

Tirzhá Lins Porto Dantas

**DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM UM CATALISADOR
HÍBRIDO E OXIDAÇÃO AVANÇADA DE EFLUENTE TÊXTIL
POR REAGENTE FENTON MODIFICADO.**

Orientadora: Regina F.P. Muniz Moreira.

Co- orientador: Humberto Jorge José.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.
CENTRO TECNOLÓGICO.
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA.

DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM UM CATALISADOR
HÍBRIDO E OXIDAÇÃO AVANÇADA DE EFLUENTE TÊXTIL
POR REAGENTE FENTON MODIFICADO.

Dissertação apresentada ao curso de Pós- graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Tirzhá Lins Porto Dantas.

Fevereiro de 2005.

Florianópolis/SC.

*Este trabalho eu dedico aos meus pais,
Carlos Alberto F. Dantas e Náyra L. Porto Dantas,
e a minha irmã **Isadora L. P. Dantas Brunner;**
por sempre terem estado ao meu lado e acreditado em mim.*

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

Albert Einstein (1879-1955).

Agradecimentos.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, em quaisquer formas que ele exista, pela saúde, pelo lar de paz e harmonia e pelas oportunidades.

Aos meus pais e minha irmã, pela vida, por tanto amor, por tanta dedicação e por todo o apoio e compreensão.

À minha orientadora Regina Moreira pela orientação cuidadosa e sem limites. Obrigada pela porta sempre aberta, obrigada pelas boas horas de papo, obrigada por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos. Obrigada pela amizade, dedicação, respeito e profissionalismo.

Ao Prof. Humberto Jorge José pela valiosa co-orientação e pelo carinho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSC que muito contribuíram na minha formação e; principalmente, ao Prof. Dantas, meu pai e meu grande professor.

Aos colegas do LDPT/Labore (LEMA) pelo trabalho pelas ajudas prestadas. Um obrigado especial a Vinicius Pontes e Deisi Spricigo na ajuda da realização deste trabalho.

Ao colega e Professor sempre pronto a ajudar, José Luciano Soares.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edvilson Silva, pela paciência e competência.

Aos amigos da Pós-Graduação: Kênia Milanez e Ricardo Scheunemann.

Ao meu colega da Unicamp, Ivanildo José por toda a força.

As minhas amigas Sílvia Gabriela Schrank e Lígia Alves da Costa pela grande amizade e apoio.

Aos meus avós, tios, tias, primas e primos, incluindo os postiços, do Nordeste ao Sudeste do Brasil.

Ao meu cunhado Renato Brunner, VALEU!!!!

Resumo.

A indústria têxtil utiliza um grande volume de água durante os processos, gerando um volume bastante elevado de água residuária com elevada carga orgânica; sendo que os compostos presentes são em sua grande maioria não-biodegradáveis.

Processos oxidativos Avançados (POAs) são baseados na geração de radicais hidroxil OH^* que possuem um potencial de oxidação superior ao do ozônio e reagem rápida e não-seletivamente com inúmeros compostos orgânicos. O reagente Fenton é um Processo Oxidativo Avançado (POA); em que há a geração de radicais hidroxil a partir da decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por íons ferro e que vem sendo largamente utilizado no tratamento de contaminantes em soluções aquosas.

Neste trabalho foi utilizado o reagente Fenton modificado no tratamento de um efluente têxtil real, usando um catalisador heterogêneo para decompor peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxil. A eficiência do processo Fenton heterogêneo foi comparada àquela do processo Fenton homogêneo. No tratamento de efluentes têxteis pelo processo Fenton homogêneo, os resultados mostraram que a remoção de cor é bastante rápida. A remoção máxima de DQO com mínimo custo foi obtida na relação mássica $[\text{Fe}]_T:[\text{H}_2\text{O}_2]$ igual a 400mg/1000mg. As análises de DBO e toxicidade aguda mostraram que os compostos remanescentes são biodegradáveis e não tóxicos.

Em virtude do grande volume de lodo gerado durante o processo Fenton Homogêneo; foi proposta a degradação do efluente têxtil por um processo heterogêneo em que a fonte de ferro utilizada foi um compósito Fe_2O_3 /carvão mineral adsorvente, com o objetivo de eliminar a etapa de coagulação após a reação Fenton. Os resultados mostraram que o compósito pode ser utilizado como catalisador para a decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxil, que decompõem os compostos orgânicos presentes no efluente têxtil. A cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio foi descrita de acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e é aproximadamente independente do pH.

Abstract.

The textile industry uses a great volume of water during the processes, and produces a huge amount of wastewater with a high pollutant and non biodegradable compounds.

Advanced oxidation processes (AOP's) are based on the chemistry of hydroxyl radicals (OH^{\bullet}) which has a stronger oxidation potential than ozone and react fast and non-selectively with various organic compounds. The classical reagent Fenton is an advanced oxidation processes in which hydroxyl radicals are produced by reaction of H_2O_2 with ferrous salts. This process is useful to degrade several recalcitrant compounds, but it generally is associated to the formation of high amount of chemical sludge during the coagulation step after reaction.

In this work the modified Fenton reagent was used to treat a real textile wastewater, using a heterogeneous catalyst to decompose hydrogen peroxide and to produce hydroxyl radicals. The modified Fenton process efficiency was compared to the homogenous. For the treatment of textile wastewater by homogeneous Fenton process, the results showed that the kinetics of color removal is very fast. The maximum COD removal with minimum cost was obtained using mass ratio $[\text{Fe}]_{\text{T}}:[\text{H}_2\text{O}_2] = 400\text{mg}/1000\text{mg}$. The BOD analyses and acute toxicity have shown that the remaining composites are biodegradability and no toxic.

The degradation of the textile wastewater by an heterogeneous process was proposal in this work, using a composite containing Fe_2O_3 deposited on adsorbent carbon. The results have shown that this solid is an useful catalyst to decompose hydrogen peroxide and form hydroxyl radicals. The degradation of textile wastewater was described according to a sufficiently complex mechanism. The study of the kinetic of hydrogen peroxide decomposition on the catalyst showed that the decomposition of hydrogen peroxide can be described according to the Langmuir- Hinshelwood kinetic model and is nearly independent on the pH.

Índice.

Lista de Figuras.	x
Lista de Tabelas.....	xiv
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1.A Indústria Têxtil e o Meio-ambiente.....	5
3.2.O efluente têxtil.....	6
3.3.Processos Oxidativos Avançados.....	8
3.3.1. Ozonização e O ₃ /UV.....	10
3.3.2. H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV.....	11
3.3.3. Reagente Fenton.....	14
3.4.Processo Fenton Heterogêneo.....	19
4. Metodologia Experimental.....	23
4.1.Material.....	23
4.1.1. Catalisadores e Reagentes.....	23
4.2.Efluente têxtil.....	24
4.3.Análises de Caracterização do efluente.....	25
4.3.1. Peróxido de Hidrogênio residual.....	25
4.3.2. Concentração de Ferro.....	25
4.3.3. DQO.....	25
4.3.4. DBO ₅	26
4.3.5. Cor.....	26
4.3.6. Compostos Aromáticos.....	26
4.3.7. Toxicidade Aguda.....	26
4.4.Análises de Caracterização dos catalisadores.....	28
4.5.Métodos.....	28
4.5.1. Reação Fenton Homogêneo.....	28
4.5.2. Reação Fenton Heterogênea em Batelada.....	29
4.5.3. Reação Fenton Heterogênea em leito fixo.....	29

4.5.4. Adsorção em batelada.....	31
4.5.5. Filtração adsortiva.....	31
4.5.6. Decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador heterogêneo.	31
5. Resultados.....	33
5.1. Tratamento de Efluente têxtil através do Processo Fenton.....	33
5.2. Caracterização dos Catalisadores heterogêneos.	51
5.3. Decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador híbrido... ..	56
5.4. Adsorção e Simultânea degradação de Efluente Têxtil pelo processo Fenton heterogêneo.	63
5.5. Degradação de Efluente Têxtil por Filtração Adsortiva e Reagente Fenton Heterogêneo em Leito Fixo.	78
6. CONCLUSÕES.....	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
ANEXOS.....	105

Lista de Figuras.

Figura 3.1- Despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.	7
Figura 3.2- Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção de radicais hidroxil.....	9
Figura 4.1- Artemia Salina sp.	27
Figura 4.2- Sistema experimental para realização de análise de Toxicidade.....	27
Figura 4.3- Esquema do sistema experimental de Fenton em leito fixo: 1 – reator de leito fixo; 2 – bombas peristálticas.	30
Figura 5.1- Remoção de DQO em função da $[Fe^{+2}]$ calculada através do modelo proposto (t= 60 minutos).	40
Figura 5.2- Remoção de DQO para o processo Fenton em função da concentração de ferro ($[H_2O_2]= 1000$ e 5400 mg/L; pH=3,0; tempo de reação =1 h e $pH_{decantação}= 8,5$).	41
Figura 5.3- Remoção de DQO para o processo Fenton em função da concentração de peróxido de hidrogênio ($[Fe]= 400$ mg/L; pH=3,0; tempo de reação =1 h e $pH_{decantação}= 8,5$).	43
Figura 5.4- Cinética de remoção de DQO e descolorização do efluente têxtil ($[Fe]= 400$ mg/L; $[H_2O_2]= 1000$ mg/L; pH=3,0 e $pH_{decantação}= 8,5$).	44
Figura 5.5- Espectro Visível de efluente bruto e tratado em diferentes tempos ($[Fe]= 400$ mg/L; $[H_2O_2]= 1000$ mg/L; pH=3,0; tempos de reação= 5 e 10 minutos e $pH_{decantação}= 8,5$).	45
Figura 5.6- Remoção de compostos aromáticos presentes no efluente têxtil em função do tempo de tratamento ($[Fe]= 400$ mg/L; $[H_2O_2]= 1000$ mg/L; pH=3,0 e $pH_{decantação}= 8,5$).	46
Figura 5.7- Biodegradabilidade e toxicidade de efluente têxtil tratado pelo processo Fenton durante diferentes tempos ($[Fe]= 400$ mg/L; $[H_2O_2]= 1000$ mg/L; pH=3,0 e $pH_{decantação}= 8,5$).	46
Figura 5.8- Estimativa preliminar de custos para o tratamento de efluente têxtil através do processo Fenton para distintas remoções de DQO ($[Fe]= 400$	

mg/L; [H ₂ O ₂]= 100- 5400mg/L; pH=3,0; tempo de reação= 1 h e pH _{decantação} = 8,5).	47
Figura 5.9- Microscopia de varredura eletrônica do CA1, ampliação 800x.	51
Figura 5.10- Microscopia de varredura eletrônica do CA2-0,8: a) ampliação 800x; b) ampliação 1500x; c) ampliação 5000x	51
Figura 5.11- Microscopia de varredura eletrônica do CA2-2,4: a) ampliação 800x; b) ampliação 1000x; c) ampliação 5000x	52
Figura 5.12-Difratogramas de raios-X: a) CA1; b)CA2-0,8; c) da camada de cobertura de CA2-0,8 e d) da camada de cobertura de CA2-2,4.	54
Figura 5.13- Difratogramas de raios-X típicos de óxidos de ferro (Goe=goetita; Mh=magmite; Mt=magnetita.	54
Figura 5.14- Micrografias óticas: a) CA1 e b) CA2-0,8.	55
Figura 5.15- Decaimento da [H ₂ O ₂] com o tempo, em pH 3 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe ₂ O ₃ no catalisador= 0,84; ■1 g/L; Δ2,5 g/L; ◆3 g/L; ◇7,5 g/L; ▲10 g/L; □ 12 g/L).	57
Figura 5.16- Decaimento da [H ₂ O ₂] com o tempo, em pH 4 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe ₂ O ₃ no catalisador= 0,84; ■1 g/L; ◆5 g/L; ◇7,5 g/L; ▲9 g/L; □ 11 g/L).	57
Figura 5.17- Decaimento da [H ₂ O ₂] com o tempo, em pH 5 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe ₂ O ₃ no catalisador= 0,84; ■1 g/L; Δ2 g/L ;◆5 g/L; ◇7,5 g/L; ▲9 g/L; □ 11 g/L).	58
Figura 5.18- Decaimento da [H ₂ O ₂] com o tempo, em pH 6 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe ₂ O ₃ no catalisador= 0,84; ■1 g/L; Δ2,5 g/L;◆5 g/L; ◇7,5 g/L; ▲11 g/L; □ 12,5 g/L).	58
Figura 5.19- Recíproco da velocidade inicial de decomposição de H ₂ O ₂ versus recíproco da concentração inicial de H ₂ O ₂ para distintos pHs (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe ₂ O ₃ no catalisador= 0,84).	60
Figura 5.20- Efeito da concentração de Fe ₂ O ₃ no catalisador sobre a velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio (concentração de catalisador= 300g/L; [H ₂ O ₂]= 5g/L e pH= 3,0).	61

Figura 5.21- Efeito da concentração de catalisador na velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio (% Fe_2O_3 no catalisador= 2,4; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 5g/L e pH= 3,0).	62
Figura 5.22- Isotermas de adsorção-dessorção para N_2 a 77 K.	66
Figura 5.23- Microscopia de Varredura Eletrônica de CA2-1,36	67
Figura 5.24- Efeito da concentração de CA1 e CA2 na adsorção para a remoção de DQO (pH=9,0 e T=25°C).	68
Figura 5.25- Efeito da concentração de CA1 e CA2 na adsorção de compostos aromáticos (pH=9,0 e T=25°C).	69
Figura 5.26- Efeito do pH inicial na remoção de DQO (concentração de adsorvente= 300 g/L e T=25°C).	69
Figura 5.27- Cinética de Remoção de DQO pelo processo Fenton heterogêneo usando CA1 e CA2 como catalisador (concentração de catalisador= 300 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 500 mg/L e pH= 3,0).	70
Figura 5.28- Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio pelo processo Fenton heterogêneo (concentração de catalisador= 300 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 500 mg/L e pH= 3,0).	71
Figura 5.29- Efeito da concentração de catalisador na remoção de DQO pelo processo Fenton heterogêneo ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 500 mg/L; pH = 3,0 e tempo de reação= 1 h).	72
Figura 5.30- Efeito do pH na remoção de cor, a 455nm, pelo oxidação Fenton heterogênea (concentração de catalisador= 300 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 500 mg/L e tempo de reação= 1 h; ■Fenton CA2; □ Fenton CA1; ●Adsorção CA2; ○Adsorção CA1).	73
Figura 5.31- Efeito do pH na remoção de compostos aromáticos pelo oxidação Fenton heterogênea (concentração de catalisador= 300 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 500 mg/L e tempo de reação= 1 h; ■Fenton CA2; □ Fenton CA1; ●Adsorção CA2; ○Adsorção CA1).	73
Figura 5.32- Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de DQO pelo processo Fenton Heterogêneo (concentração de catalisador = 300 g/L; pH= 3,0 e tempo de reação= 1 h).	75

Figura 5.33- Esquema do sistema experimental: 1– reator de leito fixo; 2– bombas peristálticas.	82
Figura 5.34- Microscopia de Varredura Eletrônica do compósito CA2.	83
Figura 5.35- Remoção de DQO e de compostos aromáticos por filtração adsortiva para o efluente têxtil bruto (pH=3,0 e tempo de residência= 15 minutos).	84
Figura 5.36- Descolorização, a 455 nm, do efluente têxtil bruto por filtração adsortiva (pH=3,0 e tempo de residência= 15 minutos).	85
Figura 5.37- Remoção de DQO e de compostos aromáticos por Fenton Heterogêneo em leito fixo para efluente têxtil bruto (pH=3,0; tempo de residência= 10 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).	86
Figura 5.38- Descolorização, a 455 nm, do efluente têxtil bruto por Fenton Heterogêneo em leito fixo (pH=3,0; tempo de residência= 10 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).	86
Figura 5.39- Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio pelo modelo proposto e na presença de efluente em um reator descontínuo (Condições experimentais: concentração de catalisador= 300 g/L; $[H_2O_2]= 500$ mg/L e pH= 3,0).	88
Figura 5.40- Remoção de DQO e de compostos aromáticos por Fenton Heterogêneo em leito fixo para o efluente pré-tratado (pH=3,0; tempo de residência= 20 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).	89
Figura 5.41- Descolorização, a 455 nm, do efluente têxtil pré-tratado por Fenton Heterogêneo em leito fixo (pH=3,0; tempo de residência= 20 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).	89

Lista de Tabelas.

Tabela 3.1- Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.....	10
Tabela 3.2- Características Físicas de óxidos de ferro.	22
Tabela 4.1- Composição química do sulfato de ferro impuro.	23
Tabela 4.2- Caracterização do Efluente têxtil bruto e do efluente pré- tratado.	24
Tabela 4.3- Condições experimentais dos processos Fenton Homogêneo, Fenton Heterogêneo e Fenton Heterogêneo em leito fixo.....	31
Tabela 5.1- Caracterização do Efluente Têxtil.....	36
Tabela 5.2- Caracterização textural dos adsorventes/catalisadores.	52
Tabela 5.3- Análise de composição química dos adsorventes/catalisadores e do agregado superficial.	53
Tabela 5.4- Caracterização Físico-Química dos adsorventes/catalisadores.....	55
Tabela 5.5- Parâmetros k e K do modelo L-H.	61
Tabela 5.6- Caracterização do Efluente Têxtil.....	65
Tabela 5.7- Caracterização dos adsorventes/catalisadores CA1 E CA2.....	66
Tabela 5.8- Análise de composição química de CA1 e CA2 por MEV.	67
Tabela 5.9- Caracterização do Efluente Têxtil.....	81
Tabela 5.10- Caracterização do adsorvente/catalisador CA2.	83
Tabela A.1- Custos de cada reagente e custo global para distintas remoções de DQO.....	105
Tabela A.2- Custos percentuais e custo global para distintas remoções de DQO.	106

1. Introdução.

O aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentando significativamente a consciência ambiental. Sendo assim, surge a necessidade de ações que reduzam o impacto da atividade antropogênica sobre a natureza.

O maior consumo de matérias-primas e energia, além do grande volume de despejos industriais lançados no meio ambiente, vem provocando reações justas e necessárias em vários segmentos da sociedade, desde pequenas comunidades até entidades governamentais e não-governamentais (ONG's), preocupados com a preservação do meio-ambiente.

Grande parte desse problema advém de processos industriais agressivos ao meio ambiente; em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e gasosos, além de resíduos sólidos, com grande impacto à natureza.

Atividades industriais que consomem muita água no seu processo industrial, geralmente geram um elevado volume de efluentes sendo que a indústria têxtil é um exemplo típico. O setor têxtil representa 25% de toda a indústria do Estado de Santa Catarina e gera grande quantidade de efluentes líquidos de elevada carga de poluentes orgânicos e altamente coloridos.

A maior dificuldade no tratamento desses efluentes é devida a presença de elevadas quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade como, por exemplo, o álcool polivinílico e corantes. Sendo assim, torna-se difícil obter resultados satisfatórios para o tratamento desses efluentes pelos processos tradicionais de lodos ativados ou qualquer combinação de processos biológicos, físicos e químicos.

Estes fatos, associados às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisadores por métodos de tratamento mais eficientes. Inúmeros processos têm sido relatados: adsorção em carvão ativado, tratamento eletroquímico, nanofiltração e ozonização. Entretanto, a grande maioria desses processos ocorre somente através da transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, gerando um resíduo sólido não menos ambientalmente impactante.

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são correntemente utilizados para destruição de poluentes orgânicos. Esses processos são baseados na geração de radicais hidroxil que são altamente oxidantes e podem destruir rápido e não-seletivamente inúmeros compostos. Entre estes processos podemos citar: Fotocatálise Heterogênea, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton e Foto-Fenton além de outros processos combinados.

O reagente Fenton é baseado na geração de radicais hidroxil a partir da dissociação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}) e tem sido largamente utilizado no tratamento de contaminantes simples em soluções aquosas.

O aspecto mais importante a ser avaliado é a eficácia do processo Fenton no tratamento de efluentes reais, em que as inúmeras espécies orgânicas e inorgânicas presentes podem alterar o comportamento do processo. A literatura destaca o grande poder de descolorização do reagente Fenton em efluentes têxteis. Entretanto, não existe um consenso geral da relação ótima de $[\text{Fe}^{+2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:\text{DQO}$ a ser aplicada, sendo que a literatura cita proporções mássicas $[\text{Fe}^{+2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ variando de 0,1 até 4.

A literatura tem demonstrado também que o pH é um fator limitante, sendo necessário pH menor do que 4,0 para um bom desempenho do processo.

O processo Fenton Heterogêneo, ou seja, o processo Fenton no qual a dissociação de peróxido de hidrogênio é catalisada por óxidos minerais, possui a vantagem de não requerer controle rígido de pH. Contudo, este processo ainda não foi suficientemente estudado e é necessário o estudo da atividade catalítica dos óxidos minerais passíveis de serem utilizados.

Este trabalho é dividido em 6 (seis) capítulos: Introdução, Objetivos, Revisão Bibliográfica, Metodologia experimental, Resultados e Conclusões.

Na Revisão Bibliográfica é apresentado o estado da arte dos Processos Oxidativos Avançados hoje utilizados no tratamento de efluentes.

No capítulo “Metodologia Experimental” é apresentada a metodologia adotada para a abordagem dos processos Fenton homogêneo e heterogêneo, bem como o detalhamento experimental.

Os resultados desta dissertação estão dispostos em 5 (cinco) capítulos; sendo apresentados na forma de artigos publicados ou submetidos à publicação.

No capítulo 5.1, intitulado *Tratamento de efluente têxtil através do processo Fenton*, são apresentados os resultados obtidos para o estudo da degradação do efluente têxtil pelo reagente Fenton Homogêneo utilizando como catalisador um licor rico em ferro e também um modelo cinético proposto para esta degradação. Este trabalho foi apresentado e publicado, na forma de artigo completo no XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química.

No capítulo 5.2, intitulado *Caracterização dos catalisadores heterogêneos*, são apresentados os resultados de caracterização dos sólidos CA1 e CA2 utilizados neste trabalho como adsorventes ou catalisadores.

No capítulo 5.3, intitulado *Decomposição de Peróxido de Hidrogênio sobre o catalisador híbrido*, são apresentados os resultados obtidos para o estudo de um modelo cinético de decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador CA2. A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio na ausência de compostos orgânicos é discutida em detalhes, sendo apresentado um modelo cinético.

No capítulo 5.4, intitulado *Adsorção e simultânea degradação de efluente têxtil pelo processo Fenton Heterogêneo* são apresentados e discutidos os resultados da adsorção de compostos presentes no efluente têxtil, que ocorre na ausência de peróxido de hidrogênio. Também são apresentados e discutidos os resultados da oxidação avançada de efluentes têxteis através da reação Fenton heterogênea que ocorre no sistema *efluente líquido-catalisador heterogêneo-peróxido de hidrogênio*.

E, por fim, no capítulo 5.4, intitulado *Degradação de efluente têxtil pelo processo Fenton Heterogêneo em leito fixo*, são apresentados os resultados obtidos na remoção de contaminantes de efluentes têxteis por filtração adsortiva e processo Fenton Heterogêneo em leito fixo.

2. Objetivos.

Objetivo Geral.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o tratamento de efluentes têxteis através da oxidação avançada pelo Processo Fenton Homogêneo e pelo Processo Fenton Heterogêneo.

Objetivos Específicos.

- a. Estudar o Processo Fenton Homogêneo, avaliando o efeito das concentrações de peróxido de hidrogênio e de ferro na eficiência do processo;
- b. Caracterizar o catalisador heterogêneo;
- c. Avaliar a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença deste catalisador e propor um modelo cinético para a reação;
- d. Avaliar a capacidade adsortiva do catalisador;
- e. Estudar o Processo Fenton Heterogêneo em batelada, avaliando-se o efeito do pH e da concentração de catalisador na degradação do efluente têxtil.
- f. Avaliar a capacidade de filtração adsortiva do catalisador em leito fixo
- g. Avaliar a eficiência do Processo Fenton Heterogêneo em reator de leito fixo;
- h. Avaliar os custos com reagentes químicos no tratamento de efluente têxteis.

3. Revisão Bibliográfica.

3.1. A Indústria Têxtil e o Meio-ambiente.

Com plantas que variam desde pequenas instalações artesanais até unidades totalmente automatizadas, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo em produção e número de trabalhadores. As unidades são caracterizadas por requererem grandes quantidades de água, corantes e diversificados produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva.

O setor têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria e a maior parte da carga poluidora presente nestas águas ao final de todo o processo vem de contaminantes que são inerentes à matéria-prima têxtil: produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem até auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas de acabamento.

Tendo o vale do Itajaí como um dos maiores pólos têxteis do Brasil, o estado de Santa Catarina se destaca por possuir mais de 5000 empresas têxteis e de vestuário. Segundo a ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, o estado de Santa Catarina é hoje responsável por 10% do faturamento nacional no setor e por 30% do total de produtos exportados por toda a cadeia têxtil brasileira. Só o segmento de cama, mesa e banho e de malharia responde ainda por 80% da produção nacional do setor. Pelo seu porte e diversidade, a atividade industrial têxtil no estado de Santa Catarina chama atenção com relação ao grande volume de efluente gerado.

A grande dificuldade em se tratar essas águas residuárias vem do fato de estas possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, em geral, compostos orgânicos de estrutura complexa: corantes, surfactantes e aditivos (Schrank, 2000).

O consumo de água por unidade de massa de material processado e as características dos efluentes produzidos por uma planta de processamento têxtil dependerão do tipo de fibra processada e dos produtos químicos empregados. A quantidade e a qualidade de efluente gerado são determinadas também pelas operações e tecnologias empregadas.

Os corantes são de fácil percepção visual nos cursos de água, mesmo em pequenas concentrações (Lopes, 1999). Quando presentes em altas concentrações podem impedir a penetração da luz, prejudicando ou inibindo os processos biológicos. Além dos corantes; auxiliares químicos, tais como sais e surfactantes contribuem para a toxicidade aquática (Jiraratananon et al., 2000) levando à mortandade de peixes e outras formas de vida aquáticas.

Estes efluentes causam danos bastante severos à natureza e, portanto, é de fundamental importância o seu tratamento antes de serem descarregados.

3.2. O efluente têxtil.

Inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma das etapas do processo fabril e os despejos gerados em cada fase do processamento. Observa-se que para se chegar a tecidos acabados, a indústria têxtil utiliza muita água e diversificados produtos químicos. Assim, a composição dos resíduos líquidos torna-se bastante variada.

A característica fundamental destes efluentes é a elevada carga orgânica, elevada presença de metais e cor intensa. De acordo com Rozzi et al (1999), indústrias de médio porte do norte da Itália utilizam em média 100 m³ de água por tonelada de tecido produzindo 100 kg DQO.

Comumente, para a remoção de cor destes efluentes, são utilizados os processos de coagulação-floculação e/ou adsorção. A adsorção pode ser realizada em carvão ativado ou resinas adsorventes que possibilitam a remoção de corantes aniônicos e catiônicos.

Grandes dificuldades do tratamento de efluentes têxteis são enfrentadas devido à baixa biodegradabilidade deste. Tradicionalmente é utilizado o processo de Lodos Ativados para tratamento de tais resíduos, o que leva a uma baixa eficiência do tratamento.

