

MARCUS FELIPE D. M. SANTOS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO DIRETO
(BLACK DIRECT 38) ATRAVÉS DE PROCESSOS
FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS**

Florianópolis – SC

2008

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

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO DIRETO
(BLACK DIRECT 38) ATRAVÉS DE PROCESSOS
FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS**

Orientadora: Prof. Dr^a. Regina F. P. Muniz Moreira.

Co – Orientadores: Prof. Dr. Humberto Jorge José.

Prof. Dr^a. Mônica M. Diniz Leão

Marcus Felipe D. M. Santos

Fevereiro de 2008

Florianópolis - SC

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

***"A felicidade não depende do que nos falta,
mas do bom uso que fazemos do que temos".***

Thomas Hardy

Aos meus queridos pais, mas principalmente ao meu pai, Jorge, que infelizmente não pôde me acompanhar na minha formação profissional, mas foi muito importante na minha formação como pessoa, deixando-me princípios de grande valor e incorruptíveis.

AGRADECIMENTOS

À minha família que sempre me apoiou em todas as minhas escolhas, sendo estas difíceis ou fáceis.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pela infra-estrutura e oportunidade que possibilitou não só a minha formação como Mestre, mas também como pessoa e cidadão.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Engenharia Sanitária que me acolheu como se de lá fosse, possibilitando a complementação de meus trabalhos.

A minha namorada e amiga, Giovana, que soube me apoiar e incentivar na reta final desta jornada.

À Professora Regina, minha orientadora e professora, por ter confiado a mim este trabalho, dando assim oportunidade para o meu desenvolvimento.

À Professora Mônica pela co-orientação, amizade e pela forma como me acolheu em Belo Horizonte, deixando-me totalmente confortável para a complementação deste trabalho, além das longas conversas sobre atualidades que tínhamos ao final do expediente.

Aos meus colegas de laboratório LEMA, principalmente ao Rênio, Tirzhá, Elaine, Aziza, Anderson, Ademir e Thiago pelas tantas horas divagando sobre tudo e sobre nada, sempre acabando em longas gargalhadas.

Aos meus ajudantes e amigos de Laboratório, Ailton e Rodrigo (UFMG), pela ajuda nos experimentos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus velhos amigos, Rachel, Brunão, Sílvio e Chicão, e aos novos amigos, Camila, Rúbia, Thiago e Danilo, vocês todos me ajudaram muito, seja com orientações técnicas e puxões de orelha ou com palavras de consolo e momentos de descontração, vocês moram no meu coração.

À Fernanda por todo incentivo, conselhos e carinhos que me guiaram no início deste trabalho.

Agradeço muito a todos aqui citados e aqueles não citados que de alguma forma fizeram parte da minha vida durante esses dois anos, vocês são diretamente responsáveis pela pessoa que sou hoje.

Muito obrigado!

RESUMO

O processo Fenton Clássico tem se mostrado altamente eficiente na oxidação de corantes e de uma grande variedade de poluentes orgânicos resistentes, mas possui em desvantagem o elevado custo do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pH restrito e a formação de lodo devido à precipitação do ferro, na etapa de coagulação. O processo foto-Fenton Homogêneo tem maior velocidade de degradação dos poluentes que o Fenton Clássico, porém a quantidade de H_2O_2 requerida para alcançar a completa mineralização ainda permanece alta, tornando o processo não muito atrativo do ponto de vista econômico, além de ainda permanecer o problema da formação do lodo.

O processo Fenton Heterogêneo surge como alternativa para contornar algumas dessas desvantagens. O processo consiste na utilização de um catalisador sólido composto, eliminando assim a etapa de coagulação do lodo e diminuindo a dependência do pH presente no foto-Fenton homogêneo, além de poder ser facilmente recuperado ao final do processo.

A injeção de oxigênio molecular também pode ajudar na mineralização de corantes dissolvidos em água através das reações Fenton e foto-Fenton, atuando como aceptor de elétrons e substituindo, pelo menos parcialmente, o peróxido de hidrogênio. A quantidade de O_2 parece ser dependente do pH, da temperatura e da concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

Este trabalho tem como objetivo avaliar duas alternativas para redução do consumo de H_2O_2 e da formação de lodo no processo Foto-Fenton. Para isso, ar atmosférico foi injetado no sistema reacional, como oxidante adicional, e um catalisador insolúvel de ferro, a pirita (FeS_2) foi utilizado como fonte de ferro. Uma solução aquosa contendo o corante Lurazol SN (Direct Black38), foi usada como sistema modelo para o estudo da cinética de degradação.

A pirita (FeS_2) foi escolhida por ser um catalisador com alto teor de ferro, pela sua estrutura química bem conhecida e pelo baixo custo, além de ser abundante em ambientes superficiais.

A cinética de degradação foi avaliada em reator descontínuo sob diferentes condições de pH, concentração de H_2O_2 , dosagem de catalisador, concentração de corante e adição ou não de ar dissolvido. Em intervalos regulares de tempo, alíquotas da

solução foram retiradas e filtradas em membrana 0,22 μ m e a concentração de corante não convertido foi determinada espectrofotometricamente a 590nm. Foram avaliados os efeitos dos parâmetros operacionais acima descritos sobre o processo de degradação do corante.

Os resultados mostraram que a cinética de degradação do Lurazol SN através dos processos Fe(II)/H₂O₂/UV, Fe(II)/H₂O₂/Ar/UV pode ser descrito por um modelo de pseudo-primeira ordem, e que a adição de ar atmosférico não altera a velocidade de descolorização apreciavelmente. As energias de ativação dos processos de oxidação Fe(II)/H₂O₂/UV e Fe(II)/H₂O₂/Ar/UV são, respectivamente, 12,6 e 8,6 kJ/mol.

A degradação do corante através do processo heterogêneo usando Pirita/H₂O₂/UV e Pirita/H₂O₂/Ar/UV é mais lenta do que nos processos homogêneos, devido às limitações difusionais características dos processos heterogêneos e devido à lenta liberação de ferro para a fase líquida. Entretanto, observou-se que o peróxido de hidrogênio é cataliticamente decomposto para formar radicais hidroxila tanto pelas reações em fase homogênea (pelo Fe(II) lixiviado para a fase líquida), como pelas reações heterogêneas na superfície da pirita. A decomposição do corante obedeceu a uma lei cinética de ordem zero e acontece apenas em fase aquosa. A energia de ativação da reação de degradação do corante através do processo Pirita/H₂O₂/UV é 18,5 kJ/mol, valor muito próximo ao encontrado para os sistema Fe(II)/H₂O₂/UV.

Os resultados indicam que as reações homogêneas de degradação de corante têm maior importância do que as reações que ocorrem na superfície do sólido, mas nos sistemas heterogêneos, estas reações são limitadas pela liberação do ferro para a solução, tornando o processo mais lento e mais eficiente na remoção de cor.

Palavras chave: Foto-Fenton; Peróxido de Hidrogênio; Ar atmosférico; Pirita; Black Direct 38.

ABSTRACT

The Fenton process has been shown highly efficient for the degradation of dye and a variety of recalcitrant organic pollutants, but some disadvantages have been pointed out as the high cost of hydrogen peroxide (H_2O_2) and the sludge generated due to iron coagulation/precipitation. The photo-Fenton process is faster than Fenton process for pollutants degradation, however the amount of H_2O_2 required in the oxidation is not reduced enough to make the process industrially feasible, besides, the sludge generation is still a problem.

The Heterogenous Fenton process has emerged as alternative to solve these disadvantages. This process uses a solid catalyst, therefore the sludge coagulation step can be eliminated and the pH-dependency reduced, besides, this kind of catalyst can be easily recovered in the end of the process.

When Fenton and photo-Fenton are used to mineralize dye solutions, molecular oxygen (O_2) can play an important role as electrons acceptor and replacing, at least partially, the hydrogen peroxide. The amount of O_2 seems to be independent of pH, temperature and initial concentration of H_2O_2 .

This work aims to evaluate two alternatives to reduce of H_2O_2 consumption and sludge generation in the photo-Fenton process. For that, atmospheric air was bubbled into reactional system, as an extra oxidant, and pyrite (FeS_2) was used as a solid catalyst. A dye solution with Lurazol SN (Direct Black38) was used as a model system to evaluate the decolouration kinetics.

The Pyrite (FeS_2) has been chosen for being a high iron content catalyst, for its well known chemical structure and its low-cost, besides it can be easily founded in surface environments.

The reaction was carried out in a batch reactor under different conditions of pH, H_2O_2 concentration, catalyst dose, dye concentration and with or without bubbling of atmospheric air. Some samples was taken and filtrated with membrane 0,22 μm and the non-converted dye concentration was measured in spectrophotometer, at 590 nm. The influence of operational parameters in dye degradation was investigated.

The results show that the degradation of Lurazol SN through the processes Fe(II)/H₂O₂/UV, Fe(II)/H₂O₂/Air/UV can be described by pseudo first order model, and the bubbling of atmospheric air do not affect the rate of degradation, in a short time. The activation energy (E_a) for both processes are 12,6 and 8,6 kJ/mol, respectively.

The dye degradation through heterogeneous processes, Pyrite/H₂O₂/UV and Pyrite/H₂O₂/Air/UV, is slower than the homogenous one. This is due to the difusional limitations, a common characteristic of the heterogeneous systems, and due to the slow leaching of iron. However, it was observed that H₂O₂ is catalytically decomposed by the catalyst surface and by the soluble iron. The dye degradation obeys zero order model and it takes place only in aqueous phase. The $E_a = 18,5$ kJ/mol was very close to the one achieved for homogeneous systems.

The results show that homogeneous reactions seems to be more important than the reactions that takes place in the catalyst surface, but in the heterogeneous system, these reactions are controlled by the release of the iron in the solution, which makes the process a slightly slower in the beginning and more efficient in the color removal.

Key-words: Photo-Fenton; Hydrogen peroxide; Atmospheric air; Pyrite; Black Direct 38.

ÍNDICE

RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
INDÍCE DE TABELAS	XIII
INDÍCE DE FIGURAS	XIV
SIMBOLOGIA	XVI
1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CORANTES.....	22
3.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA).....	25
3.2.1 PROCESSO H ₂ O ₂ /UV.....	27
3.2.2 FOTOCATÁLISE.....	29
3.2.3 PROCESSO FENTON.....	34
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
4.1 MATERIAIS.....	45
4.1.1 CORANTE.....	45
4.1.2 FOTO-REATOR.....	46
4.1.3 CATALISADORES E REAGENTES.....	47
4.2 MÉTODOS.....	47
4.2.1 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	47
4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	49
4.3.1 REAÇÃO FOTO-FENTON HOMOGÊNEO.....	49
4.3.2 REAÇÃO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO.....	49
4.3.3 REAÇÃO FOTO-FENTON COM ADIÇÃO DE AR DISSOLVIDO.....	49
4.3.4 REAÇÃO UV – PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 CARCTERIZAÇÃO DO CORANTE DIRECT BLACK 38.....	50
5.2 ANÁLISES PRELIMINARES.....	52
5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H ₂ O ₂).....	54

5.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	58
5.5	INFLUÊNCIA DO PH	60
5.6	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO	62
5.7	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CORANTE	66
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	69
6.1	CONCLUSÕES	69
6.2	SUGESTÕES	70
7	REFERÊNCIAS.....	71

INDÍCE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Potencial de oxidação para vários oxidantes	26
Tabela 3.2 - Tipos de processos oxidativos avançados.....	27
Tabela 3.3 - Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton.....	40
Tabela 3.4 - Alguns catalisadores utilizados para o processo Fenton Heterogêneo....	42
Tabela 4.1 - Características do corante Black Direct 38.....	45
Tabela 4.2 - Composição química da pirita	47
Tabela 5.1 - Relação da velocidade inicial de descolorização com a concentração inicial de H ₂ O ₂	56
Tabela 5.2 - Relação da Temperatura com a velocidade inicial de descolorização	58
Tabela 5.3 - Relação da concentração de Fe(II) com a velocidade inicial de descolorização.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes.....	24
Figura 3.2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor.....	31
Figura 4.1 - Esquema de montagem para os ensaios de foto-Fenton homogêneo e heterogêneo	46
Figura 5.1 - Espectro UV/vis do Corante Black Direct 38.....	50
Figura 5.2 - Curva de calibração para o corante Direct Black 38.....	51
Figura 5.3 - Ponto de carga zero(pH _{pzc}) para a pirita	51
Figura 5.4 - Cinética de descolorização sob diferentes condições. [H ₂ O ₂] ₀ = 40mg/L, [Cor] ₀ = 100 mg/L, pH 3, T = 25 °C, [Pirita] ₀ = 204,8 mg/L e fluxo de ar = 1,3 mL/min.....	52
Figura 5.5 - Remoção de cor pelos processos UV, UV/Ar, UV/Pirita e H ₂ O ₂ /UV. Tempo de residência = 60 min, [H ₂ O ₂] ₀ = 40mg/L, [Cor] ₀ = 100 mg/L, pH 3, T = 25 °C, [Pirita] ₀ = 204,8 mg/L e fluxo de ar = 1,3 mL/min	53
Figura 5.6 - Cinética de descolorização através do processo foto-Fenton utilizando diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ . [Cor] ₀ = 100 mg/L, [Fe(II)] ₀ = 5 mg/L, pH = 3 e T = 25 °C. (a) Foto-Fenton Clássico (b) Foto-Fenton com adição de ar atmosférico (fluxo de ar = 1,3 mL/min) (c) Foto-Fenton Heterogêneo (Pirita).....	54
Figura 5.7 - Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na velocidade inicial de descolorização.....	57
Figura 5.8 - Energia de Ativação aparente para os sistemas foto-Fenton com e sem a adição de ar atmosférico e foto-Fenton heterogêneo	59

Figura 5.9 - Relação da velocidade inicial de descolorização em diferentes valores de pH. $[H_2O_2]_0 = 40$ mg/L, $[Cor]_0 = 100$ mg/L, $[Fe(II)]_0 = 5$ mg/L, $T = 25^\circ C$ e fluxo de ar = 1,3 ml/min, $t = 60$ min.	61
Figura 5.10 - Cinética de descolorização para diferentes concentrações iniciais de Fe(II). $[H_2O_2]_0 = 40$ mg/L $[Cor]_0 = 100$ mg/L, pH 3 e $T = 25^\circ C$. (a) Foto-Fenton Clássico (b) Foto-Fenton com adição de ar atmosférico (fluxo de ar = 1,3 mL/min) (c) Foto-Fenton Heterogêneo (Pirita).....	63
Figura 5.11 - Efeito da concentração inicial de Fe(II).....	64
Figura 5.12 - Cinética de degradação da cor para os sistemas foto-Fenton Clássico e foto-Fenton Heterogêneo em condições ótimas de operação. $[H_2O_2]_0 = 100$ mg/L, $[Cor]_0 = 100$ mg/L, pH 3, $T = 25^\circ C$, $[Fe(II)]_0 = 5$ mg/L e $[Pirita] = 136$ mg/L.....	65
Figura 5.13 - Cinética de degradação da cor para diferentes concentrações iniciais de Corante. $[H_2O_2]_0 = 40$ mg/L , $[Fe(II)]_0 = 5$ mg/L, pH 3 e $T = 25^\circ C$. (a) Foto-Fenton Clássico (b) Foto-Fenton com adição de ar atmosférico (fluxo de ar = 1,3 mL/min) (c) Foto-Fenton Heterogêneo (Pirita).....	67
Figura 5.14 - Efeito da velocidade inicial de reação com a concentração inicial de corante.....	68

SIMBOLOGIA

[Cor]	Concentração do corante Lurazol SN em solução
[Cor] ₀	Concentração inicial do Lurazol SN em solução
[Fe(II)] ₀	Concentração inicial de íons Fe(II) em solução
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio em solução
[H ₂ O ₂] ₀	Concentração inicial de peróxido de hidrogênio em solução
Abs	Absorbância
Ads	Adsorvido
APHA	<i>American Public Health Association</i>
Ar	Ar atmosférico
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
DB38	Corante Direct Black 38
DBO	Demanda Biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
E°	Potencial de oxidação
E _a	Energia de ativação aparente
Fe(OH) ₃	Hidróxido férrico
FeS ₂	Pirita
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato ferroso heptahidratado
hν	Fóton de luz UV
HO ₂ •	Radical Hidroperoxil
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
k	Constante de pseudo-primeira ordem
LEMA	Laboratório de Energia e Meio ambiente
NaOH	Hidróxido de sódio
O ₂	Oxigênio molecular
O ₃	Ozônio
OH•	Radical Hidroxil
pH _{pcz}	pH onde ponto de carga é zero
POA	Processos oxidativos avançados

r_0	Velocidade inicial de desaparecimento do substrato orgânico
R	Composto orgânico
R*	Radical orgânico
T	Temperatura
t	Tempo
TiO ₂	Dióxido de titânio
TOC	Carbono orgânico total
UV	Radiação ultravioleta
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda onde a absorbância é máxima

1 INTRODUÇÃO

O aumento da necessidade de água propriamente tratada para consumo humano e para fins de reuso tem motivado um esforço substancial em pesquisa na última década (Peralta-Hernández et al., 2006). Tem sido freqüentemente observado que poluentes não degradados pelo tratamento biológico podem ser caracterizados pela alta estabilidade química e/ou pela forte dificuldade de serem completamente mineralizados. Nestes casos é necessário adotar sistemas reativos mais efetivos que aqueles adotados em processos tradicionais de purificação (Adreozzi et al., 1999).

