

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLACK 5

Francine Bueno (*), Letícia Kupski 2, Luana Braun 3, Diego Ricieri Manenti 4, Fernando Henrique Borba 5

* Universidade Federal da Fronteira Sul – francine.bueno@hotmail.com

RESUMO

As atividades industriais do setor têxtil requerem elevados volumes de água que posteriormente serão convertidos em efluentes, tornando-as atividades potencialmente poluidoras dos recursos hídricos. Corantes e metais são os produtos químicos mais utilizados por essas indústrias. Se os efluentes contendo esses produtos, não forem tratados corretamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. O corante Reactive Black 5 é empregado no tingimento de fibras de nylon, seda, lã e algodão. Buscando-se alternativas eficientes para o tratamento destes efluentes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que tem se apresentado como uma eficiente alternativa para o tratamento de efluentes com estruturas químicas complexas como os corantes. Este trabalho consistiu no estudo de um POAs denominado processo foto-Fenton, para degradação do corante Reactive Black 5 (RB5). Foi realizado um Planejamento composto central (CCRD) para obtenção das variáveis ótimas que envolvem o processo, tais como: pH inicial e concentração de Ferro (Fe^{2+}). Os parâmetros analisados para verificar a eficiência do processo na degradação do corante foram a redução da absorvância em comprimento de onda determinado através da varredura do Corante, a cor e os compostos aromáticos. Para a realização dos experimentos foi preparado uma solução sintética do corante com concentração de 100 mg L^{-1} . O foto-reator foi composto por um recipiente de vidro, uma caixa equipada com três lâmpadas de vapor de mercúrio e um tubo cilíndrico em borosilicato, além de um agitador magnético e uma bomba peristáltica. Foram investigados as variáveis do reator, como o pH inicial (2,8 – 4,2); concentração de íon Fe^{2+} dissolvido ($8 - 92\text{ mg Fe}^{2+}\text{ L}^{-1}$); H_2O_2 adicionado ($0 - 600\text{ mg H}_2O_2\text{ L}^{-1}$) bem como o consumido (mM) e a quantidade de energia UV acumulada de acordo com cada reação. Verificou-se que os parâmetros ótimos para esse processo foram pH 3,5 e Fe^{2+} (50 mg L^{-1}), obtendo-se 97% de remoção da concentração do corante em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Corante, Processamento Têxtil, Impacto Ambiental, Processo foto-Fenton.

INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis estão entre os maiores usuários de água no setor industrial, assim estando também diretamente relacionadas à poluição hídrica. Os processos utilizados por elas são caracterizados por despejarem no meio ambiente efluentes contendo altas concentrações de matéria orgânica, associados a uma elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados. Se esses efluentes não forem tratados corretamente, podem causar problemas de contaminação ambiental. A grande utilização de corantes nessas indústrias é um problema, uma vez que eles apresentam diversificadas características, sendo considerados de difícil degradação, além disso, muitas vezes são tóxicos, e possuem uma alta solubilidade na água. Dentre esses corantes encontra-se o Reactive Black 5, empregado no tingimento de fibras de nylon, seda, lã e algodão. Com isso, visando à diminuição de impactos ambientais causados pelas indústrias geradoras desses compostos, novos processos e tecnologias de tratamento têm sido pesquisados, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Eles são eficientes na degradação de compostos orgânicos com características recalcitrantes. Esses processos são baseados na formação de radicais hidroxilas ($\cdot OH$), as quais são altamente oxidantes. Dentre os POAs, tem-se o processo foto-Fenton, que é capaz de produzir grandes alterações na estrutura química de poluentes, sendo baseado na decomposição de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) que é catalisado por íons Ferrosos (Fe^{2+}), associado à irradiação UV, e em meio ácido. O processo foto-Fenton oferece elevados rendimentos de reação com uma boa qualidade de água, além da possibilidade de obtenção de uma alta eficiência na degradação de compostos com estruturas químicas complexas.

OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a eficiência do processo foto-Fenton na degradação do corante Reactive Black 5. Foram realizados testes experimentais para avaliar os parâmetros operacionais do reator, tais como: pH inicial, concentração de Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Concentração de Sulfato de Ferro ($Fe_2SO_4 \cdot 7 H_2O$) e tempo de radiação (UV). Também foram avaliados os parâmetros operacionais ideais do reator; utilizando um Planejamento composto central (CCRD) e aplicou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) nos resultados obtidos.

REFERENCIAL TEÓRICO

INDÚSTRIA TÊXTIL

O Brasil ocupa a sexta posição no ranking mundial de produção têxtil. Este ramo da indústria é um grande consumidor de água, e isso, associado a outros itens como o uso de insumos, torna a indústria têxtil como responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes que podem conter sais, corantes, pigmentos, metais e outros compostos orgânicos provenientes de etapas distintas do processo (AMORIM, 2009).

Na indústria têxtil, destaca-se o grande volume de efluentes que apresentam uma alta coloração devido à presença de corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento. Estima-se que cerca de 15% do volume total de corantes utilizados seja perdido para o ambiente. Esses resíduos, quando não tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, refletindo em problemas na condição de vida humana, pois alguns corantes oferecem risco à saúde, como é o caso de muitos azos corante (SANTOS, 2009).

IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR EFLUENTES TÊXTEIS

Um parâmetro a ser considerado nos efluentes têxteis é a coloração, que varia de acordo com as características do corante. O lançamento desses efluentes em corpos hídricos poderá acarretar na inibição da penetração de luz, interferindo nos processos de fotossíntese, além de causar uma poluição estética e visual (KUNZ *et al.*, 2002). Sabe-se que no tratamento desses efluentes, a degradação de corantes é dificultada pela complexidade da sua estrutura molecular e seus altos valores de toxicidade. Por isso, ao se propor métodos de tratamento com remoções significativas desses compostos, deve-se primeiramente conhecer suas características (AMORIM, 2009).

CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes podem ser classificados conforme a sua estrutura química, ou de acordo com o método pelo qual o corante é fixado à fibra têxtil. A maioria dos corantes disponíveis comercialmente é do tipo azo, sendo caracterizados pela sua dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presentes na estrutura molecular do corante. Esta dupla ligação é o grupo cromóforo responsável pela cor do corante azo (SANTOS, 2008). A grande preocupação relacionada aos azos corantes é devido aos seus efeitos poluentes e tóxicos, além da sua grande resistência à degradação.

CORANTE REACTIVE BLACK 5

O corante Reactive Black 5 pertence a classe dos corantes reativos, e possui em sua estrutura química duas ligações do tipo azo, conforme apresentado na Figura 1.

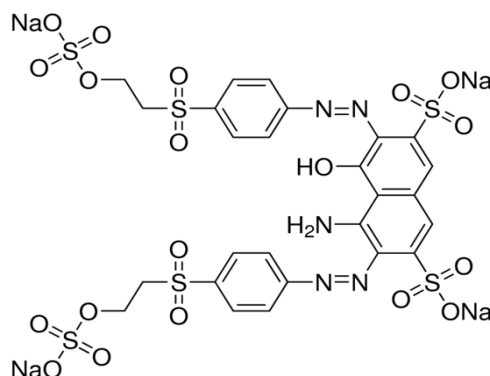


Figura 1: Fórmula Estrutural do corante Reactive Black 5.

O corante RB5 possui a fórmula molecular $C_{25}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ e uma massa molecular equivalente a $991,82 \text{ g mol}^{-1}$.

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A complexidade da estrutura molecular de poluentes tem levado pesquisadores a investigarem o desenvolvimento de tecnologias eficientes para o tratamento desses compostos. Segundo Von Sperling, (2005), as principais técnicas e/ou

processos para o tratamento de águas contendo efluentes da indústria têxtil são: tratamento preliminar (são processos físicos para a remoção de sólidos grosseiros, tais como: gradeamento, desarenadores e calha parshall), tratamento primário (objetiva a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica, tais como: a equalização, neutralização, coagulação, floculação, decantação ou flotação), tratamento secundário (predominantemente biológicos para remoção de matéria orgânica e eventualmente nutrientes, são os processos aeróbios e anaeróbios), tratamento terciário (objetiva remover poluentes específicos, são os processos avançados de tratamento, tais como: ozonização, filtração por membrana e os Processos Oxidativos Avançados (POAs)).

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se apresentado como uma eficiente alternativa para o tratamento de efluentes com estruturas complexas como os corantes. São tecnologias onde o principal agente oxidante, corresponde ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), sendo este altamente reativo, oxidante e pouco seletivo na oxidação de compostos em solução (MANENTI *et al.*, 2010). Os radicais hidroxilas são capazes de oxidar a maioria dos compostos orgânicos, necessitando serem gerados continuamente “*in situ*” através de reações químicas ou fotoquímicas. Esses radicais podem ser gerados através de reações envolvendo fortes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e materiais catalíticos, como o dióxido de titânio (TiO_2).

PROCESSO FOTO-FENTON

Dentre os POAs, o processo foto-Fenton tem sido amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, como os têxteis, farmacêuticos, madeireiro, curtumes, entre outros. Este processo se caracteriza pela geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), ocorrendo uma reação entre sais ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), associado à irradiação e em meio ácido. Tais processos promoverão a degradação de compostos em curtos intervalos de tempo. Segundo Maezono *et al.*, (2011), este processo possui uma reação conforme apresentado na Equação 1.



A incidência da radiação UV no processo foto-Fenton acarretará em uma maior velocidade na degradação de poluentes, pois a radiação UV sobre os complexos férricos produz a regeneração de íons ferrosos e a geração de mais radicais hidroxilas, resultando em uma maior eficiência do processo (FREIRE, 2012). A geração de radicais hidroxilas pode ser facilmente ajustada, variando-se a concentração dos reagentes e a intensidade da radiação UV.

