejudiquem o produto final.

Assim esta simulação encerra em si uma intenção académica de discussão de fatores a ter em conta num ambiente real, mas está ainda longe de simular um verdadeiro efluente da indústria têxtil, pois ignora a presença de outros reagentes necessários ao processo de tingimento.

## 2.6 – Medida do espectro de absorção por espectroscopia UV-Vis

A degradação do corante Remazol Azul RGB foi seguida por espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis), com um espectrofotômetro de duplo feixe, registrando a variação das bandas de absorção da solução corada, 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton.



**Figura 2.11** – Espectrofotômetro Cary 100 Bio, com destaque para o compartimento das amostras.

Este método baseia-se na aplicação da Lei de Lambert-Beer que mede a capacidade que as diferentes moléculas têm para absorver radiação eletromagnética (Skoog, Holler & Crouch, 2007).

$$A = \varepsilon CL \quad (2.1)$$

ou

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.2)$$

Onde

A- Absorvância;

C- Concentração da amostra;

L - Percurso óptico (normalmente de 1cm);

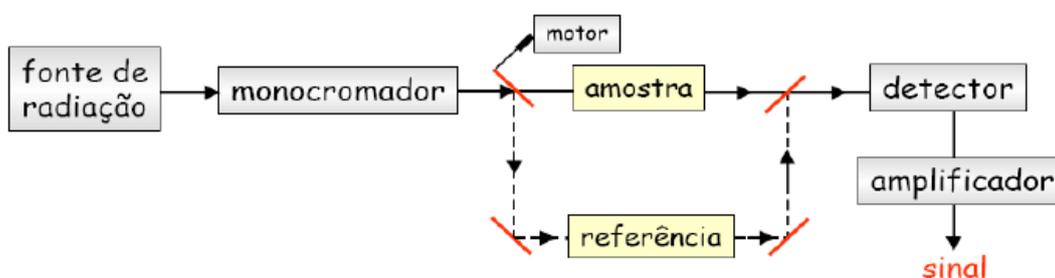
$\epsilon$  - Coeficiente de absorvidade molar (característico para cada substância relativamente a uma radiação específica);

$I_0$  – Radiação incidente e,

$I$  – Radiação emergente.

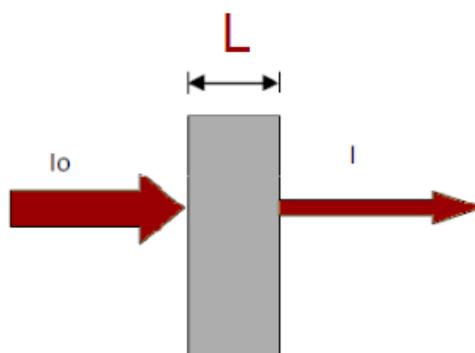
Por vezes ocorrem desvios a esta lei em concentrações elevadas, sendo o intervalo ótimo de concentrações a analisar  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  molL<sup>-1</sup>, como acontece neste caso (Skoog, Holler & Crouch, 2007).

Usou-se um espectrofotómetro de duplo feixe onde a luz passa por duas células, sendo uma de referência (branco, solvente da análise), que neste caso foi de água destilada, e a outra com a amostra a analisar (solução corada em água tratada com adição de reagente de reagente de Fenton).



**Figura 2.12** – Esquema representativo do funcionamento de um espectrofotómetro de duplo feixe.

Assim o espectrofotómetro analisa a relação entre a radiação que incide nas amostras e a que recebe de cada uma, após atravessar as células em análise. A radiação emergente de cada uma delas é comparada e é gerado um espectro de absorvância da amostra, comparado com a referência.



**Figura 2.13** – Esquema representativo da célula com amostra em análise.

Fazendo um varrimento de radiações com diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e, da comparação entre  $I_0$  e  $I$ , verifica-se que parte da radiação foi absorvida pela amostra a analisar, do que resulta o espectro de absorção da amostra (Skoog, Holler & Crouch, 2007).

Pode-se assim acompanhar a descoloração e a variação de cor das amostras (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1** – Relação entre valor de Absorvância e cor

$\lambda$ (nm)	Cor visível	Cor da radiação absorvida
<400	-	ultravioleta
400-435	verde, verde-amarelado	violeta
435-480	amarelo	azul
480-490	laranja	azul esverdeado
490-500	vermelho	verde azulado
500-560	púrpura	verde
560-580	violeta	amarelo esverdeado
580-595	azul	amarelo
595-650	azul esverdeado	laranja
650-750	verde azulado	vermelho
>750	-	infravermelho

Fizeram-se análises com um varrimento de  $\lambda$  entre 200 e 800 nm, lendo-se a absorvância máxima do Remazol Azul RGB a  $\lambda_{\max}=603\text{nm}$ .

## 2.7 – Cálculo da taxa de degradação da amostra

Pela variação da absorvância registrada para este  $\lambda_{\max}$ , calculou-se a percentagem de degradação, ou taxa de degradação (equação 2.2) (Saggioro, 2014; Maia, 2013).

$$\% \text{ de degradação} = \left( \frac{Abs_{inicial}^{\lambda_{\max}} - Abs_{final}^{\lambda_{\max}}}{Abs_{inicial}^{\lambda_{\max}}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

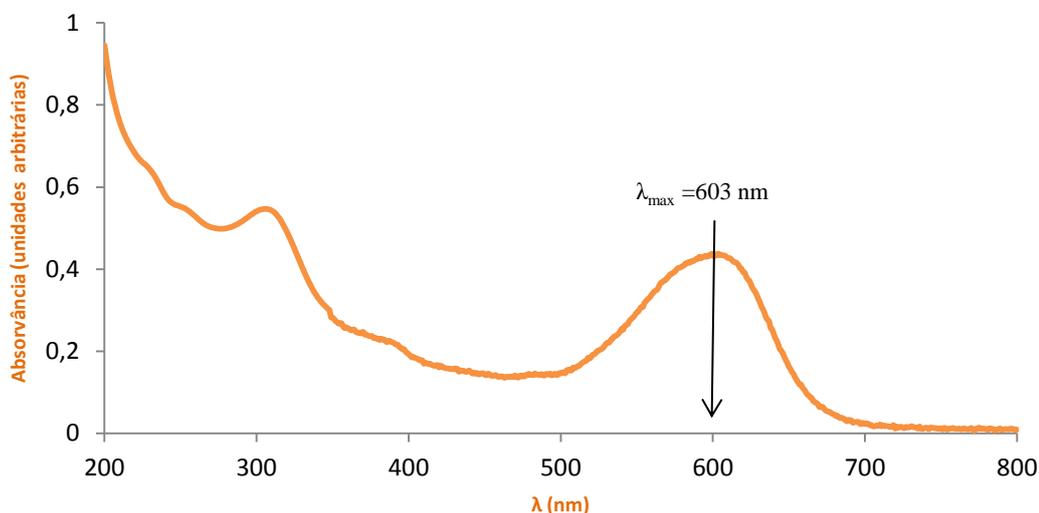
Quanto maior for o valor da taxa de degradação, maior será a degradação do corante provocada pelo tratamento com o reagente de Fenton.

# **3 - Apresentação e Discussão de Resultados**



### 3.1 – Absorção do Corante Remazol Azul RGB em água

O corante Remazol Azul RGB com a concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , a  $\text{pH}=3$ , tem o espectro de absorção apresentado na Figura 3.1:



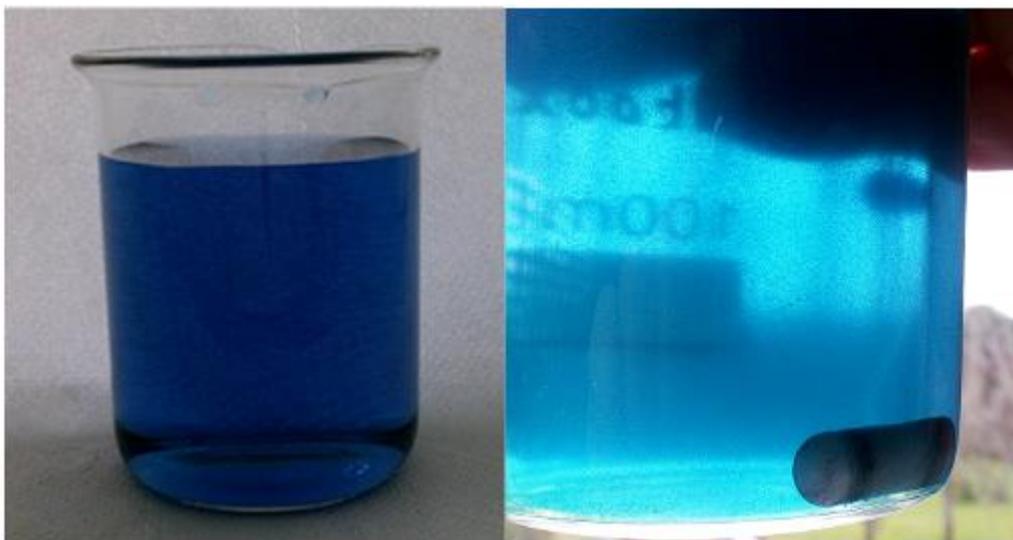
**Figura 3.1** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ .

O corante Remazol Azul RGB em água e a  $\text{pH} 3$  apresenta um espectro de absorção molecular entre 200 e 720 nm, aproximadamente. No ultravioleta a absorção é larga e pouco estruturada, sendo possível identificar uma banda de absorção distinta com máximo de absorção a cerca de 300 nm. Já no visível, o corante apresenta uma banda de absorção característica entre 500 e 720 nm, com máximo de absorção a 603 nm. É esta banda que é responsável pela cor azul intensa das soluções do corante e será, por isso mesmo, o seu comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{max}}=603 \text{ nm}$ ) que será usado para monitorizar o desaparecimento de cor nas soluções resultantes do tratamento do corante pelo processo de Fenton e, conseqüentemente, para analisar a eficácia do método de degradação.

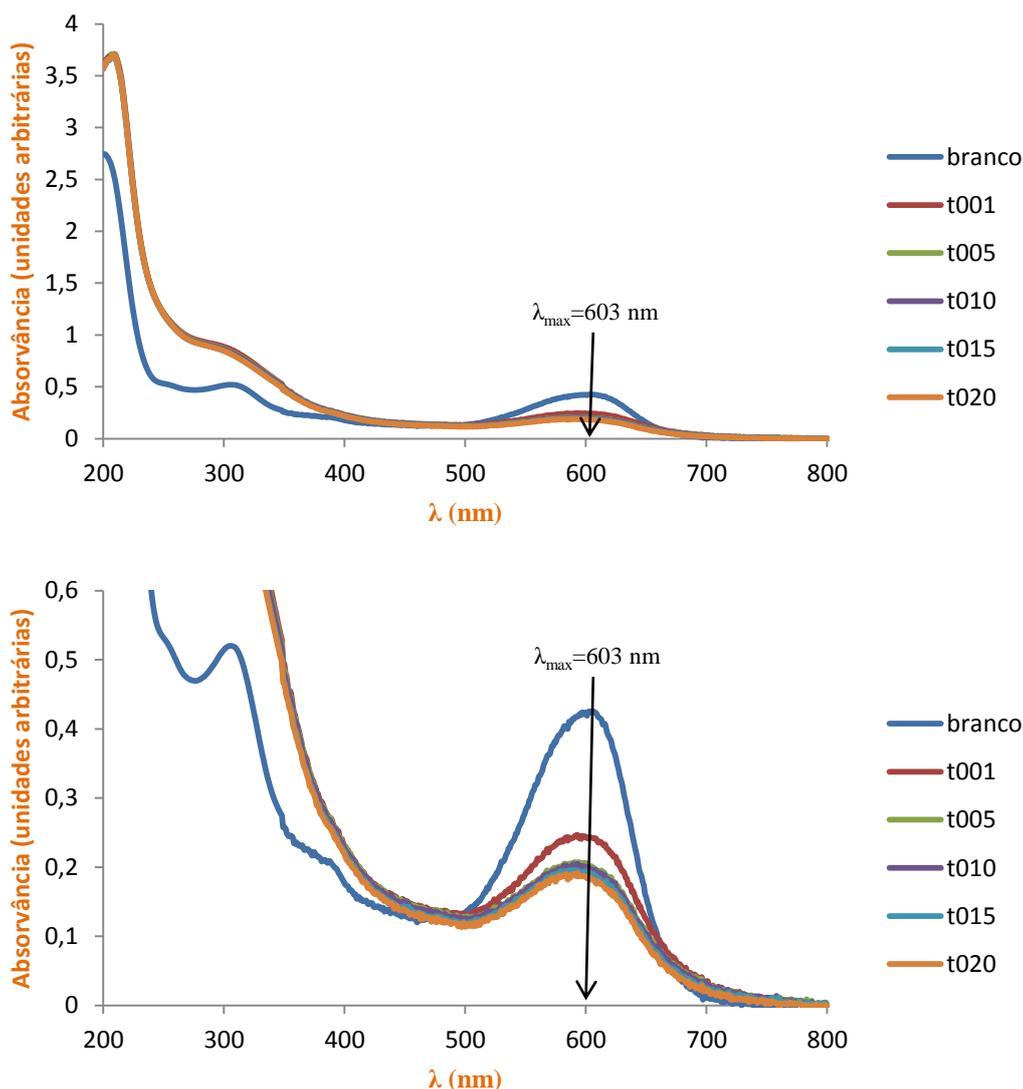
Para a solução de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  do corante em água a  $\text{pH} 3$  o valor da absorvância ao comprimento de onda máximo é aproximadamente 0,43. O Reagente de Fenton é composto por um sal de Ferro II, que vai ser oxidado em presença de Peróxido de Hidrogénio, passando a Fe III e formando um radical hidroxilo fortemente oxidante, tal como se explicou anteriormente em 1.4.2.2..

As condições iniciais da reação de Fenton foram estabelecidas partindo de quantidades referidas como ideais em Santana, 2010, uma vez que neste texto é apresentada a degradação de outros corantes Azo, usando o tratamento por Foto-Fenton. Assim iniciaram-se os testes usando uma massa de sal de Ferro II de 70 mg e um volume de Peróxido de Hidrogénio de 80 $\mu$ L por cada litro de solução tratada. Como todos os testes foram realizados para amostras de 100 mL de efluente modelo a remediar, as quantidades de sal de Ferro II e de peróxido usadas foram 7 mg e 8  $\mu$ L, respetivamente. Os resultados obtidos, neste ensaio padrão, apresentam-se na Figura 3.3. A Figura 3.3 apresenta ainda, uma ampliação do espectro de forma a mostrar com clareza as alterações na zona da absorção do cromóforo responsável pela cor.

Logo 1 minuto após a adição do reagente de Fenton, observa-se uma perda significativa de cor na amostra de corante, ficando a amostra com uma cor azul claro e aspeto turvo, que se acentua até aos 5 minutos. A partir dos 5 minutos após o início da reação a cor da amostra mantém-se aparentemente constante, como se pode ver na Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Solução aquosa de 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB em água, a pH = 3, a) antes e b) depois de tratamento com Reagente de Fenton (7mg sal de Ferro II e 8  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 100 mL), i.e. após 20 minutos da adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.



**Figura 3.3** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB em água, a pH = 3, antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (7mg sal de Ferro II e 8 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Sal de Ferro II utilizado: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Na figura 3.3 observa-se que logo durante o primeiro minuto de tratamento há uma redução significativa na absorção da solução ao máximo de absorção do corante, com a absorvância a descer de 0,42 para 0,24, no que representa uma perda de 43.7% de cor. Ao mesmo tempo, ainda e apenas após 1 minuto de tratamento, observa-se um forte aumento na absorção da solução na região do ultravioleta, sendo claro o crescimento observado nos máximos de 201 e 305 nm. A diminuição da absorção na região do visível está geralmente associada à quebra da estrutura cromófora

responsável pela cor do corante, enquanto o reforço da absorção na região do ultravioleta é atribuída à formação de espécies de cadeia cromofórica mais curta, oriundas da quebra da estrutura do corante original (Feng, 2000; Karkmaz, 2004; Maia, 2013). Embora não seja muito claro, os espectros parecem indicar que ocorre uma alteração dos máximos de absorção das bandas na região do ultravioleta (com o máximo de 200 nm a deslocar-se para maiores comprimentos de onda e o de 300 a deslocar-se para menores comprimentos de onda) o que reforça a hipótese de ocorrer formação de novas espécies não coradas a partir dos constituintes originais do corante.

Observando os espectros facilmente se conclui que, a solução tratada perdeu cor até cerca de 5 minutos após o início da reação de Fenton, não se tendo registado nenhuma perda de cor significativa adicional no tempo restante em que se monitorou a evolução da reação. Assim sendo, nas condições referidas na literatura como ideais para a degradação deste corante em água a pH 3 obteve-se uma degradação de 59% do corante inicial.

## 3.2 – Acerto das quantidades do Reagente Fenton

Seguidamente foi afinada a relação entre o volume de  $H_2O_2$  e da massa de sal usados, pois precisávamos saber se as condições indicadas na literatura (Santana, 2010) são também as ótimas para o corante em estudo, como descrito em 2.5.1..

Este tratamento implica o uso de um sal adequado, sendo que neste caso foi testado o uso dos sais Sulfato de Ferro II Heptahidratado e o Sulfato de Ferro Amoniacal Hexahidratado, como adiante se mostrará.