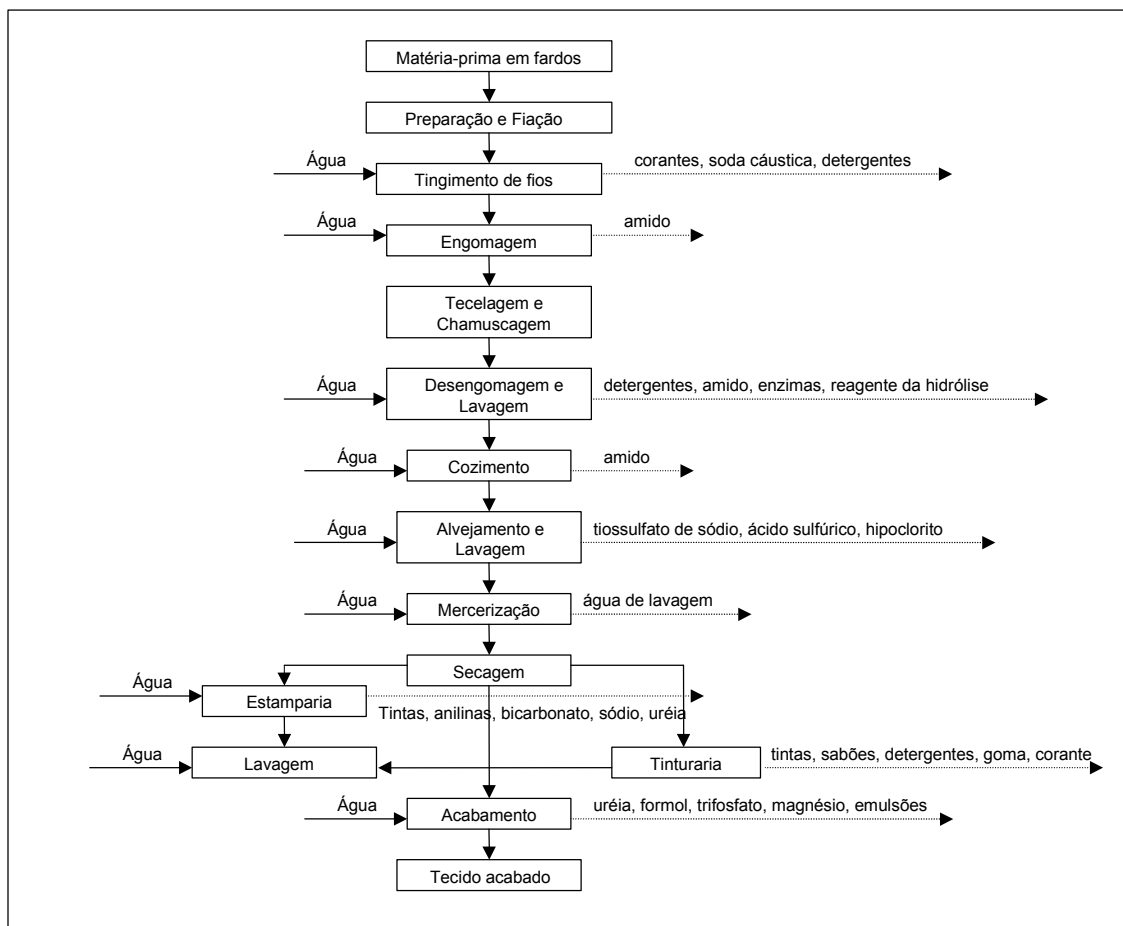


Figura 3.1- Despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.
 Fonte: Lopes, 1999.

Novas possibilidades ao tratamento de efluentes vêm sendo exaustivamente estudadas. É o caso de filtração com membranas; principalmente a osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração. Processos de separação com membranas são métodos promissores ao tratamento de efluente têxtil, podendo-se recuperar produtos químicos sem afetar a pureza do sistema, ou seja, sem adição de qualquer outra substância ao mesmo (Joshi et al., 2001). Estes processos, contudo, possuem o inconveniente de tão somente transferirem o poluente da fase líquida para a fase sólida.

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na geração de radicais hidroxil (OH^\bullet) e estão sendo utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes sendo que se têm mostrado serem bastante promissores pois conduzem a produtos finais mineralizados.

No tratamento de efluentes têxteis podem-se usar também combinações de processos, para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes.

3.3. Processos Oxidativos Avançados.

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível, vem se tornando constante; devido às imposições legais cada vez mais rigorosas de qualidade de descarte líquido.

A oxidação química é um processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação; entretanto, em sua grande maioria, são processos de cinética lenta.

A degradação de compostos biologicamente recalcitrantes é difícil de ser realizada através de processos biológicos; sendo assim, nas últimas décadas muito têm sido estudados os Processos de Oxidação Avançados (POAs) para tratamento desses compostos presentes em águas, solo e efluentes industriais (Balcioglu & Ötker, 2003; Rodriguez et al, 2002; Oturan et al, 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes (Dezotti, 2003).

Os POAs são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxil (OH^*), que destroem inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante.

Nos POAs, são comumente utilizados O_3 , H_2O_2 ou O_2 como agentes oxidantes. O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de reação bastante elevadas.

Podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas- utilizando H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta- e aqueles que envolvem reações heterogêneas- utilizando óxidos ou metais foto-ativos.

A versatilidade dos POAs está no fato de radicais hidroxil poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos. A Figura 3.2 mostra os meios atualmente conhecidos para obtenção de radicais hidroxil.

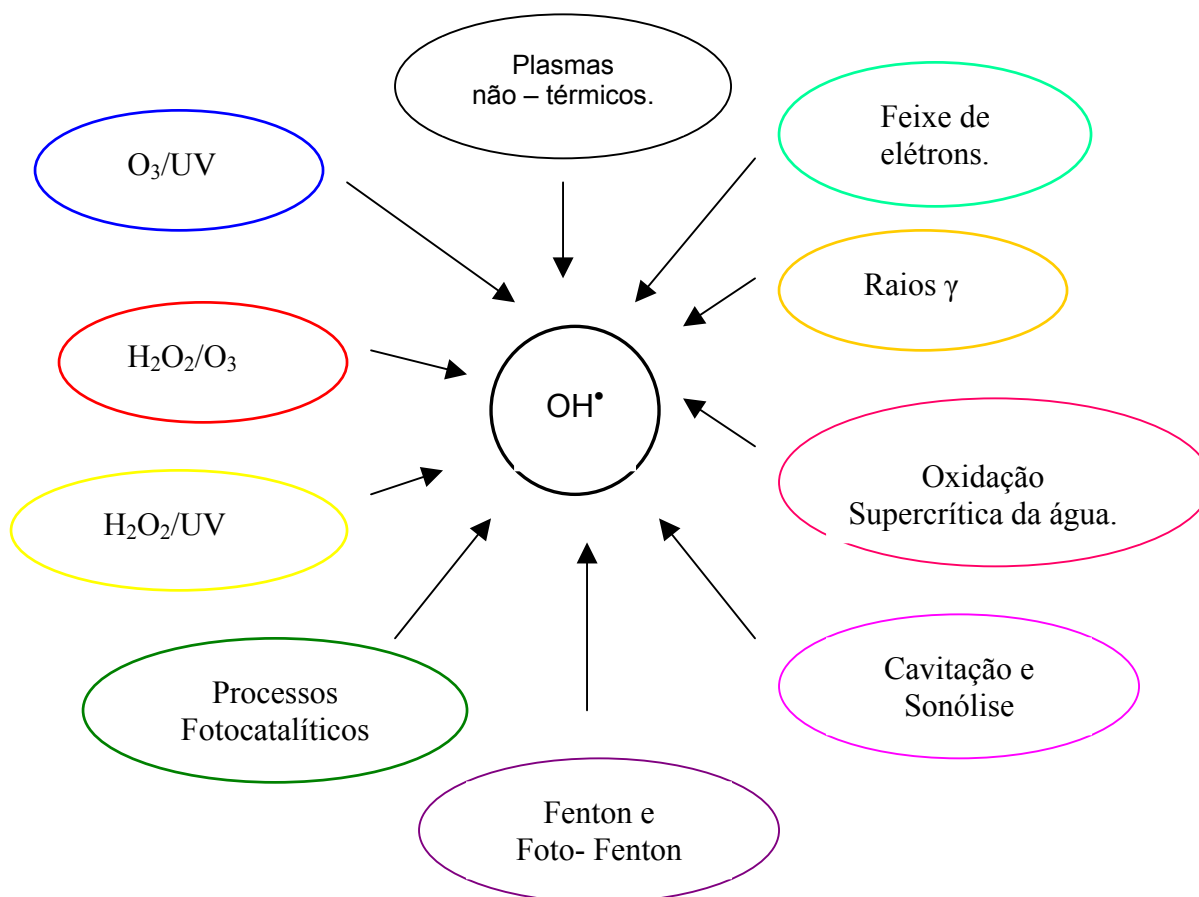


Figura 3.2- Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção de radicais hidroxil.
Fonte: Dezotti, 2003.

Como pode se notar, a eficiência de um processo oxidativo avançado está intimamente ligada a geração de radicais hidroxil; entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis (Esplugas et al, 2002).

A Tabela 3.1 mostra o potencial de oxidação dos radicais hidroxil comparado com diferentes agentes oxidantes.

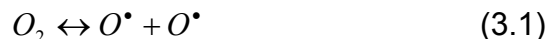
Tabela 3.1- Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.

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

Fonte: CRC Handbook, 1985.

3.3.1. Ozonização e O₃/UV.

O poder oxidante do ozônio é bastante conhecido e esta substância é comumente produzida por descarga elétrica no ar ou oxigênio puro. As equações (3.1) e (3.2) mostram a formação do ozônio.



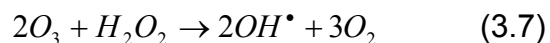
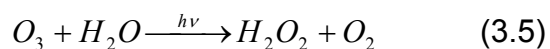
O ozônio pode reagir com a matéria orgânica através de dois diferentes mecanismos, chamados de caminho direto e caminho indireto. Através do mecanismo direto, o ozônio produzido “in situ” reage diretamente com substâncias orgânicas. Esta oxidação envolve um sistema heterogêneo no qual o ozônio está presente na forma gasosa e os contaminantes na fase líquida (Alonso et al, 2002). Já no mecanismo indireto, há a formação de radicais hidroxil pela decomposição da substância em meio aquoso (POA). Estas reações são ilustradas nas equações (3.3) e (3.4).



A taxa de geração desses radicais hidroxil é altamente dependente do pH e há uma forte tendência em aumentar em pHs alcalinos; e o caminho da reação é bastante dependente das características da água residuária a ser tratada (Balcioglu e Ötker, 2003; Esplugas et al, 2002).

A ozonização vem sendo proposta como um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos recalcitrantes, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade dessas águas residuárias (Chang et al, 2002), como polimento de efluentes e também desinfecção de águas. A oxidação de compostos orgânicos por ozônio em água conduz a produtos oxigenados e ácidos com baixo peso molecular que em geral são mais biodegradáveis (Contreras et al, 2003).

Quando combinado com radiação UV, o ozônio absorve no comprimento de onda de 254 nm e se decompõe em radicais OH•. Os radicais hidroxil gerados podem se recombinar e formar H₂O₂ que pode sofrer fotólise ou reagir com ozônio. Assim, tem-se um mecanismo radicalar bastante complexo (Equações (3.5) a (3.7)).



A oxidação por O₃/UV possui limitações em relação às características do meio que não pode ser turvo ou conter sólidos em suspensão, haja vista que a transmissão de luz UV é fundamental para a formação de radicais hidroxil. Entretanto, muitos são os efluentes que não atendem a estas especificações.

3.3.2. H₂O₂ e H₂O₂/UV.

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existem, e com poder oxidante superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio (Tabela 3.1). Através de catálise, pode ser convertido em radicais hidroxil que têm poder oxidante inferior apenas ao Flúor. Os agentes catalíticos mais

comumente empregados para conversão de H_2O_2 em OH^\bullet são: Fe^{+2} , luz UV e semicondutores.

O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos que quando se decompõe resulta em oxigênio molecular e água; dependendo da sua concentração pode inibir ou promover o crescimento microbiano. Também está presente em inúmeras reações biológicas como o principal produto de várias oxidases e é um parâmetro importante na quantificação desses bioprocessos. É reconhecidamente citado como o oxidante mais eficiente na conversão de SO_2 em SO_4^{-2} , um dos grandes responsáveis pela acidez da água da chuva (Matos, 2003).

Na forma isolada ou combinada, peróxido de hidrogênio é um dos reagentes mais empregados para as mais diversas finalidades. Pode ser utilizado no branqueamento de fibras da indústria têxtil e de celulose e papel; além de ser aplicado nas indústrias de alimentos, petroquímica e de detergentes. Nos anos 70 passou a ser utilizado nas estações de esgotos municipais para controle de poluição de correntes líquidas. Nos últimos 25 anos, a aplicação ambiental tem crescido enormemente graças a sua utilização no tratamento de águas residuárias e correntes gasosas contaminadas de indústrias.

Como apresentado anteriormente, os processos mais promissores no tratamento de efluentes são os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Sendo que dentre estes processos se encontram as tecnologias que utilizam H_2O_2 sozinho ou combinado com luz UV e/ ou O_3 . Peróxido de hidrogênio também pode ser combinado com íons ferroso com a conseqüente formação de radicais hidroxil, em um sistema denominado Reagente Fenton.

Peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou então se decompor formando dois radicais hidroxil OH^\bullet (Equações (3.8) e (3.9)).



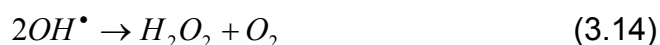
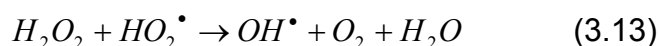
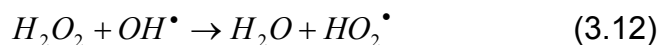
S^* é o composto orgânico oxidado.

Radiação Ultra-Violeta (UV) pode atacar e decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações, gerando radicais livres. Entretanto, usualmente, esta decomposição ocorre a velocidades muito baixas. Já a combinação de luz UV com um agente oxidante é sempre mais eficiente do que apenas a utilização de radiação UV ou do oxidante sozinho.

A combinação de H₂O₂ com radiação UV é um dos modos mais simples de se produzir radicais hidroxil. As principais reações de dissociação de peróxido de hidrogênio que ocorrem na presença de radiação UV são representadas a seguir (Equações (3.10) a (3.14)) (Andreozzi et al, 2003; Rodriguez et al, 2003 e Andreozzi et al, 2000):



Os radicais hidroxil gerados atacam o substrato S, oxidando-o, ou atacam o próprio peróxido de hidrogênio levando a formação de radicais hidroperoxil HO₂[•].

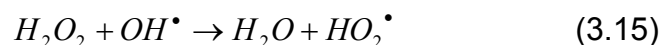


Goi e Trapido (2002) relataram que a degradação de nitrofenóis é acentuadamente acelerada ao se adicionar o peróxido de hidrogênio ao tratamento com radiação UV.

Benitez et al (2002) também encontraram uma grande melhora na combinação de peróxido de hidrogênio com luz UV se comparado a simples fotodegradação de carbofuranos.

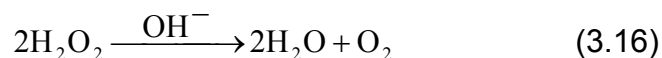
O máximo de absorbância do H₂O₂ ocorre a 220 nm e, quando exposto a este comprimento de onda, peróxido de hidrogênio se decompõe em radical hidroxil em um rendimento quântico igual a 1 (um). Portanto, devido ao baixo

coeficiente de extinção do peróxido de hidrogênio, quando se pretende utilizar o processo H_2O_2/UV , a lâmpada tem que ser específica para este caso; por exemplo, lâmpadas de xenônio. Quando se utiliza lâmpada de vapor de mercúrio, concentrações altas de oxidante são necessárias; sendo que nesta situação o peróxido de hidrogênio pode atuar como seqüestrador de radicais OH^\bullet (Equação (3.15)).



Como radicais hidroperoxil possuem poder de oxidação mais baixo do que radicais hidroxil, o excesso de peróxido de hidrogênio pode tornar o processo menos eficiente (Alaton et al., 2002).

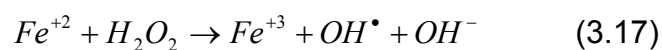
A estabilidade do H_2O_2 varia em função do pH e da temperatura. Em maiores temperaturas há o favorecimento da sua decomposição; em pH básico, também há a decomposição do H_2O_2 (Equação (3.16)).



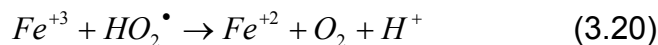
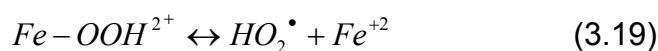
3.3.3. Reagente Fenton.

Reagente Fenton foi descoberto em 1894 quando H. J. H. Fenton observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferro. Entretanto, somente a partir da década de 60 vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para destruição de compostos orgânicos (Huang et al, 1993).

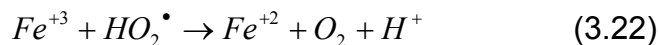
No reagente Fenton, radicais hidroxil OH^\bullet são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{+2} (Equação (3.17)).



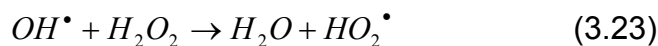
Íons férricos Fe^{+3} também podem reagir com H_2O_2 em uma reação tipo-Fenton (Equações (3.18) a (3.20)), regenerando íons ferrosos Fe^{+2} e assim suportando o processo Fenton (Pérez et al, 2002a).



Os radicais hidroperoxil formados também podem reagir com íons ferro (Equações (3.21) e (3.22)).

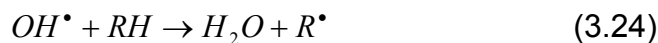


Peróxido de hidrogênio pode reagir também com radicais OH^\bullet , atuando tanto como um iniciador como também um destruidor (Equação (3.23)).

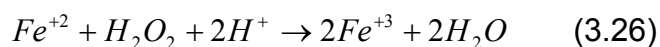


É bom salientar que radicais hidroperoxil HO_2^\bullet são oxidantes menos efetivos se comparados a radicais hidroxil OH^\bullet .

As reações de oxidação de composto oxidável genérico são representadas nas equações (3.24) e (3.25).



A seqüência de todas estas equações constitui o esquema cinético de reação Fenton. No entanto, Walling (1975) propôs a simplificação da química global do reativo Fenton (Equação (3.26)).

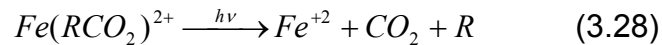
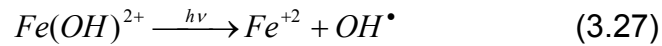


A equação (3.26) sugere que a presença de íons H^+ é requerida na decomposição de H_2O_2 , indicando que é preciso um meio ácido para a produção da quantidade máxima de radicais hidroxil. Hickwey et al (1995) mostraram que um pH ácido em torno de 3 (três) é usualmente ótimo para a oxidação Fenton.

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

No caso do reagente Fenton, a oxidação pode não levar à completa mineralização dos poluentes, porque a matéria orgânica pode ser inicialmente transformada em alguns intermediários que são resistentes às reações posteriores de oxidação. Isto ocorre devido a complexação dos intermediários com os íons de Fe^{+3} e às diversas combinações que podem ocorrer (competição por radicais hidroxil) (Cruz, 2000).

Quando o sistema é irradiado com luz UV, a velocidade de degradação de poluentes orgânicos pela reação Fenton pode crescer através do envolvimento de intermediários de ferro de alta valência (Pérez et al., 2002b). Este processo é denominado Foto-Fenton; e este aumento é explicado pela regeneração de Fe^{+2} conseguida da fotólise dos hidróxidos de Fe^{+3} sintetizados, como também pelas reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação ou substratos orgânicos, (Equações (3.27) e (3.28)).



No entanto, recentemente Dantas et al. (2003) relataram não haver diferenças apreciáveis entre os processos Fenton e Foto-Fenton utilizando radiação solar no tratamento de efluentes da indústria de couros.

O processo de oxidação Fenton tem sido aplicado com sucesso ao tratamento de efluente têxtil (Kang & Hwang, 2000; Pérez et al., 2002a; Kang et al., 2002), efluente de papel e celulose (Pérez et al., 2002b) e contaminantes em solução aquosas (Maletzky & Bauer, 1998; Oturan et al. 2001).

O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, as relações $[Fe^{+2}]$, $[Fe^{+3}]$, $[H_2O_2]$ e características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais hidroxil.

Kang et al. (2002) testaram o processo Fenton para tratamento de efluentes de uma indústria têxtil e observaram que este processo é capaz de alcançar uma remoção de cerca de 85% da DQO; entretanto, a velocidade de remoção da cor é muito mais rápida o que sugere mecanismos completamente diferentes de remoção de cor e de DQO. Neste estudo foi observado que aumentando a dosagem de H_2O_2 de 10 para 100 mg/L, com uma dosagem fixa de íons ferrosos de 50 mg/L, há um decréscimo de 22% para 17% na remoção de DQO, pois o excesso de H_2O_2 interfere na medida de DQO. Também foi observado que para uma dosagem fixa de 100 mg/L de H_2O_2 são necessários 200 mg/L de íons Fe^{+2} para se obter uma remoção de até 80% da DQO inicial de um efluente de uma indústria têxtil. Os efeitos do tempo de oxidação também se mostraram importantes: a 1 minuto, a eficiência de remoção da DQO foi de 10% dobrando em torno de 30 minutos de oxidação. Ainda neste trabalho foi constatado que na presença de H_2O_2 , somente, a remoção de cor cresce de 10 para 17% e da DQO decresce de -2% para -15% quando a concentração de oxidante aumenta de 10

para 100 mg/L, respectivamente. Este fato confirma que somente peróxido de hidrogênio não é eficaz na remoção de DQO e cor.

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

O processo Fenton tem sua eficiência altamente dependente do pH e vários autores têm observado que este fator é bastante importante no tratamento Fenton (Barbeni et al, 1987; Wats et al., 1990; Sedlak & Andren, 1991; Li & Peng, 1995).

Lin e Lo (1997) encontraram que o pH 3 é ótimo para a remoção de DQO de um efluente de desengomagem têxtil. Kuo (1992) demonstrou que a descolorização é largamente afetada pelo pH do efluente, sendo que pH's menores que 3,5 se mostraram mais efetivos para o tratamento de todos os corantes estudados.

A baixa eficácia para valores elevados de pH está relacionada à formação e precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Pérez et al, 2002a e 2002b). De acordo com Kang e Hwang (2000), em valores de pH superiores a 5, a remoção de DQO foi diminuída pela decomposição do peróxido de hidrogênio e pela desativação do catalisador através da formação de hidroxicomplexo ferroso.

O uso de processos tipo-Fenton para remediação de solos contaminados foi primeiramente relatado por Wats et al (1990) que documentaram a mineralização do pentaclorofenol (PCP) em sistemas arenosos de sílica.

Pratap e Lemley (1994) e Roe e Lemley (1996) propuseram o processo Fenton Eletroquímico para tratamento de soluções aquosas de herbicidas e pesticidas. O Tratamento Fenton Eletroquímico emprega uma célula eletroquímica com eletrodos de ferro (cátodo e ânodo). O ânodo é o eletrodo que libera ferro para a solução e o cátodo funciona como um eletrodo inerte para a redução de água; conforme ilustrado pelas semi-equações (3.29) e (3.30). Peróxido de hidrogênio é adicionado à solução via uma bomba peristáltica. Este método tem a

desvantagem de a reação Fenton ocorrer a um pH não-ótimo devido à formação de íons hidróxido no cátodo.



Saltmiras e Lemley (2001) descreveram a degradação da atrazina pelo Tratamento Fenton Anódico (AFT). AFT separa as reações anódicas e catódicas e é assim uma versão mais eficiente do método de Tratamento Eletroquímico.

3.4. Processo Fenton Heterogêneo.

O oxidante primário no reagente Fenton é o radical hidroxil gerado pela reação de peróxido de hidrogênio com íon ferroso. Entretanto, apesar da alta eficiência, o processo é limitado pelo pH ácido requerido (pH 2- 4) e a grande quantidade de lodo gerado na etapa de coagulação. Sendo assim, a degradação de compostos orgânicos através de um processo Fenton em que o ferro esteja imobilizado num suporte sólido é bastante promissora.

O processo Fenton catalisado por óxidos minerais é um processo oxidativo no qual a destruição dos contaminantes é alcançada pelo uso de peróxido de hidrogênio na presença de óxido de ferro insolúvel (Lin & Gurol, 1996; Watts & Dilly, 1996; Andreozzi et al., 2002). Este processo possui a vantagem de não requerer controle rígido de pH.

Goetita (Andreozzi et al., 2002), ferridrita (Kwan, 2003), magnetita (Oliveira et al., 2002) e hematita (Herrera et al., 2001) são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos.

Óxidos de ferro têm área superficial relativamente elevada e, freqüentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsortivos (Lai & Chen, 2001).

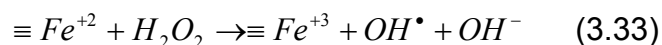
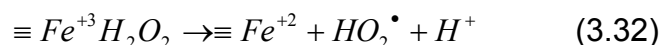
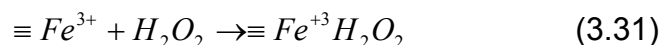
A capacidade adsortiva dos óxidos de ferro é bastante conhecida, mas a maioria desses óxidos de ferro está disponível somente na forma de pó fino ou

são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Nessa forma esses óxidos retêm suas propriedades adsorptivas, mas suas aplicações práticas são limitadas (Lai & Chen, 2001).

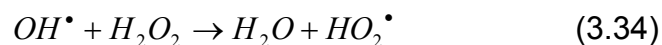
Técnicas de cobrimento de óxido de ferro sobre suportes sólidos poderiam transpor essas dificuldades. Areia (Benjamin, 1996), carvão ativado (Oliveira *et al.*, 2002) e suportes poliméricos (Katsoyiannis & Zouboulis, 2002) foram reportados como suportes adequados para os óxidos de ferro. A metodologia de cobrimento de óxido de ferro sobre areia para produzir “iron oxide coated sand” (IOCS) foi realizada sob diferentes condições de pH de precipitação, temperatura e tempo de secagem. (Benjamin, 1996; Lai & Chen, 2001). As principais fases do óxido de ferro depositado sobre a areia são a ferridrita, goetita e hematita.

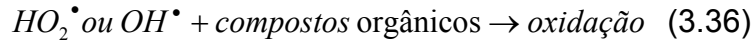
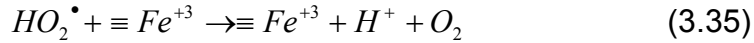
Ravikumar e Gurol (1994) encontraram que a decomposição de H_2O_2 catalisada por ferro naturalmente encontrado em areia é efetiva na oxidação de pentaclorofenol e tricloroetileno. Khan e Watts (1996) usaram goetita como a fonte de ferro na catálise do peróxido de hidrogênio para a subsequente degradação do percloroetileno a condições ácidas.

O processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, mas foi recentemente sugerido (Kwan, 2003) que a formação de radicais hidroxil deveria acontecer através das reações representadas pelas equações (3.31) a (3.33).



A oxidação de compostos orgânicos parece depender da fase de óxido de ferro presente no composto (Oliveira *et al.*, 2003); podendo ocorrer através dos radicais OH^\bullet ou OOH^\bullet , (Equações (3.34) a (3.36)).





A decomposi\u00e7\u00e3o catal\u00edtica do per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio com metais ou \u00f3xidos met\u00e1licos tem sido descrita pelo mecanismo de *Weiss*, cuja rea\u00e7\u00e3o global est\u00e1 representada pela equa\u00e7\u00e3o (3.37);



em que S representa um s\u00edtio ativo do catalisador e S*, o s\u00edtio oxidado.

Entretanto, Lin e Gurol (1998) observaram que o mecanismo de Weiss n\u00e3o \u00e9 adequado para descrever a decomposi\u00e7\u00e3o de per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio por goetita granular. O mecanismo proposto por eles \u00e9 bastante semelhante ao modelo cl\u00e1ssico de velocidade de Langmuir-Hinshelwood e pode ser representado pela equa\u00e7\u00e3o (3.38)

$$r = \frac{kS_T[H_2O_2]}{1 + K[H_2O_2]} \quad (3.38)$$

em que S_T \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o total de s\u00edtios, [H₂O₂] \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o de per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio; k e K s\u00e3o as constantes de velocidade e de equil\u00edbrio, respectivamente.

Chou e Huang (1999) estudaram a decomposi\u00e7\u00e3o de H₂O₂ em um reator de leito fluidizado (FBR) em que o catalisador era γ -FeOOH. Eles observaram que a velocidade de oxida\u00e7\u00e3o dentro do reator de leito Fluidizado (FBR) \u00e9 proporcional a concentra\u00e7\u00e3o de per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio na sa\u00edda, para baixas concentra\u00e7\u00f5es de oxidante, e decai para elevadas concentra\u00e7\u00f5es. Eles interpretaram os resultados usando a equa\u00e7\u00e3o modificada de Langmuir-Hinshelwood pela incorpora\u00e7\u00e3o do modelo de inibi\u00e7\u00e3o do substrato.

Huang et al (2001) estudaram a decomposi\u00e7\u00e3o catal\u00edtica de H₂O₂ e degrada\u00e7\u00e3o de 2-clorofenol por \u00f3xidos de ferro; e encontraram que a atividade

catalítica para decomposição do peróxido de hidrogênio é maior para a ferridrita granular; seguida da goetita e da hematita.

Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio -ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos. Ferridrita- que representa um óxido amorfo- é considerado um precursor na formação de estados sólidos da goetita e hematita (Schwertman & Cornell, 1991). As características físicas desses 3 (três) óxidos estão sumarizadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Características Físicas de óxidos de ferro.