Verifica-se a necessidade de acidificação para se ter uma maior eficiência nesse processo, sendo uma etapa importante para a estabilidade do H_2O_2 , dos radicais hidroxilas, e das espécies de ferro presentes em solução. A faixa de pH inicial ideal está entre 2,5 e 3,5. Em pHs alcalinos, poderá ocorrer a precipitação de Fe^{2+} diminuindo a interação com H_2O_2 , e para pHs muito ácidos, as altas concentrações de H^+ podem reter os radicais diminuindo a velocidade de degradação. A necessidade de se manter uma faixa ideal de pH inicial se apresenta como uma limitação do processo, pois além da necessidade do ajuste, deverá ser realizada a neutralização do efluente antes do seu descarte em corpos d'água (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O ferro é o catalisador da decomposição de H_2O_2 para a formação de radicais hidroxilas, portanto sua concentração influencia diretamente na cinética da reação, com isso, verifica-se que as dosagens ideais encontradas para sistemas irradiados são menores do que as dos convencionais (FREIRE, 2012).

Também é importante a determinação da concentração ideal de H_2O_2 no meio. Concentrações de H_2O_2 em excesso poderão acarretar na formação de produtos intermediários não desejados, como os radicais hidroperoxilas ($\text{HO}_2\cdot$), sendo estes menos reativos e oxidativos (MANENTI *et al.*, 2015). Processos que utilizam H_2O_2 , combinado com UV e íons ferrosos, o oxidante deve ser usado em uma quantidade adequada para que não ocorra um residual, ocasionando em um gasto desnecessário em reagentes. Uma alternativa viável, para redução de custos relacionados a produtos químicos é o uso de irradiação UV-vis como fonte de fótons. Pois, quanto maior for a intensidade de radiação, maiores serão as taxas de remoção dos compostos, em um menor tempo reacional, uma vez que mais fótons por unidade de tempo estarão disponíveis para a produção de radicais hidroxilas (SOARES *et al.*, 2014).

METODOLOGIA

AMOSTRAS DO CORANTE

Foi realizada a solubilização do corante Reactive Black 5 em água destilada, para obtenção de uma concentração de 100 mg L⁻¹. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (CAMA – 15/CENTAURO). Realizou-se uma varredura do corante no espectrofotômetro (Thermo-Scientific, Evolution 201), em um comprimento de onda de 800 a 200 nm, para determinar o comprimento de onda máximo do corante (λ 607 nm).

REAGENTES E SOLVENTES

Para o ajuste do pH utilizou-se os reagentes Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g cm⁻³), sulfato de Fe(II) hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec) foram utilizados como reagentes Fenton. Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) foi utilizado para a determinação de H₂O₂ consumido. Ácido acético (Panreac, 99,5%), 1,10-fenantrolina (C₁₂H₈N₂, Fluka, 99%) e ácido ascórbico (C₆H₈O₆, Synth, 176,13%), foram utilizados para a determinação do Fe total dissolvido.

FOTO-REATOR

Os experimentos foram conduzidos em um foto-reator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), descrito por Soares *et al.* (2014) e Manenti *et al.* (2015), conforme apresentado na Figura 2.

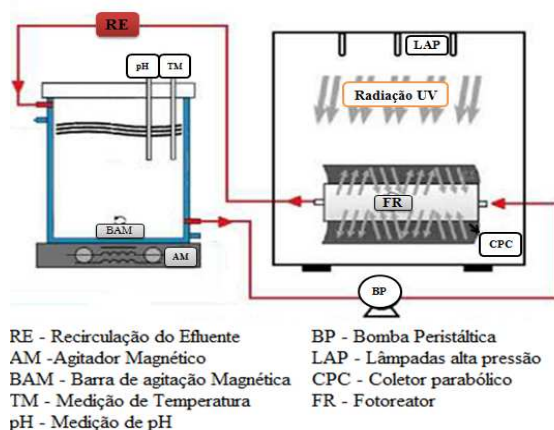


Figura 2: Esquema de instalação do foto-reator. Fonte: Adaptado de Manenti *et al.* (2015).

O módulo experimental consiste em uma caixa com revestimento interno em inox (80 cm x 80 cm x 50 cm) e equipada com três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500 W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV-Vis), possuindo 0,4 m² de área efetivamente iluminada. A luz artificial foi focada em um tubo (foto-reator) cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, *cut off* 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm). Utilizou-se um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido (0,023 m² de área iluminada). Para garantir a homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L) contendo um agitador magnético. Além disto, uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, DMC 100) foi utilizada para manter uma recirculação adequada da solução. Todos os tubos e conexões são em Teflon. Também se utilizou um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, HI 3221). Com um sensor de radiação UV e um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) posicionado no mesmo nível do foto-reator, mediu-se a irradiação incidente por unidade de área iluminada (W_{uv} m⁻²).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente o recipiente de vidro é acoplado por tubos ao foto-reator cilíndrico, que por sua vez é posicionado no centro focal do CPC, e preenchido com 1 L do corante diluído. Após, a bomba peristáltica foi ligada mantendo uma taxa constante de fluxo de 0,63 L min⁻¹ dentro do sistema fechado. As três lâmpadas proporcionam uma radiação de 1500 W,

o que corresponde a uma irradiação UV-vis de $9 W_{uv} m^{-2}$, medidos pelo sensor UV no centro do foto-reator. No sistema fechado, uma fração (27%) do total do corante permaneceu dentro do foto-reator, enquanto o remanescente foi mantido no escuro. Após montado o reator, retirou-se a primeira amostra (tempo 0 minuto). Realizou-se a correção do pH requerido (2,8 – 4,2), e outra alíquota foi coletada. Após, adicionou-se os íons catalíticos de ferro, em concentrações pré-estabelecidas. Nos 5 minutos de reação, outra amostra foi retirada para verificar a concentração de ferro na solução. Finalmente, a reação foi iniciada com a adição de H_2O_2 ($100 mg L^{-1}$), na solução, e acionando-se as lâmpadas. Periodicamente, alíquotas de amostras tratadas foram retiradas para monitorar a quantidade de H_2O_2 residual, e quando necessário se realizava a reposição do H_2O_2 no meio. Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 1,50 min (CELM, LS-3 Plus).

DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A determinação da concentração de H_2O_2 foi realizada por espectrofotometria utilizando o método metavanadato de amônio (Nogueira *et al.*, 2005). Este método baseou-se na formação de um cátion de cor vermelho alaranjado consequência do H_2O_2 reagindo com o metavanadato, com a absorbância do H_2O_2 detectada por espectrofotometria a 450 nm. A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina que baseia-se na complexação do cátion Fe^{2+} com este composto, dando origem à um complexo colorido que é detectado através da medição da absorbância a 510 nm. Para a determinação do ferro total é realizada uma redução do cátion Fe^{2+} a Fe^{3+} através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332:1988). A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:25. O pH e a temperatura das soluções foi aferido utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). Os comprimentos de onda de máxima absorção relativos aos compostos aromáticos simples (254 nm) e a redução da concentração do corante (607 nm) foram avaliados utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201).

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O modelo do Planejamento composto central (CCRD) foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis $[Fe^{2+}]$ e pH na eficiência da remoção do corante. Para a realização do CCRD, utilizou-se duas variáveis independentes ($n = 2$), e 11 experimentos foram necessários no total, com 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central. A Tabela 1 apresenta os níveis que foram codificados para o planejamento.

Tabela 1. Níveis codificados para o CCRD.

Experimento	pH	Fe^{2+} ($mg L^{-1}$)
1	3	20
2	4	20
3	3	80
4	4	80
5	3,5	50
6	3,5	50
7	3,5	50
8	2,8	50
9	3,5	92
10	4,2	50
11	3,5	8

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO

A solução sintética do corante possui um pH inicial de $6,04 \pm 0,2$, um comprimento de onda ($\lambda_{m\acute{a}x}$), equivalente a 607 nm, e uma absorbância de 0,439 u.a. A condutividade inicial foi de $73,74 \mu S/cm$. Além disso, a cor (diluição de 1:10) do corante foi de $174,7 mg Pt-Co L^{-1}$.

TESTES EXPERIMENTAIS

Foram realizados testes experimentais utilizando os processos Fotólise e H_2O_2/UV , verificando-se resultados insatisfatórios de remoção dos parâmetros estudados para o corante (concentração, cor e compostos aromáticos). Portanto, o RB5 mostrou-se altamente estável a degradação por esses dois processos. Também se verificou um aumento da temperatura (de 27 para 50°C aproximadamente) durante o processo (monitorado há 2 horas e meia), consequência da radiação UV utilizada, acarretando também em um aumento da concentração e cor do corante em alguns pontos da reação, isto pode estar relacionado ao fato de que o corante diluirá mais facilmente a altas temperaturas.

Também foram realizados testes com o processo Fenton, sob as condições de pH 3,5 e 50 mg Fe L⁻¹, definidos segundo Manenti *et al.*, (2015), verificando-se boas condições de remoção da cor (85%), da concentração (94%) e dos compostos aromáticos (88%). Com isso, esse processo também seria uma alternativa de remoção dos parâmetros em estudo para o RB5. Porém, a adição de UV, verificada no processo foto-Fenton pode ser interessante na descoloração do corante, devido à capacidade de influenciar diretamente na formação de radicais hidroxilas, podendo tornar esse processo mais eficiente.

RESULTADOS OBTIDOS

Foram realizados os 11 experimentos, para obtenção dos resultados da remoção dos parâmetros estudados. A Tabela 2 apresenta as porcentagens de remoção para cor e concentração do corante, além da quantidade de energia UV acumulada e o consumo de H_2O_2 em mM. Para o seu preenchimento foram utilizados dados da diferença do ponto no qual se inicia a oxidação com os pontos de quando a reação se torna constante.