Em virtude disso, os processos de oxidação avançada vêm sendo uma grande opção de tratamento para contaminantes de difícil degradação. Dentre os processos oxidativos avançados, as reações tipo Fenton e foto-Fenton são as promissoras pois fornecem um alto rendimento reacional, apresentam baixo custo de tratamento e facilidade na manutenção e operação (Kusic et al., 2007; Núñez et al., 2006).

Porém, diversos autores têm demonstrado que a completa mineralização de compostos orgânicos através do processo Fenton é raramente alcançada (Utset et al., 2000; Tolman & Barton, 1993) e muitas vezes, a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária para alcançar a decomposição desejada é elevada.

O alto preço do H_2O_2 comercial e os custos operacionais com manuseio e manutenção da concentração própria desde composto durante o processo de purificação de água, tornaram-se um dos principais problemas para o largo uso do processo Fenton. (Peralta-Hernandez et al., 2006).

Alguns autores vêm realizando estudos em busca de alternativas para a economia de insumos como a geração *in situ* de H_2O_2 (Peralta-Hernandez et al., 2006), a utilização de luz solar para irradiar o sistema foto-Fenton (Pérez et al., 2002) e a utilização de catalisadores alternativos (Arienzo, 1999; Muthuvel & Swaminathan, 2007).

Foi reportado por Utset *et al.* (2000) que o oxigênio dissolvido tem um papel importante na oxidação de moléculas orgânicas pelo processo Fenton, e poderia atuar como transportador de elétrons. Assim, seria possível a substituição de peróxido de hidrogênio por oxigênio, pelo menos em parte, diminuindo o consumo deste insumo e os custos do sistema de tratamento.

Outra via de economia de insumos é a utilização de outros tipos de catalisadores que possibilitem uma decomposição mais rápida e seletiva do peróxido de hidrogênio, além de evitar a geração posterior do lodo pela etapa de coagulação/precipitação do ferro solúvel. Alaton & Balcioglu (2001) reportam ser essa uma das principais desvantagens do processo Fenton em relação ao processo H_2O_2/UV , gerando um alto custo na neutralização do pH e no procedimento de separação.

Para tanto, têm sido propostos os sistemas heterogêneos, isto é, sistemas nos quais catalisadores sólidos são usados, eliminando assim a etapa adicional de separação do lodo de ferro no final da reação dos processos fenton homogêneos.

Segundo Machado (2007), a pirita apresentou bons resultados como catalisador na decomposição de efluentes têxteis. Arienzo (1999) e Matta et al. (2007) obtiveram bons resultados utilizando pirita para o tratamento de efluente contendo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) através do processo Fenton, foto-Fenton e Fenton-modificado.

A pirita é produto da recuperação do rejeito da extração do carvão mineral e foi utilizada nesse trabalho sem nenhum tratamento prévio. Geralmente a pirita e outros rejeitos da mineração do carvão são lançados em aterro industriais presentes nas empresas.

Ainda para tornar o processo de decomposição de substâncias aromáticas mais rápido, pode-se utilizar uma fonte de irradiação luminosa, responsável pela geração extra de radicais oxidantes.

Na presença de luz, reações adicionais que produzem radical hidroxila ou aumentam a velocidade da produção deste radical podem ocorrer. Chamado de foto-Fenton, este sistema pode resultar numa degradação mais eficiente de poluentes do que o processo Fenton (Tarr, 2003).

O presente trabalho objetivou apresentar estratégias que possibilitem aumentar a viabilidade do processo foto-Fenton, diminuindo o consumo de reagentes e a geração de lodo ao final do processo, além de estabelecer a influência de parâmetros operacionais sobre a atividade catalítica da pirita.

Este trabalho é dividido em 6 Capítulos, e apresenta no Capítulo 2, os objetivos e metas principais relacionados à proposta de dissertação. No Capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica sobre os Processos Oxidativos Avançados (POA). O Capítulo

4 apresenta a metodologia e o detalhamento experimental adotado para a abordagem da proposta de dissertação, detalhando os ensaios experimentais, bem como os métodos analíticos utilizados para a determinação dos parâmetros de controle substrato modelo. O Capítulo 5 apresenta os resultados desta dissertação. E, por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar diferentes estratégias para a diminuição do uso do Peróxido de Hidrogênio e a formação de lodo no processo foto-Fenton, avaliando a influência dos parâmetros operacionais na remoção de cor de uma solução aquosa contendo o corante Lurazol SN,

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Estudar a cinética de degradação do corante Preto Lurazol SN (Black Direct 38) através do processo foto-Fenton homogêneo, com e sem a adição de ar atmosférico, em reator batelada;
- b. Estudar a cinética de degradação do corante Preto Lurazol SN através do processo foto-Fenton heterogêneo, usando a pirita como catalisador, em reator batelada, com e sem a adição de ar atmosférico;
- c. Estudar o processo foto-Fenton (homogêneo e heterogêneo) em batelada, avaliando-se o efeito da temperatura, pH, da concentração inicial de corante e de H_2O_2 , e da dosagem de catalisador na remoção de cor e DQO;
- d. Comparar a cinética de degradação do corante para o processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo.
- e. Comparar resultados obtidos através dos processos foto-Fenton homogêneo e heterogêneo em relação aos obtidos pelo processo Uv/Peróxido de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES

Todas as moléculas são capazes de absorver radiação eletromagnética, mas algumas delas têm a capacidade de absorver luz no espectro visível (400-800 nm) e, como resultado, surgem os corantes (Zille, 2005).

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, curtumes, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, etc. Certa quantidade é perdida durante o processo de fabricação e com frequência causam problemas ambientais (Tanaka et al, 2000). Na indústria de couro, os corantes são usados para melhorar o aspecto da pele e para aumentar o valor comercial (Cassano et al, 2001).

A quantidade exata de corantes produzidos e de corantes despejados no meio ambiente é desconhecida, mas estima-se uma produção mundial de 10.000 ton/ano, enquanto as perdas são de 1–2% na produção e de 1–10% na aplicação (Forgacs et al, 2004). Uma pequena quantidade de corante (10-50 mg/L) é altamente visível e afeta a estética, transparência e a solubilidade de gases em corpos aquáticos (Sponza & Isik, 2004).

Os corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (Sauer, 2002). Este grupo funcional é chamado de auxocromo e além de permitir uma maior aderência ao tecido, confere ao corante solubilidade e pode intensificar a cor dos cromóforos. Os mais importantes grupos auxocromos são -NH₂, -NR₂, -NHR, -COOH, -SO₃H, -OH e -OCH₃ (Zille, 2005).

O grupo cromóforo são átomos que controlam a cor do corante e é geralmente um receptor de elétrons. Os mais importantes grupos cromóforos são -C=C-, -C=N-, -C=O, -N=N-, -NO₂ e -NO (Zille, 2005).

Os corantes mais utilizados em curtumes são os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos. Segue uma descrição desses corantes (Machado, 2007; Zille, 2005):

a) Corantes básicos:

Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento. Possuem cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. As estruturas mais comuns são azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona.

b) Corantes ácidos:

São corantes aniônicos e geralmente apresentam um ou mais grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular. São altamente solúveis em água devido à presença de grupos sulfônicos ácidos, fornecem cores geralmente brilhantes e têm boa resistência. As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e triarilmetano.

c) Corantes diretos:

Também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. Apenas 30% de 1600 estruturas ainda estão em produção devido ao corante não se manter aderido durante a etapa de lavagem. As estruturas mais comuns são corantes azos sulfonados.

d) Corantes reativos:

São os corantes que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas. As estruturas mais comuns são azo, antraquinona e ftalocianina.

Baseado nos grupos cromóforos, cerca de 20 a 30 diferentes grupos podem ser citados, mas entre eles, os grupos mais usados são os triarilmetanos, antraquinonas, ftalocianinas e corantes azos (Lucas & Peres, 2006).

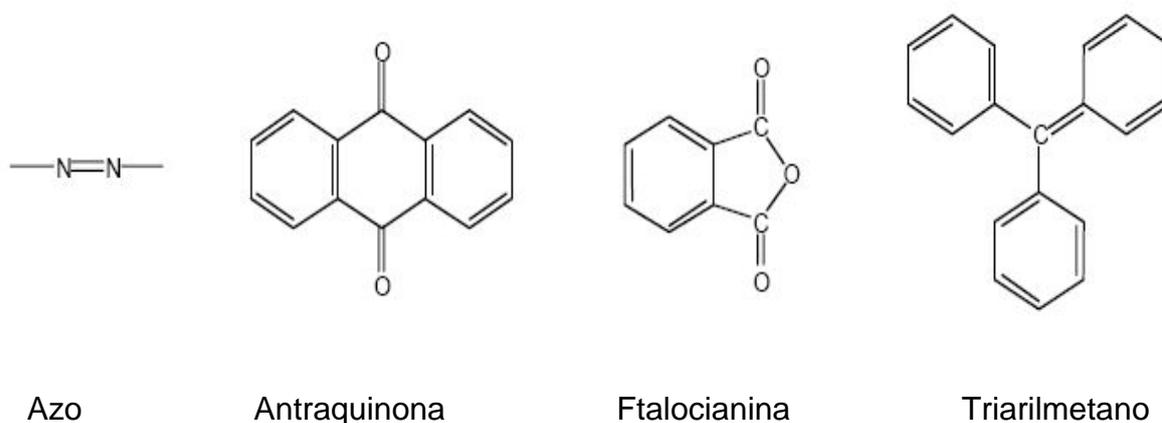


Figura 3.1-Estrutura química dos grupos cromóforos mais importantes.

Fonte: Zille, 2005

Mais de 50% dos corantes disponíveis comercialmente são do tipo azo e são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presente na estrutura molecular do corante. Esta dupla ligação é o grupo cromóforo responsável pela cor do corante azo (Tang & An, 1995).

Os corantes azos podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliâmida. São compostos de difícil biodegradabilidade, gerando dessa forma aumento na toxicidade dos efluentes liberados no final do processo.

Devido à produção de grande escala e a um extenso consumo, estes corantes podem gerar um grande impacto ambiental e são considerados sérios fatores de risco a saúde (Forgacs et al, 2004). O despejo destes corantes é indesejável, uma vez que tem sido provado que corantes azos e seus constituintes são tóxicos à vida aquática (Sponza & Isik, 2004). Portanto, tornam-se necessárias medidas eficazes de tratamento e para tal fim, o processo de lodos ativados geralmente é ineficiente. Normalmente a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico são aplicadas para tais efluentes. Contudo, esses métodos simplesmente transferem o corante da água para o sólido, e assim, um tratamento futuro é necessário para a solução do problema (Tanaka et al, 2000).

A degradação do corante é altamente dependente da sua estrutura química. Tanaoka et al. (2000) observaram que para as mesmas condições de fotocatalise, corantes diazos demonstraram ser mais estáveis ao tratamento que os monoazos.

3.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POA)

A maior conscientização dos riscos à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar a contaminação ambiental. Alguns exemplos são a reciclagem e reuso de resíduos, adaptação e otimização de processos de produção, a substituição de matérias-primas tóxicas e a imposição de leis mais restritivas que visam a redução da quantidade e toxicidade das emissões. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas (Nogueira et al., 2007).

As águas contaminadas pela atividade humana geralmente são processadas eficientemente por plantas de tratamento biológico, por adsorção com carvão ativado ou outros adsorventes, ou tratamentos químicos convencionais (oxidação térmica, cloração, ozonização, permanganato de potássio, etc.). Em alguns casos estes procedimentos são inadequados para alcançar o grau de pureza requerido por lei ou para o uso posterior do efluente tratado (Domènech et al., 2001).

O tratamento biológico é uma tecnologia de baixo custo, contudo certos poluentes apenas são adsorvidos no lodo e não são degradados. Métodos físicos como troca iônica e adsorção também não são efetivos com poluentes que não são adsorvidos prontamente ou volatilizam, além da desvantagem de que os adsorventes apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, sem destruí-los (Toor et al., 2006).

Como alternativa para estes tipos de tratamento, os Processos de Oxidação Avançada (POA) apresentam capacidade de mineralizar uma grande variedade de poluentes orgânicos devido ao alto poder oxidante do radical hidroxila (OH^\bullet) (Tabela 4.1) (Muruganandham & Swaminathan., 2004). O tratamento por oxidação avançada utiliza fortes agentes oxidantes primários (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2), às vezes auxiliados por radiação de alta energia, por exemplo a luz UV (Schrack et al., 2004).

Tabela 3.1 - Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes

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

Fonte: West et al., 1985.

Dentre as vantagens dos Processos de Oxidação Avançada, pode-se citar (Domènech et al., 2001):

- Não apenas trocam o contaminante de fase (como acontece no arraste com ar ou no tratamento com carvão ativado), mas o decompõe quimicamente;
- Geralmente se consegue a mineralização completa do contaminante;
- Muitos dos POA não geram lodo que necessitem de um processo de tratamento ou disposição;
- São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
- Servem para tratar contaminantes com baixas concentrações;
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção;
- Geralmente, melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos, como por exemplo, a incineração;
- Permitem transformar contaminantes refratários em produtos tratáveis por métodos biológicos;

Os processos de oxidação avançada podem ser divididos em dois grupos: homogêneos, ocorrendo em apenas uma fase, e heterogêneos, onde há presença de catalisadores sólidos. A Fig. 3.2 exemplifica alguns processos oxidativos avançados com ou sem radiação UV.