	Ferridrita (Fe₅HO₈4H₂O)	Goetita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe₂O₃)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Forma de partícula	Esfera	Agulha	laminar
Cor de partícula	Marrom-avermelhado	Marrom-amarelado	vermelho
Densidade (g/cm³)	3,89	4,26	5,11
pH_{pcz}	8,9	7,5	5,4
Área específica (m²/g)	190,33	39,52	9,15

Fonte: Schwertmann & Cornell (1991).

4. Metodologia Experimental.

4.1. Material

4.1.1. Catalisadores e Reagentes.

A fonte de ferro solúvel utilizada foi um licor rico em ferro- pH 2,20- proveniente da drenagem ácida de uma mina de carvão. A composição química é basicamente um sulfato de ferro impuro, como mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Composição química do sulfato de ferro impuro.

	Concentração, mg/L
Dureza	1.300
Ferro Total	8.400
Manganês	620
Alumínio	2.950
Zinco	< 0,01
Cobre	13
Sulfato	21.000
Cálcio	< 1,00

Fonte: LEMA/EQA-UFSC.

Os sólidos adsorventes/catalisadores utilizados neste estudo foram fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A. Dois sólidos foram utilizados como catalisadores/adsorventes; os carvões *CARBOTRAT AP®* e *CARBOTRAT Premium®*.

CARBOTRAT AP® é um carvão adsorvente utilizado para o tratamento de águas. Já *CARBOTRAT Premium®* é um compósito óxido de ferro/carvão mineral que apresenta de 0,8-2,4% (g/g) de óxido de ferro.

Neste trabalho os adsorventes/catalisadores são nomeados de CA1 e CA2, respectivamente. Algumas vezes o catalisador CA2 pode ser apresentado na forma CA2-x em que x corresponde a quantidade de óxido de ferro presente no adsorvente em % (g/g). Na ocasião oportuna será apresentada, através de tabelas

de caracterização de adsorventes/catalisadores, a quantidade de óxido de ferro presente no CA2 utilizado em cada etapa deste trabalho.

Neste trabalho, foi utilizado peróxido de hidrogênio a 50% (Hidropox 500, Degussa). Todos os demais reagentes utilizados, para ajuste de pH e realização das análises, eram de pureza analítica (Merck).

4.2. Efluente têxtil

O efluente necessário para a realização deste trabalho foi fornecido por uma indústria têxtil do estado de Santa Catarina. Por ser uma indústria de grande porte do setor de cama, mesa e banho, praticamente todas as etapas do processo fabril ilustradas na Figura 3.1 são encontradas nesta indústria. Como não há separação dos resíduos gerados em cada etapa, no final do processo se tem um volume muito grande de efluente com os mais diversos tipos de produtos químicos e corantes.

Dois tipos de efluente foram utilizados neste trabalho: efluente bruto e efluente pré-tratado. O efluente bruto foi coletado imediatamente após o tanque de homogeneização da Estação de Tratamento de Efluentes da indústria. O efluente pré-tratado foi coletado após o decantador secundário do tratamento biológico de Lodos Ativados; sendo que só foi utilizado no estudo do processo Fenton Heterogêneo em leito fixo.

Para preservação, o efluente foi mantido congelado por no máximo 1 (um) mês. A Tabela 4.2 apresenta a as características médias dos efluentes utilizados.

Tabela 4.2- Caracterização do Efluente têxtil bruto e do efluente pré-tratado.

Efluente Bruto		Efluente pré-tratado	
pH	8,5	pH	7,5
DQO, mg O ₂ /L	967	DQO	200
DBO ₅ , mg O ₂ /L	334	DBO, mg O ₂ /L	Não mensurada*
Amônia (N-NH ₄ ⁺), mg/L	50,8	Amônia (N-NH ₄ ⁺),mg/L	6,62
Nitrato (N-NO ₃ ⁻), mg/L	1,22	Nitrato (N-NO ₃ ⁻), mg/L	5,9

*Não mensurada

4.3. Análises de Caracterização do efluente.

As análises de caracterização do efluente tratado e não-tratado- pH, DQO, DBO, sólidos totais, nitrogênio amoniacal e nitrogênio nitrato- foram realizadas segundo metodologia descrita por Standard Methods (APHA, 1995) para efluentes industriais.

4.3.1. Peróxido de Hidrogênio residual.

A eficiência do processo foi avaliada também pela concentração de peróxido de hidrogênio residual.

As análises de H₂O₂ residual foram realizadas através do método iodométrico (Kolthoff, 1920), menos susceptível a interferência de orgânicos.

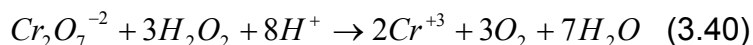
4.3.2. Concentração de Ferro.

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

4.3.3. DQO.

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente não-tratado e tratado foram realizadas nas amostras homogeneizadas pelo método colorimétrico do Refluxo Fechado.

A concentração residual de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) interfere na medida de DQO ao consumir K₂Cr₂O₇ (Equação (3.40)) (Talinli & Anderson, 1992).



Esta interferência foi corrigida conhecendo-se a DQO de uma solução de peróxido de hidrogênio. Periodicamente, foram realizadas medidas de DQO em soluções de peróxido de hidrogênio de concentração 1 g/L e, conhecendo-se então a concentração de peróxido de hidrogênio residual, as correções eram realizadas. Em nosso estudo, 1 g/L de H₂O₂ era equivalente a 263 mg/L de DQO.

Lin e Lo (1997) encontraram em seu trabalho que 1 g/L de peróxido de hidrogênio corresponde a 270 mg/L de DQO.

4.3.4. DBO₅.

As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) foram realizadas por testes de 5 (cinco) dias do método *Winkler* das diluições sucessivas.

4.3.5. Cor.

As análises de cor e concentração de compostos aromáticos foram determinadas num espectrofotômetro UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu).

As análises de cor foram realizadas pela leitura de absorbância nos comprimentos de onda 436 (azul), 525 (verde) e 620 (amarelo) nm.

Também foram realizadas leituras de absorbância a 455 nm. A leitura de cor a 455 nm é uma medida de cor realizada em águas e expressa em mgPt-Co/L.

Em algumas ocasiões foram realizadas varreduras no espectro visível.

4.3.6. Compostos Aromáticos.

A grande maioria dos compostos aromáticos absorve no comprimento de onda de 254 nm (Ravikumar, 1994). Entretanto, peróxido de hidrogênio também absorve a este comprimento de onda. Por esta razão, foi escolhido o comprimento de 280 nm como medida de aromaticidade (UV₂₈₀) do efluente; situação em que não é encontrada uma possível interferência de peróxido de hidrogênio residual.

4.3.7. Toxicidade Aguda.

Os ensaios de toxicidade foram realizados com *Artemia Salina* segundo metodologia adaptada de Matthews, 1995. A *Artemia Salina* foi escolhida como padrão de toxicidade por sua metodologia rápida e fácil, indicando o efeito agudo da toxicidade (resposta severa e rápida dos organismos aquáticos expostos a poluentes).

As *Artemias salinas* (Figura 4.1) são microcrustáceos que, ao lado das *Daphnias*, *Ceriodaphnias* e *Mysidopsis*, são utilizadas como indicadores biológicos

em estudos e controle da qualidade da água; como também em ensaios biológicos para determinação de toxicidade de efluentes, metais pesados e inseticidas.



Figura 4.1- *Artemia Salina sp.*

A metodologia de ensaio de toxicidade com *Artemias salina* consiste na exposição de náuplios com 24 horas de vida, após eclosão, às várias concentrações de efluentes líquidos por um período de 24 e 48 horas.

Preparou-se uma solução salina (35%) para incubação de cistos de *Artemia salina* que foram mantidas sob iluminação e forte oxigenação a 25°C. O Oxigênio foi dissolvido em água com o uso de um compressor de ar para aquários. Após 24 horas, foram postos em cubetas: 5 ml de solução salina e cerca de 7 a 10 náuplios de artemias foram transferidas do aquário para cada uma das cubetas juntamente com 0,5 mL de efluente em concentrações variando de 0 a 100%. As mortes eram registradas após incubação por 24 horas a 25°C (Figura 4.2). O tratamento dos dados era realizado pelo Método Reed-Munchen (Miya, 1973).



Figura 4.2- Sistema experimental para realização de análise de Toxicidade.

4.4. Análises de Caracterização dos catalisadores.

Os sólidos utilizados como catalisadores/adsorventes foram caracterizados pela determinação da área específica BET, distribuição de tamanho de poros (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption) e determinação da concentração de óxido de ferro (IQC, 2003).

A análise morfológica e a composição elementar dos sólidos foram realizadas através de microscopia de varredura eletrônica (SEM/EDAX Philips XL-30).

Os óxidos de ferro presentes nos sólidos foram identificados por Difração de raios-X (Philips X'PERT). Para a realização da análise, os sólidos foram moídos e passados numa peneira de 325 mesh. Foram utilizados tubo de cobre (Cu) $K\alpha$ e comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å.

4.5. Métodos.

4.5.1. Reação Fenton Homogêneo.

As reações Fenton Homogêneos foram realizadas em reatores descontínuos de 500 mL mantidos a 25°C. Primeiramente, um volume adequado de licor de ferro era adicionado ao reator contendo o efluente para se obter a concentração desejada de íons ferro; então, o pH do meio reacional era ajustado a pH 3,0 com adição de solução de H₂SO₄ 10%. Após a correção de pH, adicionava-se uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio a 50%. Para coagulação/floculação, o pH do meio reacional era elevado a 8,5 pela adição de solução de NaOH 1N e então se permitia a decantação do lodo por 1 (uma) hora.

Os testes foram realizados variando-se a concentração de íons ferro de 100 a 1000 mg/L para as concentrações de peróxido de hidrogênio de 1000 e 5400 mg/L. Nestas duas concentrações de peróxido de hidrogênio, para concentrações de íons ferro superiores a 400 mg/L nenhum H₂O₂ residual foi encontrado; sendo assim, para a concentração de 400 mg/L de íons ferro foram realizados testes com concentrações de peróxido de hidrogênio variando de 100 a

5400 mg/L. Estes testes foram realizados a pH 3 e 1 (uma) hora de reação. Estabeleceu-se assim a relação ótima $[Fe]_T:[H_2O_2]:DQO$ como sendo 400mg:1000mg:1000mg. O estudo cinético foi realizado nestas condições acompanhando a degradação do efluente têxtil por até 120 minutos.

4.5.2. Reação Fenton Heterogênea em Batelada.

As reações de Fenton Heterogêneo em batelada foram realizadas em reatores de 500 mL mantidos a 25°C. O pH do efluente era ajustado para inferiores com adição de solução de H_2SO_4 10%. Em seguida, CA1 ou CA2 era adicionado ao meio reacional nas massas adequadas.

Os testes, a pH 3 e 1 (uma) hora de reação, foram realizados variando-se a concentração dos catalisadores CA1 e CA2 de 100 a 300 g/L para uma concentração de peróxido de hidrogênio de 500 mg/L. Para uma concentração de catalisador de 300 g/L e de oxidante de 500 mg/L diferentes pHs (3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 9,0) foram estudados. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio foi estudado a pH 3 e utilizando-se duas concentrações do oxidante – 500 e 1000 mg/L- para uma concentração de catalisador de 300 g/L.

A cinética, a pH 3, de degradação do efluente foi acompanhada por 24 horas e para concentrações de catalisador e oxidante de 300 g/L e 500 mg/L, respectivamente.

4.5.3. Reação Fenton Heterogênea em leito fixo.

As reações Fenton Heterogênea em leito fixo foram realizadas em colunas recheadas com CA2. O catalisador CA2 foi escolhido em virtude de sua maior quantidade de ferro, necessário ao processo Fenton. Antes de entrar na coluna, o pH do efluente era ajustado para 3,0 pela adição de H_2SO_4 concentrado. Dois tipos de efluente foram utilizados: o efluente bruto e o efluente pré-tratado. O tempo de residência foi de 10 e 20 minutos- determinados em testes prévios em batelada- para o efluente bruto e efluente pré-tratado, respectivamente. Para o tratamento do efluente bruto utilizou-se uma coluna de 272 cm³ de volume; e para o efluente pré-tratado utilizou-se uma coluna de 1766 cm³ de volume. As

diferenças nos tamanhos das colunas são devidas aos distintos tempos de residência utilizados. Para um tempo de residência maior, seria necessária uma vazão menor; na impossibilidade de obtê-la, foi utilizado uma coluna maior.

O esquema experimental era formado de duas bombas peristálticas: 1 (uma) para a solução de peróxido de hidrogênio e 1 (uma) bomba peristáltica para o efluente, a serem levados a coluna. Na entrada da coluna havia uma zona de mistura de aproximadamente 3 (três) cm. A coluna de vidro possuía sua saída conectada a um espectrofotômetro Analyzer 800 (Analyzer, Figura 4.3).

Após a reação, as amostras eram submetidas à caracterização.

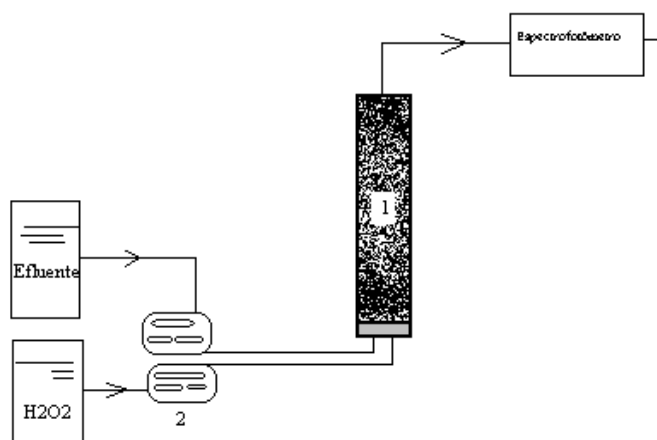


Figura 4.3- Esquema do sistema experimental de Fenton em leito fixo: 1 – reator de leito fixo; 2 – bombas peristálticas.

A Tabela 4.3 apresenta as condições experimentais utilizadas nos processos Fenton Homogêneo e Fenton Heterogêneo em batelada e leito fixo.

Tabela 4.3- Condições experimentais dos processos Fenton Homogêneo, Fenton Heterogêneo e Fenton Heterogêneo em leito fixo.

	Fenton Homogêneo	Fenton Heterogêneo	Fenton Heterogêneo em leito Fixo	
			Bruto	Pré-tratado
Concentração de H ₂ O ₂ , mg/L	100-5400	500 e 100	250	250
Catalisador	Sulfato de Ferro Impuro	CA1 ou CA2	CA2	CA2
Concentração de Ferro, mg/L	100-1000	-----	-----	-----
Concentração de Catalisador, g/L	-----	120-300	-----	-----
Quantidade de Fe ₂ O ₃ em CA2, % (g/g)		1,36	1,36	1,36
tempo, mim	10-120	10-1440	10	20

4.5.4. Adsorção em batelada.

A capacidade de adsorção dos sólidos CA1 e CA2 foi determinada experimentalmente pelo contato do efluente com diferentes massas de adsorventes- 120, 180, 240 e 300 g- para cada litro de efluente. Os frascos foram mantidos sob agitação por 24 horas a 25°C.

4.5.5. Filtração adsortiva.

A filtração adsortiva foi realizada em coluna recheada com CA2. Antes de entrar na coluna, o pH do efluente era ajustado para pH 3,0 pela adição de H₂SO₄ concentrado. O tempo de residência utilizado na filtração adsortiva foi de 15 minutos. Para a filtração adsortiva do efluente utilizou-se uma coluna de 272 cm³ de volume.

4.5.6. Decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador heterogêneo.

As reações de decomposição de peróxido de hidrogênio foram realizadas em reatores descontínuos de 500 mL mantidos a 25°C.

Um volume adequado de água destilada teve seu pH ajustado com adição de solução de H_2SO_4 10%. Após o ajuste de pH, adicionava-se uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio a 50% para obtenção de uma solução na concentração desejada, de 0,8 a 12 g/L. A seguir, era adicionado CA_2 em concentrações na faixa de 50 a 300 g/L.

5. Resultados.

O clássico processo Fenton homogêneo tem sido apresentado na literatura como um processo eficiente para o tratamento de efluentes têxteis. Entretanto, são apontadas algumas desvantagens como o grande volume de lodo químico gerado após a etapa de oxidação e o baixo pH exigido para as reações. Assim, neste trabalho é proposta a utilização de catalisadores sólidos contendo óxidos de ferro superficiais, de forma a se poder eliminar a etapa de coagulação/decantação, após a etapa de oxidação.

Para validar o processo Fenton heterogêneo, inicialmente foi realizado um estudo do processo Fenton homogêneo para o tratamento de efluentes têxteis, com o objetivo de posterior comparação com o processo Fenton heterogêneo.

5.1. Tratamento de Efluente têxtil através do Processo Fenton.

Resumo.

O objetivo deste trabalho é avaliar a degradação de um efluente têxtil através do processo Fenton e otimizar a relação $[Fe]_T:[H_2O_2]:DQO$. A eficiência do processo foi avaliada em termos da diminuição da DQO, da cor, da concentração de compostos aromáticos e da DBO. A etapa de oxidação do efluente foi realizada em pH 3,0, com diferentes dosagens de H_2O_2 e Fe; seguida pela etapa de coagulação/decantação em pH 8,5. Observou-se que a proporção mássica $[Fe]_T:[H_2O_2]=0,4$ g/g resultou em máxima remoção de DQO e mínimo custo. A cinética de oxidação mostrou um comportamento típico de processo em duas etapas. Este processo foi explicado considerando que íons ferro reagem rapidamente com H_2O_2 para formar radicais hidroxil em grande quantidade, que reagem rapidamente com a matéria orgânica. Em seguida, íons ferro reagem com H_2O_2 para produzir radicais hidroperóxil que têm menor potencial de oxidação, resultando na etapa lenta de oxidação.

PALAVRAS-CHAVES: Efluente têxtil, Reação Fenton; Descolorização.

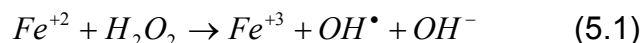
5.1.1. Introdução.

A indústria têxtil consome grande quantidade de água em seus processos de manufatura. Aproximadamente 100L de água são consumidos para cada tonelada de tecido processado. A maior fonte poluente das águas vem dos processos de tingimento e acabamento. A grande dificuldade em se tratar essas águas residuárias vem do fato de estas possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade como, por exemplo, o álcool polivinílico e corantes.

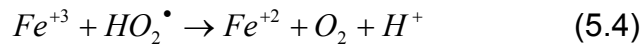
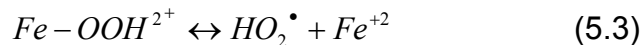
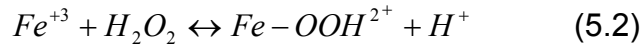
Processos Oxidativos Avançados (POAS) são correntemente utilizados para destruição de poluentes orgânicos (Oturán et al., 2001). Esses processos são baseados na geração de radicais hidroxil que são altamente oxidantes e podem destruir rápido e não-seletivamente inúmeros compostos.

O processo Fenton tem sido empregado com sucesso no tratamento de efluente têxtil (Pérez et al., 2002a; Kang, et al. 2000; Kang et al. 2002), efluente de papel e celulose (Pérez et al. 2002b) e contaminantes em soluções aquosas (Oturán et al., 2001; Maletzky & Bauer, 1998). No tratamento de efluentes têxteis, é possível alcançar remoção de DQO superior a 85% e descolorização superior a 90%. Entretanto, não existe um consenso geral da relação ótima de $[Fe^{+2}]$: $[H_2O_2]$: DQO a ser aplicada, sendo que a literatura cita proporções mássicas $[Fe^{+2}]$: $[H_2O_2]$ variando de 0,1 até 4.

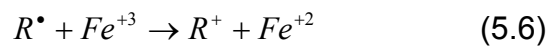
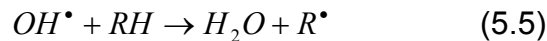
O processo Fenton baseia-se na geração de radicais hidroxil a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}), em condições ácidas (Equação 5.1) (Fenton, 1894; Walling & Kato, 1971).



Íons férricos Fe^{3+} também podem reagir com H_2O_2 em uma reação tipo-Fenton (Equações (5.2) a (5.4)); regenerando Fe^{2+} e assim suportando o processo Fenton (Pérez et al., 2002a).



As reações de oxidação de composto oxidável genérico R são representadas nas equações (5.5) e (5.6).



O processo de coagulação que ocorre simultaneamente à oxidação envolve a formação de hidroxí-complexos de ferro. Os produtos dessas reações se polimerizam quando o pH é mantido entre 3,5 e 8,5.

Kang et al. (2002) testaram o processo Fenton para tratamento de efluentes de uma indústria têxtil e mostraram que este processo é capaz de remover 85% da DQO. Entretanto; o processo mostrou-se muito eficiente para a remoção de cor, alcançando mais de 98% de descolorização em poucos minutos ao ser utilizada a proporção mássica $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]= 2 \text{ mg/mg}$.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação de contaminantes presentes em efluente têxtil através do processo Fenton, utilizando diferentes proporções $[Fe^{+2}]: [H_2O_2]: DQO$ e avaliar a cinética de descolorização e de degradação de compostos aromáticos presentes no efluente têxtil.

5.1.2. Experimental.

5.1.2.1. Material.

Neste trabalho foi utilizado o efluente de uma indústria têxtil do estado de Santa Catarina, sem nenhum pré-tratamento. As características do efluente são dadas na Tabela 5.1. Foram utilizados peróxido de hidrogênio (Hidropox 500,

Degussa) e sulfato de ferro impuro como reagentes. O ajuste do pH foi realizado utilizando-se soluções aquosas de NaOH (1 mol/L) e H₂SO₄ (10% v/v).

Tabela 5.1- Caracterização do Efluente Têxtil.

pH	9
DQO, mg O ₂ .L ⁻¹	1000
DBO ₅ , mg O ₂ .L ⁻¹	300
Sólidos Totais, mg.L ⁻¹	2545
Sólidos Totais Fixos, mg.L ⁻¹	1665
Sólidos Totais Voláteis, mg.L ⁻¹	880
Nitrogênio amoniacal mg.L ⁻¹	57
Nitrogênio-Nitrato, mg.L ⁻¹	1,2

5.1.2.2. Processo Fenton.

As reações foram realizadas em reator descontínuo de capacidade de 500 mL, a 25°C. Primeiramente, a quantidade desejada de íons ferro foi adicionada ao reator; e, então, o pH do meio reacional foi ajustado para pH 3,0. E então, adicionava-se H₂O₂ em quantidade adequada à concentração desejada.

Após a oxidação, o pH do meio reacional foi ajustado para 8,5 pela adição de NaOH (1 mol/L). Em seguida, permitia-se a decantação do lodo por 1 hora e procedia-se a caracterização do efluente tratado.

Efeito da concentração de íons ferro: Os testes foram realizados variando-se a concentração de íons ferro- 100 a 1000 mg/L- a ser adicionado no efluente, mantendo-se fixa a concentração de peróxido de hidrogênio em duas distintas concentrações- 1000 e 5400 mg/L. Acima de 400 mg/L de íons ferro, nenhum peróxido de hidrogênio foi encontrado para as duas distintas concentrações. A adição lenta ou rápida do H₂O₂ não mostrou diferenças significativas, e este fato deve estar relacionado à reação da matéria orgânica facilmente oxidável.

Efeito da concentração de H₂O₂: Os testes foram realizados variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio na faixa de 100 a 5400 mg/L para uma concentração de íons ferro de 400 mg/L.

Cinética da reação: A cinética de degradação do efluente têxtil foi acompanhada durante 150 minutos; mantendo-se a relação mássica $[Fe]_T:[H_2O_2]:DQO$ de 0,4:1:1. Em cada reator foram adicionados 400 mg/L de íons ferro e 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio para uma DQO de 1000 mg/L e permitiu-se a reação em tempos variando de 5 a 150 minutos.

5.1.2.3 Caracterização do Efluente.

As análises de caracterização do efluente bruto e tratado (DBO, DQO) foram realizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 1995). As análises de cor e concentração de compostos aromáticos (UV_{280}) foram determinadas num espectrofotômetro UV- visível (UV 1650PC, Shimadzu).

As análises de H_2O_2 residual foram realizadas através do método iodométrico (Kolthoff, 1920) e a determinação da concentração de ferro total no efluente tratado foi realizada através do método colorimétrico o-fenantrolina (APHA, 1995).

5.1.2.4. Bioensaios com *Artemia salina*.

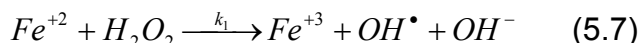
Os ensaios de toxicidade foram realizados utilizando o microcrustáceo *Artemia salina* de acordo com metodologia proposta por Matthews (1995). Cistos de *Artemia salina* foram incubados em solução *salina* (35% em peso) iluminada com lâmpada de filamento de tungstênio, borbulhando-se ar a 25°C. Após 24 horas, os cistos eclodidos de *A. salina* foram transferidos para solução *salina* artificial fresca e incubados por mais 24h sob luz artificial com borbulhamento de ar (Metcalf & Lindsay, 2002). Subseqüentemente, uma alíquota de 0,5 mL do efluente tratado e 5 mL de solução *salina* fresca foram transferidos para cubetas de poliestireno e então 7 a 10 náuplios de *A. salina* foram transferidos para cada cubeta. As mortes eram registradas periodicamente após incubação por 24 horas a 25°C.

5.1.3. Resultados e Discussões.

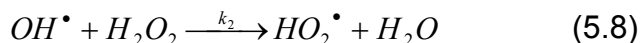
5.1.3.1. Modelo Reacional Proposto.

O efeito da concentração de ferro na oxidação de compostos orgânicos através do processo Fenton tem sido estudado por diversos pesquisadores. Em geral, não são propostos modelos cinéticos para a degradação de efluentes reais, somente para compostos orgânicos simples dissolvidos em água.

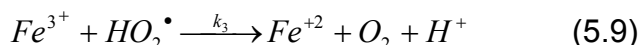
Com o objetivo de prever o efeito da concentração de ferro na degradação do efluente têxtil, foi proposto um modelo cinético baseado nas principais reações envolvidas no Fenton, conforme mostrado nas equações (5.7) a (5.12).



$$k_1 = 63,0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Gallard et al, 1998)}$$



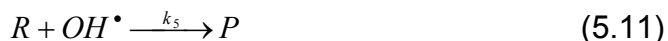
$$k_2 = 3,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Christensen et al, 1982)}$$



$$k_3 = 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Rush & Bielski, 1985)}$$



$$k_4 = 5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (Gallard & De Laat, 2000).}$$



$$k_5 = 2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (Gallard et al, 1998)}$$



$$k_6 = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (Gallard & De Laat, 2000).}$$

em que R representa a matéria orgânica e P representa os produtos formados.

Desse modelo, surge um conjunto de equações diferenciais (Equações (5.13) a (5.18)) que foi resolvido no presente trabalho utilizando o software **POLIMATH®**.

Foram obtidas as curvas de decaimento da concentração da matéria orgânica para três distintas concentrações de peróxido de hidrogênio- 10, 1000 e 5400 mg/L- e concentrações de íons ferrosos Fe^{+2} variando no intervalo de 20 a 12000 mg/L.

No tempo zero; as concentrações de radicais hidroxil OH^\bullet , radicais hidroperoxil HO_2^\bullet e íons férrico Fe^{+3} eram nulas. A concentração inicial de matéria orgânica, dada em DQO, foi fixada em 1000mg/L.

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = -k_1[Fe^{+2}][H_2O_2] + k_3[Fe^{+3}][HO_2^\bullet] \quad (5.13)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_2[OH^\bullet][H_2O_2] + k_4[OH^\bullet]^2 \quad (5.14)$$

$$\frac{d[Fe^{+3}]}{dt} = +k_1[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_3[Fe^{+3}][HO_2^\bullet] \quad (5.15)$$

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = +k_1[Fe^{+2}][H_2O_2] - k_2[OH^\bullet][H_2O_2] - k_4[OH^\bullet]^2 - k_5[R][OH^\bullet] \quad (5.16)$$

$$\frac{d[HO_2^\bullet]}{dt} = +k_2[OH^\bullet][H_2O_2] - k_3[Fe^{+3}][HO_2^\bullet] - k_6[R][HO_2^\bullet] \quad (5.17)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_5[R][OH^\bullet] - k_6[R][HO_2^\bullet] \quad (5.18)$$

Condições Iniciais: $[Fe^{+3}]_0 = [OH^\bullet]_0 = [HO_2^\bullet]_0 = 0$; $[R]_0 = 1000$ mg/L. Íons ferrosos: $[Fe^{+2}]_0 = 20-12000$ mg/L. Peróxido de hidrogênio: $[H_2O_2]_0 = 10, 1000$ e 5400 mg/L.