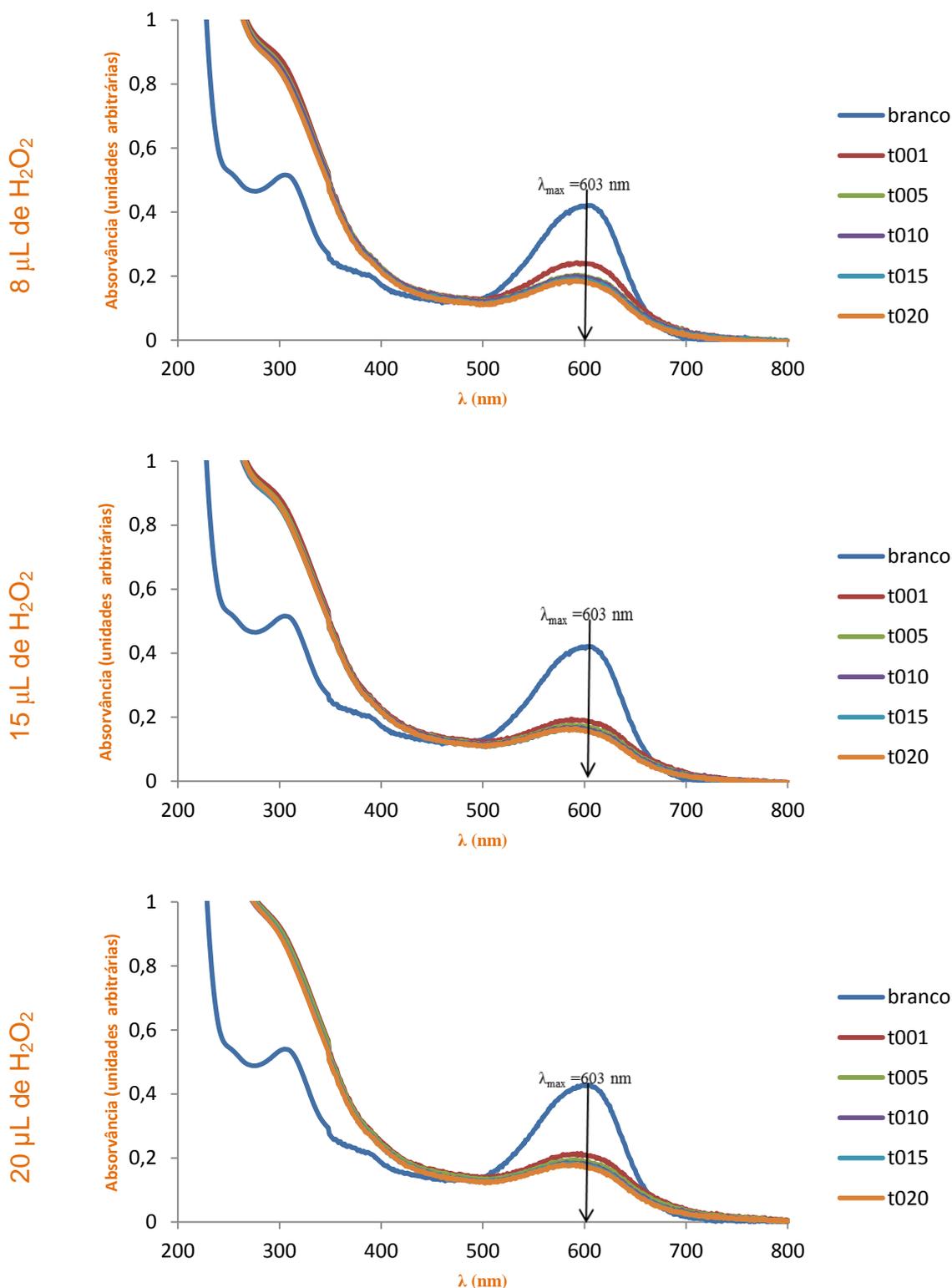
### 3.2.1 – Quantidade de Sal vs. Volume de $H_2O_2$

Começou por se estudar a variação da quantidade de peróxido de hidrogénio com massa de sal de Ferro II constante. Utilizando como condições padrão uma quantidade constante de sal de Ferro II de 70 mg de Sulfato de Ferro II heptahidratado por litro de solução a tratar, i.e., 7mg em amostras de 100 mL de efluente modelo contendo Remazol Azul RGB. Adicionaram-se três diferentes volumes de peróxido de hidrogénio, respetivamente 8, 15 e 20  $\mu$ L.

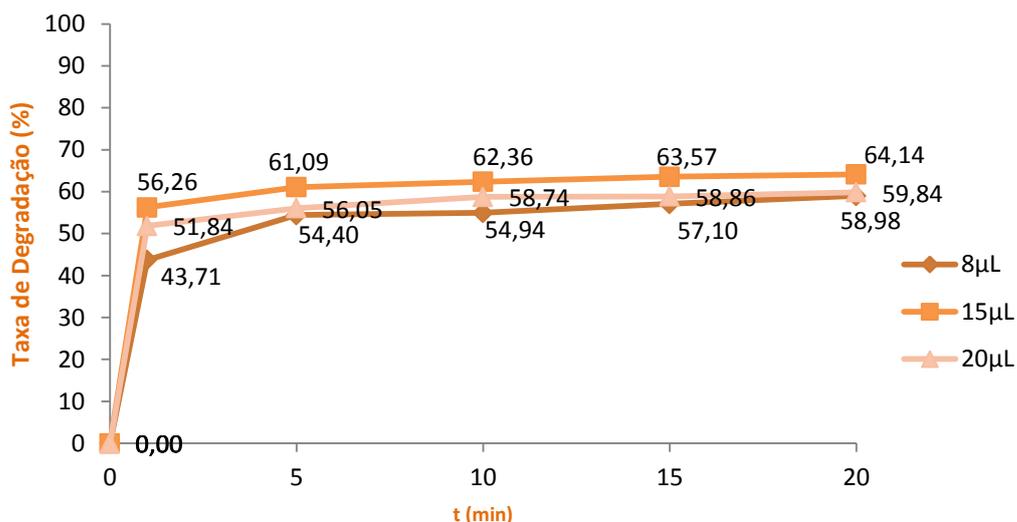
Após a realização dos ensaios, registou-se a absorção ao comprimento de onda máximo de absorção da banda do corante no visível e, calcularam-se as taxas de degradação obtidas para as diferentes amostras, aos diferentes tempos, após o início da reação de Fenton, como se mostra nas Figuras 3.4 e 3.5.

Comparando as taxas de degradação obtidas com os diferentes volumes de peróxido de hidrogénio usados, verificou-se que estas se mantiveram sem grande oscilação nos diferentes volumes, como se pode observar na Figura 3.5, onde a evolução da percentagem de degradação para as condições da experiência se encontra registada.

De facto, à exceção do menor volume de Peróxido de Hidrogénio para o qual a degradação ainda evolui do primeiro para o quinto minuto da reação, para volumes de peróxido superiores a evolução da taxa de degradação não foi muito significativa após o primeiro minuto, como se observa na Figura 3.5.



**Figura 3.4** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton ( $7 \text{ mg}$  sal de Ferro II e a)  $8 \text{ }\mu\text{L}$ ; b)  $15 \text{ }\mu\text{L}$  e c)  $20 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.



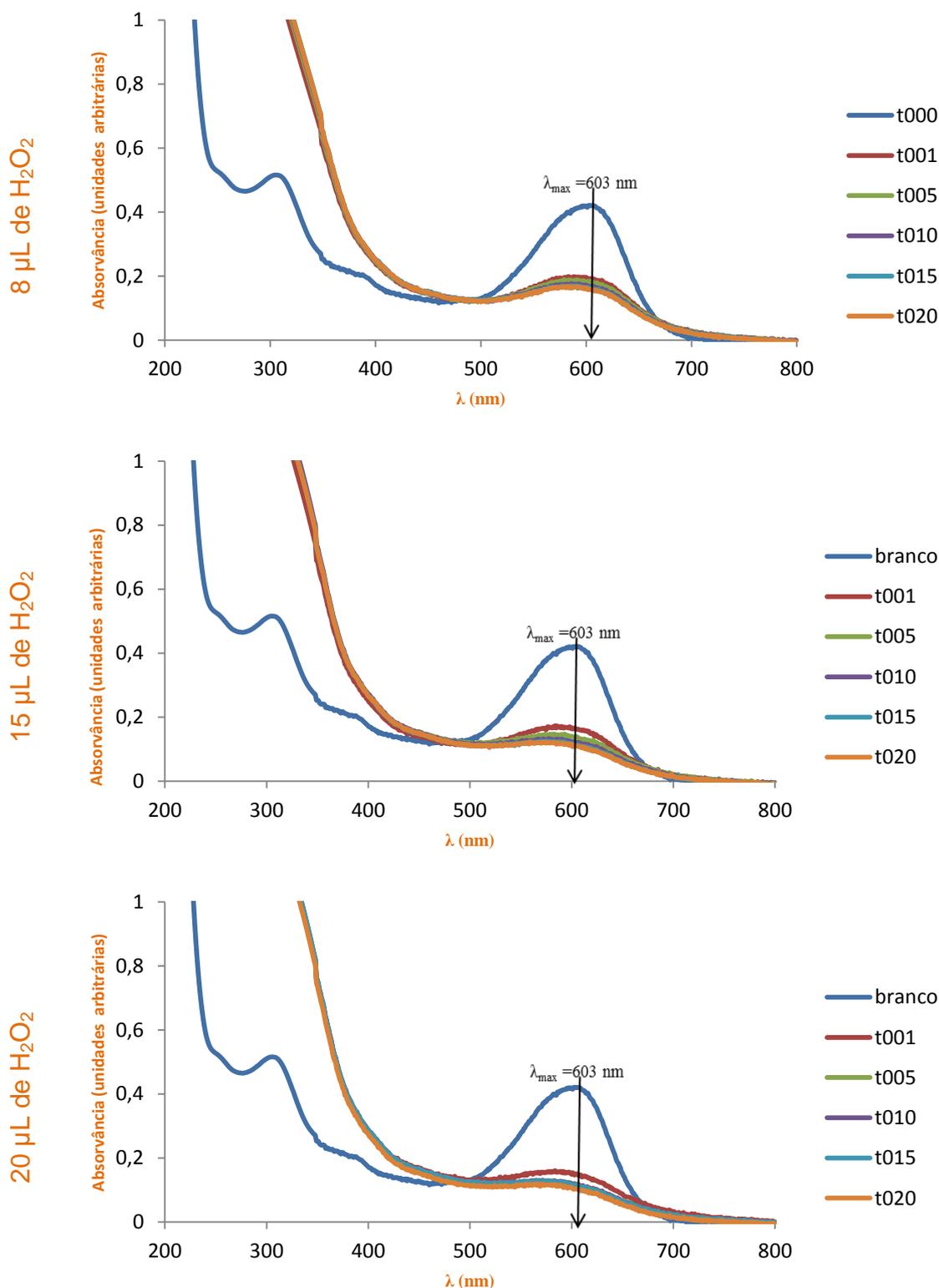
**Figura 3.5** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (7 mg sal de Ferro II e a) 8  $\mu\text{L}$ ; b) 15  $\mu\text{L}$  e c) 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Tal facto parece indicar que, a progressão da degradação do Remazol Azul RGB não está limitada pela quantidade de peróxido disponível. Isto indica que a limitação à progressão da reação virá provavelmente da falta do sal de Ferro II, pelo que se passou a testar o efeito na eficiência da degradação do corante, do uso de uma maior massa de sal de Ferro II.

Assim realizaram-se testes usando 15mg de sal de Ferro II em 100mL de amostra do Remazol Azul RGB e adicionando volumes de Peróxido de Hidrogénio idênticos aos do ensaio anterior.

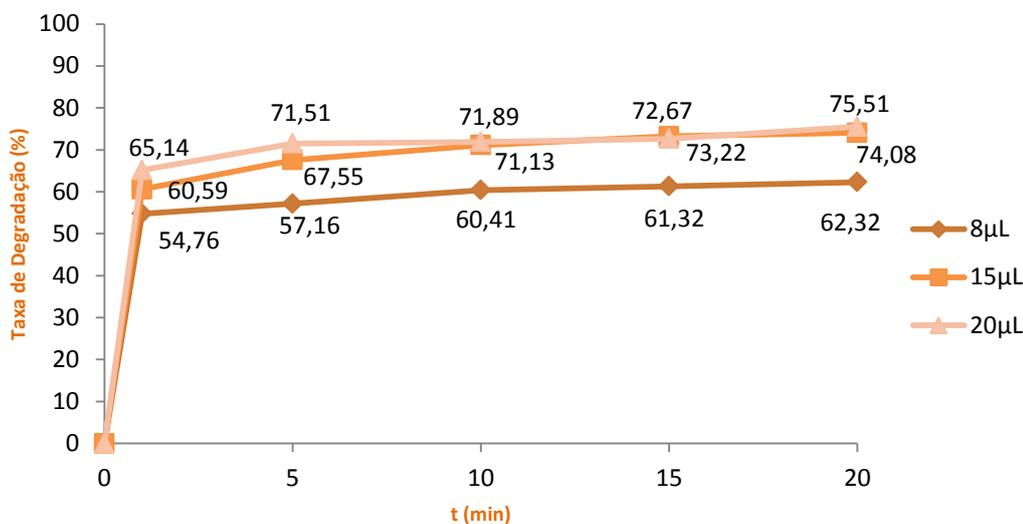
Os resultados obtidos, em termos de espectros de absorção ultravioleta visível e de percentagem de degradação do corante após a adição do reagente de Fenton, são apresentados nas Figuras 3.6 e 3.7, respetivamente.

Verificou-se que o aumento da quantidade de sal de Ferro II disponível para a reação de Fenton, de 7 para 15 mg para 100 mL de solução, levou a que as percentagens de degradação aumentassem para todos os volumes de peróxido de hidrogénio adicionados, como claramente se infere da diminuição observada para o máximo de absorção do corante com o aumento do tempo de reação (Figura 3.6).



**Figura 3.6** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (15 mg sal de Ferro II e a)  $8 \text{ }\mu\text{L}$ ; b)  $15 \text{ }\mu\text{L}$  e c)  $20 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

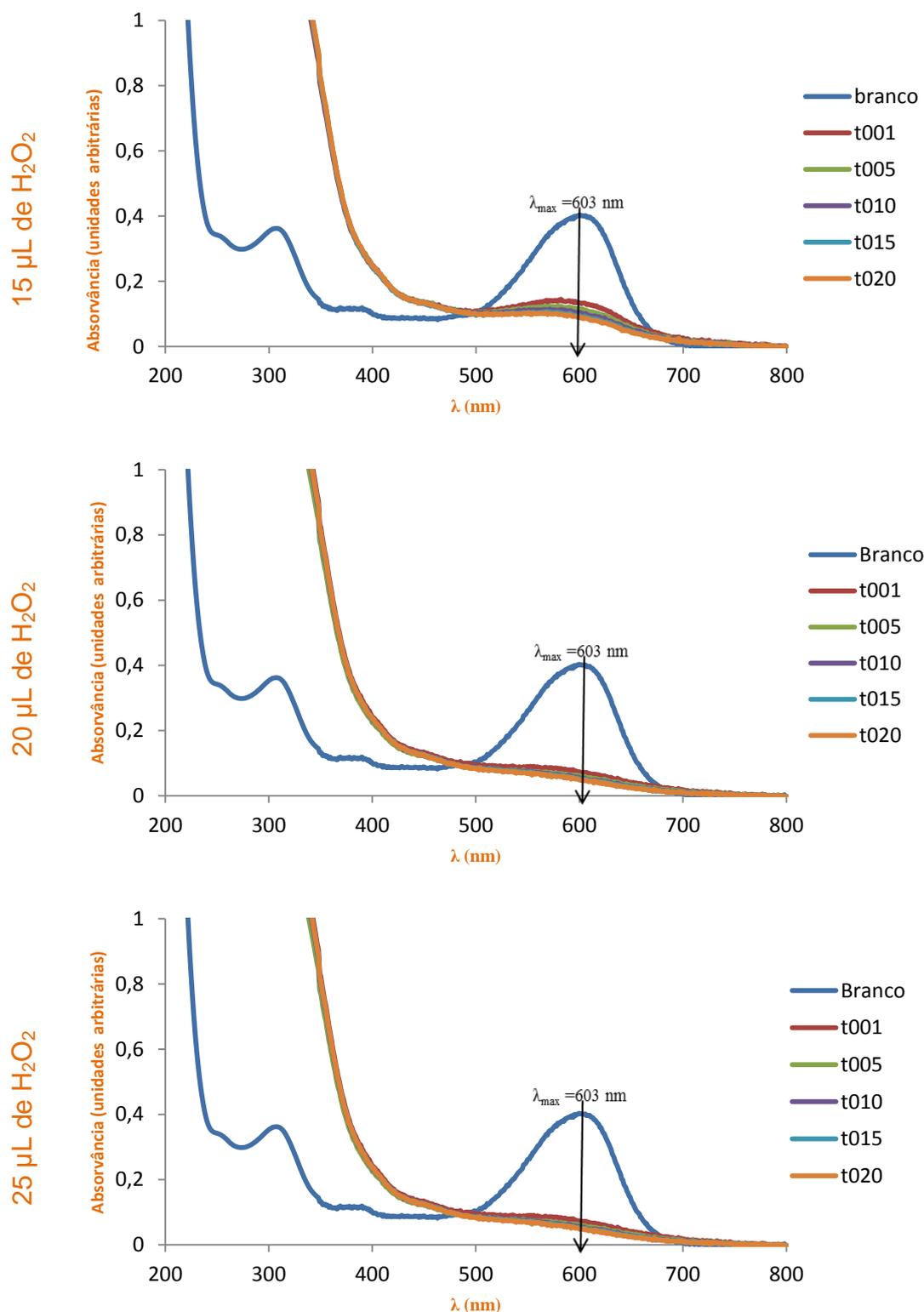
Comparando as taxas de degradação das diferentes situações temos:



**Figura 3.7** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (15 mg sal de Ferro II e  $8 \mu\text{L}$ ;  $15 \mu\text{L}$  e  $20 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

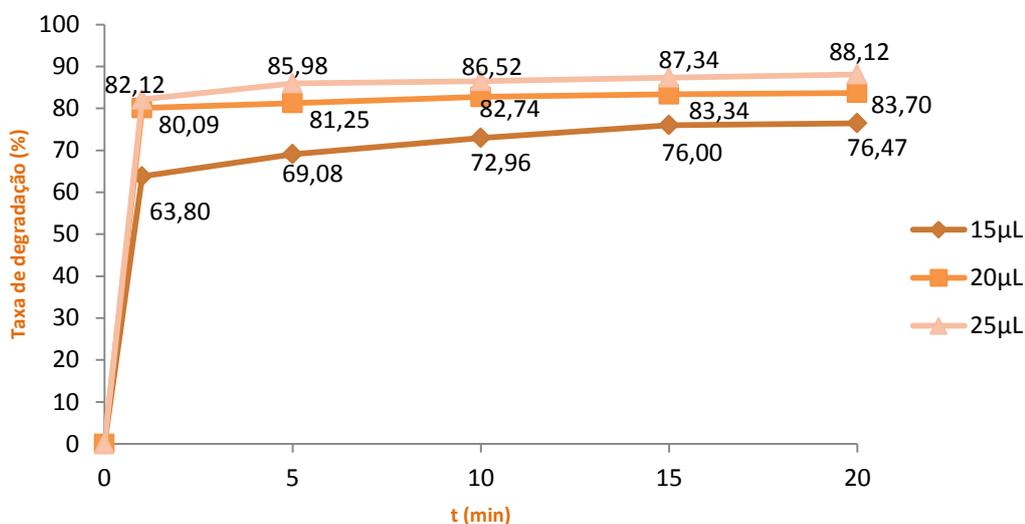
Como se pode ver na Figura 3.7, para o menor dos volumes de peróxido usado atingiu-se uma percentagem de degradação de 62% ao fim de 20 minutos, contra os apenas 43,7 % atingidos anteriormente (ver Figura 3.5). Para os volumes de 15 e 20  $\mu\text{L}$  atingiram-se percentagens de degradação em torno de 75 % para os dois casos. Isto indica que, no caso do menor volume de peróxido adicionado, é este o fator limitante ao progresso da reação, enquanto para os volumes maiores o facto de a percentagem atingida ser idêntica mostra que, de novo, é o sal de Ferro II que funcionou como reagente limitante do processo. A reação de degradação apenas atingiu 75% de eficiência porque está limitada pela quantidade de sal de Ferro II disponível.