Tabela 3.2 – Tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	O₃/H₂O₂/UV	
	O₃/UV	O₃/H₂O₂
	H₂O₂/UV	Fe(II)/H₂O₂
	Fe(II)/H₂O₂/UV	
Heterogêneos	catalisador/UV	
	catalisador/H₂O₂/UV	catalisador/H₂O₂

Fonte: Teixeira & Jardim, 2004.

3.2.1 Processo H₂O₂/UV

O processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POA mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais.

A radiação Ultravioleta (UV) pode atacar e decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações, gerando radicais livres. Entretanto, usualmente, esta decomposição ocorre a velocidades muito baixas. A combinação da luz UV com um agente oxidante é sempre mais eficiente do que apenas a utilização da radiação UV ou do oxidante sozinho (Goi & Trapido, 2002). O processo H₂O₂/UV pode levar à degradação completa e à conversão a CO₂, H₂O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos (Araújo et al, 2006).

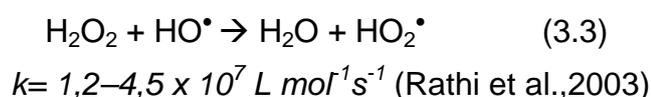
O radical hidroxil é formado através da fotólise do peróxido de hidrogênio pela luz UV de comprimento de onda menor que 300nm (Poole, 2004).



A fotólise do peróxido de hidrogênio é a principal reação deste processo, porém não é única. Os radicais gerados (Eq. 3.1) reagem com matéria orgânica, oxidando-a (Andreozzi et al., 1999).

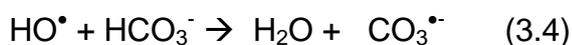


Outra reação importante nesse processo é o ataque do radical hidroxil sobre o próprio peróxido de hidrogênio formando o radical hidroperoxil:



O radical hidroperoxil não possui um poder oxidante tão alto quanto o radical hidroxil (Rathi et al., 2003), $E^\circ = 1,42 \text{ V}$ e $2,8 \text{ V}$ respectivamente (Nogueira et al, 2007), reduzindo dessa forma a velocidade de degradação da matéria orgânica.

O pH deve ser otimizado para que haja um uso mais eficiente dos radicais hidroxil gerados, porque ânions como carbonato e bicarbonato podem reagir com radicais hidroxil livres formando radicais carbonato (Eq. 3.4 e 3.5), que são menos efetivos na degradação da matéria orgânica. Segundo Andreozzi et al. (1999) o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresenta uma maior eficiência em condições alcalinas devido à alta absorção molar do ânion HO_2^- que é 240 M/cm em 254 nm .



Porém em geral, o efeito do pH no processo parece variar de acordo com tipo de efluente a ser tratado (Poole, 2004).

A principal desvantagem desse processo é devido à baixa absorvidade molar do peróxido de hidrogênio ($18,7 \text{ M/cm}$ em 254 nm), permitindo que apenas uma pequena fração da luz incidente seja explorada, principalmente nos casos em que as substân-

cias orgânicas atuarem como filtros internos (Andreozzi et al., 1999). Consequentemente, altas concentrações de peróxido de hidrogênio são necessárias para evitar esse efeito (Braun et al., 1993).

Segundo Braun et al. (1993), a otimização do processo de oxidação de um dado substrato deve levar em conta a fonte de radiação e sua potência, geometria do reator, saturação de oxigênio e adição de peróxido de hidrogênio, sendo este último muito importante nos casos em que há competição pela absorção de luz.

Araújo et al. (2006) conseguiram uma descolorização de 98% para o corante Azul Marinho Drimarene X-GN 150 e 99,8% para o corante Vermelho Drimarene X-6BN-150 em 60 minutos de reação, através do processo de fotólise do peróxido de hidrogênio.

Alaton & Balcioglu (2001) observaram que o corante Reactive Red 5 é muito estável a degradação fotolítica, necessitando de doses apropriadas de peróxido de hidrogênio catalisado pela luz UV para que alcançasse a completa descolorização em 40 minutos.

3.2.2 Fotocatálise

O termo fotocatalise foi introduzido na literatura científica em 1930. Desde então representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise (Sauer, 2002).

A IUPAC (União Internacional da Química Pura) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato.

O catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação (Sauer, 2002).

O processo fotocatalítico é bastante versátil e de operação flexível. Mostra-se eficiente para baixas concentrações e baixos fluxos de efluentes, normalmente operado

em temperatura e pressão ambiente, não sendo limitado pelos mesmos (Cesconetto Neto, 2002).

É extremamente vantajoso para o tratamento de efluentes industriais, onde outros processos fotoquímicos podem ser severamente limitados por características de absorção de UV pelos substratos a serem degradados (Braun et al., 1993).

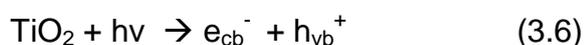
O processo de fotocatalise consiste no uso de um óxido metal semicondutor como catalisador e oxigênio como agente oxidante (Adreozzi et al., 1999). Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (onde vacâncias são geradas) e uma banda de condução (geradora de elétrons), sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (Machado, 2007).

Os fotocatalisadores mais usados são: TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , $CdTe$, ZnS , SnO_3 , $SiTiO_3$, FeO_3 , sendo que TiO_2 é o mais usado freqüentemente por ser muito eficiente na degradação de compostos orgânicos (Sauer, 2002; Schrank, 2003).

Minerais de ferro estão presentes em grande quantidade no meio ambiente e seu uso como fotocatalisador vem motivando diversos pesquisadores. Apesar de possuir uma baixa atividade fotocatalítica, a principal desvantagem está na estabilidade, já que o ferro presente na partícula pode ser lixiviado, diminuindo a atividade catalítica.

O dióxido de titânio (TiO_2) se destaca devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, boa propriedade fotocatalítica e pela sua energia de *bandgap* (3,2 eV), que resulta em boa estabilidade e previne foto-corrosão (Peralta-Hernández et al., 2006). Além dessas qualidades, o TiO_2 ainda apresenta insolubilidade em água, estabilidade química em ampla faixa de pH e possibilidade de imobilização em sólidos.

Quando um catalisador como TiO_2 é exposto a radiação UV, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, produzindo (h^+) (Alnuaimi et al., 2008).



Onde e_{cb}^- é o elétron na banda de condução e h_{vb}^+ é a lacuna foto gerada na banda de valência. Ambos podem migrar para superfície do catalisador onde podem participar de reação redox com outras espécies presentes na superfície. A lacuna foto gerada pode reagir com o poluente adsorvido e oxidá-lo com a formação do radical hidroxil. O elétron foto gerado na banda de condução reage com o oxigênio adsorvido para gerar radicais reativos (Toor et al., 2006):

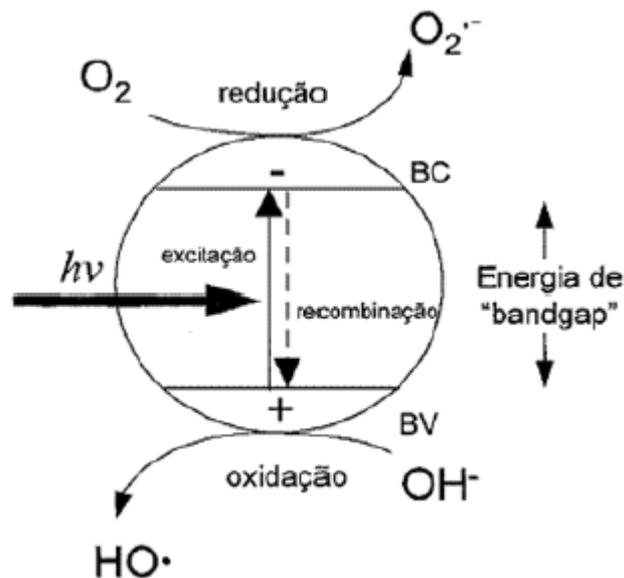
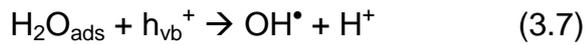


Figura 3.2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor

Fonte: Nogueira e Jardim, 1998

Oxigênio molecular ou outro aceptor de elétrons tem que estar presente durante o processo de degradação para interceptar elétrons da banda de condução do catalisador (Spacek et al., 1995).

Segundo Braun et al. (1993), saturação do sistema reacional com oxigênio ou ar é uma necessidade, e as bolhas de oxigênio ou ar podem ser injetadas para manter altas concentrações de catalisador em suspensão.

As lacunas fotogeradas têm potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV medidos contra um eletrodo de calomemo saturado (Machado, 2007).

Segundo Schrank et al. (2004), a fotocatalise com TiO_2 é capaz de remover 10 – 12% de TOC e aumentar levemente a biodegradabilidade (DBO) de um efluente proveniente da indústria de couros, em diferentes valores de pH para um tempo de tratamento de 2 horas.

Tanaka et al. (2000) reportaram que corantes podem ser degradados tanto pelos processos de oxidação, lacuna fotogerada e radical hidroxil, quanto por redução pelo elétron na banda de condução. Para comprovar esta afirmação, eles borbulharam nitrogênio (N_2) dentro do sistema a fim de favorecer apenas a ocorrência do processo de redução, observaram que para a descolorização do corante Acid Orange 7, os resultados foram similares aos obtido na presença de ar, porém a eliminação de TOC parou depois de 15 minutos, significando que o processo de redução não é capaz de degradar produtos intermediários. Segundo literatura (Alaton & Balcioglu (2001); Tang & An 1995) em valores de pH alto e neutro a reação de degradação ocorre principalmente devido a ação do radical hidroxil como espécie oxidante predominante e em pH baixo, a redução pelo elétron na banda de condução pode exercer um importante papel.

Tang & An (1995) realizaram um estudo com 5 corantes, sendo 3 corantes azos, um corante do grupo antraquinona e outro do grupo ftalocianinas, observaram que a descolorização dos 3 corantes azos em pH 3 ocorreu mais rapidamente devido à transferência do elétron da banda de condução para a ligação azo. Assumiram que para todos os 5 corantes a quantidade de lacunas positivas era igual, por isso a contribuição da oxidação na descolorização também deveria ser igual. Com isso e considerando que os grupos cromóforos dos dois corantes não-azos sejam mais difíceis de serem reduzidos do que as ligações azos, assumiram que a redução causada pelo elétron na banda de condução seria a razão de uma degradação mais rápida para os corantes azos.

Independentemente de qual seja o principal meio de degradação, a maior parte das reações acontecem muito perto da superfície do catalisador, sendo, portanto, a adsorção do poluente uma etapa muito importante (Bayarri et al., 2005).

O pH tem um papel importante na degradação fotocatalítica. A adsorção do substrato na superfície do catalisador pode ser controlada pelo pH, pois este influencia diretamente na carga elétrica do catalisador através do ponto de carga zero (pH_{pcz}). O ponto de carga zero é o pH no qual a partícula apresenta carga neutra, acima e abaixo deste valor a partícula tem carga negativa e positiva, respectivamente. Dependendo da carga elétrica do substrato a ser tratado, adsorção pode ser aumentada apenas alterando-se o pH do sistema.

Sauer et al. (2005) e Alaton & Balcioglu (2001) reportaram que adsorção dos corantes Direct Black 38 e Reactive Black 5 em TiO_2 diminuiu com o aumento do pH e que maior adsorção ocorreu em pH 2,5 e 4, respectivamente. Este comportamento é devido ao fato de que o pH_{pcz} do dióxido de titânio seja aproximadamente 6,8 e de que os corantes sejam aniônicos. Em valores de pH ácido, a partícula está carregada positivamente, atraindo as partículas negativas dos corantes.

Segundo Toor et al. (2006), existe uma correlação entre a quantidade de substrato adsorvida e a velocidade inicial de degradação, quanto maior for a adsorção, maior será a velocidade inicial de degradação, indicando claramente que a degradação é um fenômeno de superfície.

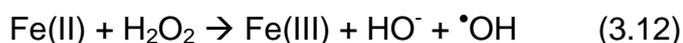
Porém uma maior quantidade de substrato adsorvido, pode diminuir a quantidade de radical hidroxil gerado, pois o substrato pode competir com OH^- adsorvido pela ocupação na superfície do catalisador, prejudicando a formação do radical hidroxil através da Eq. 3.8. Tang & An (1995) observaram que apesar do corante Direct Blue 160 apresentar constantes de adsorção cerca de cem vezes maior do o corante Basic Yellow 15, possui constantes de oxidação dez vezes menor que este mesmo corante.

Para se ter uma boa eficiência no processo de fotocatalise, é necessário que seja encontrada uma relação ótima entre catalisador e concentração inicial do poluente a ser tratado.

3.2.3 Processo Fenton

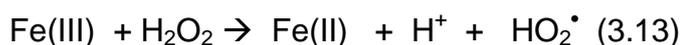
O termo “reagente de Fenton” se refere a misturas aquosas de Fe(II) e peróxido de hidrogênio, um poderoso oxidante que usado em conjunto com agentes catalíticos (no caso Fe(II)), pode gerar radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) com reatividade inferior apenas ao flúor.

O reagente foi descrito pela primeira vez por Fenton, em 1876 (Tarr, 2003). Embora Fenton não tenha elucidado o mecanismo da reação, pesquisas posteriores mostraram que o processo global pode ser representado pela equação:

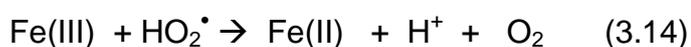


$$k = 76,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Núñez et al., 2006})$$

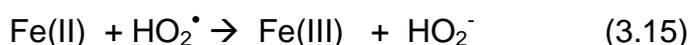
Embora a formação do radical hidroxil seja a etapa chave na reação de Fenton, várias outras reações importantes também ocorrem. Na realidade, o processo global é fortemente afetado pelas condições sob as quais a reação se desenvolve. Reações que ocorrem em misturas de ferro e peróxido de hidrogênio em meio aquoso incluem (Nogueira et al., 2007):



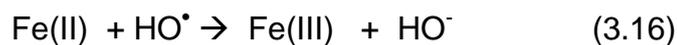
$$k = 0,001 - 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



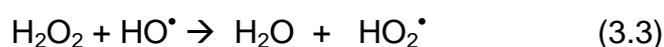
$$k = 1,3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Íons férricos (Fe(III)) reagem com H₂O₂ em uma reação denominada Fenton-modificado (Eq. 3.13), regenerando íons ferrosos (Fe(II)) e assim suportando o processo Fenton (Pérez et al., 2002).

Assim como no processo H₂O₂/UV, o peróxido de hidrogênio pode reagir com radicais (HO[•]), favorecendo a formação do radical hidroperoxil: .



Em excesso de peróxido de hidrogênio, existe uma boa probabilidade da reação do radical hidroxil com o peróxido de hidrogênio ocorrer, pois neste caso a concentração de Fe(II) é muito menor do que a concentração de Fe(III). A reação entre H₂O₂ e Fe(III) é muito mais lenta do que a reação entre H₂O₂ e Fe(II), como podemos ver nas equações (3.12) e (3.13).

A dosagem ótima de peróxido de hidrogênio depende do tipo de substrato a ser tratado, da concentração de oxigênio em solução, da intensidade e comprimento de onda da luz UV, o grau de tratamento desejado e o custo do peróxido de hidrogênio (Sauer et al., 2005).

Em condições ácidas, é suposto que a adição de uma dupla ligação ou a abstração de hidrogênio seja a primeira etapa do ataque do radical [•]OH às espécies orgânicas (Eq. 3.17).