A Figura 5.1 representa a remoção de DQO esperada ao final de uma hora de reação quando se utiliza concentração de íons ferrosos na faixa de 20 a 12000 mg/L. Os resultados mostram que para algumas concentrações de peróxido de hidrogênio, o aumento da concentração de íons ferroso provoca um aumento da remoção de DQO até um determinado limite. Mas para concentrações maiores de

peróxido de hidrogênio, um aumento na concentração desses íons não provoca o aumento da remoção de DQO, ou seja, existem relações $[Fe^{+2}]:[H_2O_2]$ em que a remoção de DQO é independente da concentração inicial de íons ferro.

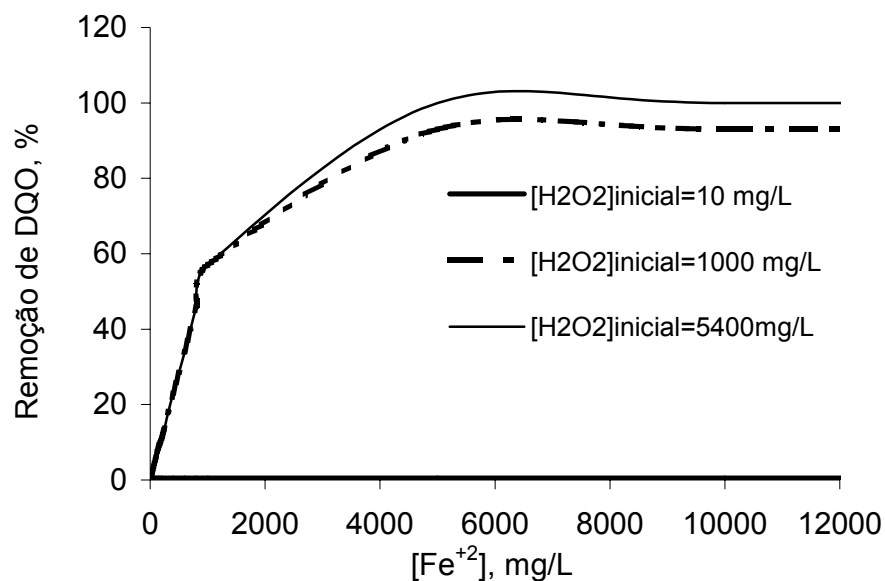


Figura 5.1- Remoção de DQO em função da $[Fe^{+2}]$ calculada através do modelo proposto ($t= 60$ minutos).

5.1.3.2. Efeito da Concentração de Ferro na remoção de DQO.

Os resultados experimentais do efeito da Concentração de ferro na remoção de DQO são mostrados na Figura 5.2.

A Figura 5.2 mostra que a remoção de DQO do efluente aumenta com o aumento da concentração de ferro, tanto para a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 1000 como para a concentração de 5400 mg/L, uma vez que os íons ferro catalisam a formação dos radicais hidroxil que subseqüentemente oxidam a matéria orgânica.

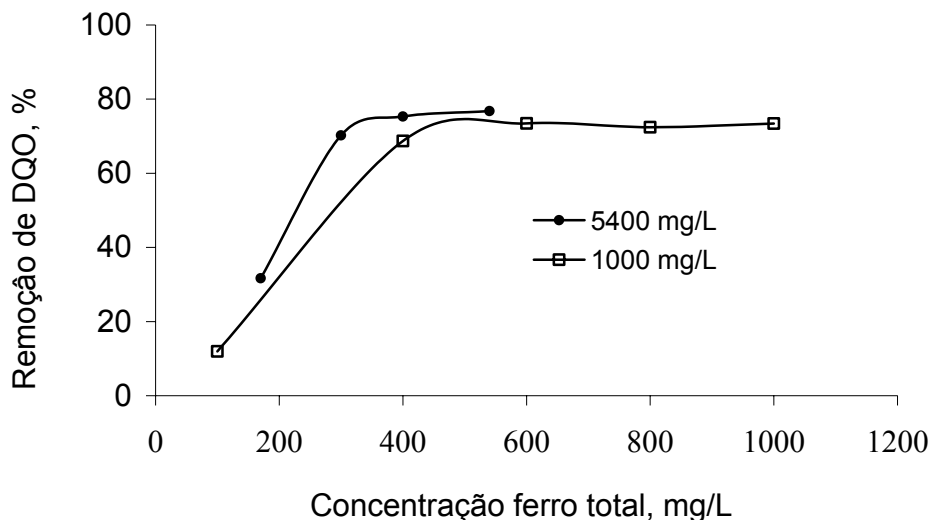
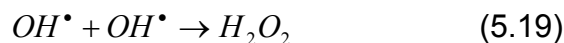


Figura 5.2- Remoção de DQO para o processo Fenton em função da concentração de ferro ($[H_2O_2]= 1000$ e 5400 mg/L; $pH=3,0$; tempo de reação = 1 h e $pH_{decantação}= 8,5$).

Este resultado concorda com aqueles obtidos por outros autores e com o previsto pelo modelo proposto (Figura 5.1), já que tem sido reportado na literatura que, na presença de excesso de peróxido de hidrogênio (Gallard & Laats, 2000; Pérez et al. 2002a), a velocidade de oxidação de compostos orgânicos através do processo Fenton aumenta com o aumento da concentração de ferro.

Utilizando a dosagem de H_2O_2 de 1000 mg/L e dosagem de ferro superior a 400 mg/L, a remoção de DQO mostrou-se independente da concentração de ferro inicial. Este resultado pode estar relacionado à rápida formação de radicais hidroxil, que são muito instáveis, e podem reagir rapidamente com a matéria orgânica ou serem rapidamente consumidos através da reação (5.19); causando sua destruição.

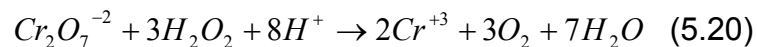


A constante de velocidade da Equação (5.19) é $5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Gallard & De Laats, 2000). Se a velocidade de oxidação dos compostos orgânicos, representadas pelas reações (5.5) e (5.6), for menor do que aquele valor, o

aumento da concentração de radicais hidroxil formados quando se aumenta a concentração de ferro causará sua destruição e; portanto, não seria possível atingir maiores níveis de remoção de DQO.

Este fato é confirmado quando se utilizou a dosagem de H_2O_2 de 5400 mg/L, em que se observa (Figura (5.2)) que para dosagens de ferro acima de 300 mg/L a remoção de DQO é aproximadamente independente da concentração de ferro.

Como a eficiência do processo Fenton está sendo determinada neste trabalho em função da remoção de DQO; é importante determinar a concentração residual de peróxido de hidrogênio, uma vez que o peróxido de hidrogênio residual interfere na medida da DQO. Durante a análise da DQO, o residual de H_2O_2 poderia consumir $K_2Cr_2O_7$, superestimando a DQO após o tratamento (Kang et al., 2002), de acordo com a equação (5.20).



As concentrações de peróxido de hidrogênio e de ferro após o processo Fenton foram medidas e mostraram que para dosagem inicial de ferro acima de 300 mg/L nenhum residual de peróxido foi detectado.

5.1.3.3. Efeito da Concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de DQO.

A Figura 5.3 mostra que a remoção de DQO do efluente têxtil aumentou com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação de compostos orgânicos tem sido discutido por diversos autores, que têm encontrado resultados contraditórios.

Segundo Gallard e De Laat (2000) para relações $[Fe^{2+}]:[H_2O_2] > 0,033$ mg/mg, a velocidade de oxidação de compostos orgânicos aumenta com a concentração de peróxido de hidrogênio; enquanto que, para $[Fe^{2+}]:[H_2O_2] < 0,033$

mg/mg, a velocidade de oxidação diminuiu à medida que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio aumenta.

À medida que aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio e a relação $[Fe]_T:[H_2O_2]$ torna-se muito pequena- neste trabalho, quando a concentração de peróxido de hidrogênio é maior que 1000 mg/L- a concentração de H_2O_2 não teria efeito na formação de radicais OH^\bullet e, conseqüentemente, na velocidade de oxidação da matéria orgânica. Segundo Gallard e De Laat (2000) um pseudo-estado estacionário da concentração de OH^\bullet seria atingido; mantendo a concentração de OH^\bullet constante, mesmo com o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

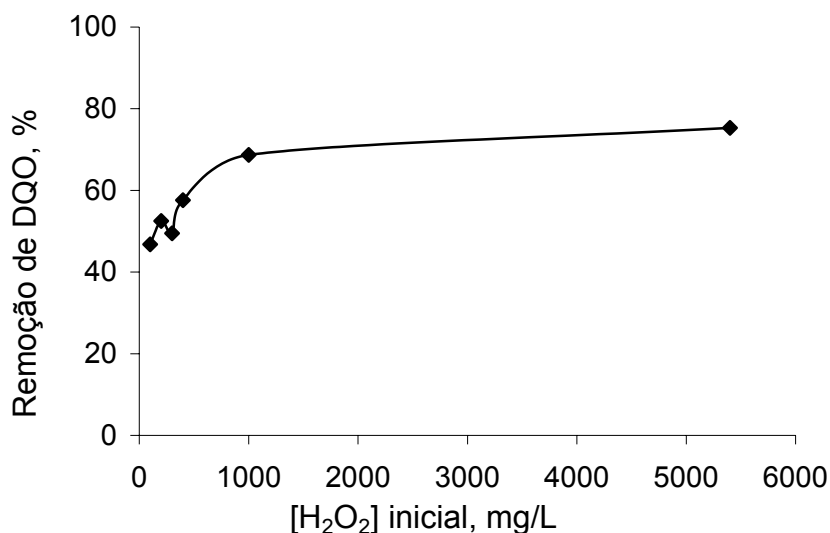


Figura 5.3- Remoção de DQO para o processo Fenton em função da concentração de peróxido de hidrogênio ($[Fe]= 400$ mg/L; $pH=3,0$; tempo de reação =1 h e $pH_{decantação}= 8,5$).

5.1.3.4. Cinética da degradação do efluente através do processo Fenton.

A Figura 5.4 mostra a remoção de DQO e a descolorização do efluente têxtil através do processo Fenton em função do tempo.

Estudos prévios mostraram que a remoção de cor sem adição de H_2O_2 é desprezível. A Figura 5.4 mostra que a cinética de descolorização é muito rápida, alcançando cerca de 90% em menos de 5 minutos, como também observado por Kang et al. (2002). Em contraste, a remoção de DQO foi cerca de 60% nos cinco minutos iniciais e aumentou lentamente até atingir cerca de 75% após 120 minutos de reação.

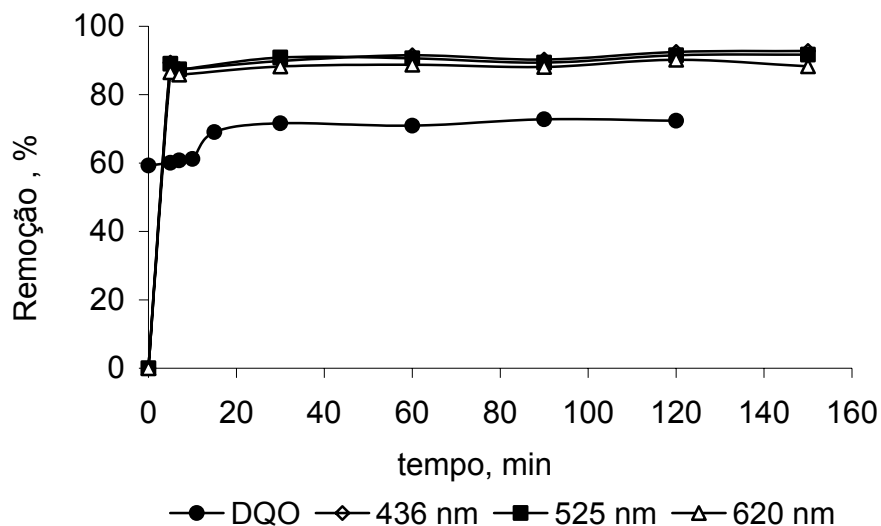


Figura 5.4- Cinética de remoção de DQO e descolorização do efluente têxtil ($[Fe]= 400$ mg/L; $[H_2O_2]= 1000$ mg/L; $pH=3,0$ e $pH_{decantação}= 8,5$).

O comportamento exibido pela remoção de DQO indica que a reação pode ser dividida num processo em dois estágios, sendo o primeiro muito mais rápido do que o segundo (Dantas et al., 2003; Malick & Saha, 2003). Os radicais OH^\bullet produzidos na reação (5.1) podem reagir rapidamente com a matéria orgânica. Peróxido de hidrogênio pode reagir com íons Fe^{+3} (reações (5.2) a (5.4)) ou com os próprios radicais hidroxil (reação (5.8)) para produzir radicais hidroperóxil; neste segundo caso, peróxido de hidrogênio pode atuar como seqüestrador de radicais OH^\bullet . Tanto radicais OH^\bullet como radicais HO_2^\bullet oxidam a matéria orgânica. Mas como os radicais HO_2^\bullet têm menor potencial de oxidação, resulta numa rápida primeira etapa de reação, chamada etapa Fe^{2+}/H_2O_2 ; seguida por uma segunda etapa mais lenta, denominada etapa Fe^{3+}/H_2O_2 (Malik & Saha, 2003).

A remoção de cor foi acompanhada em função do tempo de reação. A varredura na região do espectro visível, do efluente bruto e tratado através de 2 (dois) distintos tempos, mostrou o rápido desaparecimento das bandas de absorção, devido à destruição dos grupos cromóforos dos corantes presentes no efluente (Figura 5.5).

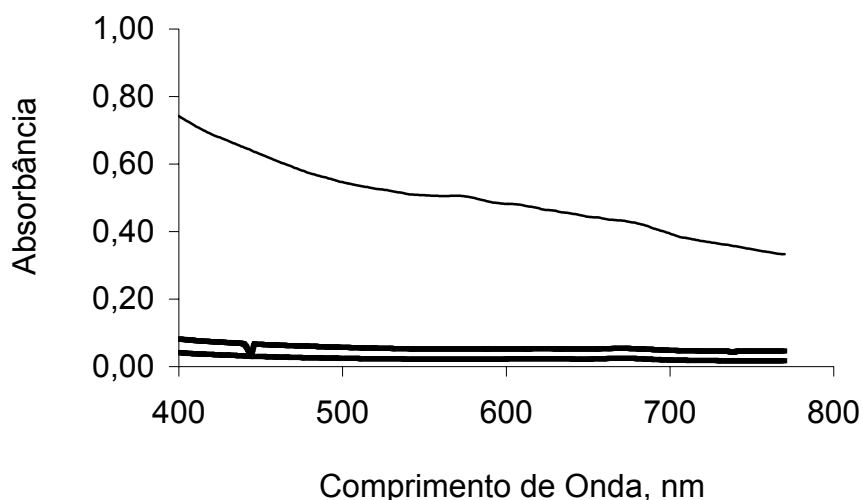


Figura 5.5- Espectro Visível de efluente bruto e tratado em diferentes tempos ($[Fe]= 400$ mg/L; $[H_2O_2]= 1000$ mg/L; $pH=3,0$; tempos de reação= 5 e 10 minutos e $pH_{decantação}= 8,5$).

A absorbância no comprimento de onda $\lambda= 280$ nm (UV_{280}) tem sido utilizada como uma medida da concentração de compostos aromáticos em efluentes industriais (Akmehmet et al., 2003). A variação de UV_{280} com o tempo de reação é mostrada na Figura 5.6 em que se observa que os compostos aromáticos são rapidamente degradados pelo processo Fenton.

Os compostos presentes no efluente que não foram destruídos durante a reação são biodegradáveis (Figura 5.7), uma vez que a relação $DBO_5:DQO$ aproxima-se da unidade ao longo da reação.

A análise da toxicidade dos efluentes tratados utilizando o bioensaio com *Artemia salina* (Figura 5.7) mostrou que os compostos remanescentes da reação não são tóxicos.

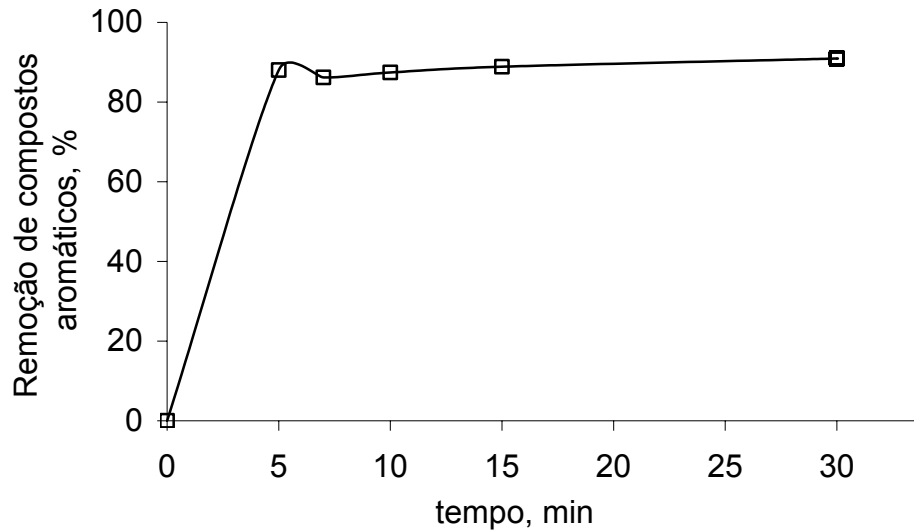


Figura 5.6- Remoção de compostos aromáticos presentes no efluente têxtil em função do tempo de tratamento ($[Fe]= 400 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2]= 1000\text{mg/L}$; $pH=3,0$ e $pH_{decantação}= 8,5$).

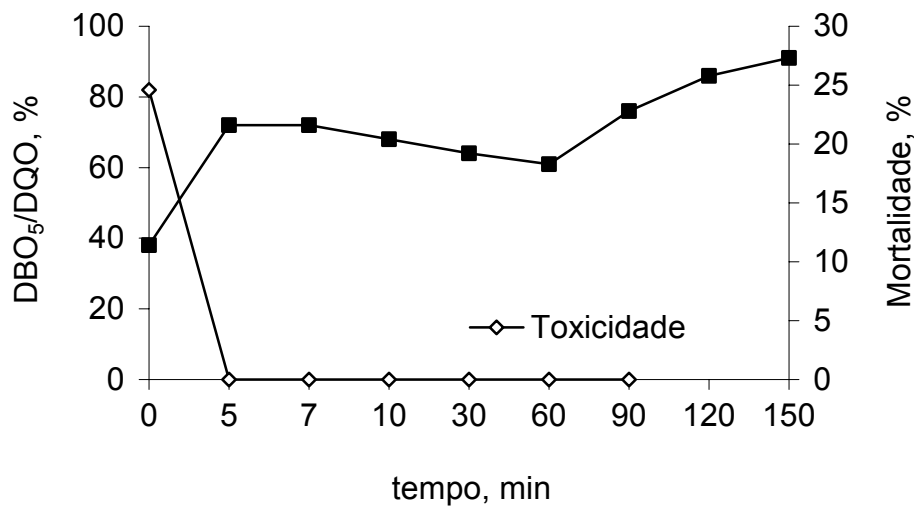


Figura 5.7- Biodegradabilidade e toxicidade de efluente têxtil tratado pelo processo Fenton durante diferentes tempos ($[Fe]= 400 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2]= 1000\text{mg/L}$; $pH=3,0$ e $pH_{decantação}= 8,5$).

5.1.3.5. Estimativa preliminar de custos de tratamento através do processo Fenton.

A Figura 5.8 mostra o custo de tratamento utilizando as diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio estudadas para uma concentração de

ferro de 400 mg/L. Nestes custos estão englobados os gastos com acidificação, utilizando ácido sulfúrico e os custos para neutralização com NaOH; assim como os relativos ao peróxido de hidrogênio.

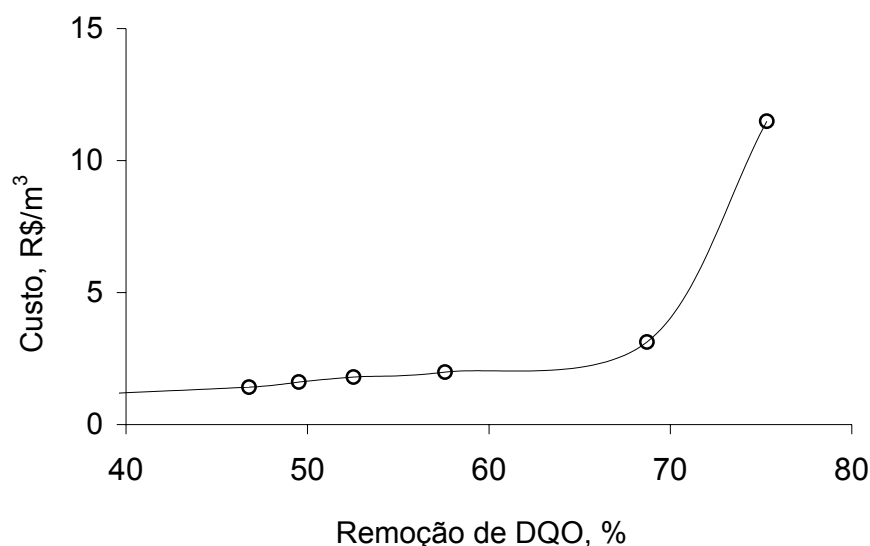


Figura 5.8- Estimativa preliminar de custos para o tratamento de efluente têxtil através do processo Fenton para distintas remoções de DQO ($[Fe]= 400 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2]= 100\text{-}5400\text{mg/L}$; $pH=3,0$; tempo de reação= 1 h e $pH_{\text{decantação}}= 8,5$).

O reagente que mais contribuiu para o custo global foi o peróxido de hidrogênio, considerando-se uma remoção de DQO de 70%. À medida que se aumenta a remoção de DQO até este valor, os custos de tratamento são aproximadamente constantes. Para maiores percentuais de remoção de DQO, o custo aumenta grandemente devido à necessidade de utilizar altas concentrações de peróxido de hidrogênio; tornando-se impraticáveis pelas indústrias. Entretanto; como o processo resultou em aumento da biodegradabilidade e ausência de toxicidade, seria possível a combinação do processo Fenton como etapa preliminar a um processo biológico.

5.1.4. Conclusões.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o processo Fenton aplicado ao tratamento de efluentes têxteis ocorre principalmente através da

oxidação pelos radicais hidroxil e subsequente coagulação férrica. A reação de oxidação de compostos coloridos e aromáticos é rápida e ocorre em menos de cinco minutos. A relação $[Fe]_T:[H_2O_2]$ que resultou em máxima remoção de DQO e mínimo custo foi igual a 400mg/1000mg, em que foram alcançadas 75% de remoção da DQO. A cinética de oxidação mostrou um comportamento típico de um processo em duas etapas. Este processo em duas etapas foi explicado considerando que íons ferro reagem rapidamente com peróxido de hidrogênio para formar uma grande quantidade de radicais hidroxil que, então, reagem rapidamente com a matéria orgânica. Em seguida, os íons ferro reagem com peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroperóxil, que têm menor potencial de oxidação do que os radicais hidroxil; resultando assim numa segunda etapa de oxidação mais lenta. O efluente tratado através do processo Fenton é biodegradável e não apresentou toxicidade aguda no bioensaio com *Artemia salina*. A análise de custos de reagentes químicos necessários para o tratamento mostrou que a remoção completa da DQO do efluente é impraticável pelas indústrias, mas como o processo resultou em aumento da biodegradabilidade e ausência de toxicidade, seria possível a combinação do processo Fenton como etapa preliminar a um processo biológico.

Agradecimentos: FINEP/CT-HIDRO; CNPq, Capes.

Este trabalho foi apresentado e publicado, na forma de artigo completo, no XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ, em Curitiba/PR em setembro de 2004.

5.1.5. Referências bibliográficas.

- AKMEHMET, B. I; ÖTKER, M. *Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes*. Chemosphere, v. 50, p. 85-95, 2003.
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC., 19th edition, 1995.

- CHRISTENSEN, H; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. *Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures*. Journal Physics and Chemistry of Solids, v. 86, p. 1588-1590, 1982.
- DANTAS, T.L.P.; MOREIRA, R.P.M.; JOSÉ, H.J. *Fenton and photo-Fenton oxidation of tannery wastewater*. Acta Scientiarum, v. 25, n. 1, p.91-95, 2003.
- FENTON, H.J. H. *Oxidation of Tartaric acid in presence of iron*. Chem. Soc. J. Lond., v. 65, p. 899- 910, 1894.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J. *Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound*. Water Research, v. 34, p. 3107-3116, 2000.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. *Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe^{II}/H₂O₂: Mécanismes réactionnels et modélisation*. New Journal Chemistry, p. 263-268, 1998.
- KANG, Y.W; HWANG, K.Y. *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*. Water Research, v. 34, p. 2786-2790, 2000.
- KANG, S.F.; LIAO, C.H. CHEN, M.C. *Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process*. Chemosphere, v .46, p. 923-928, 2002.
- KOLTHOFF, I. M. Chem. Weekblad, 17:197, 1920.
- MALETZKY, P.; BAUER, R. *The Photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds*. Chemosphere, v. 37, n.5, p. 899-909, 1998.
- MALICK, P.K.; SAHA, S. K. *Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as a catalyst*. Separation and Purification Technology, v. 31, p. 241-250, 2003.
- MATTHEWS, R. S. *Artemia Salina as a testy organism for measuring superoxide-mediated toxicity*. Brief Communication, v. 18, p. 919-922, 1995.
- METCALF, J. S.; LINDSAY, J, BEATTIE, K.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L.;TÖRÖKNÉ, A.K.; CODD, A. *Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp Artemia salina: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins*. Toxicon, v. 40, p. 1115- 1120, 2002.
- OTURAN, M.A.; OTURAN, N.; LAHITTE C.; TREVIN, S. *Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the*

- mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol.* Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 507, n.1-2, p. 96-102, 2001.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. *Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents.* Water Research, v. 36, p. 2703-2710, 200a.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J.A.G.; DOMÉNECH, X.; PERAL J. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions.* Applied Catalysis B: Environmental., v. 36, p. 63-74, 2002b.
- RUSH, J.D.; BIELSKII, B.H.J. *Pulse radiolytic studies of HO_2/O_2^- with Fe (II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implications on the occurrence of the Haber- Weiss reaction.* Journal Physics Chemistry of Solids, v. 89(23), p. 5062-5066, 1985.
- WALLING, C.; KATO, S. *The Oxidation of alcohols by Fenton's reagent: effect of copper ion.* Journal of American Chemistry Society, v. 93, p. 4275- 4283, 1971.

5.2. Caracterização dos Catalisadores heterogêneos.

Os sólidos com elevada concentração de óxidos de ferro superficiais, cuja aplicabilidade como catalisador heterogêneo na decomposição de peróxido de hidrogênio é avaliada neste trabalho, foram caracterizados conforme descrito no capítulo Metodologia Experimental.

Os adsorventes/catalisadores CA1 e CA2 foram caracterizados através das técnicas de microscopia de varredura eletrônica (MEV), microscopia ótica, caracterização textural, caracterização físico-química e difração de raios-X.

As Figuras 5.9 a 5.11 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura de CA1, CA2-0,8 (0,84% Fe_2O_3) e CA2-2,4 (2,4% Fe_2O_3). Nas Figuras 5.10 e 5.11 se observam os agregados de óxidos de ferro, aparentemente amorfos, depositados nas partículas de CA2.

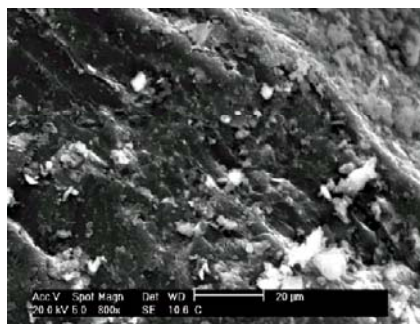


Figura 5.9- Microscopia de varredura eletrônica do CA1, ampliação 800x.

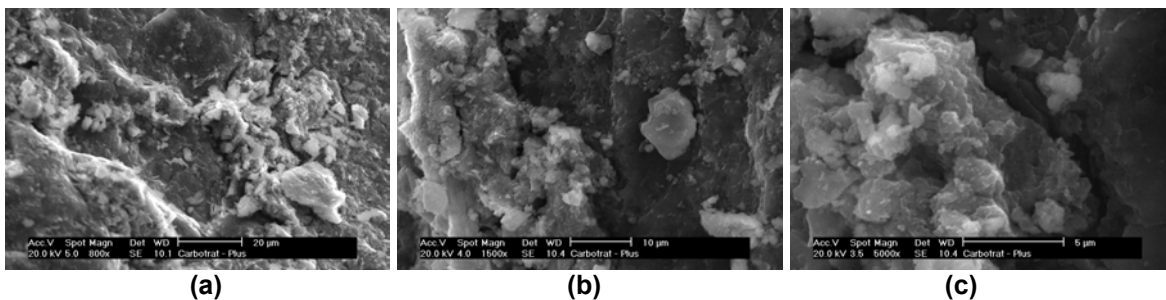


Figura 5.10- Microscopia de varredura eletrônica do CA2-0,8: a) ampliação 800x; b) ampliação 1500x; c) ampliação 5000x .