Analisando os resultados decidiu-se aumentar novamente a quantidade de sal de Ferro II, passando a testar com 20 mg de sal em cada amostra de 100 mL da solução corada a  $\text{pH} 3$ . Como a menor quantidade de peróxido de hidrogénio usada no ensaio anterior tinha também já sido totalmente consumida no processo de Fenton, decidiu-se aumentar igualmente o volume de peróxido de hidrogénio adicionado. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9.



**Figura 3.8** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (20 mg sal de Ferro II e a)  $15 \mu\text{L}$ ; b)  $20 \mu\text{L}$  e c)  $25 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Comparando as taxas de degradação registadas temos:

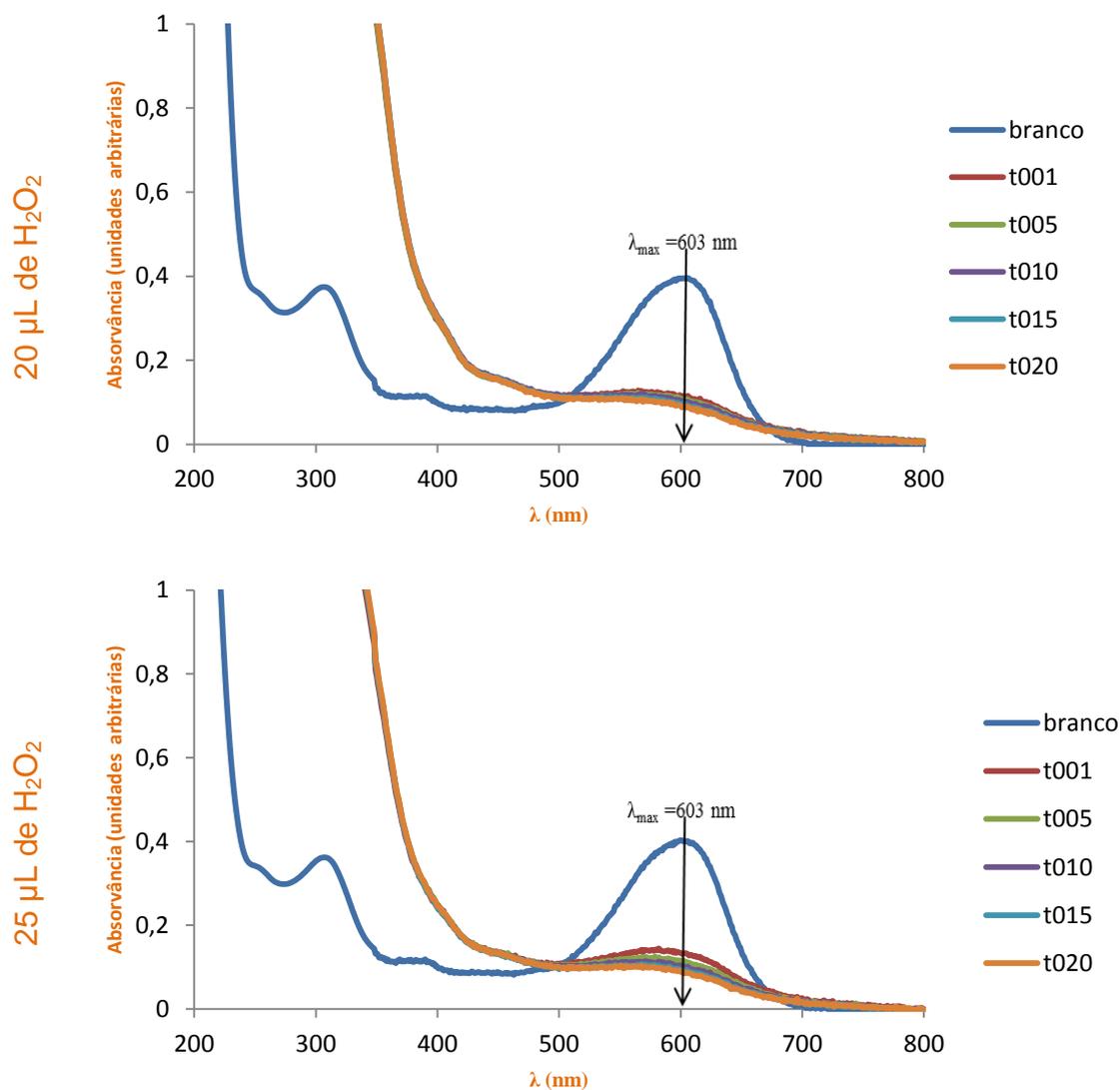


**Figura 3.9** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton ( $20 \text{ mg}$  sal de Ferro II e  $15 \text{ } \mu\text{L}$ ;  $20 \text{ } \mu\text{L}$  e  $25 \text{ } \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Verificou-se que ao aumentar novamente as quantidades de sal de Ferro II de  $15$  para  $20 \text{ mg}$ , as percentagens de degradação aumentaram novamente, confirmando-se assim que o sal de Ferro II estava ainda a ser o reagente limitante da reação.

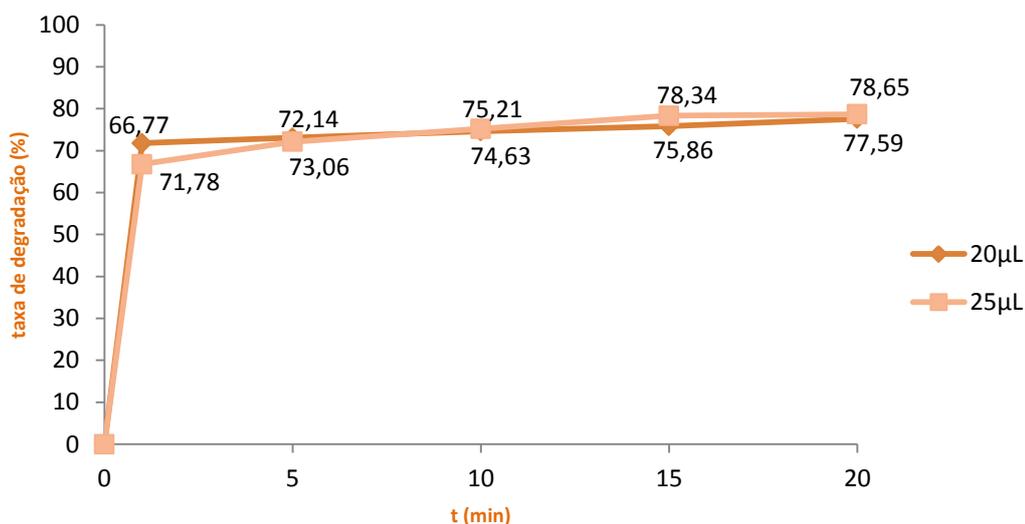
Devido à proximidade dos valores registados para os volumes de  $20 \text{ } \mu\text{L}$  e de  $25 \text{ } \mu\text{L}$  de peróxido de hidrogénio com a massa de sal de  $20 \text{ mg}$ , resolveu-se continuar os testes com  $25 \text{ mg}$  de sal de Ferro e  $20$  e  $25 \text{ } \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para  $100 \text{ mL}$  de solução do corante Remazol Azul RGB. Os resultados obtidos, no que toca ao decréscimo da absorvância ao comprimento de onda de absorção máximo do corante e à percentagem de degradação obtida são apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11, respetivamente.

Do ponto de vista da variação espectral, as diferenças são difíceis de observar, sendo apenas perceptível que continua a ocorrer uma degradação bastante rápida logo após a adição do Reagente Fenton (Figura 3.10), à semelhança do que se havia observado anteriormente. As variações tornam-se bastante mais perceptíveis quando os resultados obtidos são analisados em termos do cálculo da taxa de degradação observada ao longo da reação (Figura 3.11).



**Figura 3.10** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB em água, a pH = 3, antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton (25 mg sal de Ferro II e a) 20 µL; b) 25 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Sal de Ferro II utilizado: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Observou-se que, para 25 mg de sal de Ferro II, os valores de percentagem de degradação obtidos foram muito próximos para os dois volumes de peróxido de hidrogénio testados (20 e 25  $\mu\text{L}$ ), e que os valores foram inferiores aos registados com 20 mg de sal e 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pelo que se decidiu realizar ensaios com 20 mg de sal de Ferro II e com 30 e 35  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

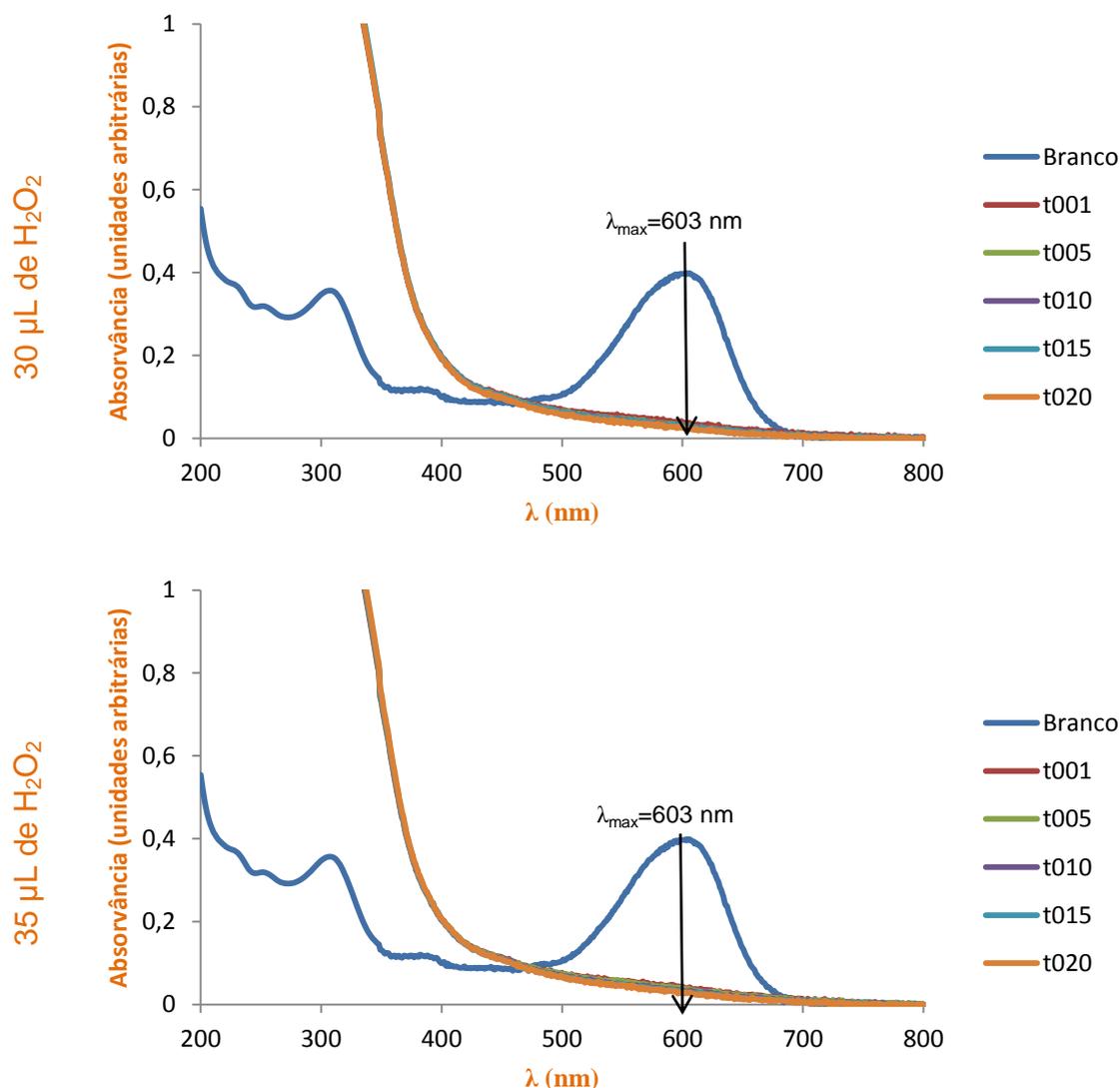


**Figura 3.11** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton (25 mg sal de Ferro II e  $\text{---}$  20  $\mu\text{L}$ ;  $\text{---}$  25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Admite-se assim que no ensaio realizado com 20 mg de sal de Ferro II, este não tenha sido totalmente consumido e espera-se agora aumentar as percentagens de degradação utilizando a mesma quantidade de sal de Ferro II e adicionando maiores quantidades de peróxido de hidrogénio.

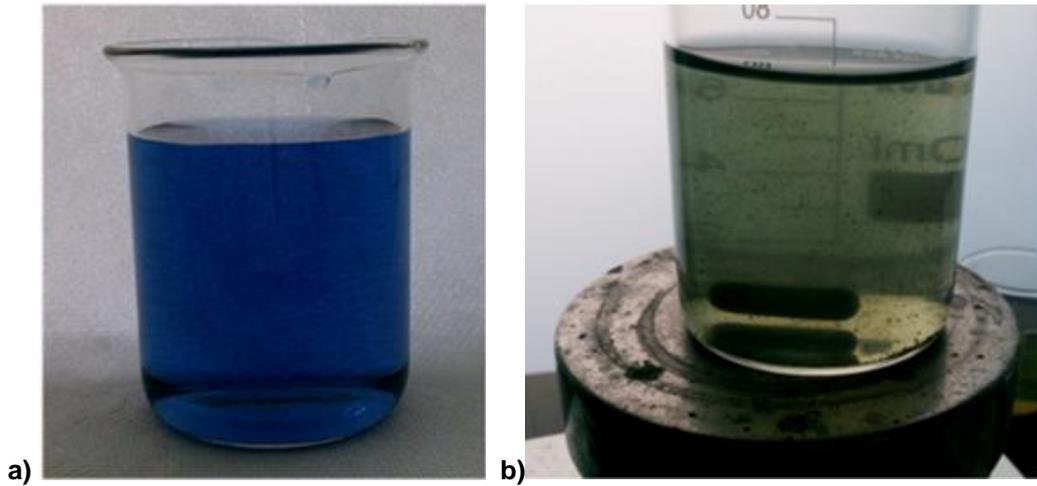
Nas Figuras 3.12 e 3.14 apresentam-se os resultados obtidos quando se manteve a quantidade de sal de Ferro II em 20 mg e se adicionaram dois novos volumes de peróxido de hidrogénio, respetivamente 30 e 35 mL.

Como é visível na Figura 3.13 a reação apresenta uma degradação inicial bastante rápida, onde se verifica uma diminuição bastante acentuada da absorvância da solução no valor de  $\lambda_{\text{max}}$  ao fim de 1 minuto, valor a partir do qual estabiliza até final.



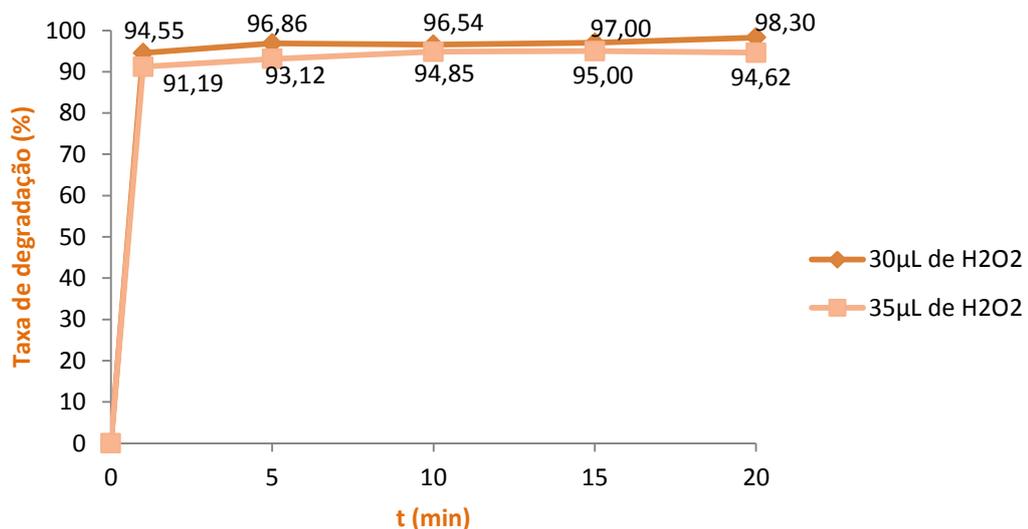
**Figura 3.12** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton ( $20 \text{ mg}$  sal de Ferro II e a)  $30 \text{ }\mu\text{L}$  e b)  $35 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Quanto à cor da solução verifica-se que esta perde rapidamente o azul característico inicial e evolui até estabilizar num tom cinza, como se pode ver na Figura 3.13, apresentando uma elevada quantidade de precipitado formado (borra). Este resultado pode ser comparado com as fotografias apresentadas na Figura 3.2, onde ainda apenas se observava uma diminuição da cor azul da solução e para a qual a quantidade de borra formada era ainda muito pequena.