Um meio muito ácido ou um meio neutro a básico pode desacelerar o processo de degradação. A baixa atividade em pH alto pode ser explicado pela presença da precipitação do Fe(OH)₃, um processo que diminui a quantidade de ferro livre em solução (Pérez et al., 2002). Em pH muito baixo a velocidade de remoção é limitada devido aos efeitos sequestrantes do íon H⁺ (Eq. 3.18) (Muruganandham e Swaminathan, 2004):



$$k = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Nogueira et al., 2007)}$$

Vem sendo reportado na literatura que na faixa de pH 2,9 – 3,5, as reações Fenton apresentam os melhores resultados (Muruganandham & Swaminathan, 2004; Nuñez et al, 2006).

Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (Kang & Hwang, 2000). Esta etapa de coagulação/precipitação é uma das principais desvantagens do processo Fenton, uma vez que gera a necessidade de tratamento do lodo formado.

A principal vantagem das reações Fenton comparado aos outros processos de oxidação avançada é o fato do sistema oferecer uma fonte rentável de radicais hidroxil e de ser de fácil operação e manutenção (Neamtu et al., 2003)

Segundo Azbar et al. (2004), entre os processos Fenton, O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV e O₃/H₂O₂/UV, o processo Fenton apresentou a melhor relação custo/benefício para a redução de DQO e remoção de cor de efluente têxtil, com 96 e 94 % respectivamente.

Kusic et al. (2007) reportaram que corantes com antraquinona e azo cromóforos, Reactive Blue 49 e Reactive Blue 137 respectivamente, são altamente suscetíveis ao processo Fenton, obtendo mais de 90% de remoção de ambos os corantes.

Segundo Nogueira et al. (2007), seqüestrantes de radicais hidroxil, como íons carbonato e alguns álcoois, podem diminuir a eficiência da reação Fenton. Segundo Alnuaimi et al. (2008), alguns ânions, como sulfato, cloreto, fosfato e nitrato, também inibem o processo Fenton.

A irradiação de sistema Fenton com luz visível ou UV é denominada processo foto-Fenton, onde também ocorre a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ devido à reação:



Regenerando as espécies de Fe(II) e fechando o ciclo catalítico que produz dois radicais $\cdot\text{OH}$ por molécula de peróxido de hidrogênio.

É importante ressaltar que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes. A fotólise do H_2O_2 , que gera dois radicais hidroxil (Eq. 3.1), pode ocorrer, mas, no entanto, sua baixa absorvidade ($18,7 \text{ M/cm}$ em 254 nm) faz com que tenha um papel pouco relevante no processo foto-Fenton principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos (Nogueira et al., 2007).

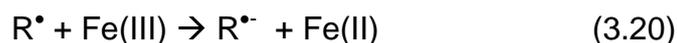
Krutzler & Bauer (1999) observaram que durante os primeiros 20 minutos na degradação do 4-clorofenol foram controlados pelas reações Fenton e somente depois deste período foi observado um maior efeito da luz UV na reação. Isto demonstra que os primeiros minutos de reação são controlados diretamente pela reação Fenton (Eq. 3.12) e que a influência da luz UV, através da fotólise do peróxido de hidrogênio e da fotoregeneração do Fe(II), torna-se mais importante após alguns minutos de reação.

Muruganandham & Swaminathan (2004) encontraram o mesmo comportamento na descolorização do corante Reactive Orange 4, quando observaram que também nos 20 minutos iniciais, os processos Fenton e foto-Fenton apresentaram percentual de descolorização muito semelhante, 56,2 e 57,81% respectivamente.

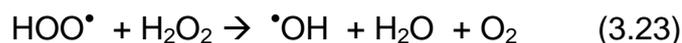
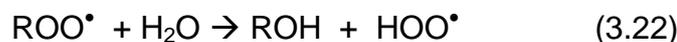
Segundo Lucas e Peres (2006), o uso da lâmpada UV no processo Fenton, mesmo com baixa potência (15 W), é muito útil na degradação dos fragmentos aromáticos do corante Reactive Black 5 devido a um incremento na produção de radicais hidroxil, após os primeiros estágios da reação.

As reações envolvidas no processo foto-Fenton são complexas, devido ao fato de existirem inúmeras espécies iônicas e radicalares envolvidas. A formação do radical $\cdot\text{OH}$ em $\text{pH} > 3$ tem sido questionada, apontando para a existência de um complexo Fe(II)- H_2O_2 , que é responsável pelo ataque às moléculas orgânicas (Utset et al., 2000).

Na ausência de oxigênio dissolvido, os radicais orgânicos $\text{R}\cdot$ podem reduzir Fe(III) produzindo um íon $\text{R}^{\cdot-}$, de acordo com a Eq. 3.20.



Na presença de oxigênio, o radical orgânico R^{\bullet} pode reagir de acordo com a Eq. 3.21 – 3.23:



Assim, de acordo com as Eq. 3.21-3.23, seria possível diminuir a quantidade de peróxido de hidrogênio na reação Fenton, pela injeção de oxigênio atmosférico no sistema reacional, uma vez que este poderia reagir com as espécies radicalares R^{\bullet} que subsequentelemente podem formar radicais hidroperóxil (HOO^{\bullet}) e hidroxil (HO^{\bullet}) (Utset et al, 2000).

Segundo Braun et al. (1993), a reação do radical orgânico com o oxigênio molecular (Eq. 3.21) é um parâmetro chave para se obter ótimas velocidades de degradação oxidativa e que a permanente saturação do volume do reator com oxigênio molecular é uma das condições fundamentais para um processo de oxidação eficiente.

A influência do oxigênio dissolvido e dos radicais orgânicos ainda é muito discutido, Gallard & De Laat (2000) reportaram que oxigênio dissolvido não teve efeito na velocidade de degradação do pesticida antrazina, indicando que sob condições usadas no estudo, reações secundárias envolvendo radicais orgânicos (R^{\bullet} , ROO^{\bullet}) são de pouca importância no processo Fenton-modificado. Porém Utset et al. (2000) reportaram ser possível a incorporação do oxigênio através da reação com radicais orgânicos para a descolorização de Anilina através dos processos Fenton e foto-Fenton.

As vantagens no uso do sistema foto-Fenton são (Domènech et al., 2001):

- A fotólise de hidrocomplexos de Fe(III) é uma fonte adicional de HO^{\bullet} .
- O Fe(II) fotogerado desta maneira, gera HO^{\bullet} adicionais através da equação 3.12 e continua o ciclo.
- Permite o uso de comprimentos de onda desde 300 nm até o visível

- As concentrações de Fe(II) a serem utilizadas podem ser menores do que na reação Fenton convencional.
- Se radiações menores que 360 nm forem usadas, pode-se aproveitar a produção de HO[•] por fotólise do H₂O₂.

O processo foto-Fenton é um dos mais eficientes processos de oxidação avançada. Segundo Alnuaimi et al. (2008), dentre os processos considerados promissores, Fenton, foto-Fenton, H₂O₂/UV e TiO₂/Fotocatálise, o foto-Fenton é o que apresenta maior eficiência para a degradação do corante Neutral Red.

Souza et al. (2006) reportam que o sistema foto-Fenton pode ser pelo menos 3-4 vezes mais eficiente que o processo Fenton. Núñez et al (2006) indicam que para a descolorização dos corantes Procion Red H-E7B e Cibracon Red FN-R, houve melhor resultado quando o processo foto-Fenton foi usado ao invés do processo Fenton. Goi e Trapido (2002) verificaram a maior eficiência do processo foto-Fenton sobre os processos Fenton, H₂O₂/UV e UV para a degradação de nitrofenóis.

Segundo Tiburtius et al. (2005), para de BTXs o processo foto-Fenton demonstrou ser mais efetivo do ponto de vista cinético do que os processos de fotocatalise heterogênea, sistema H₂O₂/UV e sistema Fenton, alcançando completa degradação em 30 minutos.

Bauer et al. (1999) reportaram que a eficiência o processo foto-Fenton é superior aos processos TiO₂/UV e H₂O₂/UV na degradação do 4-clorofenol, alcançando uma completa mineralização em 30 minutos enquanto os outros processos obtiveram apenas 40 e 51% de mineralização, respectivamente, em 24 horas de reação.

As principais aplicações dos métodos Fentons estão no tratamento de efluentes provenientes de indústria têxteis, de cosméticos, pesticidas e detergentes (Ntampegliotis et al, 2006).

A Tabela 3.3 mostra alguns tipos de efluentes que podem ser tratados tanto pelo processo Fenton quanto pelo processo foto-Fenton.

Tabela 3.3 – Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton

Matriz	Alvo	Eficiência
Efluente de indústria têxtil	corantes JE Reverzol 3RS 150 e RO Everzol 3BS 150 pigmentos azo: C.I.amarelo reativo 84 e C.I. vermelho reativo 120 álcool polivinílico e corante R94H corante <i>Remazol Red</i> 120 (RR)	40% de remoção de COT após 100 min de irradiação 98% de descoloração 96% de descoloração em 30 min 98% de descoloração e 92% de remoção de DQO
Efluente de indústria papelreira	carga orgânica carga orgânica	88% de remoção de COT 90% de remoção de COT após 15 min de reação
Efluente de indústria tabagista	DQO (324 –1874 mg L ⁻¹)	60% de remoção de DQO
Efluente de indústria petroquímica (petrolífera)	compostos fenólicos (CF) gasolina e diesel	95% de degradação de CF remoção média entre 66 e 91% da carga orgânica após 4,5 h
Efluente de indústria farmacêutica	DQO (36,2 g O ₂ L ⁻¹)	redução de 90% de DQO após 10 min de experimento
Chorume	carga orgânica	60% de remoção de COT
Efluente de indústria beneficiamento de azeite	DQO DQO, DBO ₅ e compostos fenólicos (CF)	redução de 76% de DQO redução de 60% de DQO, 40% de DBO ₅ e 100% de CF
Efluente de indústria de tintas	carga orgânica	75% de remoção de COD
Efluente de indústria de processamento de batatas	formaldeído, melanina, uréia, extratos de madeira, lignina entre outros	redução de 70% de DQO após 800 kJ m ⁻²
Efluente de indústria de pesticidas	formetanato, metamidofos, propamocarb, imidacloprid, oxamyl, endossulfan α - β , lufenuron entre outros DDT, DMDT, fenitrothion, chlorfenvinphos entre outros	80% de remoção de COT após 2 h de irradiação degradação média de 90%
Efluente doméstico	carga orgânica DQO	redução de 82% de DQO e 80% de DBO redução de 82% de DQO
Efluente de indústria de fermento	carga orgânica devido à <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	redução de 75% de DQO
Efluente de indústria de processamento de cortiça	fenóis e compostos aromáticos	98% de remoção de COT e 75% de fenóis
Efluente de indústria bélica	solução de explosivos de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e hexaidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX)	95% de remoção de COT
Efluente de indústria química	ácido <i>p</i> -nitrotolueno- <i>o</i> -sulfônico	redução de 95% de DQO

Fonte: Nogueira et al, 2007.

Os processos Fenton e foto-Fenton, dependendo da necessidade, podem ser combinados a processos físico-químicos e/ou biológicos para alcançar uma maior eficiência.

Sistemas de tratamento biológico são geralmente 5 a 20 vezes mais baratos de construir e 3 a 10 vezes mais barato de operar e por isso maximizar a remoção biológica é desejável. Onde efluentes contém predominantemente compostos estáveis, é possível degradar parcialmente os compostos alvos com radicais hidroxil, aumentando a suscetibilidade ao tratamento biológico (Poole, 2004).

Chamarro et al. (2001) reportaram que 2,4-diclorofenol, nitrobenzeno e 4-clorofenol são resistentes a tratamentos biológicos e para alcançar uma completa degradação destes compostos através do processo Fenton, seria necessário uma enorme quantidade de oxidante, tornando dessa forma a combinação entre os dois processos a alternativa mais viável. Kitis et al. (1999) reportaram que o processo Fenton foi efetivo para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes não-iônicos.

Assim como para o processo Fenton, o pH em torno de 3 vem sendo indicado como o valor ótimo de operação para o foto-Fenton. Esta estreita faixa, em que é máxima a eficiência da reação Fenton e foto-Fenton, é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para o devido tratamento, além da necessidade de neutralização após tratamento para descarte em corpos d'água e remoção do lodo gerado pelo processo (Nogueira et al. 2007; Maletzky & Bauer, 1998).

A remoção de lodo formado pelo uso de sais de Fe(II)/Fe(III) como um catalisador homogêneo é custoso e requer grandes quantidades de produtos químicos e mão-de-obra (Muthuvel & Swaminathan, 2007).

Para superar essas limitações, algumas estratégias têm sido estudadas. Bauer et al. (1999) obtiveram resultados promissores com a imobilização de íons ferro em membranas Nafion[®], não necessitando ajuste de pH e de uma etapa adicional para separação do ferro depois do processo de degradação do 4-clorofenol.

Neste mesmo intuito, o processo Fenton/foto-Fenton Heterogêneo surge como alternativa para contornar essas desvantagens. O processo consiste na utilização de um catalisador sólido composto por ferro, manganês, cobalto ou cobre, eliminando assim a etapa de coagulação do lodo e diminuindo a dependência do pH presente no foto-Fenton homogêneo, além de poder ser facilmente recuperado ao final do processo.

Diferentemente do processo homogêneo, a reação de H₂O₂ com minerais de ferro podem efetivamente catalisar a oxidação de contaminantes orgânicos em valores de pH neutro. O uso de minerais de ferro ao invés de ferro dissolvido pode ser especialmente vantajoso para remediação *in situ* de águas subterrâneas contaminadas onde pH não pode ser ajustado (Matta et al., 2007).

Muitos autores vêm desenvolvendo catalisadores como íons Fe(II)/Fe(III) em vários tipos de suporte. Muthuvel & Swaminathan (2007) reportaram terem obtido 100%

de remoção do corante Acid Violet 7 usando como catalisador óxido Fe(III) suportado em óxido de alumínio (Al_2O_3). Matta et al (2007) testaram seis tipos de minerais de ferro (goethita, hematita, pirita, magnetita, lepidocrocita e ferrihidrita) para degradação de 2,4,6-trinitrotolueno e observaram que a pirita apresentava melhor atividade catalítica dentre os óxidos testados.

Tabela 3.4 – Alguns catalisadores utilizados para o processo Fenton Heterogêneo.