Tabela 2. Porcentagens de remoção do corante RB5.

pH	Fe	Cor (%)	Q_{uv} (kJ/L.10 ⁻²)	H_2O_2 consumido (mM)	[RB5] (%)	Q_{uv} (kJ/L.10 ⁻²)	H_2O_2 consumido (mM)
3	20	94,5	<0,01	0,07	89,3	<0,01	1,1
4	20	81,7	<0,01	0,06	88	<0,01	1,02
3	80	98,8	<0,01	0,08	73,8	0,12	2,9
4	80	88,5	0,01	1,93	97	0,18	2,07
3,5	50	84	0,01	1,06	93,5	<0,01	1,14
3,5	50	83	<0,01	0,24	97,3	<0,01	1,38
3,5	50	83,5	<0,01	1,6	91,8	<0,01	1,60
2,8	50	74,3	<0,01	0,7	86,7	<0,01	1,14
3,5	92	37,4	<0,01	2,14	85	<0,01	2,5
4,2	50	81,7	0,017	0,84	94,2	<0,01	0,84
3,5	8	13	<0,01	0,01	10,6	<0,01	0,34

Através dos resultados, verificou-se uma alta eficiência do processo para a remoção do corante RB5. Para cor, em (<0,01 kJ/L.10⁻²), ocorreu uma remoção de 98,8% sob as condições de pH 3 e 80 mg Fe L⁻¹, com um consumo de H_2O_2 equivalente a 0,08 mM. Os piores resultados foram verificados para a menor e maior concentração de Ferro utilizadas no meio reacional, equivalente a 8 e 92 mg L⁻¹. Segundo Manenti *et al.*, (2015), para que se tenha uma redução dos custos operacionais, e uma máxima eficiência do processo, a concentração de Ferro ideal deve ser otimizada para cada reação em particular.

Os resultados apresentados indicam que o peróxido de hidrogênio foi consumido no meio, para a conseqüente formação de agentes oxidantes. Este consumo de H_2O_2 está diretamente associado à produção de radicais hidroxilas, necessários

para que ocorra a oxidação do corante. Os resultados obtidos no Planejamento Experimental (ver Tabela 2), foram mais bem avaliados através de um estudo da influência do pH e dos íons de Ferro no meio.

Avaliou-se a influência dos pHs, na eficiência do processo para remoção dos parâmetros da solução. Para isso fixou-se uma concentração de 50 mg L^{-1} de Ferro, variando-se algumas faixas de pHs, conforme apresentado na Figura 3.

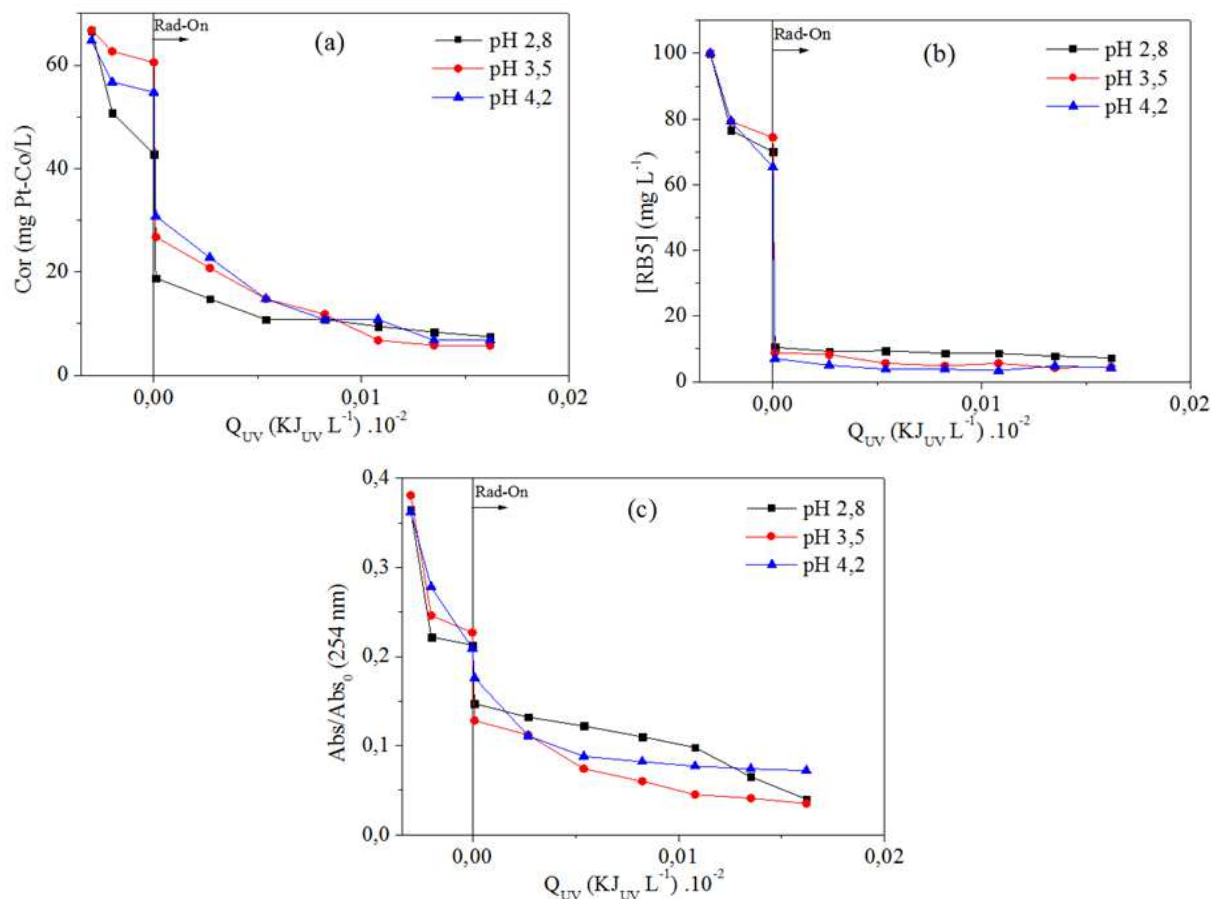


Figura 3: Avaliação do pH inicial em função da quantidade de energia UV acumulada, com uma concentração de Ferro fixa em 50 mg L^{-1} . (a) Cor. (b) Concentração. (c) Compostos aromáticos. Fonte: Autor do trabalho.