**Figura 3.13** - Solução aquosa de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , a) antes e b) depois de tratamento com Reagente de Fenton ( $20 \text{ mg}$  sal de Ferro II e  $30 \text{ } \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), i.e. após 20 minutos da adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Comparando os resultados obtidos nas duas situações temos o resultado apresentado na Figura 3.14. Tal como esperado, obteve-se um aumento da taxa de degradação do corante, tendo-se atingido percentagens de degradação de 98 e 95%, respetivamente para 30 e 35  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogénio adicionado a 20 mg de sal de Ferro II em 100 mL de solução do corante Remazol Azul RGB.



**Figura 3.14** – Evolução da Percentagem de Degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH} = 3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton ( $20 \text{ mg}$  sal de Ferro II e  $\text{---}$  30  $\mu\text{L}$  e  $\text{---}$  35  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Na Tabela 3.1 resumem-se os valores das taxas de degradação registadas.

**Tabela 3.1** – Resumo das taxas de degradação obtidas para a degradação do Remazol Azul RGB em água a pH = 3 durante o processo de acerto da proporção mais adequada dos constituintes do reagente de Fenton.

$V_{H_2O_2}$ / $m_{sal\ Fe^{2+}}$	8 $\mu$ L	15 $\mu$ L	20 $\mu$ L	25 $\mu$ L	30 $\mu$ L	35 $\mu$ L
7 mg	58%	64%	60%			
15 mg	62%	74%	75%			
20 mg		76%	84%	88%	98%	95%
25 mg			77%	78%		

Verificou-se que:

A eficiência máxima do processo foi obtida para 20 mgL<sup>-1</sup> de corante Remazol Azul RGB em água, a pH=3, em ensaios de 100 mL de amostra, com 20 mg de sal de Ferro II (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e 30  $\mu$ L de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

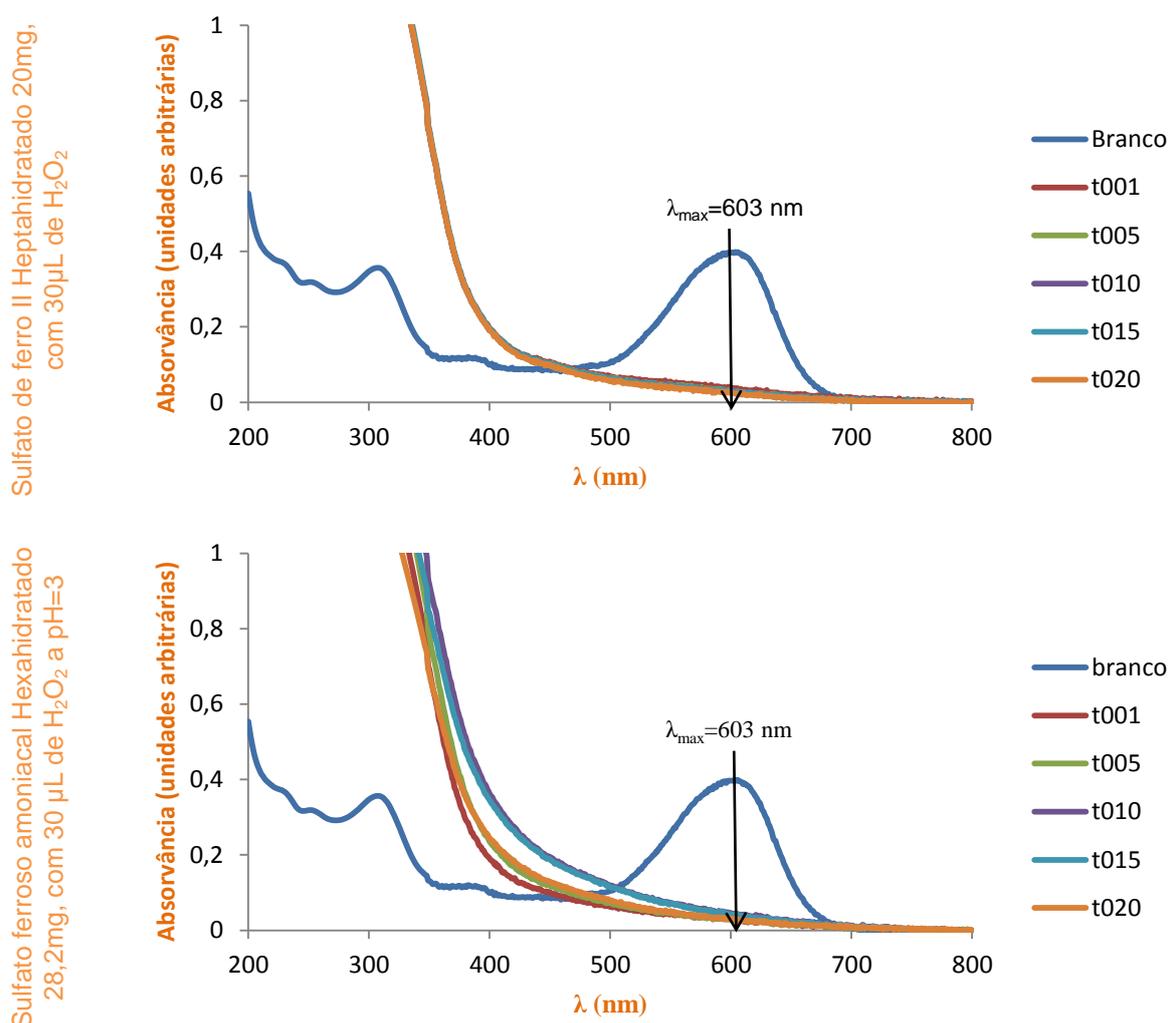
Há diminuição da eficiência da degradação sempre que são ultrapassadas as quantidades ótimas dos dois reagentes constituintes do reagente de Fenton. Tanto o excesso de peróxido como o excesso de sal de Ferro II parecem funcionar como inibidores da reacção, como já havia sido referido por outros autores. (Alves, 2009; Santana, 2010; Silva, 2007)

### 3.2.2 – Tipo de sal de Ferro II

Foram testados dois sais de ferro II, o Sulfato de ferro II heptahidratado e o Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado nas seguintes condições:

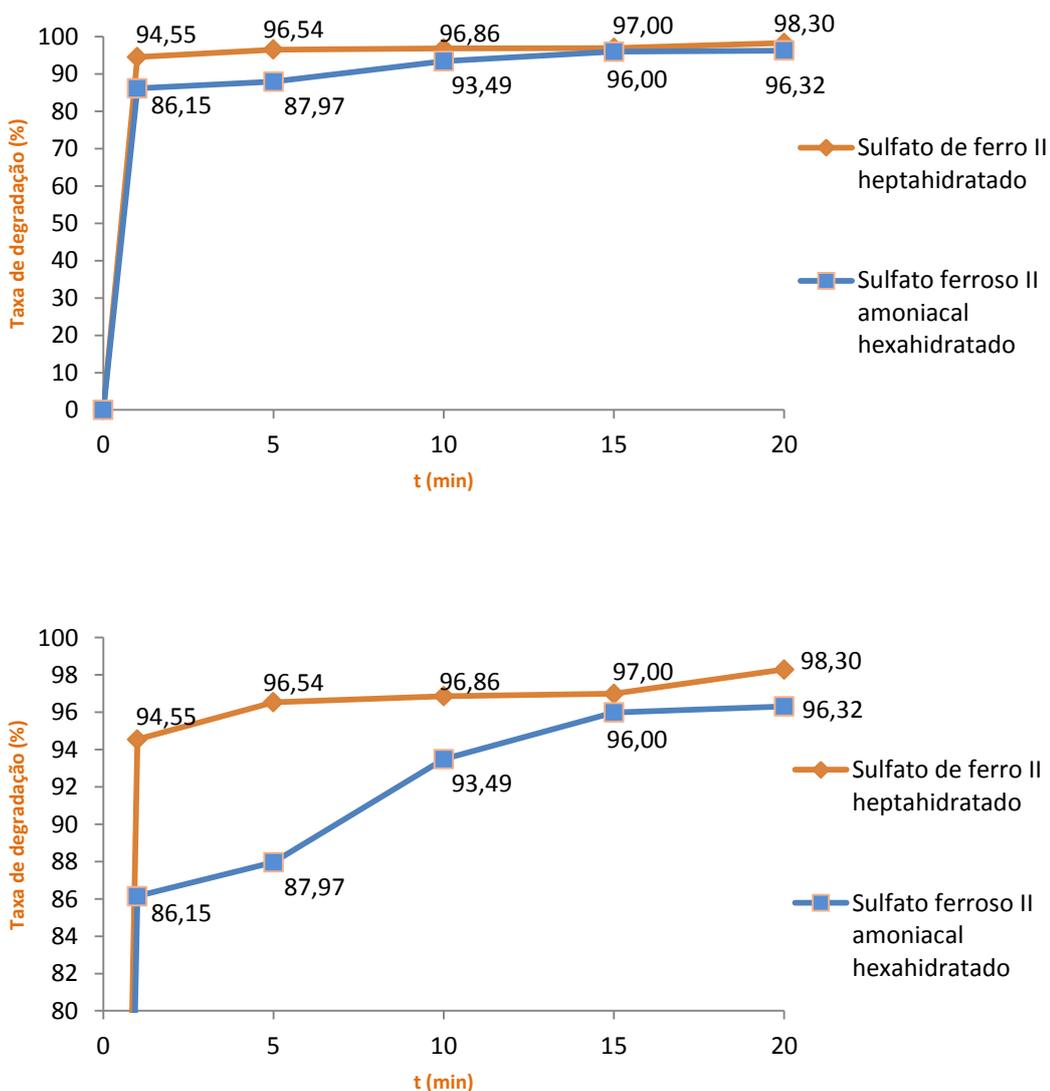
Corante Remazol Azul RGB 20 mgL<sup>-1</sup>; ao qual foram adicionadas (situação 1) 20mg de sal Sulfato de Ferro II heptahidratado e (situação 2) 28,2 g de Sulfato Ferroso Amoniacal hexahidratado, com 30,0  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em amostras de 100 mL de solução corada.

A diferença nas massas de cada um dos sais usados, prende-se com a diferença das suas massas molares (ver 2.5.1.2), pois pretendeu-se adicionar a cada uma das soluções a mesma quantidade de iões  $\text{Fe}^{2+}$  (nas condições ótimas acertadas no ponto anterior), para que a análise da sua eficácia não fosse alterada pela maior ou menor quantidade de iões disponíveis em solução. Assim testou-se a melhor opção registada em 3.2.1 para comparar e permitir a escolha entre os dois sais. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3.15 em termos da evolução espectral do desaparecimento do corante Remazol Azul RGB, enquanto na Figura 3.16 se comparam as taxas de degradação das duas diferentes situações estudadas.



**Figura 3.15** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , antes (branco) e depois do tratamento com reagente de Fenton com adição de  $30 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a)  $20 \text{ mg}$  de Sulfato de ferro II Heptahidratado e b)  $28,2 \text{ mg}$  de Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15, e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Observou-se então que a taxa de degradação obtida, em qualquer das situações, é bastante elevada e bastante próxima, não havendo uma clara vantagem para o processo no uso de qualquer destes sais em particular, para além dos 15 minutos de reacção.



**Figura 3.16** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , durante o tratamento com reagente de Fenton ( $30 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $\blacklozenge$  20mg de Sulfato de Ferro II Heptahidratado e  $\blacksquare$  Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado, respetivamente a 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton.

Tendo-se verificado que o custo dos reagentes é idêntico, passou a usar-se o Sulfato de Ferro II Heptahidratado por se apresentar sob a forma de um sólido mais fino e, por isso, mais fácil de medir a sua massa.

Assim concluiu-se que a escolha, no processo industrial, pode ser determinada pelo custo de cada um dos sais, uma vez que para a mesma quantidade de iões  $\text{Fe}^{2+}$  é necessária menor massa de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado em relação à massa necessária de Sulfato Ferroso Amónico Hexahidratado, pois o processo apresenta uma eficácia que é bastante elevada em ambos os casos.

### 3.3 – Efeito do pH

#### 3.3.1 – Amostras filtradas

Para estudar o efeito do pH no processo de degradação do Remazol Azul RGB em água, foram efetuados testes usando 3 valores distintos de pH: pH=3, pH=6 e pH=11.

Segundo a literatura o pH ideal para a ocorrência da Reação de Fenton estará próximo de pH=3 (Rosa, 2010; Santana, 2010).

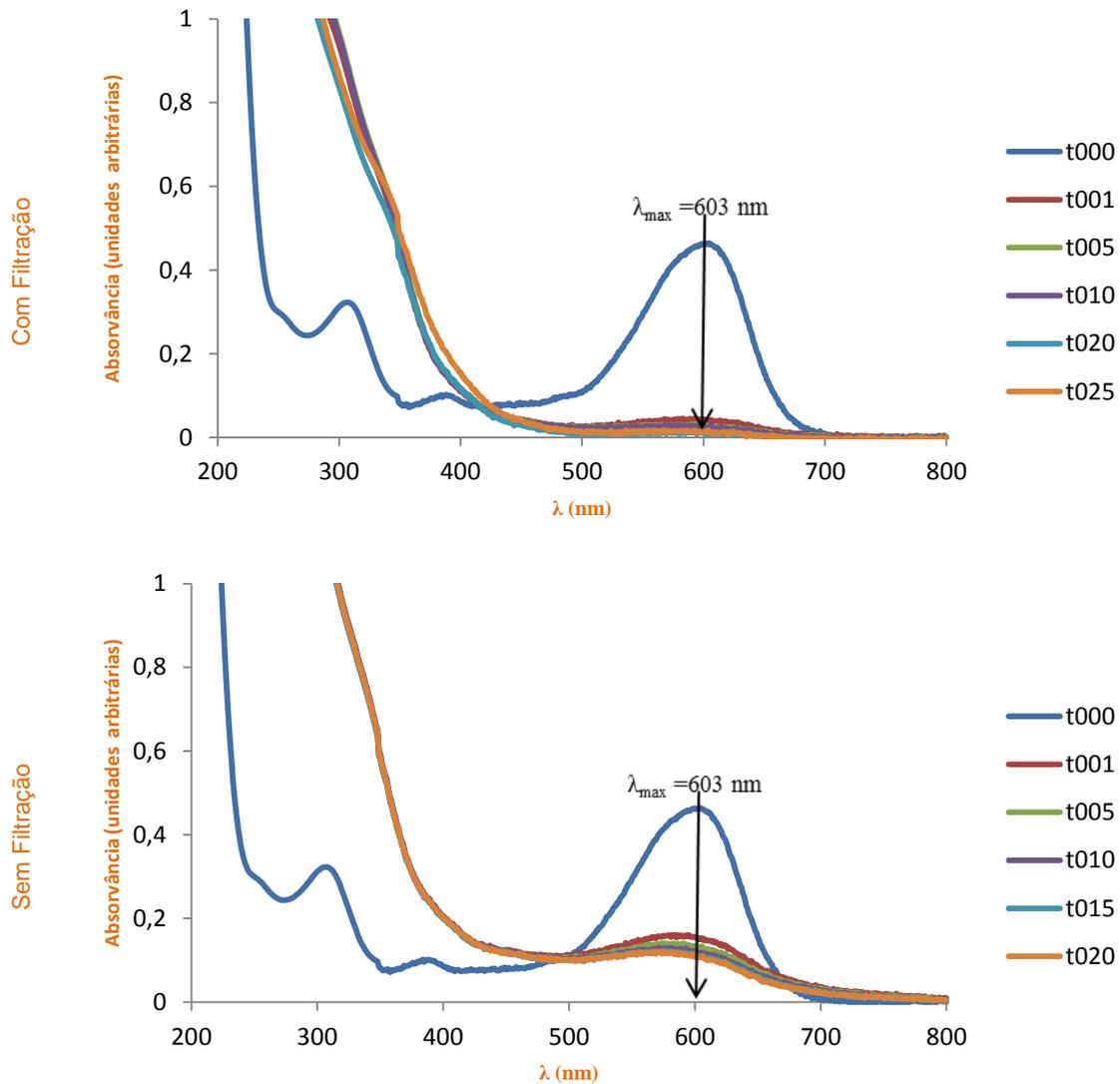
Para acidificar a solução foi usado o Ácido Acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  concentrado, pois este ácido não possui nenhum íon que possa alterar a reação de Fenton devido à presença de íons comuns e também não tem íon cloreto  $\text{Cl}^-$ , que pode alterar o rendimento da reação (Ferreira Jr.,2009).

Foi ainda usada uma solução de NaOH 1M, para tornar a amostra básica, conforme sugerido na literatura (Lima, 2012).

A solução a pH=6 foi usada sem qualquer correção do pH pois, a solução corada foi preparada usando água destilada com este valor de pH.

Os testes a pH=3 foram realizados inicialmente com análise de amostras que não foram filtradas e, análise de amostras que foram filtradas, pois a presença de uma grande turvação da amostra no vaso reacional (devida à borra formada) fazia antever uma dificuldade de leitura no espectrofotômetro. Os resultados deste estudo são apresentados nas Figuras 3.17 e 3.18.

Comparando os resultados obtidos nas duas situações parecia verificar-se a necessidade de filtrar as amostras recolhidas, pois a borra formada durante a reação claramente parecia afetar as leituras no espectrofotômetro, como apresentado na Figura 3.17.