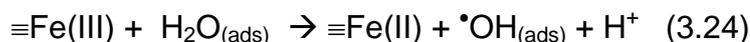
Catalisador	Corante/Efluente (mg.L^{-1})	Principais Conclusões
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 / \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$	Ácido laranja 52, Ácido laranja 7 e Reativo preto 5	Descolorização de 88, 80 e 63 % e remoção de COT de 80, 80 e 60%. Condições: 25°C, 3 horas, $\text{H}_2\text{O}_2 = 33 \text{ mg.L}^{-1}$, catalisador = 30 g.L^{-1} , Corantes = 500 mg.L^{-1}
Carvão/ Fe_2O_3	Efluente têxtil real	Remoção de DQO de 72%. Condições: 25°C, 1 hora, $\text{H}_2\text{O}_2 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$, catalisador = 300 g.L^{-1} , Corantes = 500 mg.L^{-1} , pH = 3,0.
Argila Saponita	Azo Laranja 2	Descolorização de 96 % e remoção de COT em 82% Condições: 30°C, 4 horas, $\text{H}_2\text{O}_2 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$, catalisador = 90 mg.L^{-1} , Corantes = 0,1 mM, pH = 3,0.
Zeólita Y_5 . (Ferro = 2,76 %)	Reativo Amarelo 84	Descolorização de 99,9 %, remoção de DQO de 74% e COT de 64 %, Condições: 50°C, 60 min, $\text{H}_2\text{O}_2 = 660 \text{ mg.L}^{-1}$, catalisador = 1 g.L^{-1} , Corantes = 100 mg.L^{-1} , pH = 5,0. Porém para temperatura de 25°C a descolorização foi inferior a 20%.
Zeólita $\text{Y}_{11,5}$. (Ferro = 2,76 %)	Reativo Procion Marinho H-EXL	Descolorização de 97 %, remoção de DQO de 76% e COT de 37 %, Condições: 50°C, 30 min, $\text{H}_2\text{O}_2 = 660 \text{ mg.L}^{-1}$, catalisador = 1 g.L^{-1} , Corantes = 100 mg.L^{-1} , pH = 5,0. Lixiviação de ferro chegou a 4 ppm, podendo haver significativa reação homogênea que foi desconsiderada pelos autores.
Ferro em pó (Fe^0)	Azo Ácido Vermelho 18	Descolorização de 99,7 %. Condições: 30°C, 15 min, $\text{H}_2\text{O}_2 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, catalisador = 50 mg.L^{-1} , Corantes = 100 mg.L^{-1} , pH = 3,0. A dissolução do ferro para a solução é um fator importante para a eficiência da descolorização.

Fonte: Machado, 2007

A pirita (FeS_2) é o mineral a base de enxofre mais abundante em ambientes superficiais, é um potente catalisador para reações aquosas e sua estrutura química é bem conhecida (Xu & Schoonen, 1995). Apresenta baixo custo e significativa atividade catalítica. Autores vêm apresentando bons resultados no uso da pirita como catalisador em processo Fenton na degradação de corante (Machado, 2007) e de 2,4,6-trinitrotolueno (Arienzo, 1999; Matta et al., 2007).

Borah et al. (2005) reportaram que peróxido de hidrogênio efetivamente oxida pirita em um curto período de 1–4 horas, sendo influenciado pela presença de íons metálicos como Co^{2+} , Ni^{2+} e Sn^{2+} .

Segundo Borda et al. (2002), a pirita, através de seus sítios de Fe(III) não-estequiométricos, é capaz de dissociar H_2O para formar o radical hidroxil (HO^\bullet) através do seguinte mecanismo:



Borda et al (2002) reportou ainda que quando a pirita é exposta a iluminação, acontece um aumento na formação do radical hidroxil devido à promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução da pirita, gerando uma lacuna (h^+) que converte Fe(II) em Fe(III) . Se a lacuna migrar para superfície, é capaz de dissociar H_2O adsorvido e formar $\bullet\text{OH}$. Por este motivo o uso como catalisador em sistemas de degradação foto-assistidas pode ser importante.

Segundo Arienzo (1999), a pirita apresenta uma superfície altamente específica e porosa, fazendo com que seja altamente suscetível a oxidação por O_2 , Fe(III) ou H_2O_2 levando a geração de Fe(II) :





O Fe(III) pode ser levado a Fe(II) tanto pela luz UV (eq.4.19), como pela reação direta com o peróxido de hidrogênio (Eq. 3.13) e pela oxidação da pirita por Fe(III) (Eq. 3.26), dando início a reação Fenton.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

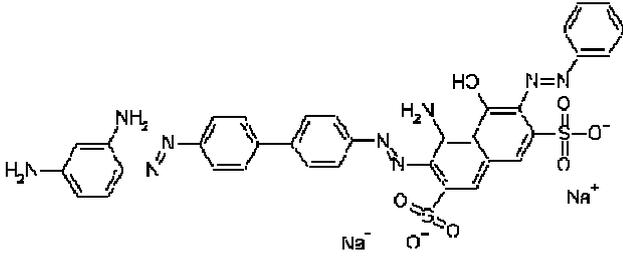
Os experimentos de foto-Fenton heterogêneo, com e sem ar dissolvido, e UV/H₂O₂ foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), situado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Experimentos de foto-Fenton homogêneo, com e sem ar dissolvido, foram realizados no Laboratório de controle de Poluição do Ar, situado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Corante

O corante Lurazol SN (Black Direct 38), cedido pela empresa BASF S/A (Brasil), foi utilizado sem nenhum tratamento prévio como substrato modelo na avaliação dos processos oxidativos. As características principais do corante são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características do corante Black Direct 38

Massa molar, g mol ⁻¹	781.73
Solubilidade em água a 20°C, g L ⁻¹	1 – 5
λ _{max} (nm)	590
Estrutura molecular	

4.1.2 Foto-reator

O reator utilizado é constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro interno de 10 cm e altura de 35 cm. A parte externa deste tubo é revestida com papel alumínio para proteção externa da radiação UV e para permitir que os raios atinjam todos os pontos de dentro do reator. Uma lâmpada de vapor de mercúrio (80W), foi responsável pela irradiação do sistema. A lâmpada foi protegida por um tubo de quartzo de 4 cm de diâmetro por 30 cm de altura e fixada no centro da tampa do foto-reator para garantir um campo de irradiação homogêneo. Para o controle da temperatura da solução, água foi circulada através de uma camisa cilíndrica em torno do reator.

O sistema era agitado magneticamente com o objetivo de manter o catalisador em suspensão e possibilitar a homogeneidade da solução. Nos processos em que se utilizou ar dissolvido, este foi responsável pela agitação. O reator possui um volume útil de 1,5 litros e é encamisado com tubo PVC para manter, através da circulação de água, a temperatura interna constante e também evitar o contato dos raios com o meio ambiente, já que os mesmos podem ser danosos à saúde. Um desenho esquemático do sistema utilizado está demonstrado na Fig. 4.2.

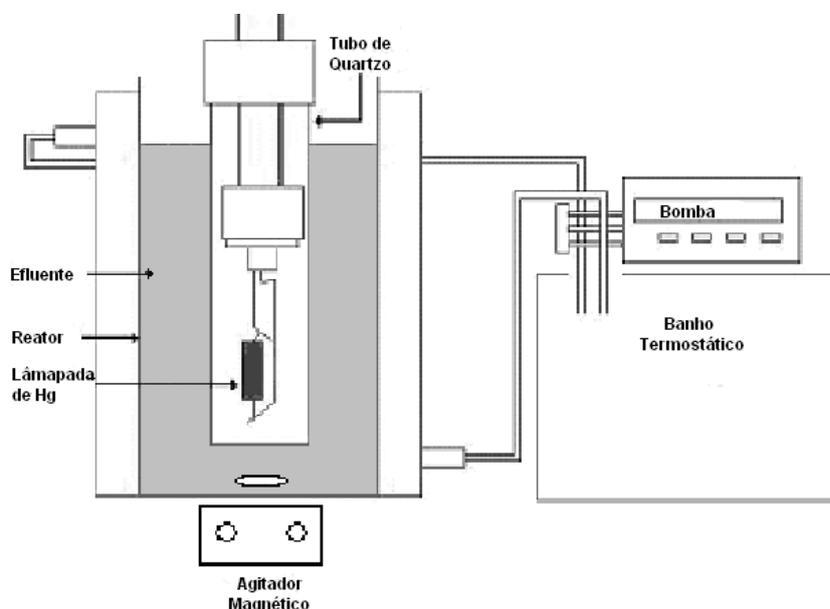


Figura 4.1 - Esquema de montagem para os ensaios de foto-Fenton homogêneo e heterogêneo

Fonte: Adaptado de Sauer et al., 2002

4.1.3 Catalisadores e Reagentes

Pirita, fornecida pela Carbonífera Criciúma S.A, apresentando 94% de pureza, foi utilizada como catalisador no processo heterogêneo. Machado (2007) realizou a caracterização morfológica da pirita através de análise de fluorescência em um aparelho EDX – 700.

Os resultados obtidos por Machado (2007) apresentam-se na Tabela 4.2. Para os processos homogêneos foi utilizado o Sulfato Ferroso heptahidratado, marca Nuclear.

Tabela 4.2 - Composição química da pirita

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

Fonte: Machado, 2007

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

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Métodos Analíticos

➤ pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (marca Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0,

conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995).

➤ **Filtração das amostras**

Todas as amostras analisadas para cor foram previamente filtradas em membranas de PVDF com 0,22 μm da marca Milipore.

➤ **Cor**

A cor foi determinada através de um espectrofotômetro UV – Visível (UV – 1650 PC, Shimadzu), fazendo-se a leitura de absorbância, no comprimento de onda de absorção máxima da amostra [$\lambda_{\text{máx}} = 590 \text{ nm}$].

➤ **Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})**

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) da pirita, várias alíquotas de 50 cm^3 de solução NaCl (cloreto de sódio) 0,01 M foram colocadas em erlenmeyers, ajustando-se o pH entre 2 e 12 com soluções de HCl (ácido clorídrico) 0,1 M ou NaOH (hidróxido de sódio) 0,1 M. Então, adicionava-se 0,15 g do sólido e deixava-se sob agitação e temperatura ambiente por 48 horas. O pH_{pcz} é o ponto onde a curva do pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza a linha $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ (Faria et al., 2004).

➤ **Peróxido de Hidrogênio Residual**

A quantidade remanescente de peróxido de hidrogênio em solução foi medida através de fitas colorimétricas da marca Merckoquant, com faixa de concentração de 0 a 25 mg/L.

4.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 Reação foto-Fenton Homogêneo

Os ensaios para a reação foto-Fenton homogênea foram realizados em reator agitado e descontínuo de 1,5L. Inicialmente, foram preparadas soluções sintéticas nas concentrações desejadas (20-100mg/L) e em seguida foram adicionados íons Fe(II), na forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, em concentrações de 1, 5 ou 20mg/L. O pH do meio reacional foi ajustado a diferentes valores usando H_2SO_4 10% e NaOH. Depois de pré-aquecer a lâmpada durante quinze minutos, colocou-se a solução no foto-reator. Por último, foi acrescentado ao sistema peróxido de hidrogênio, 20–100mg/L, dando início à reação. As seguintes condições foram tomadas como parâmetro: concentração inicial de corante 100mg/L, Fe(II) 5mg/L, peróxido de hidrogênio 40mg/L, pH 3 e temperatura de 25°C. Depois de determinados intervalos de tempo, alíquotas de 5 mL eram retiradas e filtradas em membrana 0,22 μ (Millipore) para que a concentração do composto solúvel fosse determinada espectrofotometricamente.

4.3.2 Reação foto-Fenton Heterogêneo

Realizados da mesma maneira descrita para o sistema homogêneo, os ensaios foram feitos usando pirita ao invés do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como agente catalisador. Com base na composição química da pirita, foram calculados os valores correspondentes as concentrações utilizadas de Fe(II) para o sistema homogêneo. Então para 1, 5 e 20mg/L de Fe temos 2.56, 8.53 e 51.2 mg/L de pirita. Lembrando que estes cálculos apenas levam em consideração a quantidade de ferro total presente no catalisador.

4.3.3 Reação foto-Fenton com adição de ar dissolvido

Os ensaios que avaliaram a descolorização com adição de ar dissolvido nos processos foto-Fenton homogêneo e heterogêneo foram conduzidos no foto-reator de acordo com os procedimentos descritos nos itens anteriores. A injeção de ar dissolvido também foi responsável por manter o sistema sob agitação.

4.3.4 Reação UV – Peróxido de Hidrogênio

Os ensaios que avaliaram a descolorização através da utilização da radiação UV e do peróxido de hidrogênio foram conduzidos no foto-reator, com pH = 3, temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, sob agitação magnética constante. Foram testadas diferentes concentrações de corante (20-100 mg/L) com adição de 40 mg/L de H_2O_2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARCTERIZAÇÃO DO CORANTE DIRECT BLACK 38

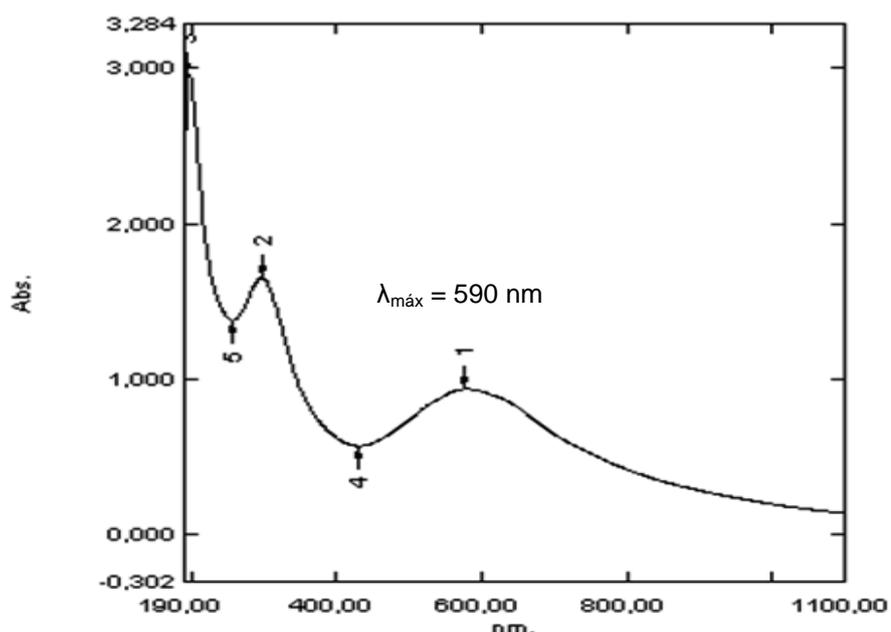


Figura 5.1- Espectro UV/vis do Corante Black Direct 38

Obeve-se através do espectrofotômetro UV-vis (UV-1650 PC, Shimadzu) o espectro do corante Direct Black 38 (Figura 5.1). Com esta informação foi possível determinar uma curva de calibração (Fig. 5.2) para padronização e análise da concentração de corante.

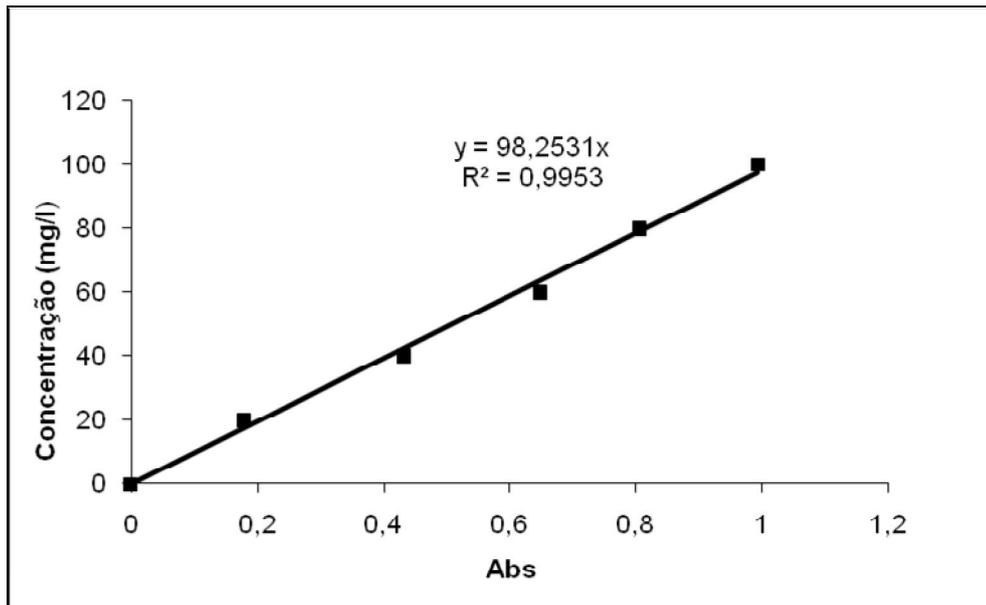


Figura 5.2 - Curva de calibração para o corante Direct Black 38

O ponto de carga de zero (pH_{pcz}) da pirita foi encontrado em torno do pH 3, como pode-se ver na Fig. 5.3, significando que nesse pH a partícula encontra-se com carga neutra, desfavorecendo a adsorção do corante.