Analisando a influência do pH inicial no processo, observou-se que ao realizar a etapa de acidificação (amostra 2), e ao se adicionar os íons de Ferro (amostra 3), verificou-se uma redução dos parâmetros analisados. Isso pode estar associado à precipitação de compostos presentes na solução do corante (MANENTI *et al.*, 2015). Verificou-se que o pH inicial 3,5 atingiu uma remoção de 97,3% da concentração de RB5, consumindo $1,14 \text{ mM}$ de H_2O_2 durante a reação. Quando o pH diminuiu para 2,8, observou-se que a redução da concentração do corante atingiu valores semelhantes, equivalente a 86,7%, além disso, possuindo o mesmo consumo de H_2O_2 .

Para o pH 4,2, a maior faixa estudada, ocorreu uma redução de 94,2% da concentração do corante. Com isso, verificou-se que as diferentes faixas de pH utilizadas obtiveram resultados semelhantes, portanto não influenciando diretamente na remoção dos parâmetros, ou seja, o pH 4,2 também poderia ser utilizado neste processo. Salientando-se que este fato pode ser benéfico, pois a etapa de acidificação é uma desvantagem do processo, acarretando no aumento dos custos associados ao consumo de reagentes. Após a acidificação, a solução deverá ser neutralizada antes de seu descarte final em corpos hídricos. Além disso, nesta etapa pode ocorrer o aumento de teores de sais como Na^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} , devido à adição de ácido sulfúrico ou clorídrico, resultando em efeitos negativos para o processo (SILVA *et al.*, 2015)

Quanto a descoloração do corante, foram verificados resultados semelhantes para os pHs 2,8; 3,5 e 4,2, ocorrendo uma remoção de aproximadamente 80%, com um consumo de 0,7; 1,06 e 0,84 mM respectivamente de H_2O_2 . Houve um Q_{UV} baixo (entre $<0,01$ e $0,2 \text{ kJ/L} \cdot 10^{-2}$), pois as reações foram realizadas em um curto intervalo de tempo. Para os compostos aromáticos verificou-se o mesmo comportamento, não ocorrendo uma influência significativa do pH (ver Figura 3 (c)).

Também se avaliou a influência da concentração dos íons de ferro para a remoção da cor, concentração e dos compostos aromáticos do corante RB5. Para isso, fixou-se uma faixa de pH inicial de 3,5, variando-se diferentes concentrações de Ferro, conforme apresentado na Figura 4.