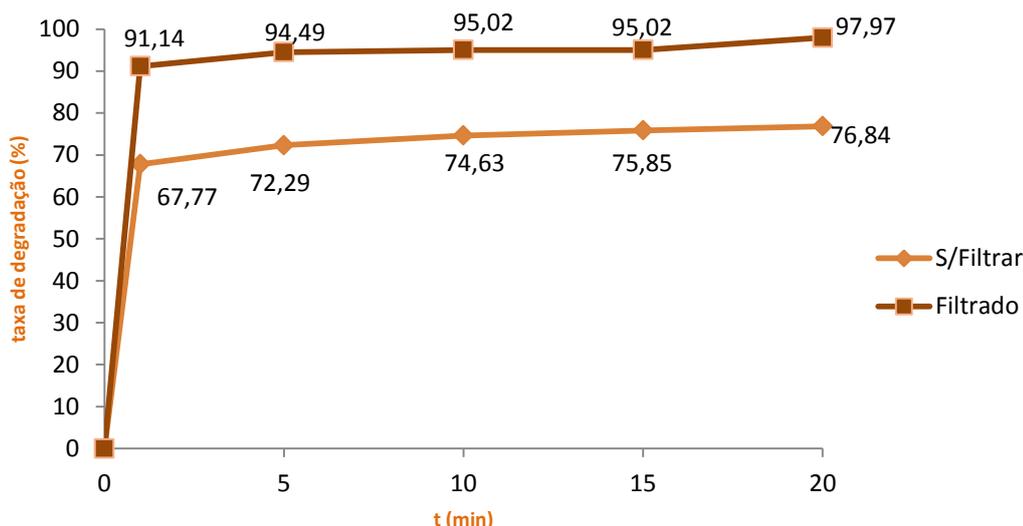
**Figura 3.17** - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , antes (branco) e depois do tratamento com reagente de Fenton com adição de  $15\ \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $15\text{mg}$  de Sulfato de ferro II Heptahidratado a) amostra filtrada e b) amostra não filtrada, antes da análise espectrofotométrica. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15, e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Para ser possível analisar o espectro de absorção das amostras não filtradas procedeu-se a uma correção do mesmo (Figura 3.17 a) e b)). Considerou-se que o espectro medido tinha a forma real e que apenas se encontrava todo ele “deslocado” para valores maiores de absorvância, devido à presença de borra de  $\text{Fe}^{3+}$ , que reduz a transparência da amostra, impedindo a correta medida do valor de absorvância (amostra com demasiada turbidez).

Fez-se assim uma correção arbitrária dos resultados que consistiu em transpor para zero os valores de absorvância das diferentes curvas de absorção a 750 – 800nm (Figura 3.17).

Os valores da Figura 3.17 são apresentados considerando que todas as leituras são afetadas de igual forma e considerando a média dos valores registados nos diferentes ensaios.

Pela observação destes resultados, fomos levados a acreditar que a presença de borra nas amostras não filtradas levava-nos a considerar como “cor” da amostra em tratamento, parte da borra criada. Admitimos que o resultado verdadeiro seria o das amostras filtradas, para as quais depois da remoção da borra por filtração, era possível medir a “verdadeira cor” da amostra após tratamento de Fenton.

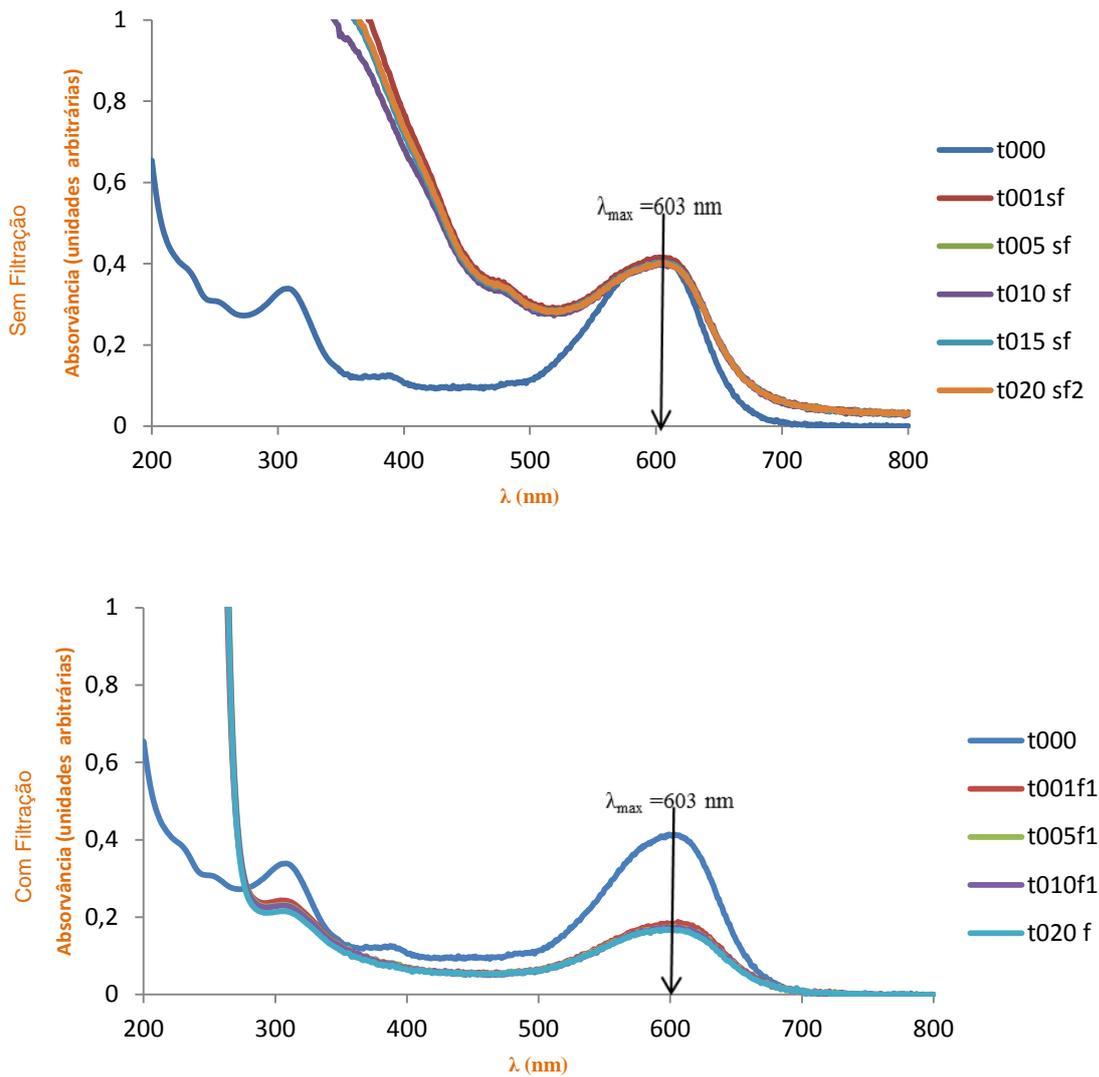


**Figura 3.18** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=3$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton  $15 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $15 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (—◇— sem filtração e —■— com filtração das amostras), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Comparando agora os resultados obtidos em termos de percentagem de degradação, fomos levados a acreditar que a degradação real de uma amostra do corante (i.e., a resultante da leitura das amostras filtradas) atingia os 98%, e que a filtração era necessária, pois o valor da degradação para as amostras não filtradas não ultrapassava os 77% (Figura 3.18).

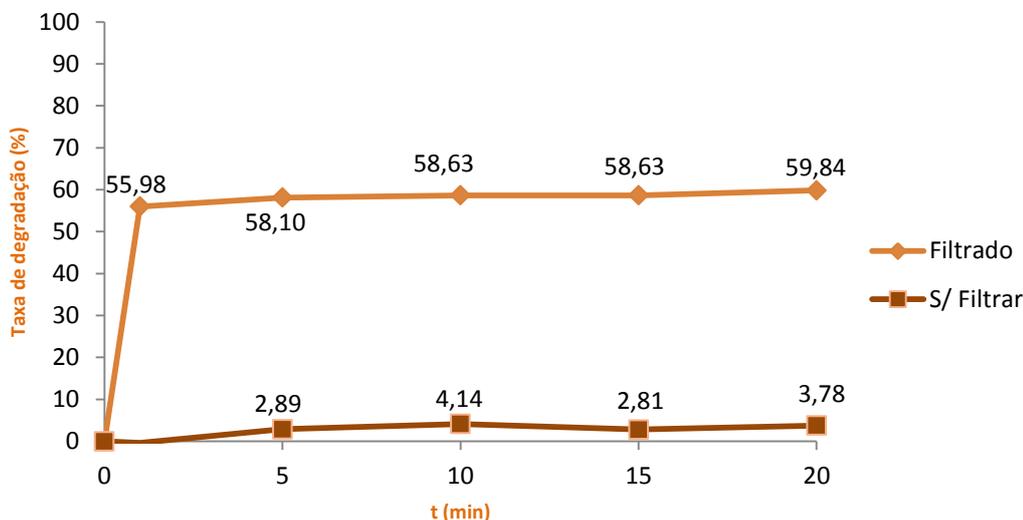
No entanto, fazendo uma análise mais cuidada dos filtros usados no processo, verificou-se que o processo de filtração parece afetar significativamente os resultados registados, pois este corante adere aparentemente com facilidade às fibras de celulose dos filtros usados.

O efeito a cima descrito para pH=3, foi ainda mais evidente nos testes realizados a pH=11:



**Figura 3.19** - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a pH=11, antes (branco) e depois do tratamento com reagente de Fenton com adição de  $15 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $15 \text{ mg}$  de Sulfato de ferro II Heptahidratado a) amostra não filtrada e b) amostra filtrada, antes da análise espectrofotométrica. As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15, e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Comparando as taxas de degradação das duas situações verificou-se que:



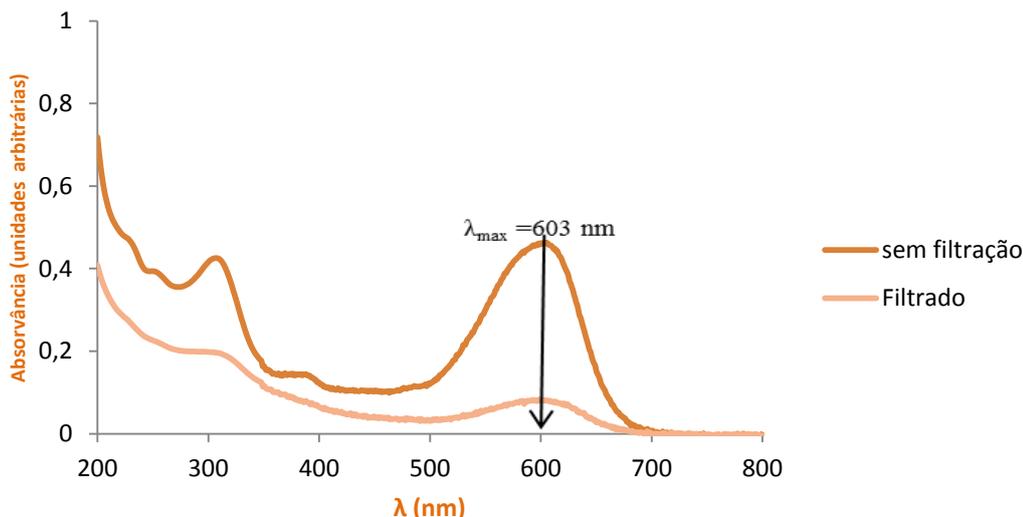
**Figura 3.20** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água a  $\text{pH}=11$ , durante o tratamento com Reagente de Fenton  $15 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $15 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (■ sem filtração e ◆ com filtração das amostras), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Observou-se assim que nas degradações realizadas a  $\text{pH}=11$  a diferença entre os valores registados nas análises à degradação do corante realizadas sem filtração prévia das amostras a taxa de degradação era claramente inferior aos valores registados nas análises realizadas às amostras previamente filtradas.

Entendeu-se então ser necessária a análise detalhada ao efeito, causado pela ação do processo de filtração na descoloração da solução.

Decidiu-se então registar espectros de absorção de soluções do corante que não sofreram tratamento de Fenton antes e depois de filtradas. Os resultados obtidos são os apresentados na Figura 3.21.

Como se pode ver na figura 3.21 (página seguinte), observou-se uma acentuada redução da concentração do corante para a solução que atravessou o filtro de papel. Esta ação levou a uma redução do máximo de absorção de 0,45 para 0,08, sem que qualquer tratamento tenha sido efetuado à amostra.



**Figura 3.21** – Espectro de Absorção molecular Ultravioleta Visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, a  $\text{pH}=6$  sem tratamento com reagente de Fenton registado sem e após filtração em papel de filtro.

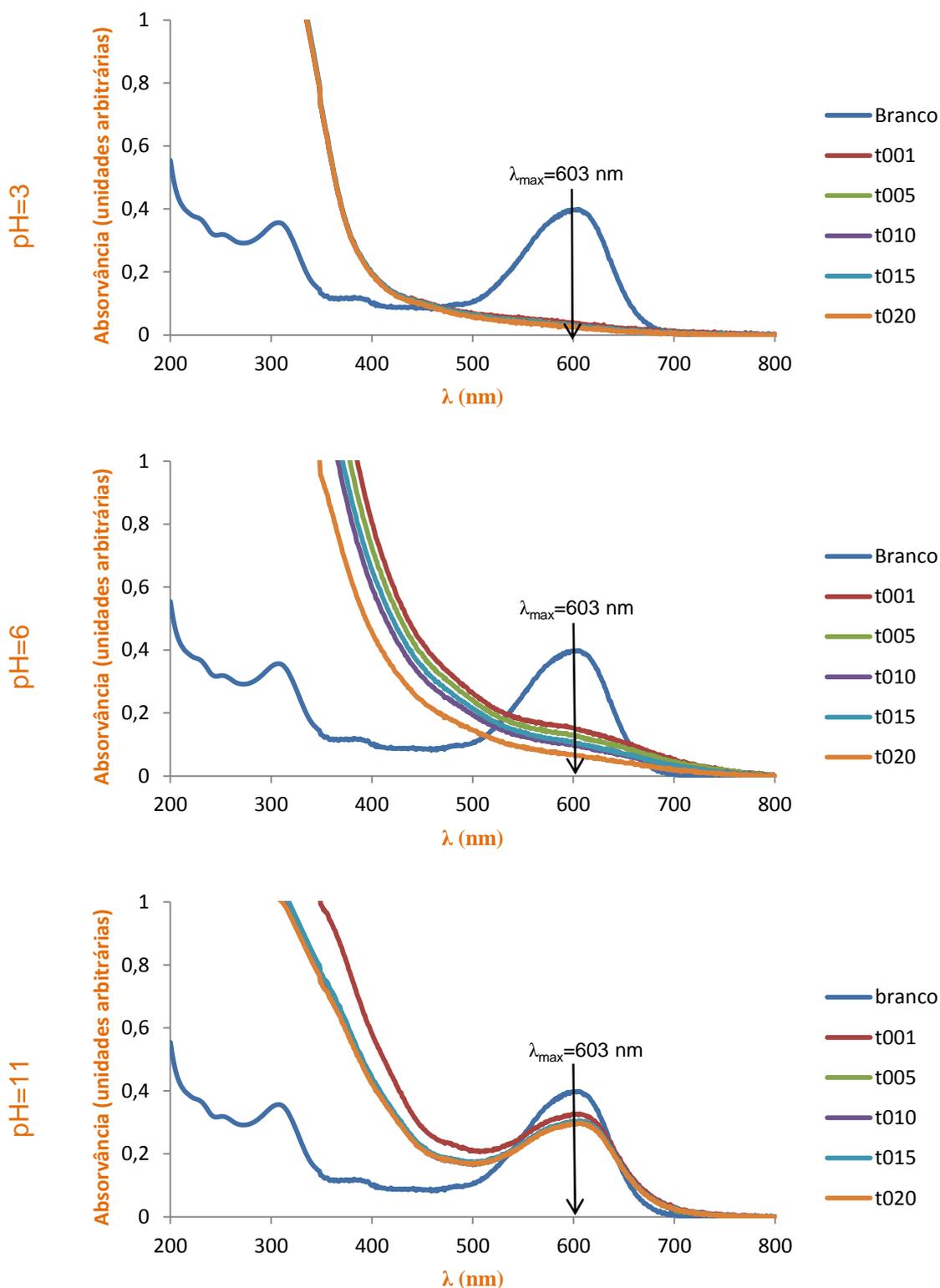
Comparando as duas situações verificou-se que a diminuição da carga do corante na solução era semelhante a uma taxa de degradação de aproximadamente 82%.

Fomos assim obrigados a concluir que o processo de filtração isolado, pode ser responsável pela remoção de apreciáveis quantidades de corante, o que claramente invalida a utilização do processo de filtração na preparação das amostras para análise espectrofotométrica. Uma vez que este valor não era sequer coerente em todos os ensaios realizados, optou-se por não considerar os valores obtidos nos ensaios em que se procedeu à filtração das amostras recolhidas e os ensaios foram repetidos.

### 3.3.2 – Amostras Centrifugadas

Assim voltou-se a centrifugar as amostras em estudo, pois de outra forma não seria possível concluir sobre a validade do processo, uma vez que a sua eficácia seria afetada pela retenção de corante no filtro de papel. Importa salientar que todos os resultados apresentados até aqui foram obtidos em condições ideais com amostras sujeitas a centrifugação (o que obviamente obrigou à repetição de muitos ensaios).