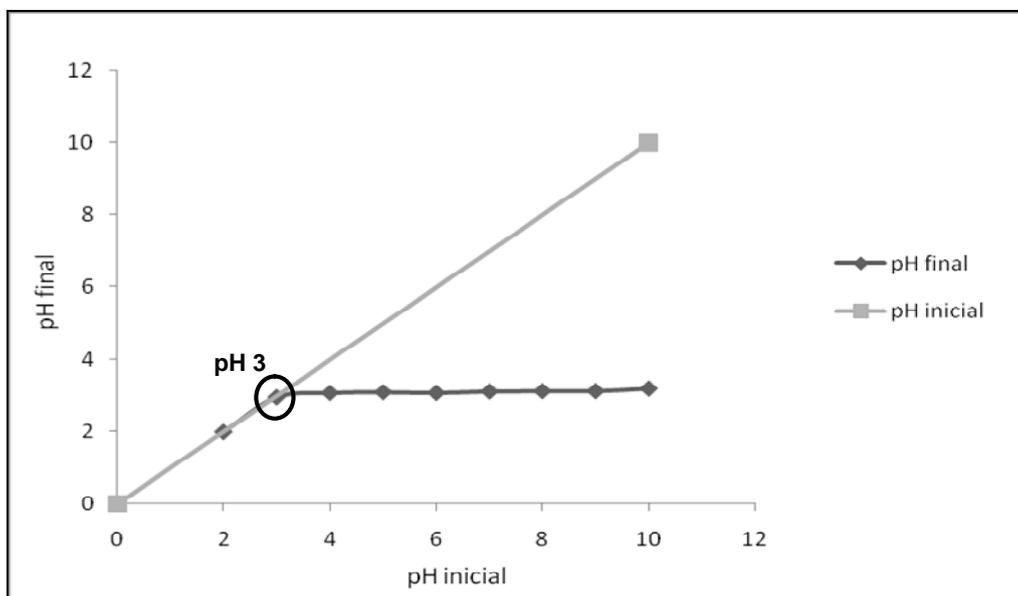


Figura 5.3 - Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a pirita

5.2 ANÁLISES PRELIMINARES

Análises preliminares foram realizadas para avaliar a contribuição de cada componente na degradação do corante Lurazol SN (DB38). A influência da injeção de ar atmosférico, o efeito fotocatalítico da pirita e a cinética de descolorização através da fotólise do peróxido foram avaliados. Cada processo foi comparado ao processo de descolorização por UV.

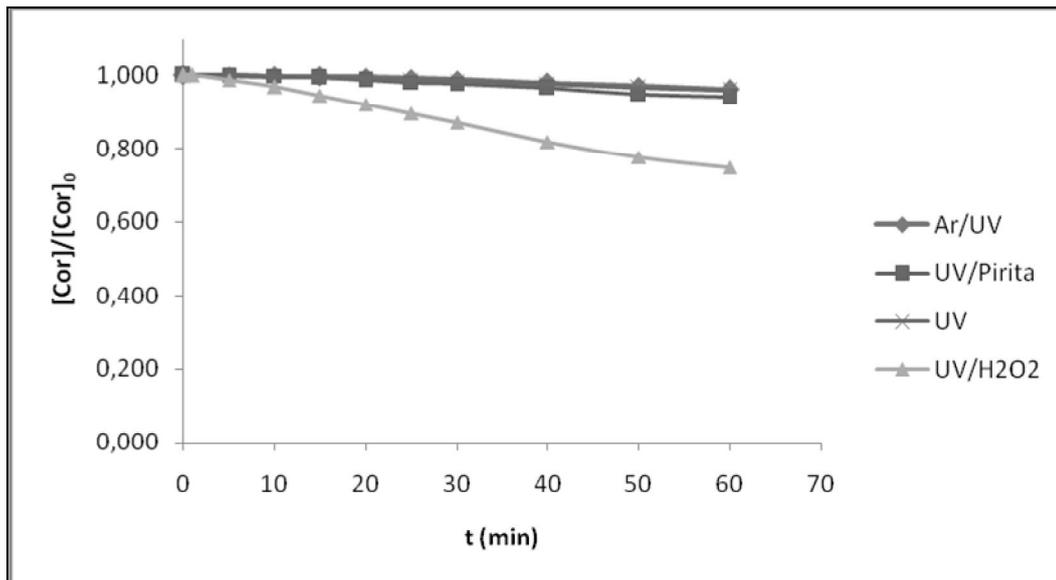


Figura 5.4 - Cinética de descolorização sob diferentes condições. $[H_2O_2]_0 = 40\text{mg/L}$, $[Cor]_0 = 100\text{mg/L}$, $\text{pH } 3$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $[Pirita]_0 = 204,8\text{ mg/L}$ e fluxo de ar = $1,3\text{ mL/min}$.

Primeiramente, o corante mostrou-se altamente estável a degradação pela luz UV (Fig 5.4). Este comportamento é devido a sua estrutura química apresentar três ligações tipo azo. Tang & An (1995) fizeram um estudo sobre a oxidação fotocatalítica de cinco corantes comerciais de estruturas químicas diferentes e observaram que quanto maior for a quantidade de ligações azo, mais dificilmente o corante será oxidado.

Como observado na Fig. 5.4, a injeção de ar atmosférico não alterou a cinética de descolorização quando comparado ao processo UV. Zhao et al. (2005) reportaram que a concentração de oxigênio dissolvido influenciou significativamente na fotodegradação do corante Diacryl Red X-GRL, porém o estudo deles foi baseado em um tempo de fotodegradação de 360 min, mostrando que a influência do oxigênio dissolvido no processo é mais significativa para tempos mais longos. Processos em que as reações de

degradação aconteçam nos estágios iniciais, como o caso do foto-Fenton, a influência da injeção de ar atmosférico pode passar despercebido.

O efeito fotocatalítico da pirita também foi avaliado. Como esperado, a pirita não apresentou mudanças na cinética de descolorização em relação ao processo UV. Entretanto foi observado um pequeno aumento na eficiência de remoção de cor (Fig. 5.5), indicando a existência de atividade fotocatalítica na superfície da pirita. Esta pequena diferença de remoção da cor poderia estar relacionada também à adsorção, mas será visto posteriormente que a pirita tem baixo poder adsorativo.

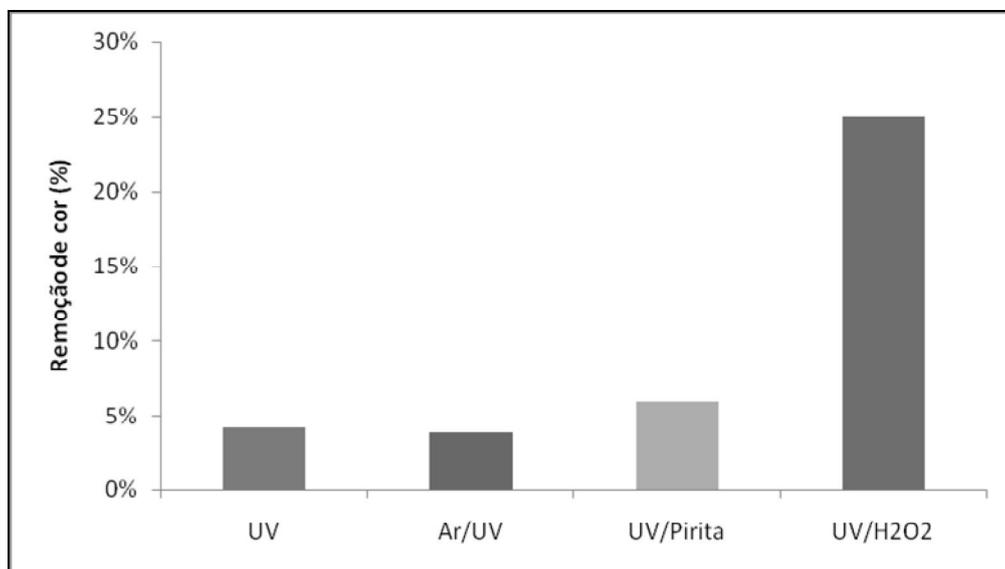


Figura 5.5 - Remoção de cor pelos processos UV, UV/Ar, UV/Pirita e H₂O₂/UV. Tempo de residência = 60 min, [H₂O₂]₀ = 40mg/L, [Cor]₀ = 100 mg/L, pH 3, T = 25 °C, [Pirita]₀ = 204,8 mg/L e fluxo de ar = 1,3 mL/min

A influência do processo H₂O₂/UV foi avaliada para posterior comparação com o processo foto-Fenton heterogêneo. Foi observado que a fotólise do peróxido de hidrogênio é capaz de eliminar aproximadamente 25% da cor do corante estudado, em 60 minutos de reação, demonstrando exercer um papel importante na geração de radicais hidroxil adicionais ao processo Fenton. Com isso podemos afirmar que o peróxido de hidrogênio se decompõe na presença de UV.

5.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂)

O efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na cinética de degradação do corante com o uso de ar atmosférico foi avaliado. Para tal, concentrações de 20 – 100 mg/L foram utilizadas. A Fig. 5.6 mostra a cinética da descolorização do corante em relação ao tempo.

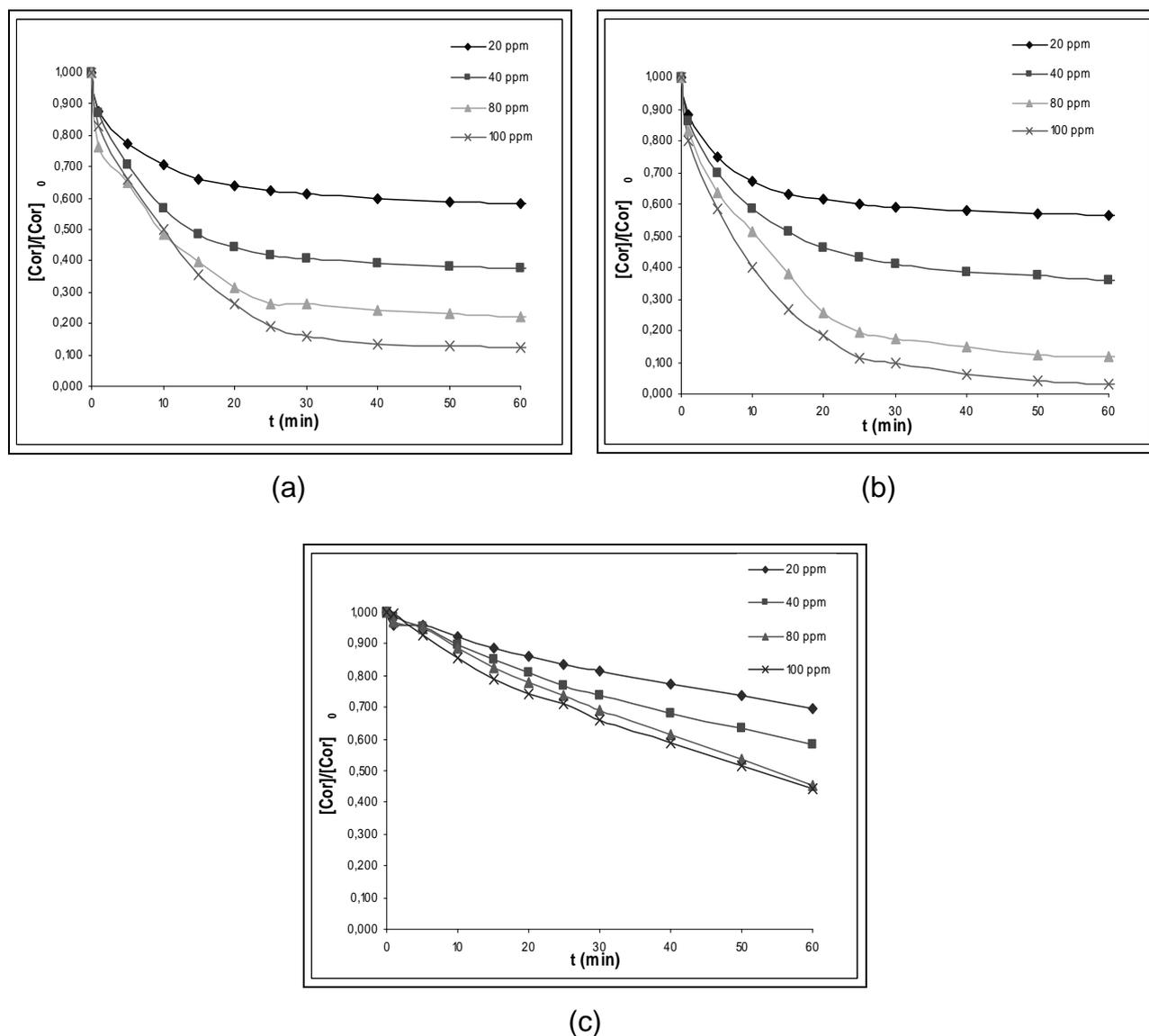


Figura 5.6 - Cinética de descolorização através do processo foto-Fenton utilizando diferentes concentrações iniciais de H₂O₂. $[Cor]_0 = 100$ mg/L, $[Fe(II)]_0 = 5$ mg/L, pH = 3 e T = 25 °C. (a) Foto-Fenton Clássico (b) Foto-Fenton com adição de ar atmosférico (fluxo de ar = 1,3 mL/min) (c) Foto-Fenton Heterogêneo (Pirita).

Como esperado, para ambos os sistemas o aumento da concentração inicial de peróxido resultou em um aumento da degradação do corante, isto devido ao maior nú-

mero de radical hidroxil produzido. Porém vê-se claramente que a reação realizada com piritita possui uma velocidade de degradação mais lenta e conseqüentemente uma eficiência menor de remoção do corante.

Através da Tabela 5.1, pode-se ver que as velocidades iniciais ($r_0/[Cor]_0$) de descolorização não sofreram nenhuma mudança significativa entre os sistemas com e sem a injeção de ar atmosférico. As velocidades iniciais das reações foram calculadas através do Método das Velocidades Iniciais, por isso a reação entre o radical hidroxil e o composto orgânico é mais rápida do que a incorporação do oxigênio molecular, que em somente depois, sendo mais significante para tempos mais longos.

Pérez et al. (2002) encontraram comportamento semelhante ao injetar O_2 em um sistema Fenton/foto-Fenton para o tratamento de efluente de indústria de papel e celulose, assumindo que saturação de O_2 é sempre alcançada. Tiburtius et al. (2005) não encontraram diferenças significativas quando o sistema é operado com ou sem oxigenação na degradação de BTXs.

A maior diferença no percentual de descolorização entre os dois processos ocorre em altas concentrações de peróxido de hidrogênio. No final de 60 minutos, foram obtidos para 80 e 100 mg/L de H_2O_2 , 78,4 e 89,8% de remoção para o processo foto-Fenton clássico, enquanto o processo foto-Fenton com adição de ar atmosférico obteve 89,8 e 98,3% para as mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio. Essa diferença acontece, pois para a incorporação do oxigênio molecular à reação global (eq.3.21), é necessária a formação de radicais orgânicos, produzidos através da reação entre o radical hidroxil e o composto orgânico (eq.3.17) (Utset et al., 2000). Com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio, mais oxigênio é incorporado.