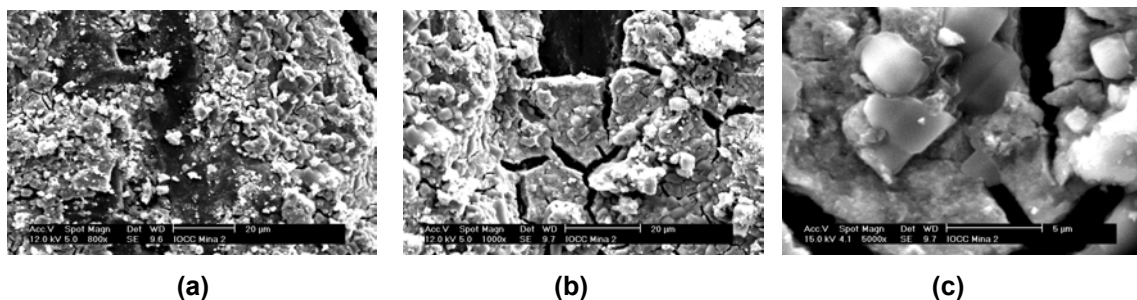


Figura 5.11- Microscopia de varredura eletrônica do CA2-2,4: a) ampliação 800x; b) ampliação 1000x; c) ampliação 5000x.

A caracterização textural dos materiais adsorventes/catalisadores é mostrada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Caracterização textural dos adsorventes/catalisadores.

	CA1	CA2-0,8	CA2-2,4
Área BET, m²/g	3,8	4,1	5,2
Volume microporo, cm³/g	2,54. 10 ⁻³	1,42. 10 ⁻³	1,60. 10 ⁻³
Largura Microporo, nm	4,22	3,20	4,78
Distribuição de tamanho de poro, %			
Micro	42,9	55,5	46,4
Meso	21,2	16,5	25,5
Macro	35,9	28,0	28,1
Ponto de Carga Zero	6,5-7,5	8,4	8,4
% Fe₂O₃ (g/g)	0,46	0,84	2,4

Se a área superficial dos óxidos de ferro for tomada como sendo 66 m²/g (Schwertmann & Cornel, 1991), e esta camada de óxidos não obstruir a porosidade existente do carvão suporte, a área superficial específica esperada dos compósitos CA2-0,8 E CA2-2,4 seriam 4,2 e 5,2 m²/g, respectivamente; valores muito semelhantes àqueles medidos experimentalmente (Tabela 5.2).

A análise química dos adsorventes/catalisadores CA1 E CA2 e do agregado superficial presente no CA2 são mostradas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Análise de composição química dos adsorventes/catalisadores e do agregado superficial.

Elemento	CA1	CA2-0,8		CA2-2,4	CA2-2,4 Agregado Superficial
		CA2-0,8	Agregado Superficial		
C	74,70	31,25	-	55,37	6,83
Mg	-	-	1,07	-	-
O	16,56	17,89	18,5	7,65	10,93
Na	-	4,81	10,25	3,17	12,60
Al	3,20	8,25	7,80	1,71	1,43
Si	4,17	7,41	4,06	3,12	2,59
S	-	4,89	9,00	-	-
Cl	-	1,53	4,39	3,91	11,92
K	0,56	0,93	0,75	-	-
Ca	-	1,44	2,04	-	-
Ti	0,33	0,54	-	-	-
Fe	0,48	21,04	42,47	25,07	53,68

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores/adsorventes e do material depositado na superfície de CA2 são mostrados na Figura 5.12. No compósito CA2, não foram observados os picos típicos de óxidos de ferro (Figura 5.13); provavelmente devido à pequena quantidade de óxidos de ferro depositada sobre o suporte e pela ausência de cristais.

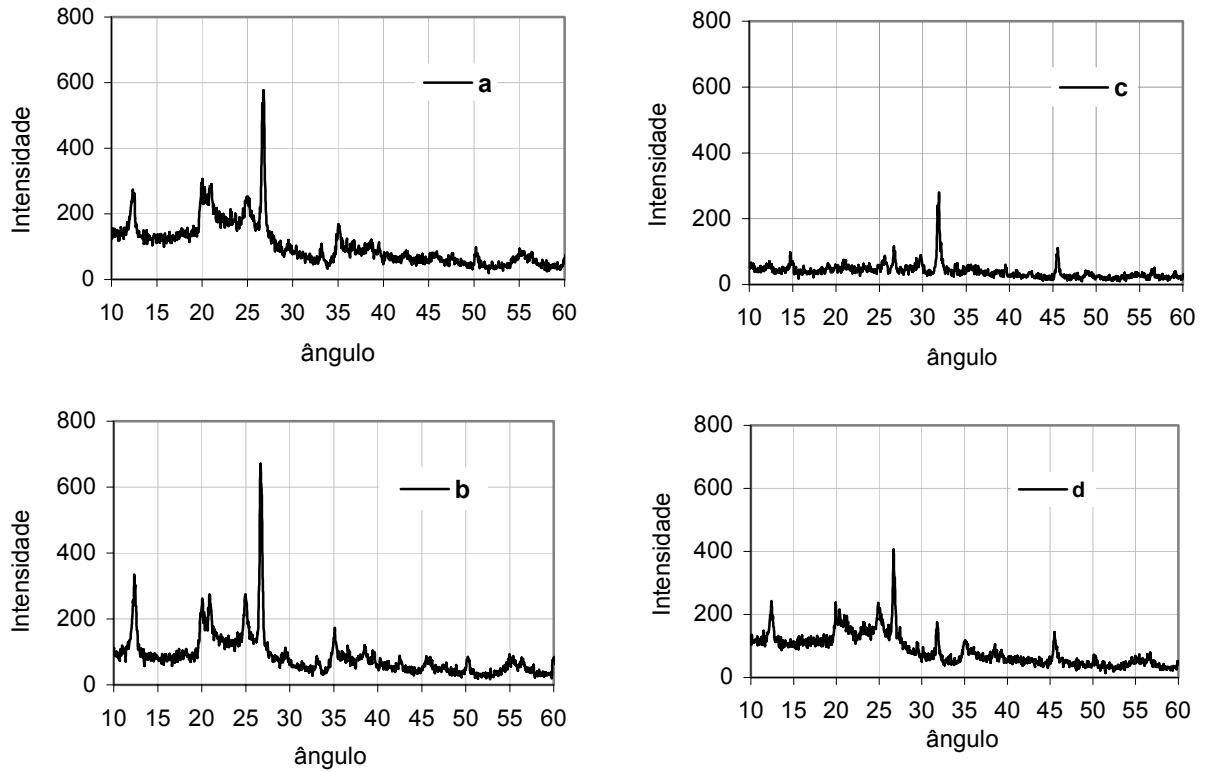


Figura 5.12-Difratogramas de raios-X: a) CA1; b)CA2-0,8; c) da camada de cobertura de CA2-0,8 e d) da camada de cobertura de CA2-2,4.

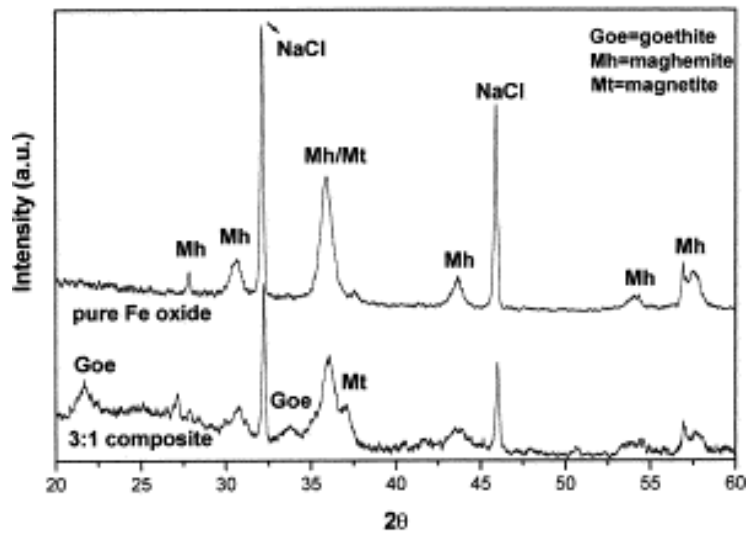


Figura 5.13- Difratogramas de raios-X típicos de óxidos de ferro (Goe=goetita; Mh=magnite; Mt=magnetita).

Fonte: Schwertmann & Cornell, 1991.

As micrografias óticas do carvão CA1 e do compósito CA2-0,8 são mostradas na Figura 5.14, em que se observam na superfície do compósito os depósitos de óxido de ferro.

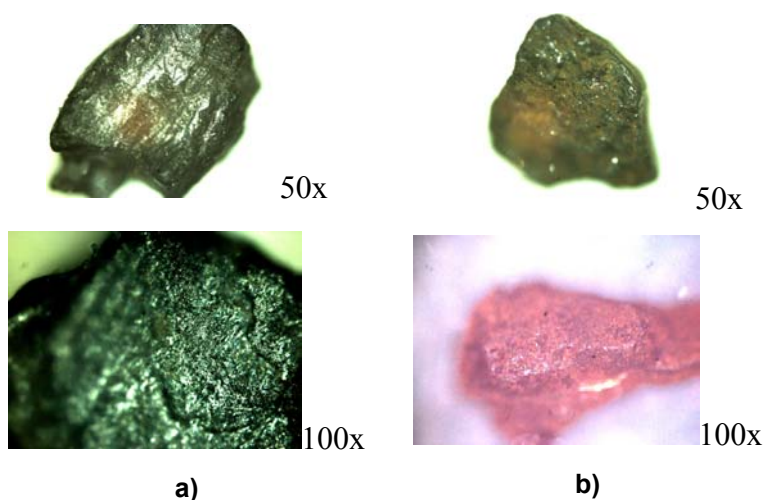


Figura 5.14- Micrografias óticas: a) CA1 e b) CA2-0,8.

A caracterização química dos adsorventes é mostrada na Tabela 5.4. O compósito tem maior solubilidade em ácido do que o carvão suporte, devido à solubilização da camada de cobertura de óxidos/hidróxidos de ferro.

Tabela 5.4- Caracterização Físico-Química dos adsorventes/catalisadores.

	Unidade	CA2-0,8	CA1	Padrão da NBR 14234
Solubilidade em HCl,	% em massa	2,81	1,30	< 5,0
Solubilidade em NaOH,	% em massa	0,57	1,50	≤ 2,0
Massa específica real,	g/cm ³	1,86	1,51	≥ 1,4
Massa específica aparente,	g/cm ³	1,03	0,95	-
Umidade,	% em massa	1,45	1,50	≤ 2,5
Tamanho efetivo,	mm	0,80	0,85	0,8 – 1,0
Coefficiente de uniformidade,	-	1,65	1,45	< 1,7
Carvão Livre,	% em massa	71,7	75,0	≥ 80,0
Acidez total	mEq.gr/m ²	3,37	2,00	
Basicidade total	mEq.gr/m ²	9,85	12,60	

5.3. Decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador híbrido.

Os sólidos CA1 e CA2 com diferentes quantidades de óxidos de ferro foram avaliados como possíveis catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio. Somente catalisadores com alta atividade catalítica são potencialmente úteis para serem utilizados no processo Fenton heterogêneo.

Em geral, as reações heterogêneas são mais lentas que as homogêneas, especialmente se mecanismos de transferência de massa são determinantes da velocidade da reação. Entretanto, como a fase ativa dos catalisadores utilizados neste trabalho é restrita à superfície externa, como mostrado anteriormente, as etapas de transferência de massa não foram consideradas no estudo cinético da decomposição do peróxido de hidrogênio.

Além disso, como anteriormente mencionado, o processo Fenton heterogêneo proposto deveria apresentar vantagem em relação ao processo homogêneo quando se trata de uma maior faixa de pH para sua aplicação.

5.3.1. Efeito do pH na cinética de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo compósito óxido de ferro/carvão, CA2, foi estudada em diferentes pHs na faixa de 3 a 6; utilizando concentração inicial de peróxido de hidrogênio na faixa de 0,8 a 12 g/L. Os resultados experimentais do decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo são mostrados nas Figuras 5.15 a 5.18.

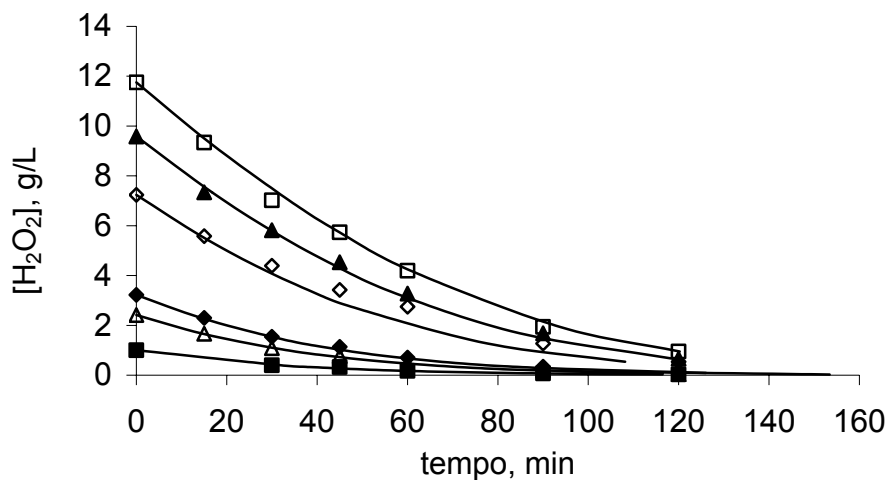


Figura 5.15- Decaimento da $[H_2O_2]$ com o tempo, em pH 3 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador= 0,84; ■ 1 g/L; ▲ 2,5 g/L; ◆ 3 g/L; ◇ 7,5 g/L; ▲ 10 g/L; □ 12 g/L).

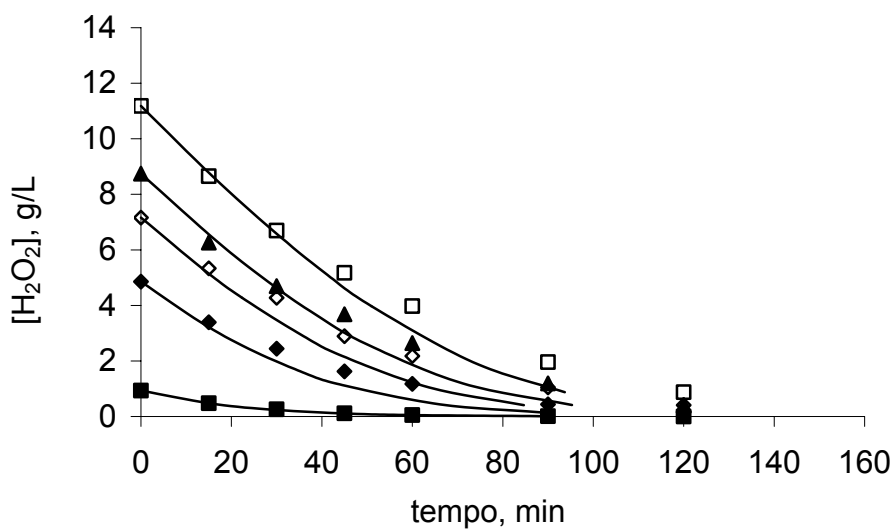


Figura 5.16- Decaimento da $[H_2O_2]$ com o tempo, em pH 4 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador= 0,84; ■ 1 g/L; ◆ 5 g/L; ◇ 7,5 g/L; ▲ 9 g/L; □ 11 g/L).

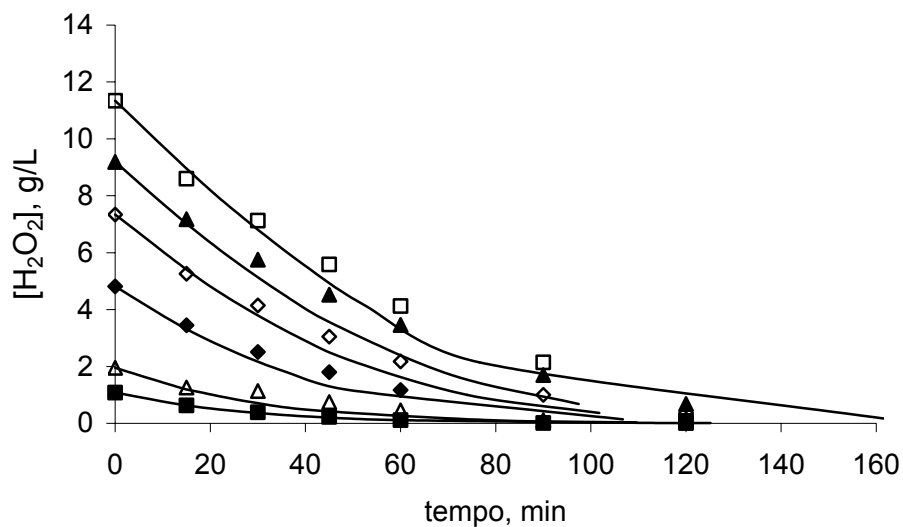


Figura 5.17- Decaimento da $[H_2O_2]$ com o tempo, em pH 5 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador= 0,84; ■ 1 g/L; ▲ 2 g/L; ◆ 5 g/L; ◇ 7,5 g/L; ▲ 9 g/L; □ 11 g/L).

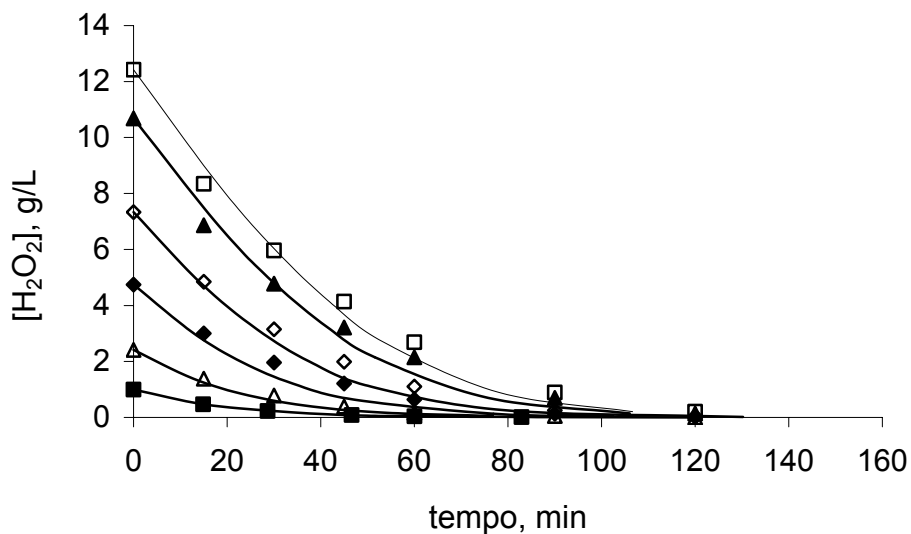


Figura 5.18- Decaimento da $[H_2O_2]$ com o tempo, em pH 6 (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador= 0,84; ■ 1 g/L; ▲ 2,5 g/L; ◆ 5 g/L; ◇ 7,5 g/L; ▲ 11 g/L; □ 12,5 g/L).

Resultados prévios mostraram que, na ausência do catalisador CA2, a velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio é desprezível. Entretanto,

na presença do catalisador, ele é quase que completamente destruído ao final de duas horas para todas as diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 nos distintos pHs estudados (Figuras 5.15 a 5.18).

Existem poucos trabalhos na literatura (Al-Hayek & Doré, 1990; Huang et al.; 2001) que propõem modelos cinéticos para a decomposição catalítica heterogênea de H_2O_2 em sólidos contendo ferro.

Neste trabalho foi utilizado o método das velocidades iniciais para proposição do modelo cinético de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do sólido CA2 que contém óxido de ferro.

O modelo de velocidade Langmuir-Hinshelwood (L-H) foi utilizado para aproximar os dados experimentais obtidos a diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e distintos pHs. O modelo de velocidade proposto é descrito como

$$r = \frac{kK[H_2O_2]}{1 + K[H_2O_2]} \quad (5.21)$$

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

A Figura 5.19 mostra o recíproco da velocidade inicial de decomposição (r_0) em função do recíproco da concentração inicial de peróxido de hidrogênio para os 4 (quatro) distintos pHs estudados.

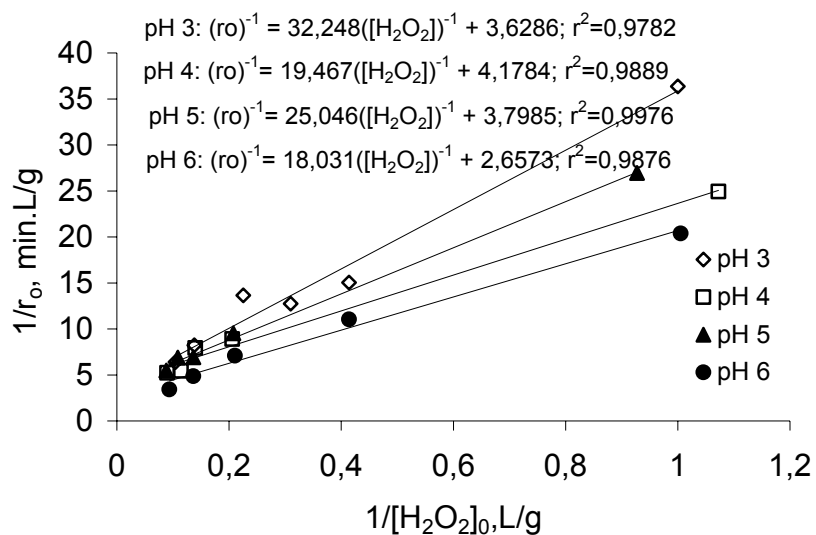


Figura 5.19- Recíproco da velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 versus recíproco da concentração inicial de H_2O_2 para distintos pHs (concentração de catalisador= 300g/L e % Fe_2O_3 no catalisador= 0,84).

Observa-se que a representação do inverso da velocidade em função do inverso da concentração inicial de peróxido de hidrogênio é linear; confirmando que a decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o sólido CA2 se dá em um típico mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

Da intersecção e inclinação da regressão linear, foram avaliadas as constantes cinética e de equilíbrio aparentes (Tabela 5.5). Observa-se que a constante cinética aparente é aproximadamente independente do pH, dentro do erro experimental (desvio de 23%), assim como a constante de equilíbrio aparente.

As curvas representadas nas Figuras 5.15 a 5.18 representam a simulação da cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) utilizando os parâmetros da Tabela 5.5; em que pode ser confirmada a boa concordância do modelo L-H até a completa destruição de peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.5- Parâmetros k e K do modelo L-H.

pH	$k, \text{g.L}^{-1}\text{min}^{-1}$	$K, \text{L.g}^{-1}$
3	0,276	0,112
4	0,239	0,214
5	0,263	0,151
6	0,376	0,147

5.3.2. Efeito da concentração de Fe_2O_3 no catalisador sobre a velocidade inicial de decomposição do peróxido de hidrogênio.

A Figura 5.20 apresenta a velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio em função da concentração de Fe_2O_3 presente no compósito catalisador.

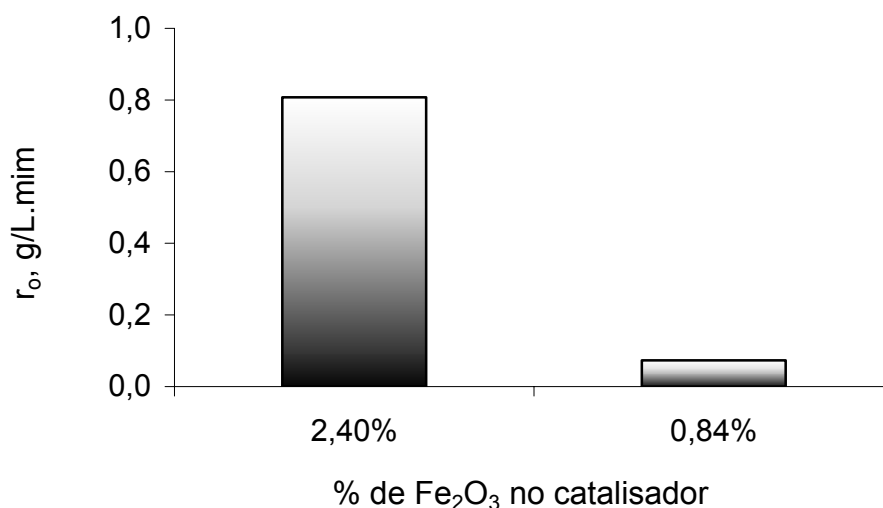


Figura 5.20- Efeito da concentração de Fe_2O_3 no catalisador sobre a velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio (concentração de catalisador= 300g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5\text{g/L}$ e $\text{pH}= 3,0$).

Observa-se que para CA2-2,4 a velocidade inicial de decomposição do peróxido de hidrogênio é cerca de 10 vezes maior se comparada com a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio em CA2-0,8. Entretanto, ao se utilizar o compósito CA2-2,4, grande parte do ferro presente em fase sólida foi lixiviado para a fase líquida; situação na qual o catalisador passou a ter uma

concentração de cerca de 0,7% (w/w) de Fe_2O_3 . Este fato evidencia que, além de uma reação em fase heterogênea, houve uma reação em fase homogênea em que as constantes de velocidade são bem maiores.

5.3.3. Efeito da concentração do catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio.

A Figura 5.21 apresenta a velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio em função da concentração de catalisador no efluente têxtil. Como esperado; os valores de velocidade inicial, r_0 , são proporcionais a dosagem de catalisador. Ao se aumentar a dosagem de catalisador, o aumento da quantidade de Fe_2O_3 aumenta proporcionalmente o número de sítios ativos.

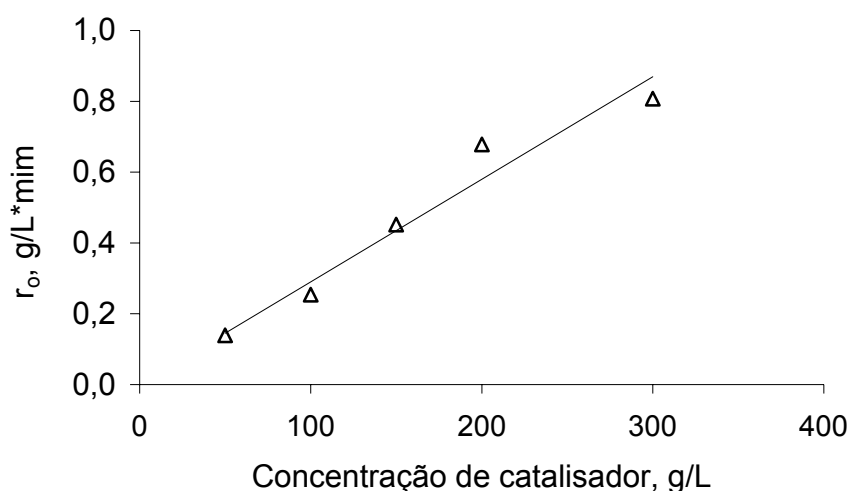


Figura 5.21- Efeito da concentração de catalisador na velocidade inicial de decomposição de peróxido de hidrogênio (% Fe_2O_3 no catalisador= 2,4; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 5\text{g/L}$ e $\text{pH}= 3,0$).

5.4. Adsorção e Simultânea degradação de Efluente Têxtil pelo processo Fenton heterogêneo.

Uma vez que foi demonstrada a atividade catalítica dos sólidos contendo alta concentração de peróxido de hidrogênio, é também necessário avaliar sua capacidade adsortiva na ausência de peróxido de hidrogênio. No processo Fenton heterogêneo que se propõe nessa dissertação seria possível que parte dos compostos orgânicos sejam somente adsorvidos na superfície dos sólidos e este processo poderia ocorrer simultaneamente à oxidação avançada.

Resumo.