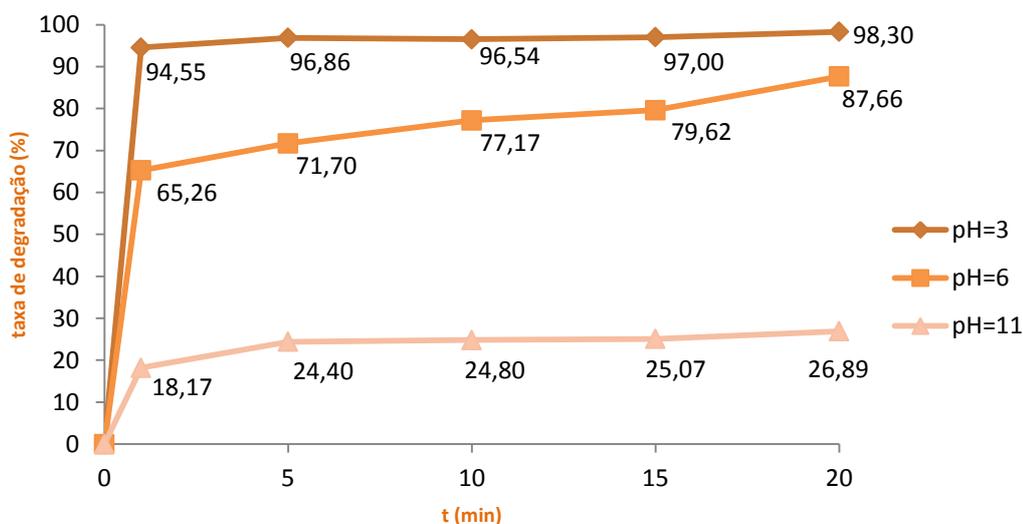
Os testes foram então realizados usando as melhores condições registadas até ao momento, ou seja, amostras de  $100 \text{ mL}$  de uma solução corada de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de corante Remazol Azul RGB, com  $20 \text{ mg}$  de sal e  $30 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ajustando o  $\text{pH}$  com adição de Ácido Acético ou Hidróxido de Sódio (Figura 3.22).



**Figura 3.22** - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, antes (branco) e depois de tratamento com reagente de Fenton com  $20 \text{ mg}$  de sal de Ferro II e  $30 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH=3, pH=6 e pH=11). Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Observou-se que, a pH 3 o desaparecimento da cor da amostra foi quase total logo ao fim do primeiro minuto; a pH 6 o desaparecimento da cor é muito mais lento ocorrendo ao longo do tempo total da reação (i.e., 20 minutos) sem que se atinja a perda de cor total; para pH 11 a perda de cor é pouco significativa e aumenta pouco depois dos primeiros 5 minutos de reação.

Comparando então os resultados obtidos nas três situações em termos de percentagem de degradação, temos que:



**Figura 3.23** – Evolução da percentagem de degradação de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água, durante o tratamento com reagente de Fenton com 20 mg de sal de ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a vários valores de pH:  $\blacklozenge$  pH=3;  $\blacksquare$  pH=6 e  $\blacktriangle$  pH=11), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Observou-se que a reação a pH=3 é mais vantajosa que a pH=6, embora se consigam taxas de degradação bastante interessantes com qualquer uma das duas opções, respetivamente 98 e 88%.

Relativamente à reação a pH=11, esta mostra-se consideravelmente menos eficaz, não indo além dos 27% de remoção de cor, pelo que passou a não ser considerada a hipótese de realizar ensaios de degradação do Remazol Azul RGB a valores de pH básico.

### 3.4 – Efeito da variação da concentração do corante

Pretende-se verificar neste ponto a coerência da proporção encontrada entre as quantidades das duas substâncias que constituem o reagente de Fenton, usando a melhor situação observada e mantendo a mesma proporção em situações com concentração de corante diferente.

Para isto foram testadas duas situações com os dois valores de pH que revelaram a possibilidade de serem usados com taxas de degradação potencialmente interessantes, i.e., pH 3 e 6:

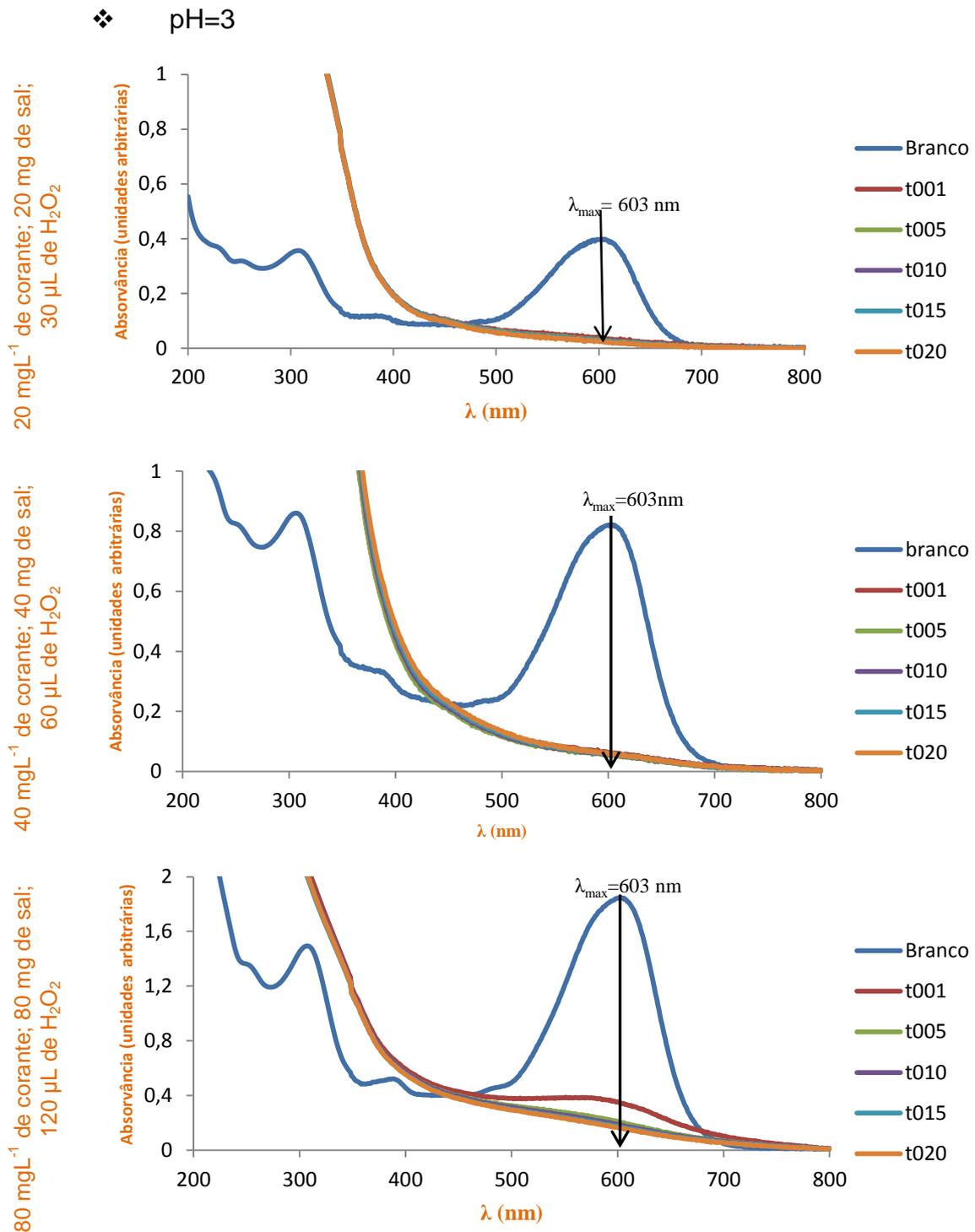
Situação 1 – Solução com o dobro da massa de corante Remazol Azul RGB ( $40\text{mgL}^{-1}$ ), a pH=3 e a pH=6; utilizou-se o dobro da quantidade de sal e do volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos 100 mL de solução corada em que a reação se processou (i.e., 40 mg de sal e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Situação 2 - Solução com o quádruplo da massa de corante Remazol Azul RGB ( $80\text{mgL}^{-1}$ ), a pH=3 e a pH=6; utilizou-se o quádruplo da quantidade de sal e do volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos 100 mL de solução corada em que a reação se processou (i.e., 80 mg e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Os resultados globais das duas situações são apresentados nas Figuras 3.24 e 3.25 e nas Figuras 3.26 e 3.27, respetivamente.

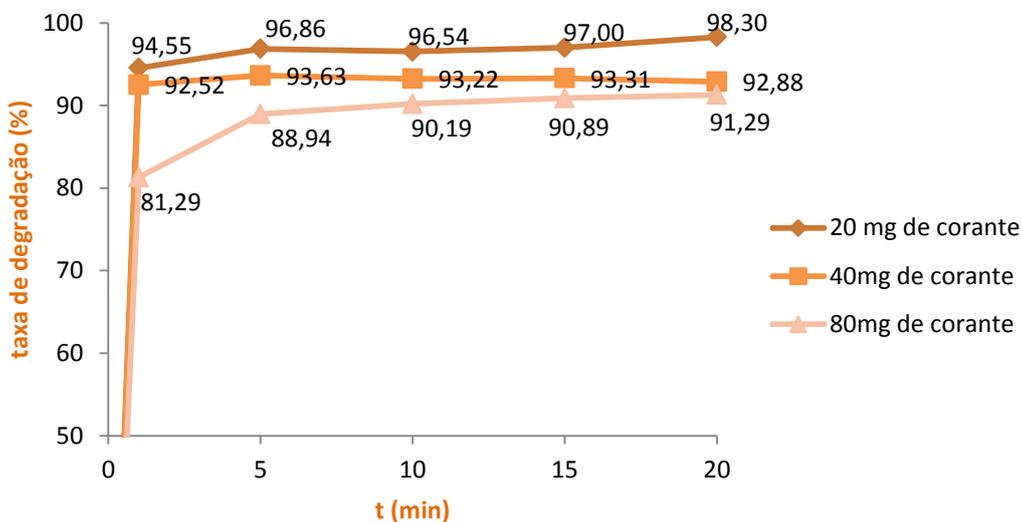
Observou-se que, a pH 3 (Figura 3.24) o desaparecimento da cor da amostra foi quase total logo ao fim do primeiro minuto; em todas as situações estudadas, sendo que para a concentração de  $80\text{mgL}^{-1}$  a reação só estabiliza nas leituras recolhidas depois dos 5 minutos.

Observou-se também que, a pH 6 (Figura 3.26) o desaparecimento da cor da amostra foi, globalmente ligeiramente inferior ao registado para a situação a pH 3. A reação foi mais lenta mantendo-se ao longo de todo o tempo em que foi acompanhada, i.e. ao longo dos 20 minutos. Sendo de realçar que a grande diminuição dos valores da Absorvância registou-se no minuto 1, decrescendo para a leitura aos 5 minutos de forma menos acentuada e ficou quase estável nas leituras após os 10 minutos.



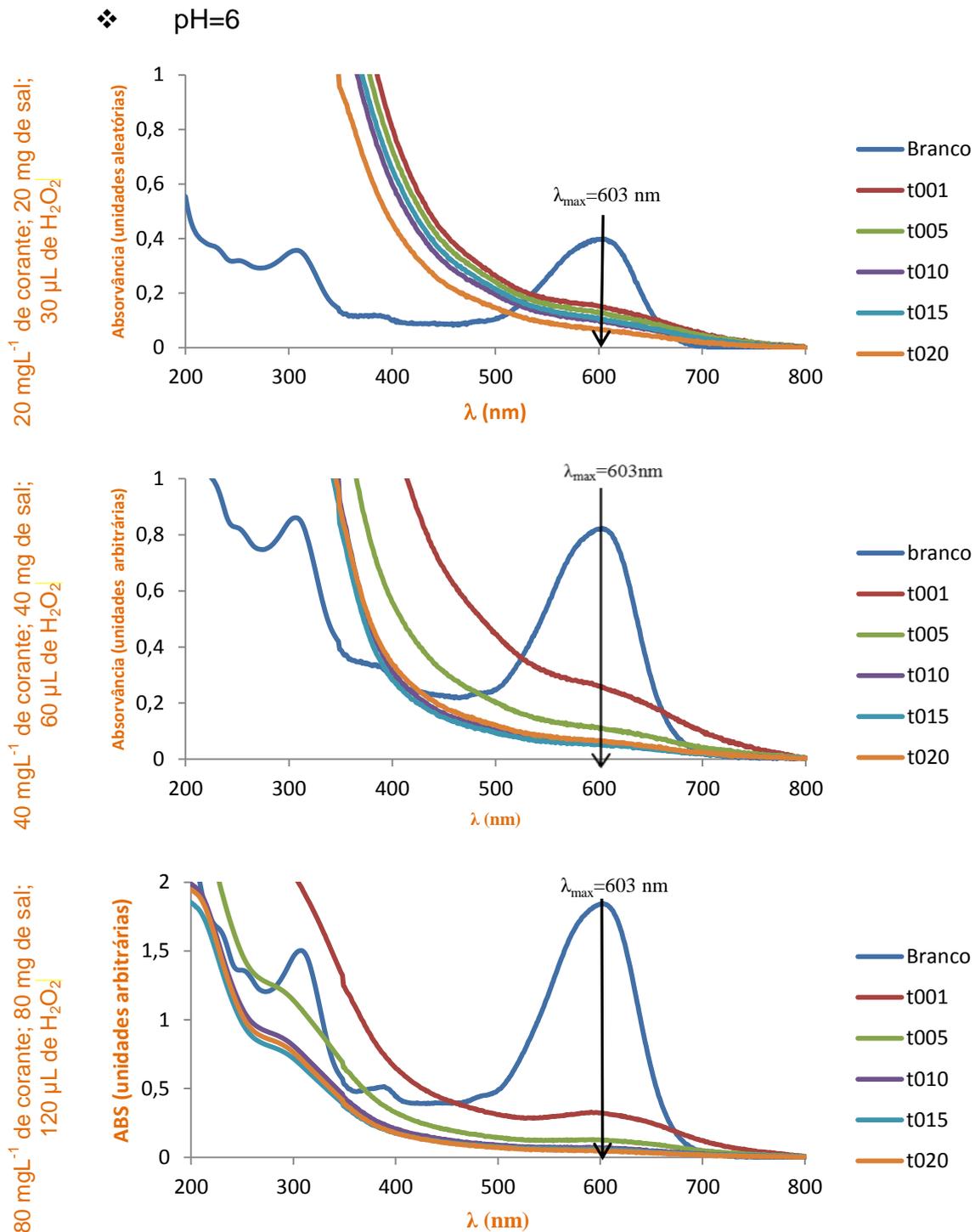
**Figura 3.24** – Espectro de Absorção ultravioleta visível de Remazol azul RGB em água a pH=3, antes (branco) e depois de tratamento com reagente de Fenton (a) 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; b) 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e c) 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sal de Ferro II utilizado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). As amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Comparando as taxas de degradação das diferentes situações estudadas a pH 3, temos:



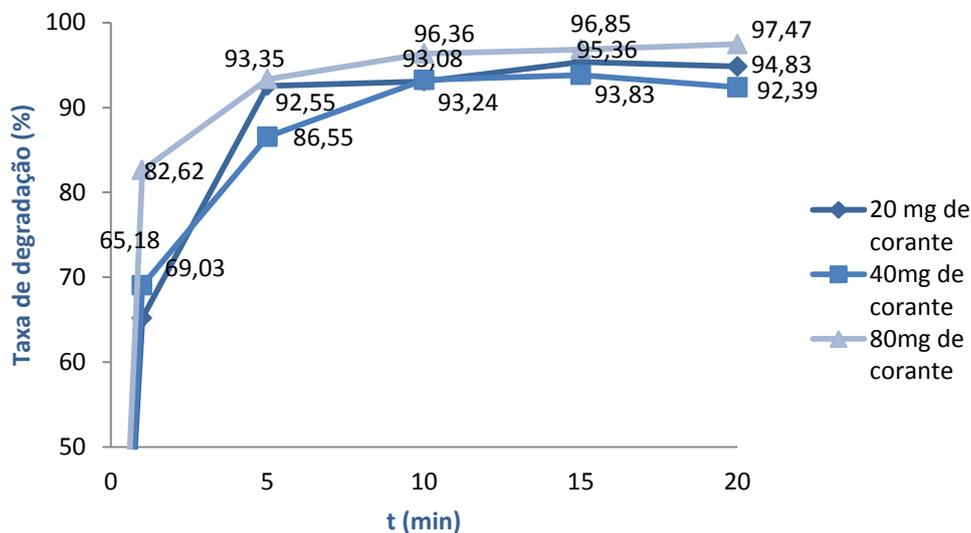
**Figura 3.25** – Evolução da percentagem de degradação de Remazol Azul RGB em água a pH=3, durante o tratamento com reagente de Fenton (—●— 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; —■— 40 mgL<sup>-1</sup> de Remazol azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e —▲— 80 mgL<sup>-1</sup> de Remazol azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

Observando os valores de percentagem de degradação para as diferentes concentrações estudadas a pH 3, verifica-se uma ligeira descida do valor da percentagem de degradação com o aumento da concentração do corante, mas pela proximidade entre os diversos valores registados podemos concluir que o processo a pH=3 é bastante robusto, pois mantém a sua eficácia alta (acima de 90%), mesmo em condições de maior carga de corante.