À medida que o peróxido de hidrogênio vai sendo consumido, a descolorização vai desacelerando e o oxigênio, já incorporado, vai assumindo o papel de principal oxidante do sistema.

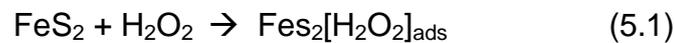
A dependência ao peróxido de hidrogênio para ambos os sistemas homogêneos mostrou-se muito semelhante, sendo de ordem de 0,282 e 0,298 para o processo foto-Fenton Clássico e para o processo foto-Fenton com adição de ar, respectivamente.

Tabela 5.1 - Relação da velocidade inicial de descolorização com a concentração inicial de H₂O₂.

H ₂ O ₂ (mg/L)	-r ₀ /[Cor] ₀ (min ⁻¹)		
	Foto-Fenton Clássico	Foto-Fenton / Ar at- mosférico	Foto-Fenton Heterogêneo
20	0,0484	0,0529	0,0099
40	0,0613	0,0638	0,0097
80	0,0769	0,0761	0,0114
100	0,0723	0,0875	0,0137

No processo heterogêneo, percebe-se uma diminuição de 5 a 6 vezes na velocidade inicial em relação ao processo foto-Fenton clássico. Essa mudança de comportamento pode ser explicada pelas limitações difusionais, comum aos processos heterogêneos, e devido à lenta liberação de ferro para a fase líquida.

Foi proposto em literatura que a reação entre o peróxido de hidrogênio e a superfície da pirita teria o seguinte modelo (Antonijevic et al., 1997; Machado, 2007):



O modelo assume que inicialmente o peróxido de hidrogênio é adsorvido na superfície da pirita (Eq. 5.1 e 5.2), formando um complexo ativado que se decompõe em seguida, liberando Fe(III) para a fase líquida (Eq. 3.27).

Segundo Matta et al.(2007), este processo estaria dividido em dois estágios. Primeiro o peróxido de hidrogênio reage com a pirita produzindo Fe(III). Segundo estágio seria a oxidação da pirita pelo Fe(III), produzindo Fe(II) e iniciando a reação Fenton em fase homogênea.

Assumindo que a degradação do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador heterogêneo seja limitada pela difusão, pode-se considerar que na fase inicial do processo, a reação seja independente da concentração inicial de peróxido de hidrogênio, conforme visto na Fig. 5.7, apresentando um comportamento cinético de ordem

zero para o sistema heterogêneo, enquanto os sistemas homogêneos apresentam um comportamento de pseudo-primeira ordem. .

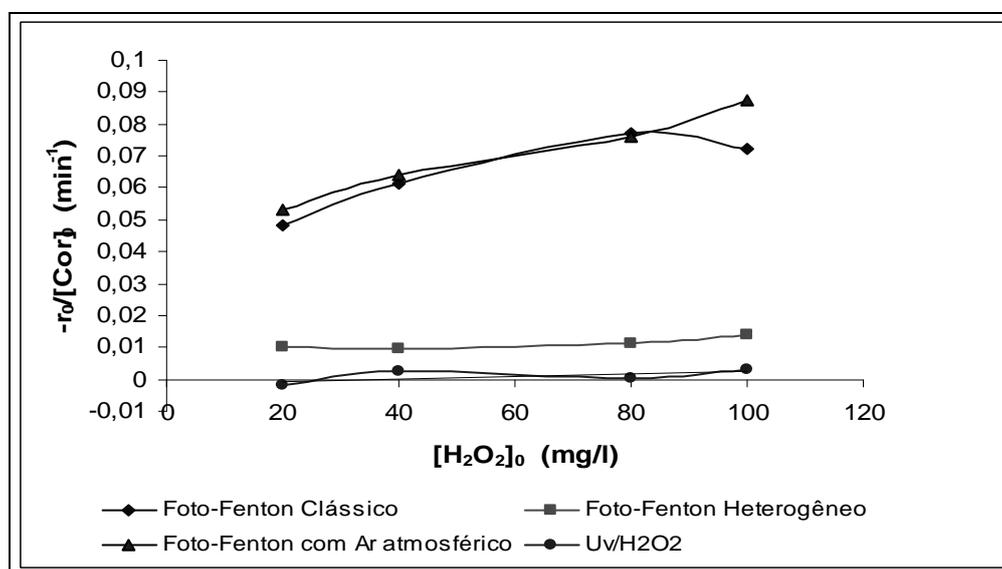


Figura 5.7 - Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na velocidade inicial de descolorização.

Para a comprovação da existência de reações na superfície do catalisador, foram realizadas reações através do processo de H₂O₂/UV, que como esperado, apresentou o mesmo comportamento constante, contudo com velocidades iniciais menores do que aquelas encontradas para o sistema foto-Fenton heterogêneo (Fig. 5.7), demonstrando que esta diferença de velocidades é devido à formação de radicais hidroxil na superfície da pirita.

Apesar de muitos estudos apontarem para uma dosagem ótima de peróxido de hidrogênio, neste estudo essa condição não pôde ser definida, uma vez que não foi observada uma estabilização ou queda de velocidade de descolorização dentro da faixa de concentração estudada. Para todos os efeitos será tomada como concentração ótima a concentração 100 mg/L de peróxido de hidrogênio para os três processos.

O sistema heterogêneo apresentou baixa remoção de cor ao final de 60 minutos, isto se deve a pequena quantidade de ferro envolvida no sistema, tornando a relação H₂O₂:Fe muito alta. Segundo Souza et al. (2006), a concentração de peróxido apenas parece alta quando a quantidade de Fe(II) é consideravelmente baixa, sendo o caso deste sistema.

5.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Outro parâmetro avaliado foi a temperatura e para tal foram utilizados valores fixos de pH 3, $[\text{Cor}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ e fluxo de ar = 1,3 ml/min. Observou-se que à medida que a temperatura aumenta a velocidade de degradação do corante também aumenta (Tabela 5.2), obedecendo claramente a dependência exponencial da constante cinética com a temperatura (Lei de Arrhenius):

$$k = A \exp (-E_a/RT) \quad (6.3)$$

Onde A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação aparente (kJ/mol), R é a constante universal para gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Tabela 5.2 - Relação da Temperatura com a velocidade inicial de descolorização

T (°C)	$-r_0/[\text{Cor}]_0 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
	Foto-Fenton Clássico	Foto-Fenton / Ar atmosférico	Foto-Fenton Heterogêneo
15	0,0484	0,0537	0,0052
25	0,0613	0,0638	0,0075
50	0,0822	0,0843	0,0123

Considerando:

$$-r_0 = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Cor}] \quad (6.4)$$

$$(-r_0/[\text{Cor}]_0) = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Cor}]/[\text{Cor}]_0 \quad (6.5)$$

E com a combinação com a Eq. 6.3 temos:

$$(-r_0/[\text{Cor}]_0) = k'' \cdot \exp (-E_a/RT) \quad (6.6)$$

Onde $[Cor]_0$ é a concentração inicial de corante e $k'' = A \cdot [H_2O_2] \cdot [Cor]/[Cor]_0$

Rearranjando a Eq. 6.6, temos:

$$\ln(-r_0/[Cor]_0) = \ln k'' - E_a/R \cdot 1/T \quad (6.7)$$

É necessário observar que a energia de ativação (E_a) da reação indica o quão dependente da temperatura é o sistema, por isso quanto maior for a E_a , maior será a dependência da reação com a temperatura.

Tendo as velocidades iniciais para cada temperatura e utilizando a Eq.6.7, achamos a Energia de ativação aparente para os três sistemas.

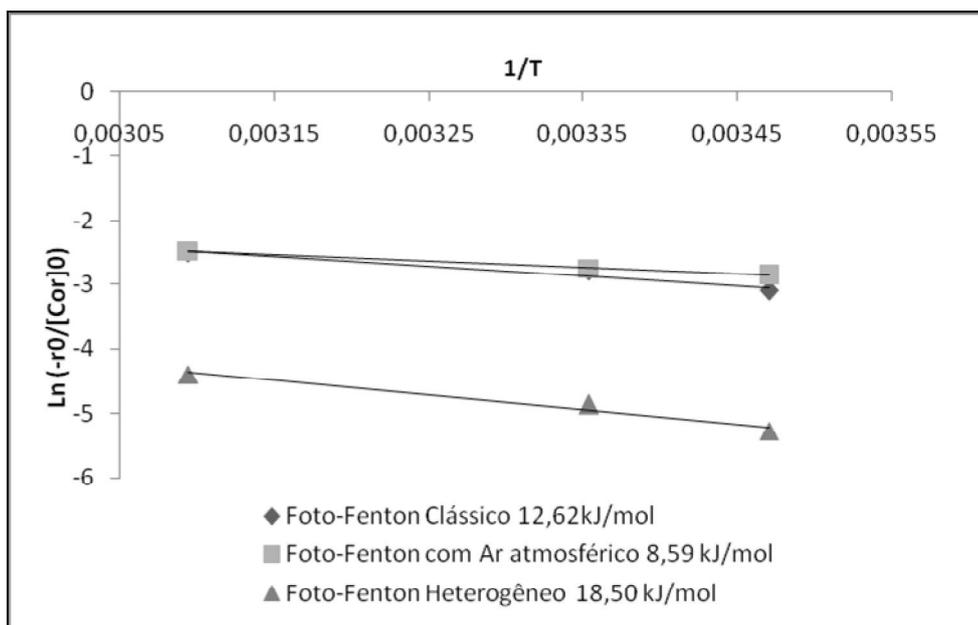


Figura 5.8 - Energia de Ativação aparente para os sistemas foto-Fenton com e sem a adição de ar atmosférico e foto-Fenton heterogêneo

As energias de ativação aparente para ambos os sistemas foram encontradas (Fig. 5.8), $E_a = 12,62, 8,588$ e $18,50$ kJ/mol, para sistema sem e com injeção de ar, e para o sistema heterogêneo, respectivamente. Valores baixos de E_a são comuns em reações de radicais, e conseqüentemente são pouco influenciados pela temperatura (Utset et al., 2000).

Valores encontrados na literatura para o processo Fenton e Fenton-modificado, 39,5 e 126 kJ/mol respectivamente (Lee & Yoon, 2004), demonstram que o fato do processo Foto-Fenton ter uma produção extra de radicais hidroxil através do uso da luz, contribui para a redução da energia de ativação aparente. Segundo Souza et al (2006), em virtude da natureza fotoquímica do processo, os estágios iniciais devem ser muito rápidos e independentes da temperatura do meio reacional. Lee & Yoon (2004) também observaram uma redução na dependência da temperatura quando adicionaram luz UV ao processo de Fenton-modificado, obtendo uma energia de ativação de 11,4 kJ/mol, semelhante aos valores encontrados neste trabalho.

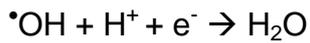
Para o sistema heterogêneo, o valor da energia de ativação aparente de 18,50 kJ/mol, pode indicar também que é possível que a adsorção do peróxido de hidrogênio seja a etapa limitante do processo. Segundo Rickard & Luther III (1997), valores de energia de ativação menores que 40 kJ/mol são características de processos controlados pelo transporte de massa.

5.5 INFLUÊNCIA DO PH

O outro parâmetro, cuja influência também foi estudada, foi o pH. Para todos os experimentos o pH foi acertado através do uso de H_2SO_4 e $NaOH$, e apenas no início de cada reação. Valores fixos de $[Cor]_0 = 100$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 40$ mg/L, $[Fe(II)]_0 = 5$ mg/L e fluxo de ar = 1,3 ml/min foram usados. Observando a Fig. 5.6, nota-se a existência de um mesmo pH ótimo para os dois sistemas homogêneos, isto é, um pH no qual a reação alcança uma maior velocidade de degradação. Os melhores resultados para ambos os sistemas foram obtido em pH 3, comportamento já esperado, pois já foi reportado na literatura que reações Fenton ocorrem mais eficientemente na faixa de 2,9 – 3,5 (Núñez et al., 2006).

Em pH ácido, o radical hidroxil é o oxidante reativo predominante e em pH alcalino, radicais hidroperoxil são formados pela reação do radical hidroxila com o peróxido de hidrogênio. Estes radicais não possuem o alto poder oxidante do radical hidroxil. Outra razão para resultados melhores em pH ácido é a solubilidade do ferro diminuir em pH alcalino (Rathi et al., 2003).

Através da Fig.5.9, nota-se que em pH 2 há uma decréscimo na velocidade inicial da reação, deixando claro o efeito sequestrante dos íons H^+ :



(4.18)

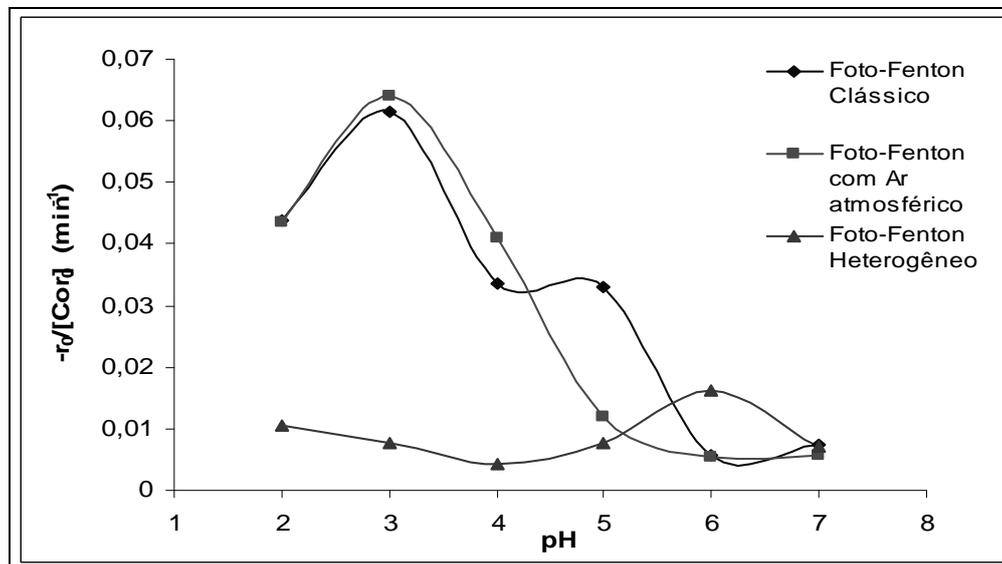


Figura 5.9 - Relação da velocidade inicial de descolorização em diferentes valores de pH. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 40$ mg/L, $[\text{Cor}]_0 = 100$ mg/L, $[\text{Fe(II)}]_0 = 5$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$ e fluxo de ar = 1,3 ml/min, $t = 60$ min.

O processo heterogêneo mostrou-se independente a variação do pH inicial. Isso se deve ao fato de que, nos primeiros instantes, a velocidade da reação dependa mais da quebra do peróxido através da ação do UV e das reações ocorrentes na superfície do catalisador do que da reação direta com Fe(II) presente na fase líquida, sendo esta dependente de condições ácidas como visto anteriormente.

Segundo Machado (2007), quanto menor for o pH, maior será a quantidade de Fe(II) em solução, aumentando a influência da reação homogênea. Porém esse comportamento não é percebido nestes resultados por causa da lenta liberação do Fe(II) para a fase líquida, sendo desprezíveis para os estágios iniciais.