Este trabalho avalia o tratamento de efluente têxtil utilizando carvões como adsorventes e/ou catalisador heterogêneo para oxidação Fenton. O desempenho do processo foi medido em função dos parâmetros experimentais: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro presente no adsorvente. A capacidade adsortiva dos carvões para contaminantes de efluente têxtil cresceu à medida que foi aumentada a concentração superficial de óxido de ferro presente no adsorvente. Em geral, estes sólidos podem ser utilizados como catalisadores Fenton heterogêneo; e possuem a vantagem de serem efetivos a $\text{pH} > 3,0$ e uma menor concentração de peróxido de hidrogênio é requerida se comparada com processo Fenton Homogêneo.

PALAVRAS-CHAVES: Carvão adsorvente, Equação de Langmuir, Efluente Têxtil, Processo Fenton Heterogêneo.

5.4.1. Introdução.

A filtração adsortiva é uma recente modificação na tecnologia de adsorção (Katsoyiannis & Zouboulis, 2002) em que os contaminantes presentes na fase líquida são retidos em uma fina camada de óxido de ferro imobilizada na superfície de um meio filtrante apropriado, como areia. A modificação na matriz filtrante permite a simultânea sorção de contaminantes solúveis como também a remoção de material particulado por filtração.

Efluentes têxteis são caracterizados por uma grande quantidade de compostos recalcitrantes que podem ser removidos por adsorção. Entretanto, este processo somente transfere o contaminante da fase líquida para a fase sólida. Soluções alternativas ao tratamento convencional têm sido estudadas; incluindo tratamento eletroquímico, ozonização e outros processos oxidativos avançados. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado como tecnologias potenciais para tratar compostos refratários em efluentes têxteis.

Reagente Fenton é a combinação de peróxido de hidrogênio com sal de ferro (Chou & Huang, 1999). O oxidante primário no reagente Fenton é o radical hidroxil gerado pela reação entre peróxido de hidrogênio e íons ferroso. Entretanto, apesar da alta eficiência, o processo é limitado pelo pH ácido requerido (pH 2-4) e pela grande quantidade de lodo gerado na etapa de coagulação.

A degradação por Fenton imobilizado é uma promessa porque, ao contrário do processo homogêneo, não é necessária uma etapa de separação do lodo de ferro ao final do processo. Catalisadores heterogêneos efetivos para a oxidação Fenton são também adequados para filtração adsortiva (Yuranova et al., 2004).

Neste trabalho, foi avaliado o uso de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes têxteis por adsorção e oxidação Fenton heterogêneo.

5.4.2. Experimental.

5.5.2.1. Material.

Dois diferentes carvões adsorventes, fornecidos pela Carbonífera Criciúma S.A. (Criciúma, SC), foram utilizados - CARBOTRAT AP® e CARBOTRAT Premium®. Neste trabalho, os adsorventes são nomeados como CA1 e CA2, respectivamente. Estes foram caracterizados pela determinação de sua área específica BET e pela determinação da concentração de óxido de ferro. Estes carvões possuem uma elevada capacidade de remoção de ferro dissolvido em água (Moreira et al., 2004a, b). A análise morfológica e a composição elementar dos sólidos em questão foram determinadas através de microscopia de varredura

eletrônica (SEM/EDAX Philips XL-30). O efluente têxtil foi fornecido por uma indústria têxtil do estado de Santa Catarina e foi caracterizado através da determinação da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), da concentração de sólidos totais e dissolvidos e o pH (APHA, 1995) (Tabela 5.6).

Tabela 5.6- Caracterização do Efluente Têxtil.

pH	9
DQO, mg O₂.L⁻¹	1000
DBO₅, mg O₂.L⁻¹	300
Sólidos Totais, mg.L⁻¹	2545
Sólidos Totais Fixos, mg.L⁻¹	1665
Sólidos Totais Voláteis, mg.L⁻¹	880
Nitrogênio amoniacal mg.L⁻¹	57
Nitrogênio-Nitrato, mg.L⁻¹	1,2

5.4.2.2. Métodos.

A capacidade de adsorção dos sólidos foi determinada experimentalmente pelo contato do efluente com diferentes dosagens de adsorventes– na faixa de 100 a 300 g/l. Para a dosagem de 300 g/l, os experimentos foram realizados também a diferentes pHs (3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 9,0) iniciais. Os frascos foram mantidos sob agitação por 24 horas a 25°C.

A degradação do efluente pelo processo Fenton heterogêneo foi realizada utilizando-se diferentes dosagens dos sólidos- na faixa de 100 a 300 g/L- e duas distintas concentrações de peróxido de hidrogênio (500 e 1000 mg/L), a diferentes pHs (3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 9,0) iniciais. Após as reações; as amostras eram centrifugadas e seqüencialmente eram analisadas quanto a concentração de peróxido de hidrogênio residual (Kolthoff, 1920), ferro lixiviado à fase líquida (APHA, 1995), cor (APHA, 1995), aromaticidade (Akmehmet, 2003) e DQO (APHA, 1995).

5.4.3. Resultados e Discussões.

5.4.3.1. Caracterização Química e Textural dos adsorventes/catalisadores.

As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K sobre os adsorventes são mostradas na Figura 5.22. As isotermas podem ser classificadas como tipo IV (Ruthven, 1980) e são típicas de sólidos que apresentam pequena área superficial com uma larga distribuição de tamanho de poros (Tabela 5.7).

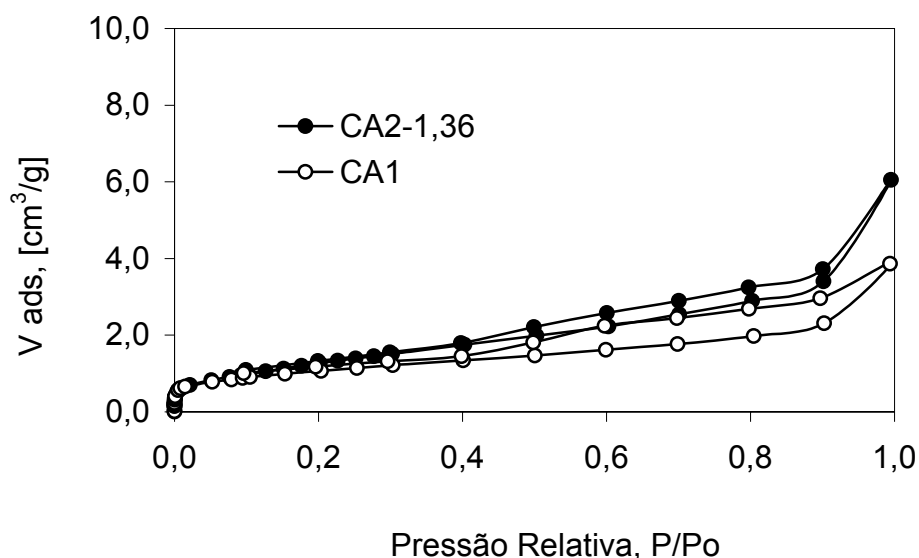


Figura 5.22- Isotermas de adsorção-desorção para N_2 a 77 K.

Tabela 5.7- Caracterização dos adsorventes/catalisadores CA1 E CA2.

	CA1	CA2-1,36
Área BET, m^2/g	3,8	4,9
Volume microporo, cm^3/g	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Largura Microporo, nm	4,22	3,20
Distribuição de tamanho de poro, %		
Micro	42,9	55,5
Meso	21,2	16,5
Macro	35,9	28,0
Ponto de Carga Zero	6,5-7,5	8,4
% Fe_2O_3 (g/g)	0,46	1,36

Tem sido relatado que a deposição de óxidos de ferro sobre sólidos de elevada área específica, como o carvão ativado, diminui a área BET destes sólidos (Oliveira et al., 2002) porque óxidos de ferro têm áreas superficiais relativamente pequenas (~66 m²/g) se comparados com carvões ativados. Entretanto, a área superficial de CA2-1,36 ligeiramente maior que de CA1 (Tabela 5.7) é explicada pois a área específica do carvão suporte é menor que a área dos óxidos de ferro, resultando em uma área maior devido a óxidos de ferro depositados sobre CA1. O sólido CA2-1,36 apresenta um ponto de carga zero um pouco maior que CA1, devido às características dos agregados de óxidos de ferro presentes (Stipp et al., 2002).

A análise morfológica de CA2-1,36 é mostrada na Figura 5.23.

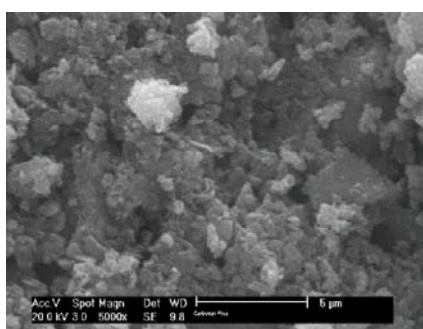


Figura 5.23- Microscopia de Varredura Eletrônica de CA2-1,36

A composição elementar de CA1 e CA2-1,36 é mostrada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8- Análise de composição química de CA1 e CA2-1,36 por MEV.

Elemento	CA1 (g/g %)	CA2-1,36 (g/g %)
C	74,70	7,89
O	16,6	30,54
Al	3,20	23,36
Si	4,17	29,64
K	0,56	1,92
Ti	0,33	0,82
Fe	0,48	5,83

5.4.3.2. Adsorção do efluente têxtil.

O contato do efluente com os sólidos por 24 horas a 25°C, pH 9,0 (pH do efluente) e diferentes dosagens do adsorvente, mostrou que a remoção DQO para o CA2 é aproximadamente duas vezes mais elevada quando comparada a CA1; apesar do fato que a área de superfície de CA2 é somente 30% mais elevada do que a área de CA1 (Fig. 5.24). Os compostos aromáticos são removidos preferencialmente por adsorção usando CA2. (Fig. 5.25). A carga de superfície dos dois adsorventes deve ser negativa, em pH 9,0, porque o ponto da carga zero é aproximadamente neutro para os dois adsorventes. Por esta razão, a diferença da capacidade de adsorção não está relacionada a fenômenos eletrostáticos. Entretanto, os agregados de óxidos de ferro têm características especiais em solução aquosas e estão presentes como ferrihidrita em uma cobertura gelatinosa e insolúvel na superfície de carvão adsorvente com alta capacidade adsortiva (Stipp et al., 2002).

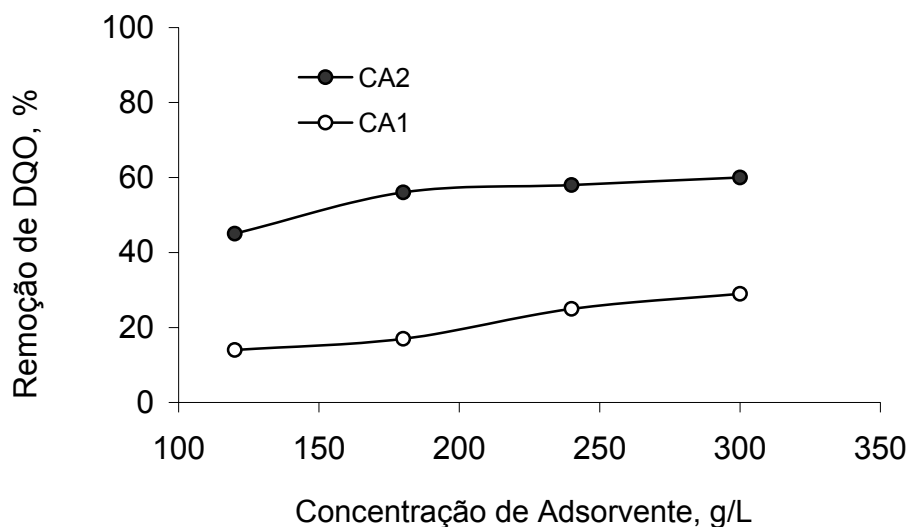


Figura 5.24- Efeito da concentração de CA1 e CA2 na adsorção para a remoção de DQO (pH=9,0 e T=25°C).

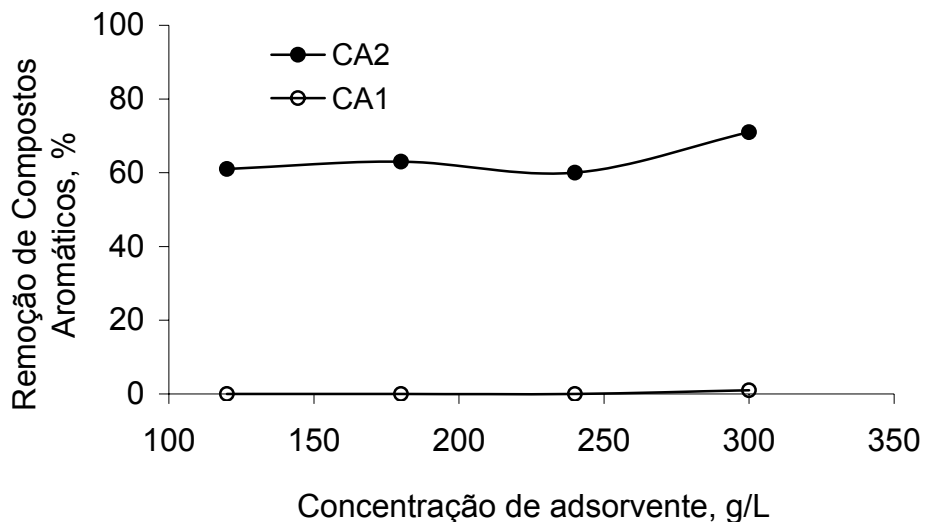


Figura 5.25- Efeito da concentração de CA1 e CA2 na adsorção de compostos aromáticos (pH=9,0 e T=25°C).

O efeito do pH na capacidade adsorptiva dos carvões foi avaliado na faixa de pH 3,0 a 9,0 (Figura 5.26). A remoção de DQO mostrou-se praticamente independente do pH inicial e a capacidade adsorptiva de CA2 quase duas vezes maior que a do CA1. As diferenças de remoção de DQO em um mesmo pH, mais uma vez são atribuídos aos óxidos de ferro presentes em CA2.

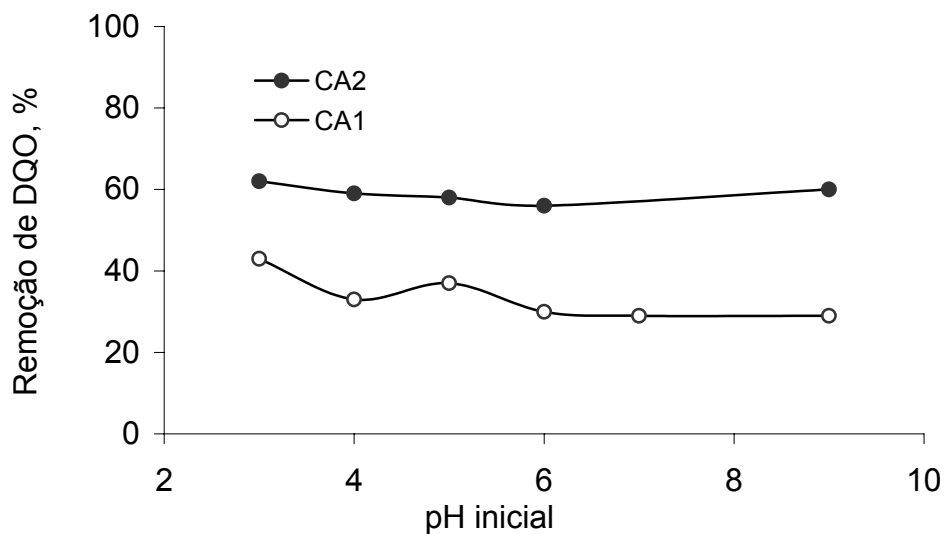


Figura 5.26- Efeito do pH inicial na remoção de DQO (concentração de adsorvente= 300 g/L e T=25°C).

5.4.3.3. Degradação do efluente têxtil por oxidação Fenton Heterogêneo.

A cinética de oxidação do Fenton Heterogêneo foi estudada utilizando 300 g/L de CA1 ou CA2 a pH 3,0. A concentração de ferro na fase aquosa foi medida durante a reação e os resultados mostraram que não houve lixiviação do ferro, indicando a não existência de uma oxidação Fenton homogênea.

A remoção de DQO durante o Fenton usando CA1 e CA2 como catalisadores heterogêneos é mostrado na Figura 5.27. A cinética pode ser dividida em duas etapas: uma primeira etapa rápida seguida de uma etapa lenta. Este comportamento também foi observado na oxidação Fenton homogênea (Dantas et. al, 2004a) e pode ser explicada considerando que o peróxido de hidrogênio reage rapidamente com o óxido de ferro presente na superfície do sólido para produzir uma grande quantidade de radicais OH^\bullet . Os radicais hidroxil produzidos podem reagir rapidamente com a matéria orgânica. O ferro oxidado na superfície do sólido produzido no primeiro estágio reage com peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroperoxil e regenerar o catalisador na superfície do sólido. Como os radicais hidroperoxil são menos oxidativos que o radical hidroxil, uma segunda etapa ocorre (Kang et. al, 2002).

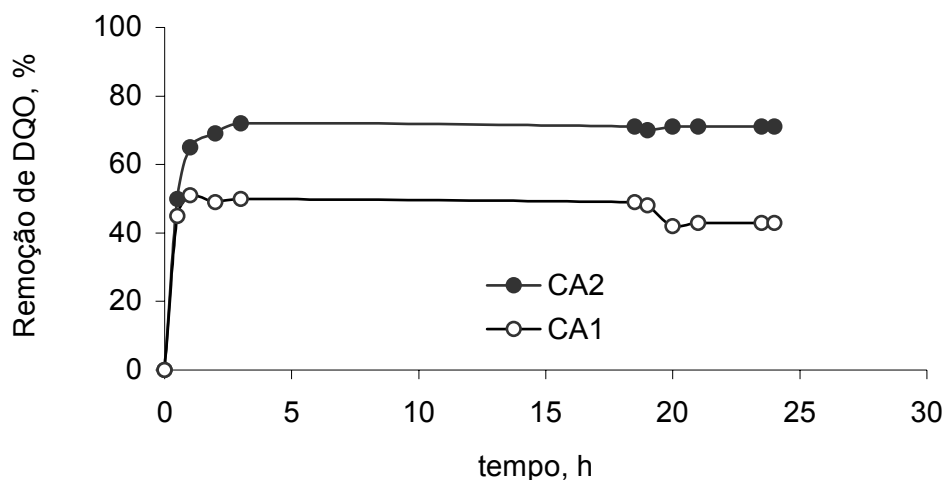


Figura 5.27- Cinética de Remoção de DQO pelo processo Fenton heterogêneo usando CA1 e CA2 como catalisador (concentração de catalisador= 300 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 500 \text{ mg/L}$ e $\text{pH}= 3,0$).

A cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio também foi avaliada durante a degradação do efluente (Fig. 5.28) e esta se mostrou bem mais rápida ao se utilizar o catalisador CA2, em função da sua maior concentração de óxido de ferro.

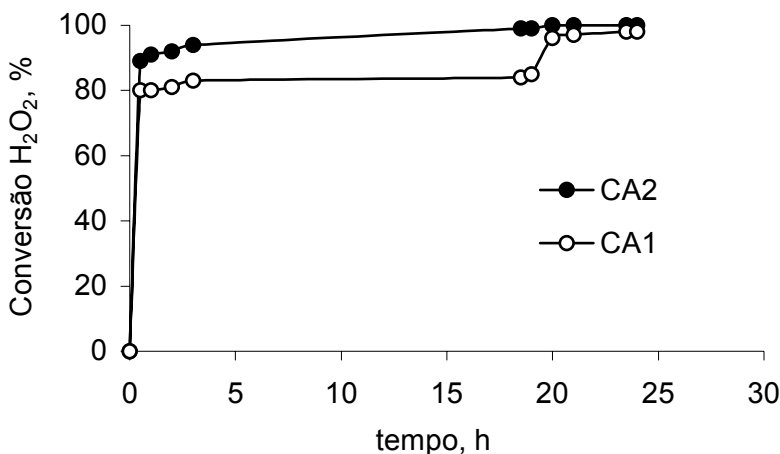
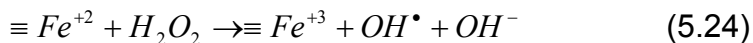
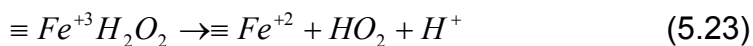
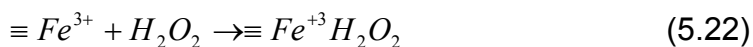


Figura 5.28- Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio pelo processo Fenton heterogêneo (concentração de catalisador= 300 g/L; [H₂O₂]= 500 mg/L e pH= 3,0).

A velocidade de formação de radicais hidroxil (OH[•]) depende da concentração de peróxido de hidrogênio; sendo que a etapa controladora pode ser a reação de superfície entre o peróxido de hidrogênio adsorvido na superfície do sólido e o óxido de ferro, de acordo com as equações (5.22) a (5.24) (Kwan, 2003).



Testes experimentais usando diferentes dosagens de catalisador provaram que a remoção de DQO cresce com o aumento da dosagem de catalisador (Figura 5.29).

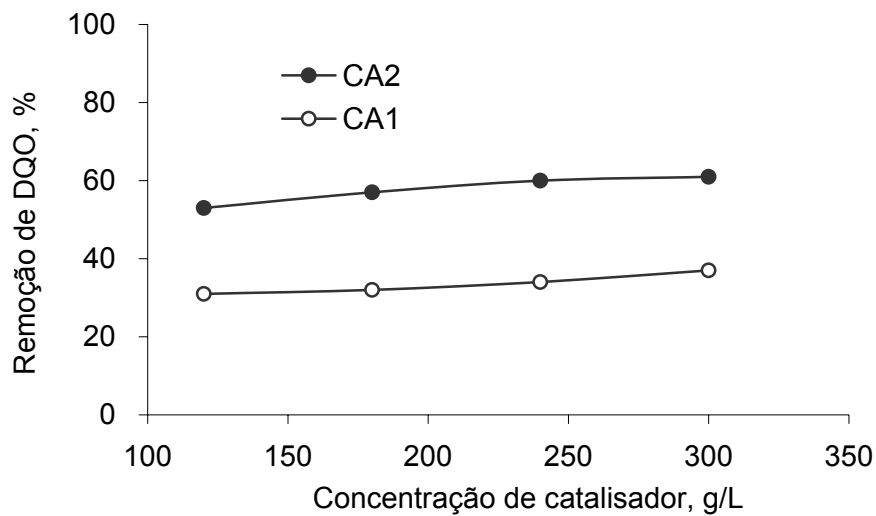


Figura 5.29- Efeito da concentração de catalisador na remoção de DQO pelo processo Fenton heterogêneo ($[H_2O_2]= 500 \text{ mg/L}$; $pH = 3,0$ e tempo de reação= 1 h).

Durante a reação, o sítio de reação ($\equiv Fe^{+3}$), representado na equação (5.22), deve ser regenerado através da equação (5.24). A adsorção de peróxido de hidrogênio (Equação (5.22)) é muito mais rápida que as outras (Kwan, 2003).

5.4.3.4. Efeito do pH na degradação do efluente têxtil.

O efeito do pH na remoção de cor e de compostos aromáticos por adsorção e reação Fenton heterogênea, utilizando CA1 e CA2, são mostradas nas Figuras 5.30 e 5.31, respectivamente. Pode-se observar que a degradação decresce com o aumento do pH; mas o Fenton Heterogêneo é muito menos sensível ao pH que o Fenton homogêneo (Dantas et al., 2004a; Yuranova et al., 2004).

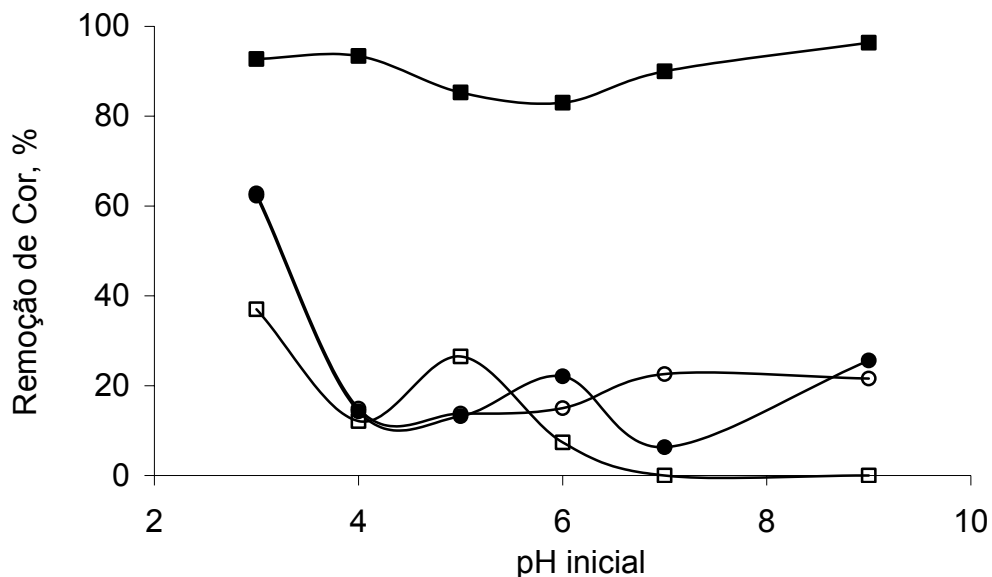


Figura 5.30- Efeito do pH na remoção de cor, a 455nm, pelo oxidação Fenton heterogênea (concentração de catalisador= 300 g/L; [H₂O₂]= 500 mg/L e tempo de reação= 1 h; ■Fenton CA2; □ Fenton CA1; ●Adsorção CA2; ○Adsorção CA1).

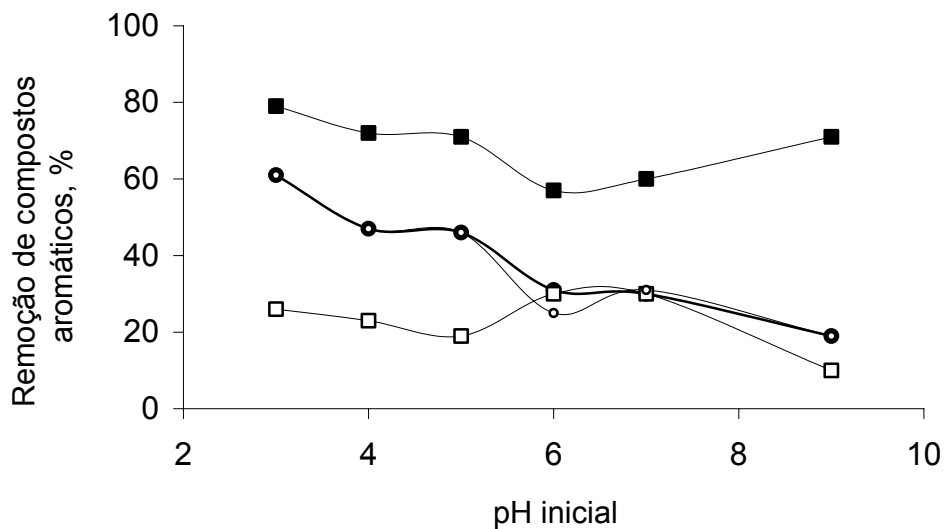


Figura 5.31- Efeito do pH na remoção de compostos aromáticos pelo oxidação Fenton heterogênea (concentração de catalisador= 300 g/L; [H₂O₂]= 500 mg/L e tempo de reação= 1 h; ■Fenton CA2; □ Fenton CA1; ●Adsorção CA2; ○Adsorção CA1).

5.4.3.5. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de efluente têxtil por oxidação Fenton Heterogêneo.

Dantas et al. (2004a) relataram recentemente que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 400 mg/L para 1000 mg/L aumenta a degradação do efluente têxtil pelo processo de oxidação Fenton homogêneo. Entretanto, a remoção de DQO pelo Fenton Heterogêneo usando CA2 não foi aumentada ao se elevar a concentração de peróxido de hidrogênio de 500 mg/l para 1000 mg/L (Figura 5.32).

Como mostrado nas equações (5.22) a (5.24), a oxidação heterogênea da matéria orgânica ocorre depois da adsorção dos compostos orgânicos na superfície do sólido.

Considerando que a primeira reação é rápida e atinge um pseudo-equilíbrio de acordo com o modelo de Langmuir (Equação (5.25)) (Kwan, 2003):

$$[\equiv Fe^{+3}H_2O_2] = [\equiv Fe^{+3}]_T \frac{K_a[H_2O_2]}{1 + K_a[H_2O_2]} \quad (5.25)$$

A constante de equilíbrio para adsorção do peróxido de hidrogênio na superfície do sólido é definida pela equação (5.26),

$$K_a = \frac{[\equiv Fe^{+3}H_2O_2]}{[\equiv Fe^{+3}][H_2O_2]} \quad (5.26)$$

e a concentração de sítios de ferro (ocupados e desocupados) é dado pela equação (5.27).

$$[\equiv Fe^{+3}]_T = [\equiv Fe^{+3}H_2O_2] + [\equiv Fe^{+3}] \quad (5.27)$$

Quando os sítios de ferro encontram-se saturados com peróxido de hidrogênio, uma maior adição deste oxidante não aumenta a degradação do efluente (Figura 5.32).