**Figura 3.26** - Espectro de Absorção ultravioleta visível de Remazol azul RGB em água a pH=6, antes (branco) e depois de tratamento com reagente de Fenton (a) 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b) 40 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e c) 80 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120 μL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Sal de Ferro II utilizado FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. as amostras foram analisadas 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Comparando as taxas de degradação das diferentes situações estudadas a pH 6 temos:

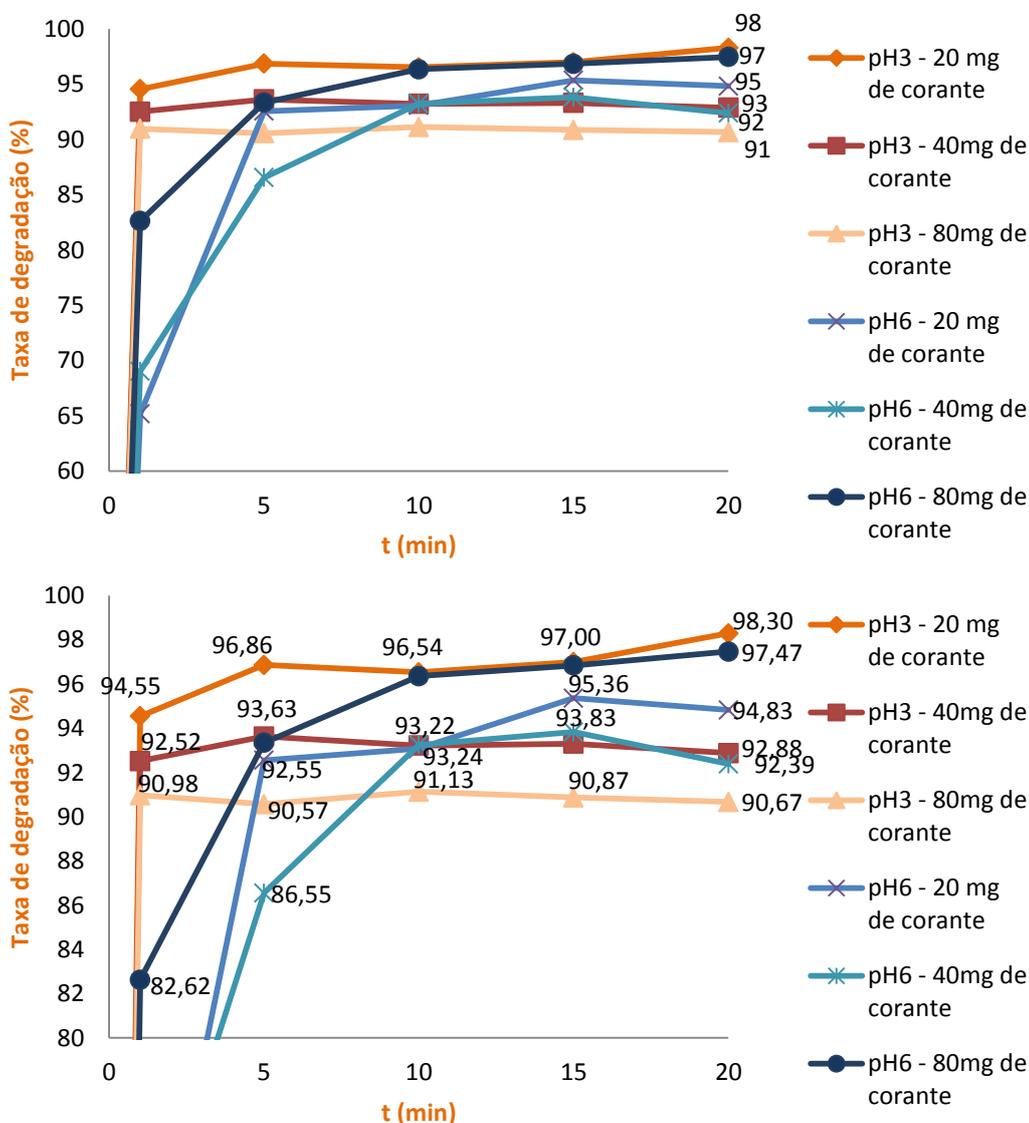


**Figura 3.27** - Evolução da percentagem de degradação de Remazol Azul RGB em água a pH=6, durante o tratamento com reagente de Fenton (◆ 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ■ 40 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ▲ 80 mgL<sup>-1</sup> de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

Observa-se assim, para pH 6, uma proximidade dos diferentes valores obtidos para as várias concentrações de corante estudadas, sendo que as ligeiras oscilações pode ser devidas a ligeiras diferenças na homogeneidade do meio. No entanto, a proximidade entre os diferentes valores demonstra uma eficácia do método essencialmente constante, atendendo aos elevados valores da percentagem de degradação obtidos com as diversas concentrações a este valor de pH.

Comparando os resultados registados nas duas situações estudadas (Figura 3.28), observa-se uma grande proximidade entre as taxas de degradação das diferentes situações estudadas, embora globalmente os ensaios realizados a pH 3 tenham obtido maiores taxas de degradação, e mais rapidamente.

Assim verifica-se que este método é bastante robusto, mesmo para cargas superiores de corante, desde que se mantenha a relação entre o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a quantidade de iões de  $\text{Fe}^{2+}$  disponíveis em solução.



**Figura 3.28** - Evolução da percentagem de degradação de Remazol Azul RGB em água a pH=3 e a pH=6, durante o tratamento com reagente de Fenton (—◆— 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=3; —■— 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=3; —▲— 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=3; —×— 20  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=6; —\*— 40  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 40 mg de sal de Ferro II e 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=6 e —●— 80  $\text{mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB tratado com 80 mg de sal de Ferro II e 120  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH=6), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

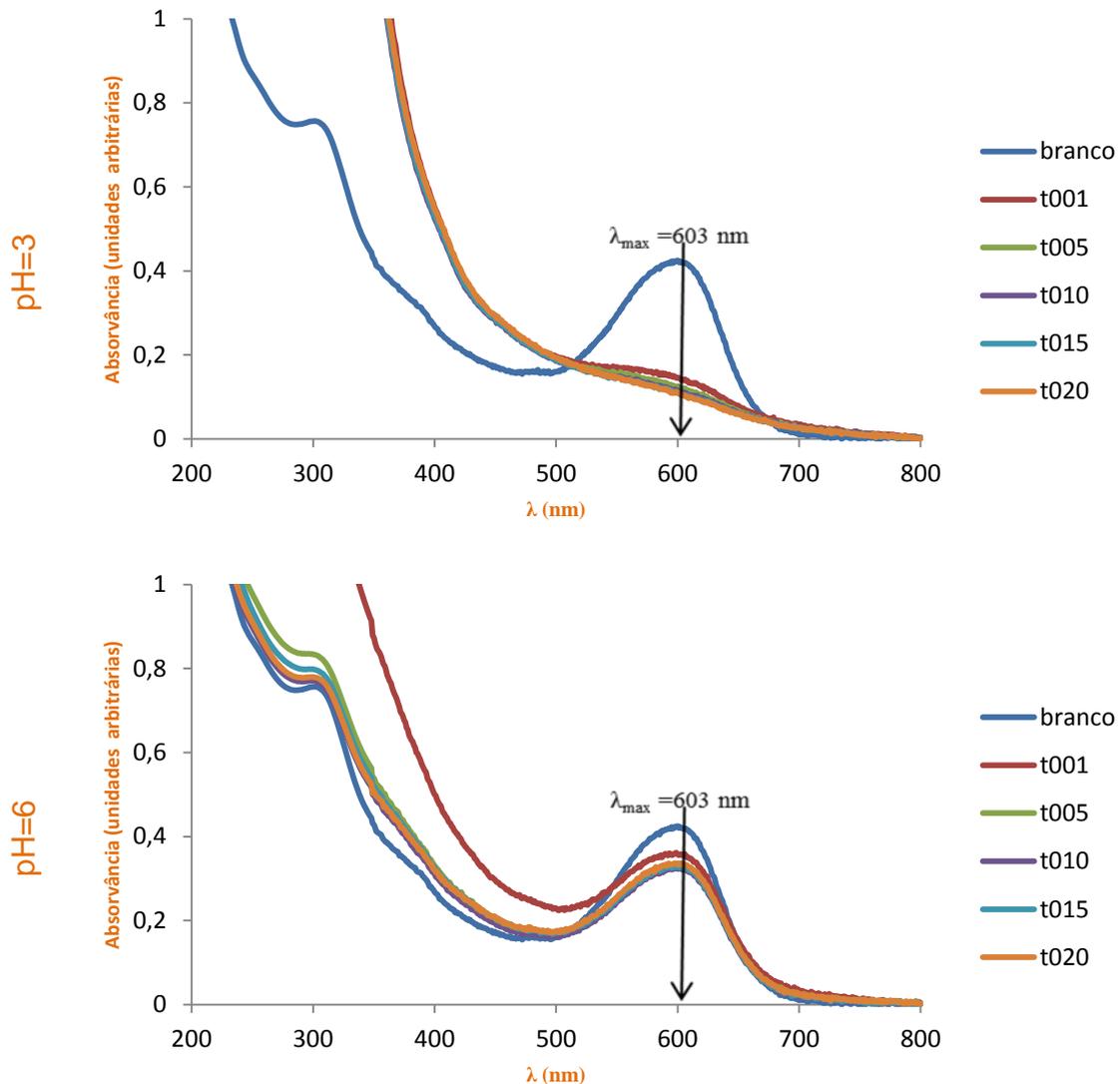
Assim verifica-se que o facto do ensaio com Reagente de Fenton, ocorrer sem irradiação do meio reacional, faz com que não esteja sujeito a oscilações verificadas durante essa mesma irradiação.

Na degradação de corantes realizada pelos métodos de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e Foto-Fenton, em que o meio reacional é irradiado com radiação UV-Vis, a eficiência do processo diminui quando aumenta a concentração dos corantes em solução (Maia, 2013; Saggiaro, 2014). Por isso mesmo a eficácia destes métodos é afetada pela maior ou menor transparência da solução e/ou penetração da radiação. Assim pode ser observado um decréscimo de eficiência com o aumento da concentração do corante, uma vez que vai diminuir a capacidade de penetração dessa radiação, dificultando a irradiação de toda a amostra.

Ao contrário dos métodos foto-assistidos, o reagente de Fenton não mostra ter qualquer dependência da sua eficiência com a maior ou menor concentração de espécies em solução a serem tratadas, o que em si constitui uma grande vantagem na utilização do método de Fenton.

### 3.5 – Simulação de efluente usando água do lago da ESTG

Com o objetivo de verificar a consistência do método no tratamento de um efluente mais próximo de uma situação real do que a até aqui testada, usou-se a água do lago da ESTG como solvente na preparação de uma solução corada com a mesma quantidade de corante da solução testada até aqui ( $20 \text{ mgL}^{-1}$ ).

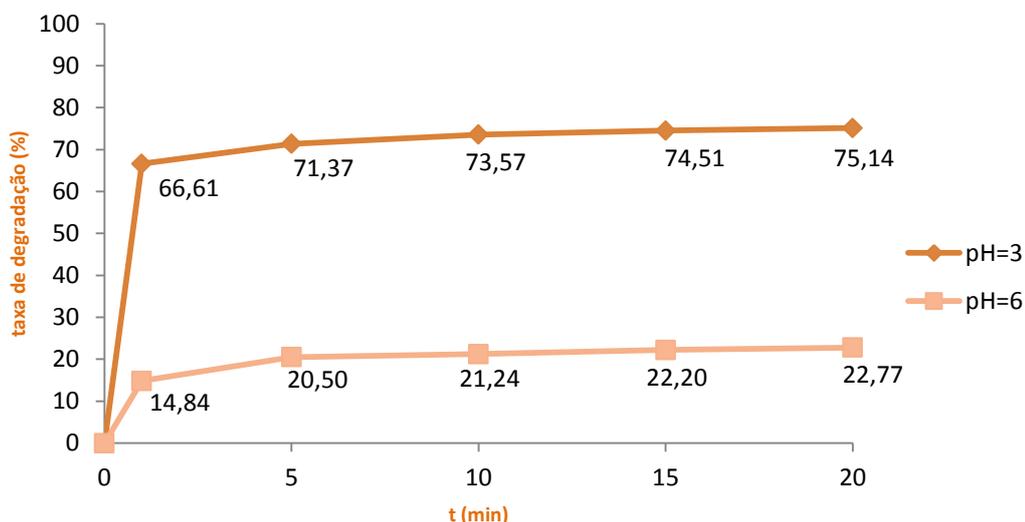


**Figura 3.29** – Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de Remazol Azul RGB em água do lago da ESTG Portalegre, antes (branco) e depois de tratamento com Reagente de Fenton de 20 mg de sal de Ferro II e 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( a) pH=3 e b) pH=6). Sal de Ferro utilizado:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . as amostras foram analisadas a 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Amostras mantidas no escuro durante a reação e até remoção do precipitado formado.

Testaram-se as duas situações mais vantajosas observadas nos ensaios anteriores de pH (pH=3 e pH=6) e a relação entre os reagentes Fenton que permitiu melhores resultados (amostras de 100mL com 20 mg de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado e 30  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os resultados obtidos são apresentados na figura 3.29.

Comparando os dados das duas situações observa-se uma muito maior diminuição da absorvância, ao comprimento de onda máxima ( $\lambda_{\text{max}} = 603 \text{ nm}$ ), maior na solução a pH=3 em relação à solução a pH=6. A pH 3 quase toda a cor azul desaparece, enquanto que a pH 6 apenas o tom de azul se torna menos intenso.

A comparação das percentagens de degradação obtidas para os dois valores de pH testados é apresentada na Figura 3.30.



**Figura 3.30** - Evolução da percentagem de degradação de 20 mgL<sup>-1</sup> de Remazol azul RGB em água do lago da ESTG Portalegre, durante o tratamento com reagente de Fenton com 20 mg de sal de ferro II e 30  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a vários valores de pH ;  $\blacklozenge$  pH=3 e  $\blacksquare$  pH=6), respetivamente 1, 5, 10, 15 e 20 minutos após a adição do reagente de Fenton. Sal de Ferro II utilizado: FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.

Comparando os resultados obtidos nas duas situações verificou-se que a alteração do tipo de água da solução corada de efluente modelo (i.e., a passagem de água destilada para uma água natural sem qualquer tipo de tratamento humano) interferiu largamente com as taxas de degradação observadas, pois em ambos os casos houve uma diminuição de significativa da eficácia do processo de degradação

do corante. Para pH 3 registou-se uma diminuição da taxa dos 98 % para os 75 % de eficiência, sendo que a pH 6 o efeito observado foi muito superior e a redução foi dos 92 % para cerca de 23 %.

Depreende-se destes dados que a presença de outras substâncias na solução, nomeadamente iões diversos, pode ter um efeito muito negativo na eficácia da reação de Fenton.



## **4. Conclusão**



Este estudo pretende ser um contributo para a definição de um processo limpo, fácil, rápido e económico de tratamento à escala industrial de efluentes da indústria têxtil.

Estudou-se assim a degradação de um corante Azo (Remazol Azul RGB), usando o processo por Reagente de Fenton, que é considerado um Processo Oxidativo Avançado.

Os Processos Oxidativos Avançados são hoje apontados como uma boa opção no tratamento de efluentes industriais, pois são normalmente mais eficazes na degradação das moléculas das substâncias poluentes persistentes (neste caso um corante), do que os processos usados nos tratamentos convencionais.

São considerados Processos Oxidativos Avançados, os processos em que ocorre a formação de radicais hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), com elevado potencial de oxidação.

Estes processos têm ainda a vantagem de poderem ser usados em separado, ou de poderem ser usados em conjunto com outros métodos Físico-Químicos ou Biológicos.

A utilização do reagente de Fenton para a produção de radicais com elevado poder oxidante é conhecido há muito tempo, no entanto a complexidade do processo, pela quantidade de reações simultâneas com influências cruzadas entre si, não está ainda completamente apreendida.

No entanto é hoje aceite que, no essencial, a geração de radicais hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) resulta da ação conjunta entre os iões  $\text{Fe}^{2+}$  e o peróxido de hidrogénio  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo também aceite que um meio reacional ácido ( $\text{pH} \approx 3$ ) permite rendimentos mais elevados da reação.

Para estudar a eficácia deste método de tratamento de efluentes contendo corantes Azo, usou-se uma solução corada com Remazol Azul RGB de concentração  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , para a definição das condições mais favoráveis para a realização do processo.

Para este estudo fez-se variar a relação entre o volume de peróxido e a massa de sal de Fe II usado, o pH do meio reacional, a concentração do corante na solução a tratar e por último testou-se a presença de outras substâncias na solução usando água de um meio natural (água do lago da ESTG Portalegre) para tentar verificar a eficácia do método numa situação mais próxima da real.

As condições de partida foram definidas tomando como referência as condições encontradas na bibliografia em conjunto com algum do conhecimento já existente no grupo de investigação (Maia, 2013).

Usou-se sempre volumes de 100 mL como meio reacional, ao qual eram adicionadas as substâncias reagentes.

Para a definição das proporções entre a massa de sal de Ferro II e o volume de peróxido de hidrogénio, fez-se variar a massa de sal entre 7 mg e 25 mg nos 100 mL de volume de solução a tratar e o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variou entre 8 µL e 35 µL.

Inicialmente seguiu-se a referência para o pH do meio reacional de pH≈3 e usou-se como sal de Ferro II o Sulfato de Ferro II heptahidratado.

Verificou-se assim que as maiores taxas de degradação foram registadas com 20mg de sal Sulfato de Ferro II heptahidratado e com 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nos 100 mL de solução com o meio reacional a pH≈3. Nestas condições atingiu-se uma taxa de degradação de 98 %.

Com o objetivo de verificar a influência do sal utilizado, foram testados dois sais o Sulfato de Ferro II Heptahidratado e o Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado, mantendo constante a quantidade de iões Fe<sup>2+</sup> em solução e mantendo as condições óptimas já verificadas.

Para os dois sais foram atingidos valores muito semelhantes e bastante elevados, para o sal Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado atingiu-se uma taxa de degradação de 96 %.

Conclui-se assim que qualquer um destes sais consegue taxas de degradação interessantes, para a mesma quantidade de iões Fe<sup>2+</sup> em solução.

A escolha do sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado para a continuação dos testes deveu-se apenas ao facto de ser um sólido mais fino e por isso mais fácil de pesar, além do facto de ser necessária uma menor massa de sal para manter a mesma quantidade de iões Fe<sup>2+</sup> em solução, uma vez que este tem uma massa molar inferior.

Num processo ao nível industrial a opção por qualquer um destes sais pode ser apenas de cariz económico, pois do ponto de vista técnico qualquer um deles é passível de ser usado.

No estudo da influência do pH do meio reacional foram testados os valores de pH de 3, 6 e 11.

Uma vez que a reação provoca o aparecimento de borra que turva o meio reacional, optou-se desde o início por centrifugar as amostras antes de analisar no espectrofotómetro.

Pelo facto de ter ocorrido uma avaria na centrifugadora, foi testada a hipótese de filtrar as amostras antes da análise no espectrofotómetro o que tornava o processo mais

lento obrigando à adição de sulfito de sódio para degradar o  $H_2O_2$  presente e assim permitir a análise diferida no tempo relativamente ao instante de recolha.

Este processo nunca permitiu retirar conclusões consistentes, pois a repetibilidade dos resultados nunca foi plenamente conseguida.

Verificou-se posteriormente que a filtração realizada com filtro de papel altera os resultados, pois uma parte do corante fica retida no filtro, aparentando assim uma eficácia falsa de aproximadamente 82 %.