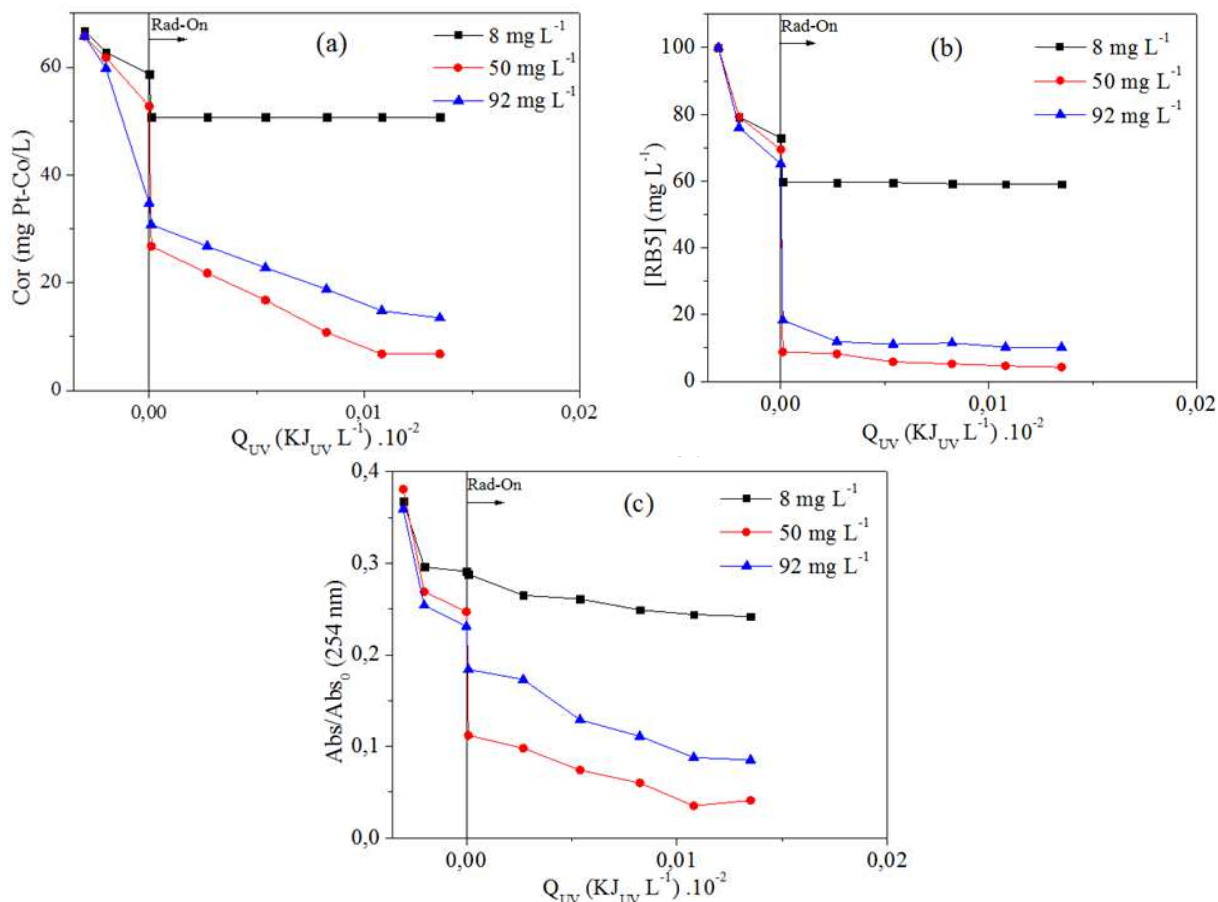


Figura 4: Avaliação da concentração de Ferro em função da quantidade de energia UV acumulada, com pH inicial fixo em 3,5. (a) Cor. (b) Concentração. (c) Compostos aromáticos. Fonte: Autor do trabalho.

Para a concentração de 8 mg L⁻¹ de Ferro, verificou-se uma redução de 13% da cor, 10,6% de [RB5] e 13% dos compostos aromáticos, com um consumo de aproximadamente 0,34 mM de H₂O₂. Através do monitoramento dos íons de ferro no meio, constatou-se que na última amostra retirada havia 1,83 mg Fe L⁻¹. É importante o monitoramento do Ferro dissolvido, uma vez que a CONAMA 357/2005 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Para água doce de Classe III é permitido uma concentração de até 5 mg L⁻¹. Portanto neste quesito o processo não teria problemas para descarte do efluente.

Para a concentração de 92 mg Fe L⁻¹, constatou-se uma redução de 37,4% da cor, 85% de [RB5] e 58,3% dos compostos aromáticos, com um consumo de aproximadamente 2,5 mM de H₂O₂. Na última amostra retirada havia 1,17 mg Fe L⁻¹. Já para a concentração de 50 mg Fe L⁻¹, verificou-se os melhores resultados de remoção dos parâmetros estudados. Ocorrendo uma redução de 83% da cor, 97,3% de [RB5] e 80% dos compostos aromáticos, com um consumo de aproximadamente 1,14 mM de H₂O₂. Na última amostra retirada havia 2,41 mg Fe L⁻¹.

Concluiu-se, que as reações com a menor concentração de ferro (8 mg Fe L⁻¹), não ocorreu uma geração expressiva de radicais hidroxilas no meio. E para 50 mg Fe L⁻¹ verificou-se a melhor redução dos parâmetros estudados. Porém, quando há um aumento excessivo (92 mg L⁻¹) de íons de Ferro, ocorre uma redução na eficiência do processo. Segundo Sanz *et al.* (2003), esta perda de eficiência pode estar relacionado com a opacidade causada pelo excesso de íons ferrosos em solução, que ocasionam redução da transferência de foto-energia para o meio reacional.

Conforme Manenti *et al.* (2015), ao se verificar o comportamento da concentração de Fe²⁺ e H₂O₂ consumidos no início do processo, pode-se observar um decaimento acelerado da concentração de ferro dissolvido, podendo ser atribuído à formação de complexos do íon de ferro com a fração restante da matéria orgânica, conduzindo a precipitação do mesmo.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente, utilizando o software Statistica®, para a redução das variáveis de resposta Cor e [RB5]. Optou-se por estudar apenas esses dois parâmetros, pois com eles foi possível a obtenção das melhores condições operacionais do foto-reator. Nas equações 2 e 3 estão apresentados os coeficientes constantes, lineares, quadráticos e as interações entre eles.

$$R_{[Cor]} = 92,11 + 4,74 pH + 8,65 Fe^{2+} + 6,87 Fe^{2+}.pH + 2,44 pH^2 - 15,0 (Fe^{2+})^2 \quad \text{Equação (2)}$$

$$R_{[RB5]} = 80,36 + 3,41 pH + 8,01 Fe^{2+} + 10,37 Fe^{2+}.pH + 4,22 pH^2 - 14,19 (Fe^{2+})^2 \quad \text{Equação (3)}$$

Analisaram-se as Superfícies de Respostas para verificar quais parâmetros influenciaram no processo foto-Fenton para a remoção do corante. Para isso, avaliou-se a concentração de Fe^{2+} ($mg L^{-1}$) com os diferentes pHs estudados, para as variáveis de resposta cor e [RB5], conforme apresentado na Figura 5.