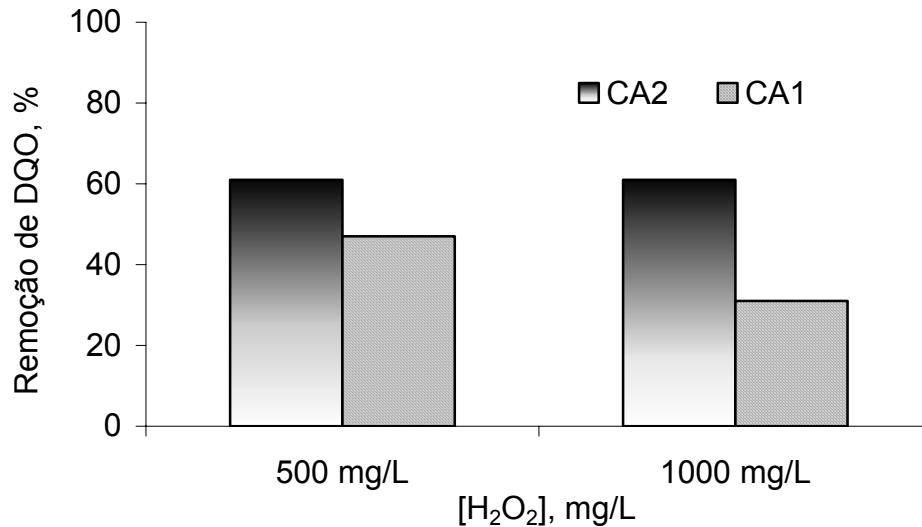


Figura 5.32- Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na remoção de DQO pelo processo Fenton Heterogêneo (concentração de catalisador = 300 g/L; pH= 3,0 e tempo de reação= 1 h).

5.4.4. Conclusões.

Carvões adsorventes com alta concentração de óxido de ferro podem ser utilizados no tratamento de efluentes têxteis como adsorventes ou catalisadores Fenton heterogêneo. A capacidade adsortiva cresce com o conteúdo de óxido de ferro. Estes sólidos também podem ser usados como catalisadores na reação Fenton, com a adicional possibilidade de poder-se realizar as reações a pHs acima de 3,0. Nenhum ferro foi lixiviado para a fase aquosa, indicando que uma etapa de coagulação não é necessária no processo Fenton heterogêneo, ao contrário do Fenton homogêneo.

Agradecimentos: FINEP/CT-HIDRO; CNPq, Capes.

Este trabalho foi apresentado e publicado o resumo expandido no V Encontro Brasileiro de Adsorção, V EBA, em Natal/RN em julho de 2004. O trabalho completo, submetido a Journal of Harzadous Materials em setembro de 2004.

5.4.5. Referências bibliográficas.

- AKMEHMET, B.I.; Ötker, M. *Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes*. Chemosphere, v. 50, p. 85-95, 2003.
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, 19th edition, 1995.
- CHOU, S; HUANG, C. *Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide*. Chemosphere, v. 12, p. 2719-2731, 1999.
- DANTAS, T.L.P.; MOREIRA, R.F.P.M.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J. *Tratamento de efluente têxtil através do processo Fenton*. Anais do XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Curitiba, Brazil, 2004a.
- KANG, S.F.; LIAO, C.H; CHEN, M.C. *Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process*. Chemosphere, v. 46, p. 923-928, 2002.
- KATSOYIANNIS, I; ZOUBOULIS A.I. *Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials*. Water Research, v. 36, p. 5141-5155, 2002.
- KWAN, W.P. *Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results*. PhD Thesis, MIT, USA, 2003.
- KOLTHOFF, I. M. *Chem. Weekblad, 17:197, 1920*.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E. *Removal of iron from water using adsorbent carbon*. Separation Science and Technology, v. 39 (1), p. 267-281, 2004a.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. *Produto adsorvente para a remoção de íons metálicos e compostos orgânicos de águas e efluentes líquidos*, INPI, 2004b (patente pendente).
- OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A; FABRIS, J.D.;SAPAG, K.; LAGO, R.M. *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*. Carbon, v. 40 , p. 2177-2183, 2002.
- RUTHVEN, D. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.

- STIPP, S.L.S.; HANSEN, M.; KRISTENSEN, R.; HOHELLA, M.F.; BENNEDSEN, L.; DIDERIKSEN, K.; BALIC-ZUNIC, T.; LÉONARD, D; MATHIEU, H-J. *Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment*. Chemical Geology, v. 190, p. 321-337, 2002.
- YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E. ; MIELCZARSKI, J; ALBERS, P.; KIWI, J. *Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 49, p. 39-50, 2004.

5.5. Degradação de Efluente Têxtil por Filtração Adsorptiva e Reagente Fenton Heterogêneo em Leito Fixo.

Além das vantagens, já apresentadas, do processo Fenton heterogêneo; a sua utilização em reatores de leito fixo deve ser avaliada. Devido à presença de sólidos não dissolvidos nos efluentes têxteis; além da remoção de poluentes por adsorção e reação, previamente descrita, ocorre também a retenção física de sólidos suspensos entre as partículas do sólido em leito fixo. Estes aspectos são apresentados a seguir.

Resumo.

Os efluentes têxteis são caracterizados pela grande quantidade de compostos recalcitrantes que podem ser removidos por adsorção. Entretanto, a adsorção é um processo que envolve somente a transferência de fase do poluente. Soluções alternativas ao tratamento convencional têm sido pesquisadas; incluindo processos como a adsorção em carvão ativado, o tratamento eletroquímico, a ozonização e outros processos avançados de oxidação. O processo Fenton, que consiste na oxidação de compostos orgânicos através de radicais hidroxil gerados a partir da reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro, tem demonstrado excelentes resultados na degradação dos efluentes têxteis; porém, este processo possui os inconvenientes de ser limitado pela faixa de pH (2-4) e de gerar grande volume de lodo na etapa de coagulação após a oxidação. Através de um processo Fenton heterogêneo, entretanto, esses inconvenientes poderiam ser contornados, uma vez que o tratamento poderia ser realizado num reator de leito fixo e a etapa de coagulação seria eliminada, com conseqüente redução da quantidade de lodo gerado (Centi *et al*, 2000; Arienzo, 1999).

Neste trabalho foi utilizado um carvão adsorvente designado CA2 como catalisador do processo Fenton Heterogêneo. O carvão foi caracterizado através da determinação da área específica BET e determinação da concentração de óxido de ferro. A análise morfológica e o mapeamento da composição elementar dos sólidos foram realizados utilizando um microscópio de varredura eletrônica

(SEM/EDAX Philips XL-30). O efluente têxtil utilizado foi fornecido por uma indústria têxtil do Estado de Santa Catarina e caracterizado através da determinação da DQO, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e pH (APHA, 1995).

A eficiência do processo foi avaliada através das análises de peróxido residual, cor e DQO.

PALAVRAS-CHAVES: Efluente Têxtil, Fenton Heterogêneo, catálise.

5.5.1. Introdução.

O processo Fenton catalisado por óxidos minerais é um processo oxidativo no qual a destruição dos contaminantes é alcançada pelo uso de H_2O_2 na presença de óxido de ferro insolúvel (Watts & Dilly, 1996; Andreozzi *et al.*, 2002). Alguns autores (Andreozzi *et al.*, 2002; Lin & Gurol, 1998) têm demonstrado que o sistema não requer rígido controle de pH, como no caso do processo Fenton clássico; sendo que o catalisador pode ser facilmente recuperado e reutilizado, com mínima formação de lodo químico. Goetita (Andreozzi *et al.*, 2002), ferridrita (Kwan, 2003), magnetita (Oliveira *et al.*, 2002) e hematita (Herrera *et al.*, 2001) são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos.

Esses óxidos e hidróxidos de ferro têm também mostrado boas propriedades adsorptivas na remoção de íons metálicos dissolvidos em águas, tais como: arsênio (Elizalde-González *et al.*, 2001; Howell, 1994; Thirunavukkarasu *et al.*, 2002), cromo (Zouboulis *et al.*, 1995), ferro e manganês (Benjamin *et al.*, 1996; Jeon *et al.*, 2003), cádmio (Jeon *et al.*, 2003), chumbo e cobre (Laxen, 1985) e nitrato (Kaneko *et al.*, 1991). Fenóis (Singh *et al.*, 2002), ácidos húmicos (Lai & Chen, 2001) também são eficientemente removidos de águas naturais por adsorção sobre óxidos e hidróxidos de ferro. Recentemente, Moreira *et al.* (2004a) demonstraram a aplicabilidade de um tipo de carvão mineral catarinense para a remoção de ferro e manganês em água potável. A remoção desses íons metálicos dissolvidos em água é resultado da adsorção de Fe^{2+} , seguida pela oxidação a Fe^{3+} e precipitação de hidróxido de ferro na superfície neutra do carvão. A

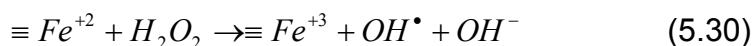
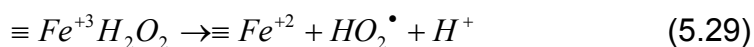
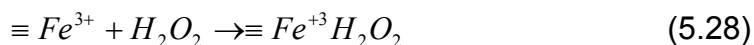
cobertura formada pelos precipitados de óxidos de ferro hidratados também é capaz de adsorver íons metálicos.

Óxidos de ferro têm área e carga superficiais relativamente elevadas, e freqüentemente controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsortivos (Lai & Chen, 2001).

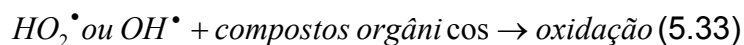
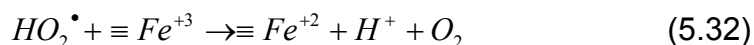
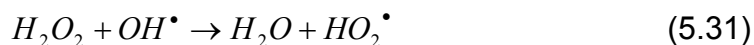
Apesar da capacidade adsortiva dos óxidos de ferro ser reconhecida por vários pesquisadores, a maioria dos óxidos de ferro são disponíveis somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Nessa forma, esses óxidos retêm suas propriedades adsortivas, mas as aplicações práticas são limitadas (Lai & Chen, 2001).

Compósitos de óxido de ferro e carvão ativado foram preparados por Oliveira et al. (2002) utilizando diferentes proporções mássicas de óxido de ferro:carvão e foram utilizados com sucesso como catalisador heterogêneo da reação Fenton e como adsorvente para remoção de compostos fenólicos dissolvidos em água.

O processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, mas foi recentemente sugerido (Kwan, 2003) que a formação de radicais hidroxil deveria acontecer através das reações (5.28) a (5.30).



A oxidação de compostos orgânicos parece depender da fase de óxido de ferro presente no compósito (Oliveira *et al.*, 2003), podendo ocorrer através dos radicais OH^\bullet ou HO_2^\bullet (Equações (5.30) a (5.33)).



Neste trabalho foi utilizado o compósito CA2 como catalisador heterogêneo para o tratamento de efluente têxtil através do processo Fenton, num reator de leito fixo. O carvão foi caracterizado através da determinação da área específica BET, determinação da concentração de óxido de ferro e análise morfológica.

5.5.2. Experimental.

5.5.2.1. Material.

Neste trabalho, foram utilizados o efluente bruto e o efluente pré-tratado de uma indústria têxtil do estado de Santa Catarina. As características dos efluentes são dadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9- Caracterização do Efluente Têxtil.

Efluente bruto		Efluente pré-tratado	
pH	7,5	pH	7,5
DQO, mg O ₂ /L	900	DQO	200
DBO ₅ , mg O ₂ /L	350	DBO, mg O ₂ /L	Não mensurada*
Amônia (N-NH ₄ ⁺), mg/L	38,5	Amônia (N-NH ₄ ⁺),mg/L	6,62
Nitrito (N-NO ₂ ⁻), mg/L	0	Nitrito (N-NO ₂ ⁻), mg/L	3,92
Nitrato (N-NO ₃ ⁻), mg/L	1,28	Nitrato (N-NO ₃ ⁻), mg/L	5,9
Cloreto (Cl ⁻), mg/L	600	Cloreto (Cl ⁻), mg/L	600

*Não mensurada em função da análise.

Como adsorvente e catalisador, foi utilizado o compósito de CARBOTRAT Premiun® fornecido pela Carbonífera Criciúma S.A. (Criciúma, SC), aqui denominado CA2. Este compósito é caracterizado pela elevada concentração de óxidos de ferro depositado em sua superfície. CA2 foi caracterizado através da determinação da área específica BET e determinação da concentração de óxido de ferro (Moreira *et al.*, 2004b). A análise morfológica e o mapeamento da composição elementar dos sólidos foram realizados utilizando um microscópio de varredura eletrônica (SEM/EDAX Philips XL-30).

Todos os demais reagentes eram de pureza analítica (Merck) e o peróxido de hidrogênio 50% (Hidropox 500) foi fornecido pela Degussa (Brasil).

5.5.2.2. Métodos.

A filtração adsortiva e as reações Fenton Heterogêneas foram realizadas em reator de leito fixo, conforme esquematizado na Figura 5.33. Para a filtração adsortiva, mantinha-se a bomba de peróxido de hidrogênio fechada.

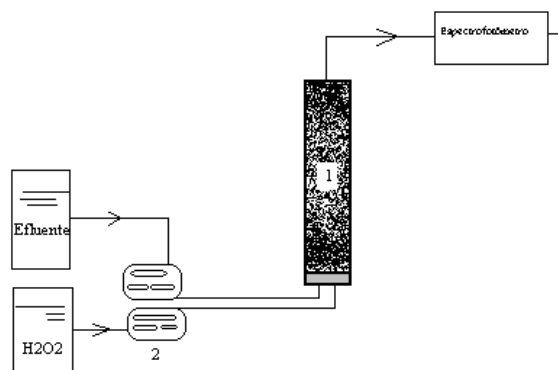


Figura 5.33- Esquema do sistema experimental: 1– reator de leito fixo; 2– bombas peristálticas.

O pH do efluente foi ajustado para 3,0 utilizando H_2SO_4 concentrado.

Para as reações Fenton Heterogêneas, testes prévios realizados com diferentes proporções mássicas DQO: H_2O_2 mostraram que utilizando a razão mássica 1000mg:250mg resultava em elevada degradação do efluente com mínimo consumo de peróxido. Assim, as vazões de efluente e peróxido de hidrogênio foram ajustadas de modo a fornecer a razão DQO: H_2O_2 = 4:1.

Após a reação, as amostras eram submetidas à caracterização através da determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual (Kolthoff, 1920), concentração de ferro lixiviado para a fase líquida (APHA, 1995), cor (APHA, 1995), aromaticidade (Akmehmet et al., 2003) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (APHA, 1995).

As análises de cor e a concentração de compostos aromáticos (UV_{280}) foram determinadas num espectrofotômetro UV- visível (UV- 1650 PC, Shimadzu).

5.5.3. Resultados e Discussão.

5.5.3.1. Caracterização do Compósito Fe_2O_3 /carvão.

A caracterização textural do compósito de óxido de ferro/carvão (CA2 contendo 1,36% de Fe_2O_3), utilizado neste trabalho, foi recentemente reportado por Dantas et al. (2004b). Este material possui pequena área superficial, baixa porosidade interna e ponto de carga zero próximo da neutralidade (Tabela 5.10).

Tabela 5.10- Caracterização do adsorvente/catalisador CA2.

Área BET, m^2/g	4,9
Volume microporo, cm^3/g	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Largura Microporo, nm	3,20
Distribuição de tamanho de poro, %	
Micro	55,5
Meso	16,5
Macro	28,0
Ponto de Carga Zero	8,4
% Fe_2O_3 (g/g)	1,36

A presença de óxido de ferro em sua superfície (Figura 5.34) é uma característica importante para aplicações em processo de adsorção e reação e que lhe confere carga superficial relativamente elevada (Benjamin et al., 1996).

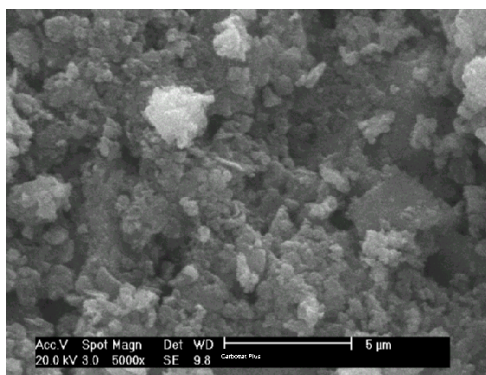


Figura 5.34- Microscopia de Varredura Eletrônica do compósito CA2.

5.5.3.2. Remoção de contaminantes do efluente têxtil bruto por filtração adsortiva.

Uma modificação recente da tecnologia de adsorção é a filtração adsortiva (EPA, 1993). Neste processo, os contaminantes são removidos pela retenção em uma fina camada de óxidos de ferro que se encontra imobilizada na superfície de um meio filtrante adequado. A modificação da matriz de filtração permite a adsorção de contaminantes solúveis simultaneamente à retenção física de contaminantes insolúveis por filtração (Katsoyiannis et al., 2002).

A Figura 5.35 mostra os resultados da remoção dos contaminantes presentes no efluente têxtil através da filtração adsortiva em leito fixo sobre o compósito óxido de ferro/carvão, ou seja, CA2. Apesar da pequena redução da DQO, observa-se a elevada remoção de compostos aromáticos (80%) e de cor (Figura 5.36) por filtração adsortiva.

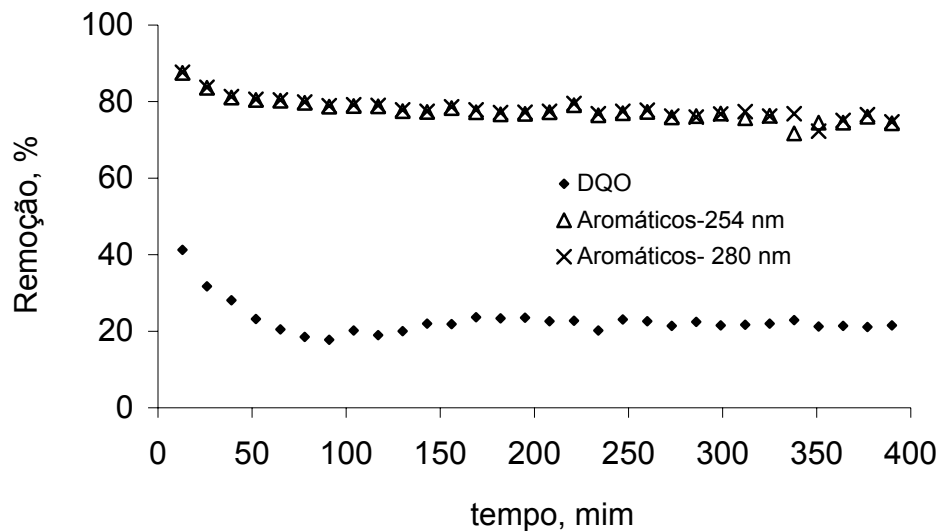


Figura 5.35- Remoção de DQO e de compostos aromáticos por filtração adsortiva para o efluente têxtil bruto (pH=3,0 e tempo de residência= 15 minutos).

A elevada capacidade de remoção de cor e de compostos aromáticos pelo sólido CA2 (Figura 5.36) pode ser atribuída à presença de óxidos de ferro superficiais; uma vez que a inexistência dessa cobertura de óxido de ferro reduz significativamente a capacidade adsortiva do material (Dantas et al., 2004b).

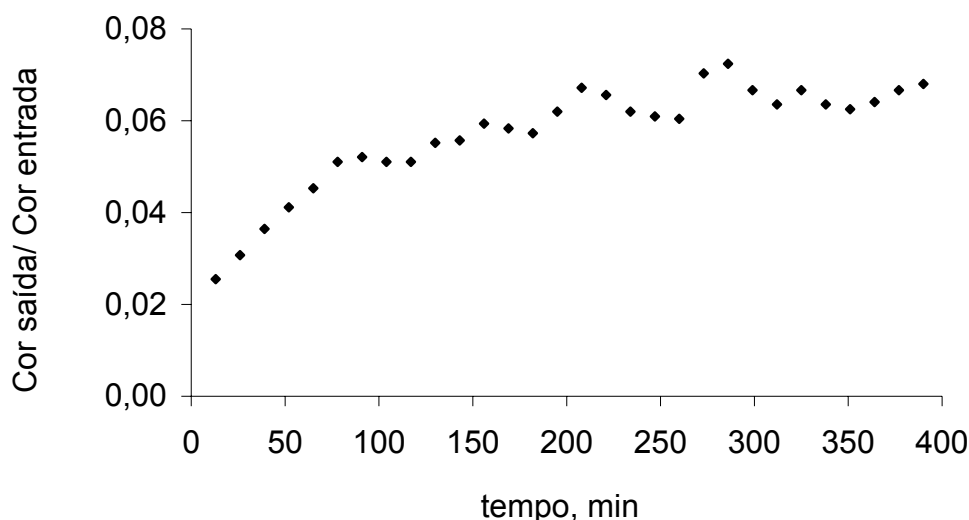


Figura 5.36- Descolorização, a 455 nm, do efluente têxtil bruto por filtração adsortiva (pH=3,0 e tempo de residência= 15 minutos).

5.5.3.3. Degradação do efluente têxtil bruto pelo processo Fenton heterogêneo em leito fixo.

As Figuras 5.37 e 5.38 mostram os resultados obtidos para a degradação do efluente têxtil por Fenton Heterogêneo na coluna de leito fixo. A remoção de DQO, compostos aromáticos e cor são semelhantes àsquelas encontradas por filtração adsortiva.

A pequena degradação do efluente pode ser atribuída às baixas constantes cinéticas do processo Fenton Heterogêneo se comparadas com as constantes encontradas para o processo Fenton Homogêneo. Em contrapartida uma descolorização bastante efetiva foi obtida (Figura 5.38).

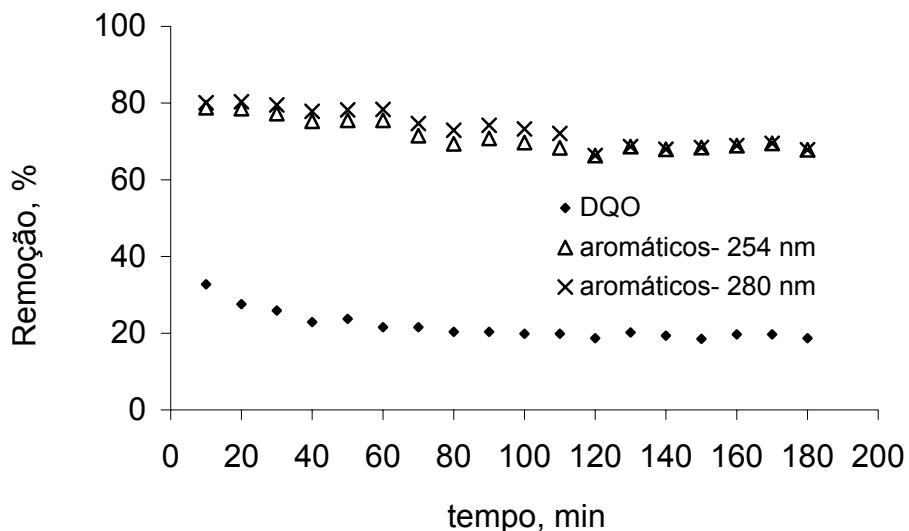


Figura 5.37- Remoção de DQO e de compostos aromáticos por Fenton Heterogêneo em leito fixo para efluente têxtil bruto (pH=3,0; tempo de residência= 10 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).

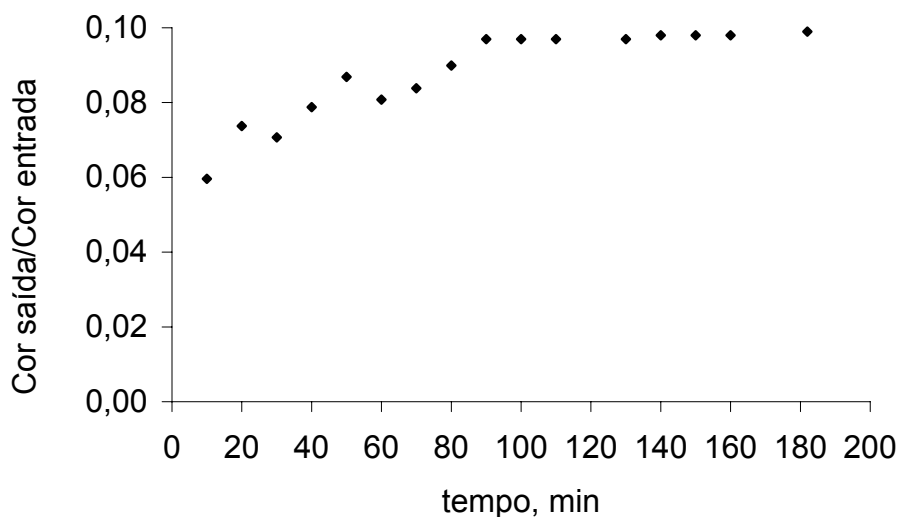


Figura 5.38- Descolorização, a 455 nm, do efluente têxtil bruto por Fenton Heterogêneo em leito fixo (pH=3,0; tempo de residência= 10 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).

A análise da quantidade de peróxido de hidrogênio no efluente, na saída do reator de leito fixo, mostrou que este foi completamente decomposto; pois a concentração de peróxido de hidrogênio na saída do reator era nula.

Considerando o modelo cinético proposto na secção 5.3, nas condições experimentais, foi avaliada a conversão teórica de peróxido de hidrogênio.

A conversão foi calculada através da equação de um Reator de Leito Fixo (PBR) (Equação (5.34)) utilizando os parâmetros da Tabela 5.5 e levando em consideração somente a decomposição de H₂O₂ na superfície do catalisador.

$$W = \int_0^x \frac{dX}{-r_A} \quad (5.34)$$

Nas condições do ensaio, a conversão teórica esperada era de 20%. Entretanto, o valor medido foi de 100%. Esta diferença pode ser explicada através de reações em fase homogênea de peróxido de hidrogênio com compostos presentes no efluente; além das reações que ocorrem na superfície do catalisador.

Este fato foi concluído quando se comparou os resultados experimentais obtidos no reator descontínuo com o modelo que considera somente a reação em superfície.

A Figura 5.39 apresenta a conversão de peróxido de hidrogênio com o tempo para o modelo cinético proposto e também na presença de efluente em um reator descontínuo. Para tempos menores que 1 (uma) hora, a conversão de peróxido de hidrogênio medida é maior do que a predita pelo modelo heterogêneo; indicando que reações em fase homogênea também ocorrem.

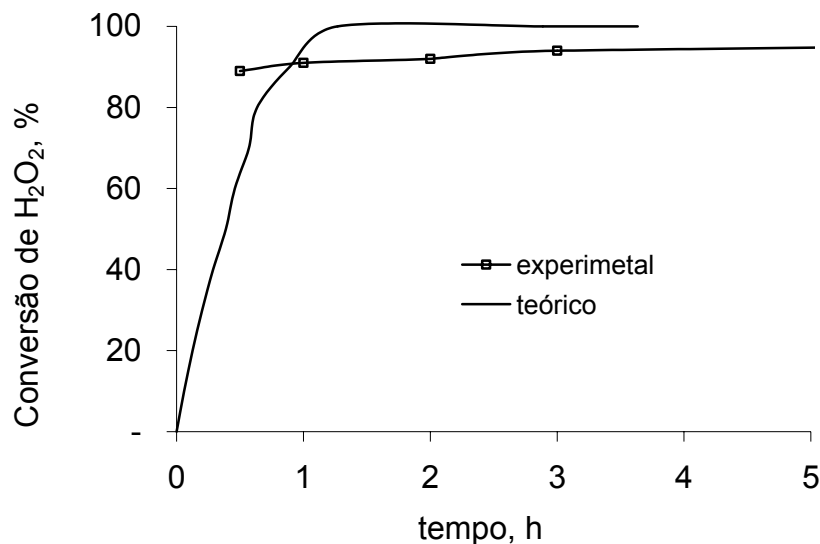


Figura 5.39- Cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio pelo modelo proposto e na presença de efluente em um reator descontínuo (Condições experimentais: concentração de catalisador= 300 g/L; [H₂O₂]= 500 mg/L e pH= 3,0).