Entendeu-se então não filtrar e voltar a centrifugar as amostras para análise, pois de outra forma não era possível analisar a eficácia do método de tratamento por Reagente de Fenton.

Testaram-se as condições de relação entre volume de  $H_2O_2$  adicionado e de massa de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado, mais favoráveis, nos diferentes valores de pH.

Atingiram-se assim taxas de degradação de 98% para pH=3; 88% para pH=6 e 27% para pH=11.

Daqui se concluiu que o método de Fenton é pouco interessante quando realizado em meio básico, mas a pH=6 atinge ainda taxas de degradação que podem ser interessantes de explorar. Decidiu-se assim desenvolver os testes seguintes nas duas situações, apesar do método desenvolvido em meio claramente ácido de pH=3 ser aquele em que se conseguem taxas de degradação mais elevadas.

Com o objetivo de estudar a consistência do método para situações com maior concentração de corante em solução, estudaram-se várias situações  $20 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $40 \text{ mgL}^{-1}$  e  $80 \text{ mgL}^{-1}$ , ou seja o dobro e o quádruplo da concentração inicial.

Nas diferentes situações manteve-se a relação para os diferentes constituintes do reagente de Fenton, usando respetivamente o dobro e o quádruplo do volume de  $H_2O_2$  e de sal de Ferro II a pH=3.

Verificou-se uma ligeira diminuição das taxas de degradação, não chegando a 10 % em qualquer das situações, mantendo a eficácia do método em valores interessantes em qualquer das situações.

Por último tentou-se aproximar as condições da solução a tratar de uma situação mais próxima de condições reais e para tal preparou-se uma solução com a concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , usando como solvente a água do lago da ESTG Portalegre.

Esta solução foi também testada com pH do meio a 3 e 6.

Em ambos os casos verificou-se uma diminuição das taxas de degradação do corante, sendo de 75 % para pH=3 e 23 % para pH=6.

Esta diminuição da eficácia do método deve-se muito provavelmente a reações simultâneas que competem com a reação principal por espécies reagentes, para além da possibilidade de existirem em solução iões que inibem o processo.

As dúvidas relativamente a esta questão só podiam ser tiradas, conhecendo a constituição completa da água do lago, que ultrapassava o âmbito do trabalho que aqui se pretendeu realizar.

Assim esta simulação encerra em si uma intenção académica de discussão de fatores a ter em conta num ambiente real, mas está ainda longe de simular um verdadeiro efluente da indústria têxtil.

Concluindo podemos resumir que para uma solução de Remazol Azul RGB em água destilada com a concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , conseguiu-se uma taxa de degradação de 98 % numa reação em meio ácido com  $\text{pH} \approx 3$ , num volume de reação de 100 mL tratado com o reagente de Fenton, usando 20 mg de sal Sulfato de Ferro II Heptahidratado e 30  $\mu\text{L}$  de Peróxido de Hidrogénio.

Verificou-se assim o potencial deste tratamento na degradação de corantes Azo, sendo mais importante porque são dos corantes mais usados na indústria têxtil em todo o mundo.

# 5 - Perspetivas Futuras



No desenvolvimento do trabalho aqui apresentado, muitas foram as questões que ficaram por responder, sendo que algumas delas podem ser importantes para a continuidade do trabalho nesta área e que podem ser precursoras de novas áreas de estudo.

Seguem-se aqui alguns exemplos de estudos que podem ser realizados para complementar a informação aqui apresentada:

❖ **Análise da toxicidade dos produtos finais da degradação do corante Remazol Azul RGB**

A degradação aqui estudada assegura a descoloração da amostra em estudo, no entanto o objetivo é tratar uma solução corada permitindo a reutilização da água no meio natural. Para que tal aconteça há que estudar a toxicidade dos produtos formados, verificando se efetivamente estes são menos prejudiciais ao meio ambiente, em relação ao efeito provocado pela presença do corante.

❖ **Realizar a degradação do Remazol Azul RGB por Foto-Fenton**

Apesar do método de Fenton ser bastante rápido, é referido na literatura que este processo pode ser otimizado pela irradiação do meio reacional com radiação UV-visível.

É de esperar uma diminuição das quantidades necessárias dos reagentes que realizam o Método de Fenton (Peróxido de Hidrogénio e sal de Ferro II), para atingir as mesmas taxas de degradação. Pode existir assim uma vantagem económica que pode ser importante.

Por outro lado, também se pode chegar à conclusão que para realizar esse método o investimento económico em equipamento pode ser muito elevado, não havendo uma real vantagem da empresa em despender esse valor, uma vez que os reagentes usados no método de Fenton são de uso corrente e de baixo valor económico. Esta questão pode ser obviada fazendo uso da luz solar, mas mantem sempre o custo do reator onde o processo deverá ocorrer.

❖ **Estudar o tratamento aplicado a um efluente real**

Neste trabalho os ensaios foram realizados com um efluente modelo formado pelo corante Remazol Azul RGB dissolvido em água destilada.

Na indústria têxtil esta situação não acontece, sendo que o normal é este corante aparecer misturado com outras substâncias, podendo algumas delas ser outros corantes e reagentes necessários ao processo de tingimento.

Foi observado no ponto 3.5, que a presença de outras substâncias interfere com a eficácia do método de degradação, pelo que parece ser bastante pertinente o estudo da aplicação do método numa situação real, pois um efluente da indústria têxtil apresenta uma grande variedade de compostos de natureza diversa que, devido à complexidade e variedade de reações que constituem o método de Fenton, podem interferir, positiva ou negativamente, com a eficácia do método.

#### ❖ **Estudar o processo de degradação de corantes com o Reagente de Fenton, usando uma unidade piloto**

Este trabalho foi realizado à escala de bancada, com um volume de solução e quantidades de corantes muito reduzidas. Esta metodologia serve para verificar e acertar as quantidades e as proporções de cada reagente a utilizar.

A maioria dos estudos realizados com este método de tratamento de corantes foi realizado sempre à escala de bancada, pelo que falta passar desta escala para o nível seguinte.

Pelo observado no ponto 3.4, a carga de corante presente na solução pode apresentar algumas dificuldades no normal decorrer do processo, pelo que claramente parece interessante estudar este método numa unidade piloto, mais próxima da sua aplicação real.

Poderia por exemplo ser utilizado um reator tipo CPC (reator parabólico composto) semelhante ao anteriormente usado para diversos estudos em escala piloto com diversos corantes azo e indigoides e dióxido de titânio.

#### ❖ **Estudar a degradação por método de Fenton de uma mistura de corantes de diferentes naturezas**

O reagente de Fenton é considerado não específico, pois ataca vários componentes ao mesmo tempo. No entanto o facto de se encontrarem no meio reacional corantes de naturezas diversas, pode revelar que o ataque aos grupos cromóforos pode não ser igual para todos, podendo ser preferencial para alguns, podendo este facto interferir com a eficácia da degradação.

Em breve poderão ser realizados na ESTG ensaios envolvendo vários corantes, tratados em reator CPC com recurso ao reagente de Fenton. Em 2013, foram realizados vários ensaios neste tipo de reatores piloto, na Plataforma Solar de Almeria (Tabernas, Almeria, Espanha) por outros elementos deste grupo de investigação, usando dióxido de titânio. Desse estudo resultou a conclusão de que o processo piloto era extremamente eficiente na remediação de misturas de diversos corantes azo e indgoídes.



## **6 - Bibliografia**



- ❖ **Alves, A. (2009)**; “Estudo da Descoloração e Degradação de Corantes Azo Mediante Processo Oxidativo Avançado: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”; tese de mestrado Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
- ❖ **Andreozzi, R.**; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D.; “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system”. *Water Res.* 37 (2003) 993-1004.
- ❖ **Anónimo; (1768-1788)**; “Real Fábrica de Lanifícios de Portalegre”; Documentos do acervo da Torre do Tombo.
- ❖ **ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal** “A Indústria Têxtil e Vestuário Portuguesa”; 2013.
- ❖ **Bahnmann, D.**; “Photocatalytic detoxification of polluted waters, The Handbook of Environmental Chemistry”; Springer-Verlag; Berlin, Germany. (1999)
- ❖ **Barbusinski, K.**; “Fenton Reaction – Controversy Concerning the Chemistry”; *Ecological Chemistry and Engineering – Vol.16, nº3* (2009); 347-358.
- ❖ **Bastian, E.Y.O. e Rocco, J.L.S.** “Guia técnico ambiental da indústria têxtil”; Guia elaborado para a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental o Estado de São Paulo (2009) 6-10.
- ❖ **Baird, C.**; “Environmental Chemistry” (2<sup>nd</sup>ed. WH Freeman and Company); Nova York, EUA (1999)
- ❖ **Christie, R.M.**; “Colour Chemistry”; Royal Society of Chemistry; (2001)
- ❖ **Davis, M.L.**; Cornwell, D.A.; *Introduction to Environmental Engineering* (3rd ed. McGrawHill); Nova York, EUA (1998)
- ❖ **Doll, T., Frimmel, F.**; “Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. *Catalysis Today*”; (2005) Vol. 101, pp. 195-202.
- ❖ **Eckenfelder, W.**; *Industrial Water Pollution Control* (3rd ed. McGrawHill); Boston, EUA (2000)
- ❖ **Ferreira Jr., Jorge, Nogueira, R.F.P.**; “Decomposição de Peróxido de Hidrogénio durante a descoloração de corante Azul de Metileno por processos Fenton e Foto-Fenton na presença de íons Cloreto”; Instituto de Química, Campos de Araraquara, PIBIC/CNPq (2009).
- ❖ **Ferreira, J.C.R., Hamerski, M., Machado, A.F.**; “Degradação de Azo-Corantes por processo Foto-Fenton”; ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e

Tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável; Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina; **2004**.

- ❖ **Focor S.A.**; Ficha Técnica – Sulfito de Sódio (**2004**).
- ❖ **Fox, M.; Dulay, M.**; “Heterogeneous Photocatalysis”; Chemical Review; (**1993**) Vol. 93, No.1, pp. 341-357.
- ❖ **Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D.**; “Titanium dioxide photocatalysis”; Journal Photochemical and Photobiology C: Photochemistry Reviews; (**2000**) Vol. 1, pp. 1-21.
- ❖ **Gogate, P., Pandit, A.**; “A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. Advanced Environmental Research” (**2004**). Vol. 8, pp. 501-551.
- ❖ **Gogate, P.; Pandit, A.**; “A Review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. Advanced Environmental Research”, (**2004b**) Vol. 8, pp. 553-597.
- ❖ **Gorini, A.P.F.**; “Panorama do sector Têxtil no Brasil e no mundo: reestruturação e perspectivas”; texto para o Fórum de competitividade do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (**2000**).
- ❖ **Griffiths, J.**; “Colour and Constitution of Organic Molecules”; Academic Press; London (**1976**)
- ❖ **Guaratini, C.C.I. e Zanoni, M.V.B.**; “Corantes Têxteis”; Química Nova, 23 (**2000**) 71-78.
- ❖ **Hincapié, M.; Maldonado, M.; Oller, I.; Gernjak, W.; Sánchez-Perez, J.A.; Ballestros, M.; Malato, S.**; “Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances”; Catalysis Today (**2005**) Vol. 101, pp. 203-210.
- ❖ **Hunger, K.**; “Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications”; Wiley-VCH (**2003**)
- ❖ **Ingerson, A.E.**; “Uma história cultural e comparada da indústria têxtil no Vale do Ave”; Análise Social, vol. XVIII (**1982**); 1465-1500.
- ❖ **Jiménez, M., Maldonado, M.I., Rodríguez, E.M., Hernández-Ramírez, A., Saggiaro, E., Carra, I. and Sánchez Pérez, J.A.** (**2014**); “Supported TiO<sub>2</sub> solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species.” J. Chem. Technol. Biotechnol.; doi: 10.1002/jctb.4299.

- ❖ **Kavitha, V., Palanivelu, K;** “The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere” **(2004)** Vol. 55, No. 9, pp. 1235-1243.
- ❖ **Khataee, A.; Kasiri, M.;** “Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructure titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes”; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **(2010)** Vol. 328, No. 1-2, pp. 8-26.
- ❖ **Kiely, G.;** “Environmental Engineering” (international edition, McGraw Hill); Boston, EUA **(1998)**
- ❖ **Laat, J.D., Le G.T., Legule B.;** “A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”; Chemosphere 55 **(2004)** 715-723.
- ❖ **Lima, M.R.P.; Castro, A.H.S. e Marinho, C.O. e Pires, A.P.M. e Salgado, B.C.B. e Araújo, R.S.;** “Oxidativa avançada do azo corante Acid Red 66 usando processos Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) e Foto-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)”; texto apresentado no VII CONNEPI – Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação; 19 a 21 de Outubro de **2012**; Palmas – Tocantins.
- ❖ **Maia, C.;** “Remediação de Efluentes Modelo de Corantes Têxteis, por Processos Oxidativos Avanços”; tese de mestrado Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre **(2013)**.
- ❖ **Malato, S., Blanco, J., Herrmann, J.M. (Eds.),** “Solar catalysis for water decontamination”. Catalysis Today 54(2–3) **(1999)** 191-378.
- ❖ **Malato, S.; Blanco, J.; Alarcon, D.; Maldonado, M.; Fernández-Ibáñez, P.; Gernjak, W.** “Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors”; Catalysis Today **(2007a)** Vol. 122, No. 1-2, pp. 137-149.
- ❖ **Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.; Oller, I.; Gernjak, W.; Perez-Estrada, L.;** “Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant”; Journal of Hazardous Materials **(2007b)** Vol. 146, No. 3, pp. 440-446.
- ❖ **Manufatura de Tapeçarias de Portalegre;** acessado em Janeiro de 2014; [www.mtportalegre.pt](http://www.mtportalegre.pt).
- ❖ **McLaren, K;** “ The colour Science of Dyes and Pigments”; Adam Hilger Limited **(1986)**

- ❖ **Metcalf & Eddy**.; “Wastewater Engineering – Treatment and Reuse” (4rd ed. McGraw Hill); Boston, EUA **(2003)**
- ❖ **Morais**, L.C.P. **(1996)**; Tratamento de efluentes Têxteis Simulados Usando Técnicas de Adsorção”; tese de Mestrado Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- ❖ **Neyens**, E., Baeyens, J.; “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”; Journal of Hazardous Materials **(2003)**,.B98 33-50
- ❖ **Nogueira**, R.F.P., Trovó, A.G., Silva, M.R.A., Villa, R.D., Oliveira, M.C.; “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton”; Química Nova **(2007)**, Vol.30 nº2.
- ❖ **Oliveira**, A.S., Saggiaro, E., Pavesi, T., Moreira, J.C., Vieira Ferreira, L.F.; “Solar Photochemistry for Environmental Remediation – advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment. In: Molecular Photochemistry – Various aspects, Satyen Saha, (ed.) InTech, Amsterdam, **(2012)**, 195-222.
- ❖ **Peres** J.A., Lucas M.S. POAs: fundamentos teóricos e aplicações no tratamento de águas e fluentes. Série didática ciências aplicadas 425 – Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, Vila Real, **2011**.
- ❖ **Pignatello**, J.; **Oliveros**, E.; **MacKay**, A.; “Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology” **(2006)**Vol. 36, No. 1, pp. 1-84.
- ❖ **PORDATA**; acessado em Janeiro de **2014**; [www.pordata.pt](http://www.pordata.pt)
- ❖ **Rauf**, M.; **Ashraf**, S.; “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution”; Chemical Engineering Journal **(2009)** Vol. 151, No. 1-3, pp. 10-18.
- ❖ **Rosa**, L., Mayer, Ildemar; “Degradação de Corantes pela Utilização de Processos Fenton e Foto-Fenton”; XIV SICITE , Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica – Universidade Tecnológica Federal do Paraná **(2010)**.
- ❖ **Saggiaro** E., **Oliveira** A.S., Pavesi T., Maia C., Vieira Ferreira L.F., Moreira J.C.. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of model textile wastewaters containing azo dyes, Molecules 16 **(2011)** 10370-10386.

- ❖ **Saggiaro**, E., Pavesi, T., Vieira Ferreira, L. F., Moreira, J. e Oliveira, A. S.; “Fotocatálise solar na remediação de corantes indigóides usados no tingimento de fios de algodão”; ° Seminário de IDT do C3i; 6 e 7 de Dezembro de **2012**.
- ❖ **Saggiaro**, E., **2014**. “Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos”. Tese de Doutorado. Escola Nacional de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, Brasil.
- ❖ **Sampaio**, J.; “A propósito do centro histórico de Portalegre”, Ibn Maruán, 8 (**1998**) 269-295.
- ❖ **Santana**, C.M.; Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados  $O_3-H_2O_2/UV$  e Foto-Fenton”; Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (**2010**).
- ❖ **Skoog**, D.A., **Holler**, F.J., **Crouch**, J.R.; “Principles of Instrumental Analysis”; 6ª ed. (**2007**) 335-398.
- ❖ **Soon**, A., **Hameed**, B.; “Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. Desalination” (**2011**) Vol.269, No. 1-3, pp. 1-16.
- ❖ **Tchobanoglous**, G., **Burton** F.L., **Stensel** H.D.; “Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”; McGraw-Hill Education, (**2003**).
- ❖ **Teixeira**, C.P.A.B., **Jardim**, W.F. Processos Oxidativos avançados Conceitos Teóricos. Caderno Temático vol.3, Unicamp, (**2004**).
- ❖ **Umar**, M.; **Aziz**, H.; **Yusoff**, M.; “Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. Waste Management” (**2010**) Vol. 30, No. 11, pp. 2113-2121.
- ❖ **Vasconcelos**, E. (**2006**); “ Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário”; Estudo EDIT VALUE Empresa Júnior n.º 02.
- ❖ **Vogna**, D.; Marotta, R.; Napolitano, A.; Andreozzi, R.; D’Ischia, M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug Diclofenac with  $UV/H_2O_2$  and ozone. Water Res. 38 (**2004**) 414-422.
- ❖ **Walling**, Cheves; “Fenton’s Reagent Revisited; Accounts of Chemical Research, **1975**; vol.8, 125-131
- ❖ **Zollinger**, H.; Color Chemistry, 2ª ed., V. C. H. Publishers, New York, (**1991**).