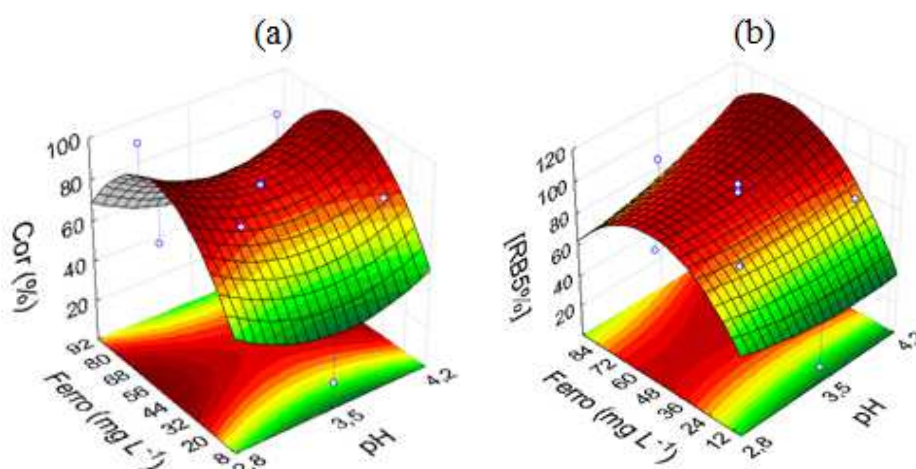


Figura 5: Superfícies de resposta dos resultados para o processo foto-Fenton, com a concentração de Fe^{2+} em ($mg L^{-1}$) vs pH. (a) remoção de Cor (%) (b) [RB5] (%). Fonte: Autor do trabalho.

As superfícies de resposta coincidem com a discussão realizada anteriormente no estudo da influência dos pHs e dos íons de Ferro. Observa-se que o pH não influenciará no processo utilizado para remoção deste corante, nas condições propostas do estudo. Portanto, poderão ser utilizadas todas as faixas de pH que foram testadas (2,8 – 4,2). Quanto a concentração de Ferro, a ideal para a utilização do processo foto-Fenton para degradação do corante Reactive Black 5 está em torno de 30 a 80 $mg L^{-1}$ para remoção da cor, e entre 30 a 65 $mg L^{-1}$ aproximadamente para a remoção da concentração do corante. Concentrações abaixo ou acima de Ferro não serão eficientes dentro das condições propostas para remoção da cor e [RB5] do corante.

CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados, levando-se em conta os melhores parâmetros operacionais aplicados ao reator, foi possível constatar uma alta eficiência do processo foto-Fenton aplicado ao corante, com uma redução da concentração de até 97%. As condições ótimas operacionais do sistema para esse processo, foram de pH 3,5 e 50 $mg Fe L^{-1}$ para a remoção da concentração e compostos aromáticos, e as condições pH 3 e 80 $mg Fe L^{-1}$ para a remoção da cor do RB5. Mas ressalta-se que tais resultados devem considerar a precipitação ocorrida durante a acidificação e adição dos íons de Ferro, pois este fenômeno não pode ser interpretado como oxidação do efluente. Portanto, o processo foto-Fenton forneceu elevados rendimentos de reação e uma alta eficiência na degradação do corante em estudo, podendo ser uma técnica para o tratamento de efluentes têxteis, obtendo uma eficiência satisfatória, auxiliando e contribuindo com a minimização de impactos nos recursos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
2. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005.** Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.
3. FREIRE, L. F. A. **Estudo do sistema Fenton-Solar aplicado à remoção de fenol.** Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ. Escola de Química–EQ, Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado).
4. KUNZ, Airton.; *et al.* **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
5. MAEZONO, T.; *et al.* **Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II.** Chemosphere, v. 82, n. 10, p. 1422-1430, 2011.
6. MANENTI, D. R.; *et al.* **Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment.** Chemical Engineering Journal, v. 252, p.120–130, 2014.
7. MANENTI, D. R. *et al.* **Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético.** Engevista, v. 12, n. 1, 2010.
8. MANENTI, D. R. *et al.* **Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater.** Environmental Science and Pollution Research, v. 22, n. 2, p. 833-845, 2015.
9. NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* **Fundamentos e Aplicações ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton.** Química Nova, vol 30, p. 400-408. 2007.
10. NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using Metavanadate.** Talanta, v. 66, p.86-91, 2005
11. SANTOS, M. **Degradação do corante preto direto (blackdirect 38) através de processos Foto-Fenton homogêneos e heterogêneos.** Programa de Pós-Graduação e Engenharia Química de Florianópolis de Santa Catarina, 2008. Dissertação (Mestrado).
12. SANZ, J. *et al.* **Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater.** Environmental Chemistry, p.45-50. 2003.
13. SILVA, T.F.C.V. *et al.* **Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale.** Journal of Environmental Management, v.164, p. 32-40, 2015.
14. SOARES, P. A. *et al.* **Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes.** Environmental Science and Pollution Research, v. 21, n. 2, p. 932-945, 2014.
15. SPERLING, V. M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. DESA - UFMG. 3ª ed. 456 p. 2005.