5.5.3.4. Degradação do efluente têxtil pré-tratado pelo processo Fenton heterogêneo em leito fixo.

O efluente pré-tratado possui menor concentração de contaminantes; entretanto, acredita-se que estes contaminantes sejam de difícil de degradação pois não foram removidos pelo processo biológico de Lodos Ativados. E a cor deste efluente, no entanto, é semelhante a cor encontrada no efluente bruto.

As Figuras 5.40 e 5.41 mostram os resultados obtidos para a degradação por Fenton Heterogêneo na coluna de leito fixo do efluente têxtil pré-tratado.

Observa-se que a remoção de DQO é muito maior no tratamento do efluente pré-tratado do que no efluente bruto, alcançando conversão média de aproximadamente 75%, para o tempo de residência de 20 minutos. Confirmando a eficiência do processo Fenton na degradação de contaminantes recalcitrantes.

Entretanto, a remoção de cor mostrou-se bastante ineficiente quando efluente pré-tratado foi submetido ao Fenton Heterogêneo; comprovando que a cor residual presente no efluente pré-tratado é de difícil degradação, haja vista que o processo Fenton não é eficaz na sua remoção.

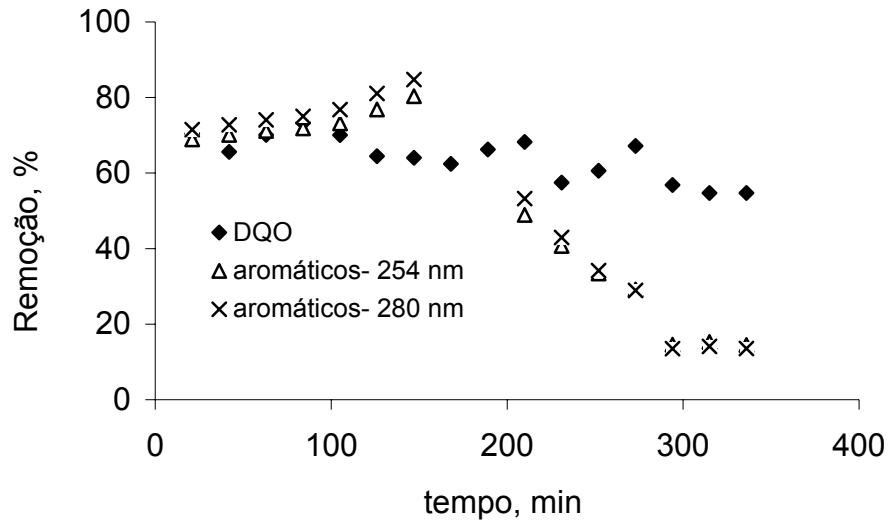


Figura 5.40- Remoção de DQO e de compostos aromáticos por Fenton Heterogêneo em leito fixo para o efluente pré-tratado (pH=3,0; tempo de residência= 20 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).

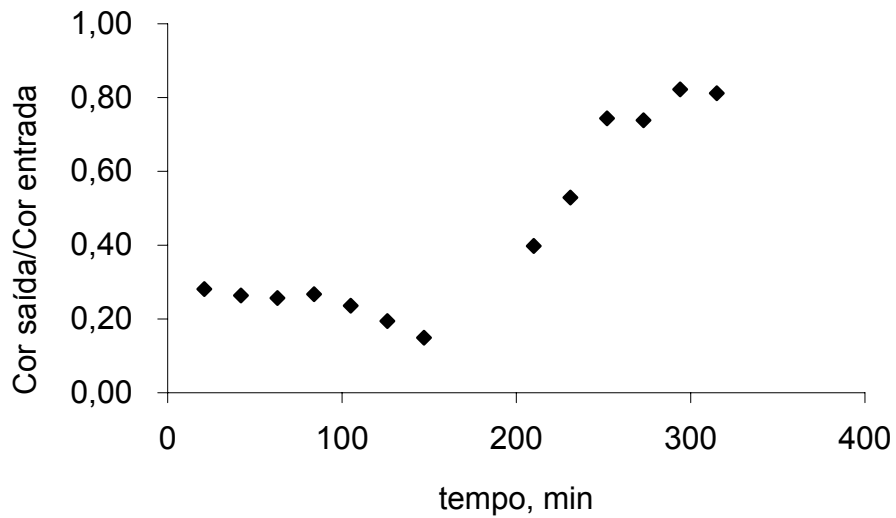


Figura 5.41- Descolorização, a 455 nm, do efluente têxtil pré-tratado por Fenton Heterogêneo em leito fixo (pH=3,0; tempo de residência= 20 minutos e $[DQO]/[H_2O_2]_{entrada}=4:1$).

5.5.4. Conclusões.

A utilização de um catalisador heterogêneo para o tratamento de efluentes têxteis mostrou que o processo é eficiente para a degradação da cor do efluente bruto. Os contaminantes são removidos por um mecanismo complexo que envolve a adsorção, a filtração no meio granular e a reação Fenton heterogênea e homogênea.

Agradecimentos: FINEP/CT-HIDRO; CNPq, Capes.

Este trabalho foi apresentado nas XII Jornadas de Jovens Pesquisadores da AUGM, em Curitiba/PR setembro de 2004.

5.5.5. Referências Bibliográficas.

- AKMEHMET, B. I.; ÖTKER, M. *Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes*. Chemosphere, v. 50, p. 85-95, 2003.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A. *Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide*. Water Research, v.26, p. 4691-4698, 2002.
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th edition. American Public Health Association: Washington DC, 1995.
- ARIENZO, M. *Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite-H₂O₂ suspensions*. Chemosphere, v. 39, p. 1629-1638, 1999.
- BENJAMIN, M.M; SLETTEN, R.S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. *Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand*. Water Research, v. 30, p. 2609-2620, 1996.
- BOWELL, R.J. *Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils*. Applied Geochemistry, v. 9, p. 279-286, 1994.
- CENTI, G.; PERATJONER, S.; TORRE, T.; VERDUNA, M. G. *Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton – type catalysts*. Catalysis Today, v. 55, p. 61-69, 2000.

- DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; MADEIRA, V.; MOREIRA, R.F.P.M. Adsorção e Simultânea Degradação de Efluente Têxtil pelo Processo Fenton Heterogêneo. Anais do V Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Natal, Brasil, 2004b.
- EPA. Emerging technology summary: metals treatment at superfund sites by adsorptive filtration. EPA/540/SR-93-515. Cincinnati, USA, 1993.
- EIIZALDE-GONZÁLVEZ, M.P.; MATTUSCH, J; EINICKE, W.D.; WENRICH, R. *Sorption on natural solids for arsenic removal*. Chemical Engineering Journal, v. 81, p. 187-195, 2001.
- HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; ALBERS, P.; KIWI, J. *Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface*. Water Research, v. 35, p. 750-760, 2001.
- JEON, B-H.; DEMPSEY, B.A.; BURGOS,W.D.; ROYER, R.A. *Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(II)/Me(II) onto hematite*. Water Research, v. 37, p. 4135-4142, 2003.
- KANEKO, K.; CAMARA, S.; OZEKI, S.; SOUMA, M. *Dynamic NO₃⁻ adsorption characteristics of iron oxide-dispersed activated carbon fibers*. Carbon, v. 29, p. 1287-1298, 1991.
- KANG, S-F; LIAO, C-H.; CHEN, M-C. *Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by Fenton process*. Chemosphere, v. 46, p. 923-928,2002.
- KATSOYIANNIS, I; ZOUBOULIS A.I. *Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials*. Water Research, v.36, p. 5141-5155, 2002.
- KOLTHOFF, I. *M. Chem. Weekblad, 17:197, 1920*.
- KWAN, W.P. Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results. PhD Thesis, MIT, USA, 2003.
- LAI, C.H; CHEN C.Y. *Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media*. Chemosphere, v. 44, p. 1177-1184, 2001.
- LAXEN, D.P.H. *Adsorption of Cd, Pb and Cu during the precipitation of hydrous ferric oxide in a natural water*. Chemical Geology, v. 47, 321-332, 1985.

- MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E. *Removal of iron from water using adsorbent carbon. Separation Science and Technology*, v. 39 (1), p. 271-285, 2004a.
- MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSE, H.J. Produto adsorvente para a remoção de íons metálicos e compostos orgânicos de águas e efluentes líquidos. INPI, 2004b (patente pendente).
- OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; LAGO, R.M. *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon*, v.40, p. 2177-2183, 2002.
- THIRUNAVUKKARASU, O.S; VIRARAGHAVAN, T; SUBRAMANIAN, K.S; TANJORE S. *Organic arsenic removal from drinking water. Urban Water*, v. 4, p. 415-421, 2002.
- ZOUBOULIS, A.I.; KYDROS, K.A; MATIS, K.A. *Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. Water Research*, v. 29, p. 1755-1760, 1995.
- WATTS, R.; DILLY, S.E. *Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. Journal of Hazardous Materials*, v. 51, p. 209-224, 1996.

6. CONCLUSÕES.

O processo Fenton homogêneo mostrou-se ser muito eficiente como tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil.

O estudo cinético do processo Fenton homogêneo mostrou que a descolorização e oxidação de compostos aromáticos são reações muito rápidas. Sendo que a cinética de oxidação pôde ser descrita através de um processo em duas etapas: uma primeira etapa rápida, denominada Fe^{+2}/H_2O_2 em que há a formação de radicais hidroxil OH^\bullet ; e uma segunda etapa lenta, denominada Fe^{+3}/H_2O_2 em que há a formação de radicais hidroperóxil HO^\bullet_2 . Estes possuem poder oxidante menor do que aqueles. Os resultados cinéticos também mostraram que a biodegradabilidade do efluente aumenta com o aumento do tempo de reação Fenton; tendendo a um efluente tratado com compostos remanescentes biodegradáveis. A matéria orgânica ainda presente após tratamento não apresentou toxicidade aguda.

A avaliação das relações $[Fe]_T:[H_2O_2]:DQO$ provou haver relações em que a remoção de DQO é independente da concentração inicial de íons ferro. Este fato foi atribuído à elevada reatividade e instabilidade dos radicais OH^\bullet que podem reagir rapidamente com a matéria orgânica ou então serem rapidamente consumidos. Nesta última situação, radicais hidroxil podem reagir entre si recompondo o peróxido de hidrogênio. Este, por sua vez, pode reagir com os próprios radicais hidroxil; atuando assim, não como iniciador, mas como seqüestrador de radicais hidroxil.

Uma remoção de DQO de 75%, relacionada com mínimo custo, foi obtida para a relação $[Fe]_T:[H_2O_2]:DQO$ igual a 400 mg/1000mg/1000mg. Nesta situação, o custo do tratamento para o efluente têxtil- considerando os gastos com peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio- foi de R\$3,1/m³. Uma remoção de 100% de DQO mostrou-se ser economicamente impraticável; mas, como o tratamento pelo processo Fenton homogêneo aumentou a biodegradabilidade do efluente e não apresentou toxicidade, é possível a utilização deste processo como etapa preliminar ao tratamento biológico.

As análises de caracterização dos sólidos utilizados como adsorventes/catalisadores mostram que os compósitos Fe_2O_3 /carvão possuem área BET superior a do sólido suporte e este aumento de área é proporcional a quantidade de óxido de ferro presente no compósito.

No estudo do comportamento cinético de decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador, o modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) pôde ser aplicado com ótima concordância aos dados experimentais. Os valores médios das constantes cinética e de equilíbrio aparentes encontradas foram 0,289 g/L.mim e 0,156 L/g e são aproximadamente independentes do pH.

Os compósitos mostraram aplicabilidade no tratamento de efluentes têxteis como adsorventes ou catalisadores do processo Fenton heterogêneo. Atuando como adsorventes de poluentes presentes em efluentes têxteis, os resultados mostraram que o pH não afeta a remoção de DQO. Entretanto, a capacidade adsortiva de compósito é cerca de duas vezes maior do que a do carvão suporte, fato este que foi relacionado à presença de óxidos de ferro superficiais.

A cinética de degradação de efluente têxtil pelo processo Fenton heterogêneo também se mostrou como um processo típico em duas etapas: uma etapa rápida com formação de radicais hidroxil, seguida de uma etapa lenta com formação de radicais hidroperoxil. Um aumento da concentração de catalisador no efluente proporcionou um acréscimo na remoção de DQO deste pois há um aumento na quantidade de sítios ativos graças ao aumento da quantidade de Fe_2O_3 . O processo Fenton Heterogêneo se mostrou menos sensível ao pH se comparado com o processo Fenton homogêneo.

A filtração adsortiva com o compósito mostrou-se ser eficiente na remoção de cor e compostos aromáticos de efluentes têxteis e esta capacidade foi atribuída à presença de óxido de ferro superficiais. Os resultados obtidos para a degradação do efluente têxtil pelo processo Fenton em leito fixo se mostraram bastante semelhantes aos obtidos por filtração adsortiva e esta pequena diferença pode ser atribuída as baixas constantes cinéticas do processo Fenton heterogêneo se comparadas com as do processo homogêneo.

A conversão de peróxido de hidrogênio sobre o compósito e na presença de efluente é mais rápida do que a decomposição do peróxido de hidrogênio puro em meio aquoso, indicando que o peróxido de hidrogênio também é decomposto em fase líquida com os compostos presentes no efluente líquido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKMEHMET, B.I.; ÖTKER, M. *Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. Chemosphere*, v. 50, p. 85-95, 2003.
- AL-HAYEK, N.; DORÉ, M. *Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine: en Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron. Water Research*, v. 24, p. 973-982, 1990.
- ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of a reactive dyebatch effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₃/UV-A process. *Water Research*, v. 36, p. 1143-1145, 2002.
- ALONSO, M.D.H; CORONADO, J.M., MAIRA, A.J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. *Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, p. 257-267, 2002.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. *A Kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe⁺³- photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. Journal of Hazardous Materials*, B80, p. 241-257, 2000.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. *Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. Water Research*, v. 26, p. 4691-4698, 2002.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V; MAROTTA, R.A.; VOGNA, D. *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. Water Research*, v. 37, p. 993-1004, 2003.
- APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, 19th edition, 1995.
- ARIENZO, M. *Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite-H₂O₂ suspensions. Chemosphere*, v. 39, p. 1629-1638, 1999.

- BARBENI, M.; MINERO, C; PELLIZZETI, L. *Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent*. Chemosphere, v. 16, p. 2225-2232, 1987.
- BALCIOGLU, I.A; ÖTKER, M. *Treatment of Pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes*. Chemosphere, v. 50, p. 85-95, 2003.
- BENETIZ, F.J.; ACERO, J.L; REAL, F.J. *Degradation of Carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials*, B89, p. 51-65, 2002.
- BENJAMIN, M.M; SLETTEN, R.S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. *Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand*. *Water Research*, v. 30, p. 2609-2620, 1996.
- BOWELL, R.J. *Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils*. *Applied Geochemistry*, v. 9, p. 279-286, 1994.
- CENTI, G.; PERATJONER, S.; TORRE, T.; VERDUNA, M.G. *Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton – type catalysts*. *Catalysis Today*, v. 55, p. 61-69, 2000.
- CHANG, C.N; MA, Y.S.; ZING, F.F. *Reducing the formation of disinfection by-products by pre- ozonation*. Chemosphere, v. 46, p. 21-30, 2002.
- CHRISTENSEN, H; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. *Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures*. *Journal Physics and Chemistry of Solids*, v. 86, p. 1588-1590, 1982.
- CHOU, S.; HUANG, C. *Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide*. Chemosphere, v. 38, p. 2719-2731, 1999.
- CHOU, S.; HUANG, C. *Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized – bed reactor*. *Applied Catalysis A: General*, v. 185, p. 237-245, 1999.
- CONTRERAS, S.; RODRÍGUEZ, M., AL MOMAMI, F.; SANS, C.; ESPULGAS, S. *Contribution of the ozonation pre- treatment to the biodegradation of aqueous solution of 2,4-dichlorophenol*. *Water Research*, v. 37, p. 3164-3171, 2003.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics . Editado por RC West, M. J. Astle; W. H Beyer. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1985.

- CRUZ, R.M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade”, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, 2000.
- DANTAS, T.L.P.; MOREIRA, R.P.M.; JOSÉ, H.J. *Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater*. Acta Scientiarum, v. 25, p.91-95, 2003.
- DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P; MOREIRA, R.F.P.M; JOSÉ, H.J. *Tratamento de efluente têxtil pelo Processo Fenton*. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, Brasil, 2004a.
- DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P; MADEIRA, V.S.; MOREIRA, R.F.P.M. *Adsorção e Simultânea Degradação de Efluente Têxtil pelo Processo Fenton Heterogêneo*. Anais do V Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Natal, Brasil, 2004b.
- DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.
- EIIZALDE-GONZÁLVEZ, M.P.; MATTUSCH, J; EINICKE, W.D.; WENRICH, R. *Sorption on natural solids for arsenic removal*. Chemical Engineering Journal, v. 81, p. 187-195, 2001.
- EPA. Emerging technology summary: metals treatment at superfund sites by adsorptive filtration. EPA/540/SR-93-515. Cincinnati, USA, 1993.
- ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research, v. 36, p. 1034-1042, 2002.
- FENTON, H.J. H. Oxidation of Tartaric acid in presence of iron. *Chem. Soc. J. Lond.*, v. 65, p. 899- 910, 1894.
- FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S. *Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency*. Water Research, v.36, p.4255-4262, 2002.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. *Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe^{II}/H₂O₂: Mécanismes réactionnels et modélisation*. New Journal Chemistry, p. 263-268, 1998.

- GALLARD, H.; DE LAAT, J. *Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound*, *Water Research*, v. 34, p. 3107-3116, 2000.
- GOI, A.; TRAPIDO, M. *Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study*. *Chemosphere*, v. 46, p. 913-922, 2002.
- HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; ALBERS, P.; KIWI, J. *Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface*. *Water Research*, v. 35, p. 750-760, 2001.
- HICKWEY, W.J.; ARNOLD, S.M.; HARRIS, R.F. *Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimisation and product quantification*. *Environmental Science Technologic*, v. 29 (8), p. 2083-2089, 1995.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. *Advanced chemical oxidation; its present role and potencial future in hazardous waste treatment*. *Waste Mgmt.*, v. 13, p. 361-377, 1993.
- HUANG, H-H.; LU, M-C.; CHEN, J-N. *Catalytic decomposition of hidrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides*. *Water Research*, v. 35, p. 2291-2299, 2001.
- ICQ. *Apostila de Análises das Indústrias Químicas Cubatão Ltda*. São Paulo, 2003.
- JEON, B-H.; DEMPSEY, B.A.; BURGOS, W.D.; ROYER, R.A. Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(II)/Me(II) onto hematite. *Water Research*, v. 37, p. 4135-4142, 2003.
- JIRARATANANON, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P. *Performance Evaluation of Nanofiltration Membranes for Treatment of Effluents Containing Reactive Dye and Salt*. *Desalination*, v. 130, p.177-183, 2000.
- JOSHI, M.; MUKHERJEE, A.K.; THAKUR, B. D. *Development of a new styrene copolymer membrane for recycling of polyester fibre dyeing effluent*. *Journal of Membrane Science*, v. 189, p. 23-40, 2001.

- KANEKO, K.; CAMARA, S.; OZEKI, S.; SOUMA, M. *Dynamic NO₃⁻ adsorption characteristics of iron oxide-dispersed activated carbon fibers*. Carbon, v. 29, p. 1287-1298, 1991.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*. Water Research, v. 34, p. 2786-2790, 2000.
- KANG, S.F.; LIAO, C.H.; CHEN M.C. *Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process*. Chemosphere, v. 46, p. 923-928, 2002.
- KATSOYIANNIS, I; ZOUBOULIS; A.I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. Water Research, v. 36, p. 5141-5155, 2002.
- KHAN, A. J.; WATTS, R.J. Mineral catalyzes peroxidation of tetrachloroethylene by hydrogen peroxide. Water, Air and soil Pollution, v. 88, p. 247-260, 1996.
- KUO, W.G. *Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent*. Water Research, v. 26, p. 881-886, 1992.
- KOLTHOFF, I. M. Chem. Weekblad, 17:197, 1920.
- KWAN, W.P. *Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results*. PhD Thesis, MIT, USA, 2003.
- LAI, C.H; CHEN, C.Y. *Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media*. Chemosphere, v. 44 , p. 1177-1184, 2001.
- LAXEN, D.P.H. *Adsorption of Cd, Pb and Cu during the precipitation of hydrous ferric oxide in a natural water*. Chemical Geology, v. 47, p. 321-332, 1985.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. *Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide*. Water Science and Technologic, v. 34, p. 57-64, 1996.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication*. Environmental Science and Technologic, v. 32, p.1417-1423, 1998.
- LIN, S.H.; LO, C.C. *Fenton process for treatment of desizing wastewater*. Water Research, v. 31, p. 2050-2056, 1997.
- LIN, S.H.; PENG, C.F. *Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent*. Journal of Environmental Science Health, A:30, p. 89-101, 1995.

- LOPES, C.N. *Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 1999.
- MALETZKY, P.; BAUER, R. *The Photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds*. *Chemosphere*, v. 37, n. 5, p. 899-909, 1998.
- MALICK, P.K.; SAHA, S. K. *Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as a catalyst*. *Separation and Purification Technology*, v. 31, Issue 3, p. 241-250, 2003.
- MATOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J. R. *Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação*. *Química Nova*, v. 26, n. 3, P. 373-380, 2003.
- MATTHEWS, R.S. *Artemia Salina as a testy organism for measuring superoxide-mediated toxicity*. *Brief Communication*, v. 18, p. 919-922, 1995.
- METCALF, J.S.; LINDSAY, J, BEATTIE, K.A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M.L.; TÖRÖKNÉ, A.K.; CODD, A. *Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Atemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins*. *Toxicon*, v. 40, p. 1115- 1120, 2002.
- MIYA, T.S.; HOLCK, H.G.O; YIM, G.K.W; MENNEAR, J.H.; SPERATTO, G.R. *Laboratory Guide Pharmacologic*, Mineapolis, 4th edition, 1973.
- MOREIRA, R.F.P.M; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J.; HUMERES, E. *Removal of iron from water using adsorbent carbon*. *Separation Science and Technology*, v.39 (1), p. 267-281, 2004a.
- MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSE, H.J. *Produto adsorvente para a remoção de íons metálicos e compostos orgânicos de águas e efluentes líquidos*. INPI, 2004b (patente pendente).
- OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; LAGO, R.M. *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*. *Carbon*, v. 40 , p. 2177-2183, 2002.
- OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; GARG, V.K.; LAGO, R.M. *Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*. *Applied Clay Science*, v. 22, p. 169-177, 2003.

- OTURAN, M.A.; OTURAN, N.; LAHITTE C.; TREVIN, S. *Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, n.1-2, p. 96-102, 2001.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. *Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents*. *Water Reserach.*,v. 36, p. 2703-2710, 2002a.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J.A.G.; DOMÉNECH, X.; PERAL; J. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63-74, 2002b.
- PRATAP, K.; LEMLEY, A. T. *Eletrochemical peroxide treatmentof aqueous herbicide solutions*. *Journal of agriculture Food Chemistry*, v. 42, p. 209-215, 1994.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D. *Chemical oxidation of chlorinated organics by hidrogen peroxide in the presence of sand*. *Environmental Science Technologic*, v. 28, p. 394-400, 1994.
- RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARI, C. Photo- Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of photo- treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, v. 151, p. 129-135, 2002.
- RODRIGUEZ, M.; KIRCHNER, A.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E; ESPLUGAS, S. *Influence of H₂O₂ and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene*. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, v. 133, p. 123-127, 2000.
- ROE, B. A.; LEMLEY, A. T. *Treatment of two insecticides in a electrochemical Fenton system*. *Journal of Environmental Science Health ,B:30*, p. 261-281, 1996.
- ROZZI, A.; ANTONELLI, M.; ARCARI, M. *Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse*. *Water Science. Technologic*, v. 40, n. 4-5, p. 409-416, 1999.

- RUSH, J.D.; BIELSKII, B.H.J. *Pulse radiolytic studies of HO_2/O_2^- with Fe (II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implications on the occurrence of the Haber- Weiss reaction.* Journal Physics Chemistry of Solids, v. 89(23), p. 5062-5066, 1985.
- RUTHVEN, D. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes.* John Wiley & Sons, New York, 1980.
- SALTIMIRAS, D.A.; LEMLEY, A.T. Atrazine degradation by anodic fenton treatment. *Water Research*, v. 36, p. 5113-5119, 2001.
- SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2000.
- SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R.M. *Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization.* VCH Publishers, Inc. New York, 1991.
- SEDLAK, D. L.; ANDREN, A.W. *Oxidation of chlorobenzenes with Fenton's reagent.* Environmental Science, v. 25, p. 777-783, 1991.
- STIPP, S.L.S.; HANSEN, M.; KRISTENSEN, R.; HOHELLA, M.F.; BENNEDSEN, L.; DIDERIKSEN, K.; BALIC-ZUNIC, T.; LÉONARD, D.; MATHIEU, H-J. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment, *Chemical Geology*, v. 190 , p. 321-337, 2002.
- SOLOZHENKO, E.G.; SOBOLEVA, N.M.; GONCHARUK, V.V. *Decolorizing of azodye solutions by Fenton's oxidation.* *Water Research*, v. 29, p. 2206-2210, 1995.
- TALINLI, I.; ANDERSON, G.K. *Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test.* *Water Research*, v. 26, p.107-110, 1992.
- THIRUNAVUKKARASU, O.S; VIRARAGHAVAN, T; SUBRAMANIAN, K.S; TANJORE S. *Organic arsenic removal from drinking water.* *Urban Water*, v. 4, p. 415-421, 2002.
- ZOUBOULIS, A.I.; KYDROS, K.A; MATIS, K.A. *Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines.* *Water Research*, v. 29, p. 1755-1760, 1995.
- WALLING, C. *Fenton's reagent revisited.* *Acc. Chemistry Research*, p. 125, 1975.

- WALLING, C.; KATO, S. The Oxidation of alcohols by Fenton's reagent: effect of copper ion. *Journal of American Chemistry Society*, v 93, p. 4275- 4283, 1971.
- WATTS, R.; DILLY, S. E. *Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. Journal of Hazardous Materials*, v. 51, Issues 1-3, p. 209-224, 1996.
- WATTS, R. J.; SUNDSTROM, E. H.; KLEI, H.H. *Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. Waste Hazardous Material*, v. 4, p. 165-172, 1990.
- YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E. ; MIELCZARSKI, J.; ALBERS, P. KIWI, J. *Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric, Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 39-50, 2004.

ANEXOS.

- **Estimativa Preliminar de custos para Tratamento de Efluente Têxtil pelo Processo Fenton.**

Para cálculo dos custos com reagentes para o tratamento de efluente têxtil pelo Processo Fenton, foram levados em conta os gastos com ácido sulfúrico (para abaixamento de pH do efluente de 9.0 a 3.0); soda cáustica (para elevação do pH de 3.0 para 8.5) e peróxido de hidrogênio 50%. Em tempo: as reações foram realizadas para uma concentração fixa de íons ferro de 400 mg/L e concentrações de peróxido de hidrogênio de 100, 200, 300, 400, 1000 e 5400 mg/L.

Os valores de cada reagente, em reais por tonelada, para cálculo dos custos foram:

- **Ácido sulfúrico:** R\$ 800,00/tonelada;
- **Hidróxido de Sódio:** R\$ 631,00/tonelada;
- **Peróxido de Hidrogênio:** R\$1900,00/tonelada.

A Tabela A.1 apresenta os custos totais e de cada reagente (R\$/m³ de efluente) para as distintas remoções de DQO pelo processo Fenton.

Tabela A.1- Custos de cada reagente e custo global para distintas remoções de DQO.

Reagentes	Remoção de DQO					
	46,8%	49,5%	52,5%	57,6%	68,71%	75,3%
H ₂ SO ₄ , R\$/m ³	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
NaOH, R\$/m ³	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
H ₂ O ₂ , R\$/m ³	0,19	0,38	0,57	0,76	1,90	10,26
Total, R\$/m³	1,42	1,61	1,80	1,99	3,13	11,49

A Tabela A.2 apresenta os percentuais de cada reagente sobre o custo total para as distintas remoções de DQO pelo processo Fenton.

Tabela A.2- Custos percentuais e custo global para distintas remoções de DQO.

Reagentes	Remoção de DQO					
	46,8%	49,5%	52,5%	57,6%	68,71%	75,3%
H ₂ SO ₄ , %	26,0	23,0	20,5	18,6	11,8	3,2
NaOH, %	60,5	53,4	47,7	43,2	27,4	7,5
H ₂ O ₂ , %	13,4	23,6	31,7	38,2	60,8	89,3
Total, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0