Quando o pH inicial foi ajustado para valores acima de 4, observou-se que ao final dos experimentos do sistema heterogêneo, o pH diminuiu. Segundo Belzile et al. (1997), se o pH não for controlado durante a reação, concentração de H^+ produzido (Eq. 3.25-3.27) irá eventualmente acidificar o meio.

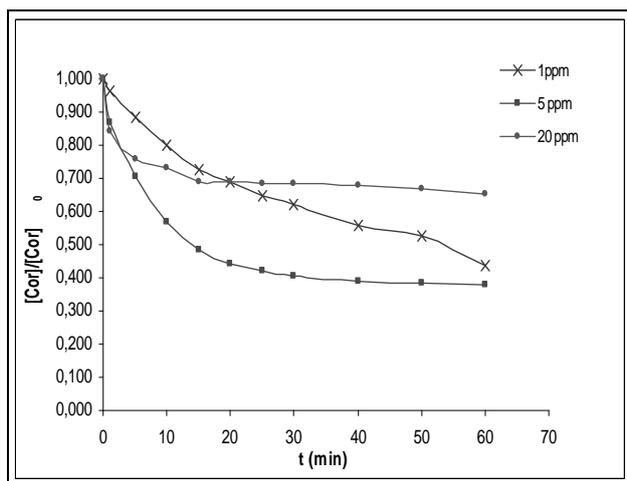
Na ausência do peróxido de hidrogênio, a lixiviação do Fe(II) pode ocorrer tanto pelo oxigênio dissolvido quanto pelo Fe(III) (Eq. 3.25 e 3.26), porém em pH ácido a oxi-

dação da pirita acontece mais rapidamente por Fe(III) (Belzile et al, 1997; Arienzo,1999).

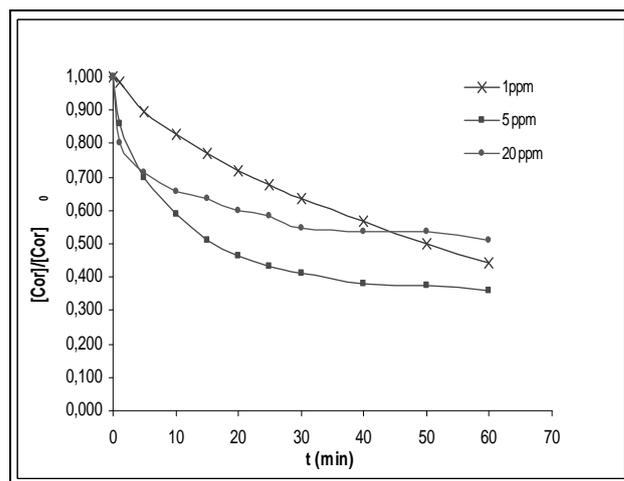
5.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO

A variação na concentração de Ferro também foi avaliada. A Fig. 5.10 mostra a cinética de degradação de cor para os três sistemas.

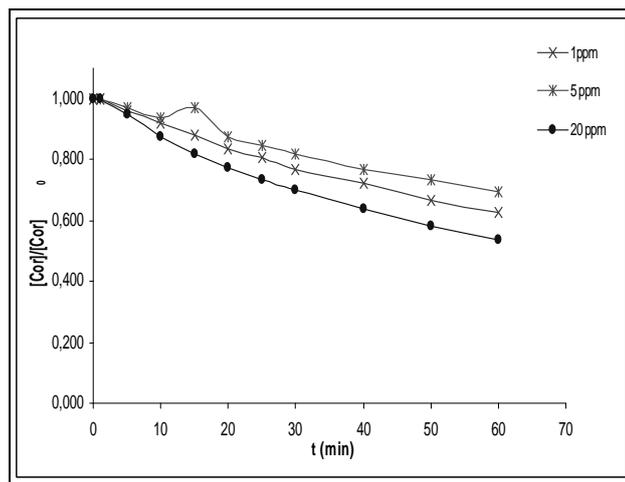
No processo Fenton e em suas variações, o Fe(II) é responsável por catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxil e obviamente quanto mais Fe(II) estiver no meio reacional, mais rápida será essa reação, esteja o Fe(II) presente no catalisador sólido ou em solução.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.10 - Cinética de descolorização para diferentes concentrações iniciais de Fe(II). $[H_2O_2]_0 = 40$ mg/L $[Cor]_0 = 100$ mg/L, pH 3 e $T = 25^\circ C$. (a) Foto-Fenton Clássico (b) Foto-Fenton com adição de ar atmosférico (fluxo de ar = 1,3 mL/min) (c) Foto-Fenton Heterogêneo (Pirita).

Durante os experimentos de foto-Fenton homogêneos, foram feitas medições para determinar o momento em que o peróxido tivesse sido totalmente consumido e notou-se que o aumento da velocidade de consumo do peróxido de hidrogênio pelo sistema está diretamente relacionado com a quantidade de Fe(II) presente, desde que a quantidade de luz fornecida ao meio seja constante. Foram precisos 130, 30 e 15 min para concentrações de Fe(II) de 1, 5 e 20 mg/L, respectivamente, para ambos os sistemas.

A Tabela 5.3 mostra que as velocidades iniciais de reação para os sistemas homogêneos tendem a um valor máximo. Este valor foi encontrado quando se utilizou 5mg/L de Fe(II). Acima desta concentração, foi observada uma desaceleração na degradação do corante. Excesso de Fe(II) pode ser prejudicial, uma vez que possa reagir com algum intermediário como OH^\bullet , que é o responsável pela oxidação direta da carga orgânica (Eq. 3.16) (Pérez et al., 2003).

Quanto ao foto-Fenton heterogêneo, a concentração inicial de Fe(II) presente no sólido catalisador influenciou muito pouco nas velocidades iniciais, devido às pequenas concentrações utilizadas. Conseqüentemente a quantidade inicial de Fe(II) solúvel também é muito baixa e similar para todas as concentrações de pirita. Após uma reação de uma hora, com concentração de 8,53 mg/L de pirita, correspondente a aproximadamente 5 mg/L de Fe(II), apenas 0,15 mg/L de ferro total foram encontrados em

solução. Este resultado demonstra que nos primeiros minutos de reação, a concentração de Fe(II) solúvel é muito baixa, sendo inferior a 0,15 mg/L, tornando, portanto, a velocidade inicial dependente da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio na superfície da pirita.

Arienzo (1999) reportou que quando foi usado a mesma concentração de Fe(II), o sistema Fenton clássico foi mais rápido do que sistema utilizando pirita para a degradação de 2,4,6-trinitrotolueno e que para uma faixa de 0,22 a 3,44 g/l de pirita em solução foi encontrada uma faixa muito estreita de 0,11 a 0,14 mM de Fe(II) solúvel.

Tabela 5.3 - Relação da concentração inicial de Fe(II) com a velocidade inicial de descolorização

Fe(II) mg/L	$-r_0/[Cor]_0$ (min ⁻¹)		
	Foto-Fenton Clássico	Foto-Fenton / Ar atmosférico	Foto-Fenton He- terogêneo
1	0,024	0,021	0,011
5	0,0613	0,0638	0,0078
20	0,0522	0,0636	0,0100

Foi determinada a concentração ótima para o uso da pirita no processo foto-Fenton heterogêneo. Como pode-se ver na Fig. 5.11, melhores resultados foram encontrados quando temos uma concentração de 136,53 mg/L de pirita (80 mg/L Fe(II)).

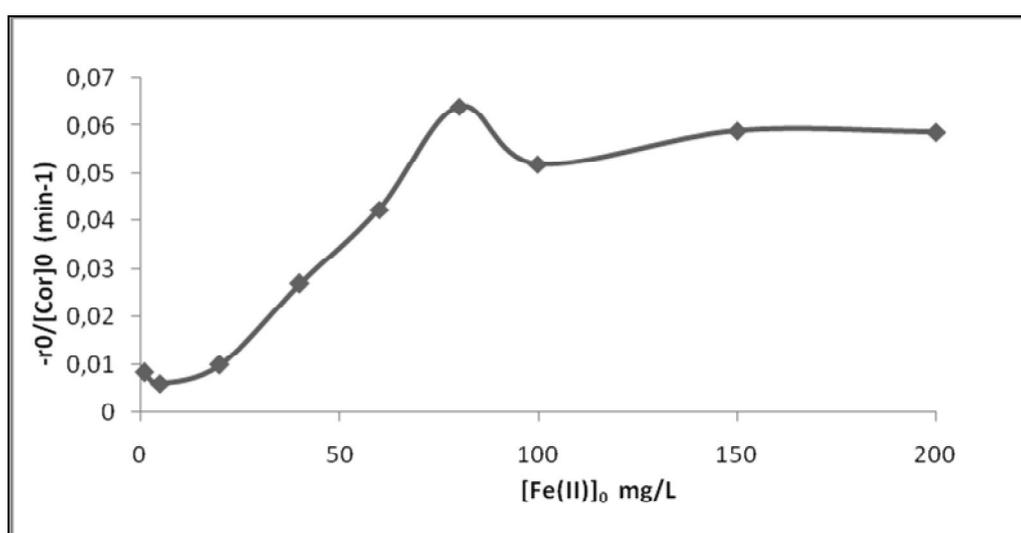


Figura 5.11 - Efeito da concentração inicial de Fe(II).

A razão ótima de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ainda é muito discutida na literatura, mas o que se sabe é que essa razão varia de acordo com o tipo de poluente e que quantidades excessivas de ambos os reagentes podem ser maléficas ao processo de degradação.

Depois de encontrado o valor ótimo para a concentração de pirita, foi feita uma comparação (Fig.5.12) com o sistema homogêneo clássico, também em condições ótimas, para avaliar a eficiência de ambos os sistemas.

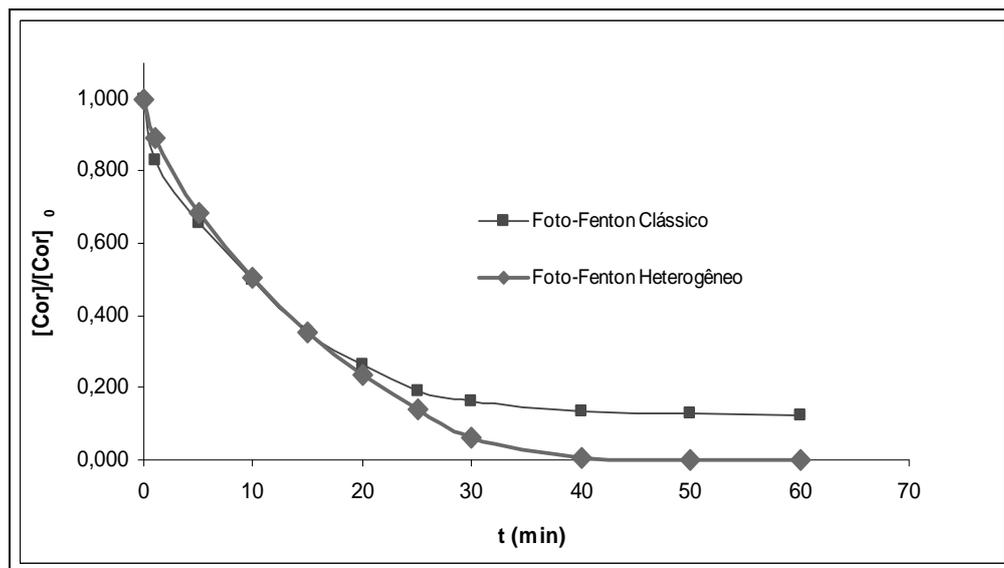


Figura 5.12 - Cinética de degradação da cor para os sistemas foto-Fenton Clássico e foto-Fenton Heterogêneo em condições ótimas de operação. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100$ mg/L, $[\text{Cor}]_0 = 100$ mg/L, pH 3, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 5$ mg/L e $[\text{Pirita}] = 136$ mg/L

Observa-se que o sistema clássico apresenta uma velocidade inicial um pouco maior que o sistema heterogêneo, $0,0723$ e $0,0652 \text{ min}^{-1}$ respectivamente, devido à limitação difusional do sistema heterogêneo. Porém essa diferença é compensada pela total remoção do corante em aproximadamente 40 min, o que não acontece no sistema clássico nesse mesmo período, alcançando apenas 87% de remoção.

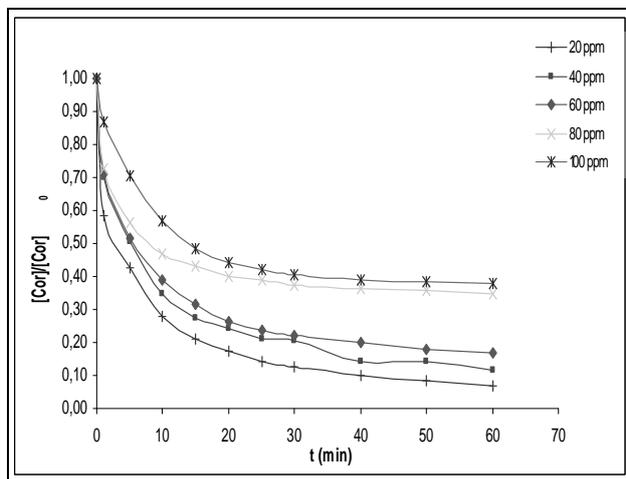
No sistema homogêneo, os íons Fe(II) estão ativos e reagem rapidamente nos primeiros minutos, porém a velocidade de descolorização diminui nos instantes seguintes devido à diminuição de peróxido de hidrogênio em solução. No sistema heterogêneo, devido às limitações difusionais, a quantidade de radical hidroxil é lançada a solução gradualmente, tornando-se mais eficaz.

Sponza & Isik (2004) obtiveram 80% de descolorização de solução 200 mg/L de Direct Black 38 em 30 horas de tratamento biológico, através de lodo anaeróbico granulado, apresentando uma constante de velocidade de $7,3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. Sauer et al. (2005) reportaram que para a descolorização deste mesmo corante, processos de UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentaram aproximadamente 70, 80, 90 e 100% em 3 horas de tratamento.

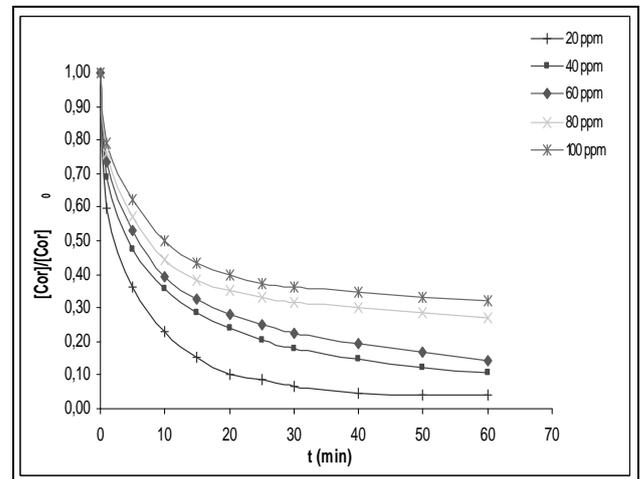
Outra vantagem do sistema heterogêneo apareceu na quantidade de ferro total em solução. No sistema clássico, esta quantidade é igual à quantidade inicial de Fe(II), 5 mg/L nesse estudo, e o valor encontrado para o sistema heterogêneo, nas condições ótimas apresentadas acima, foi de 2,58 mg/L, representando uma redução de 50% da formação de lodo entre os dois sistemas.

5.7 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CORANTE

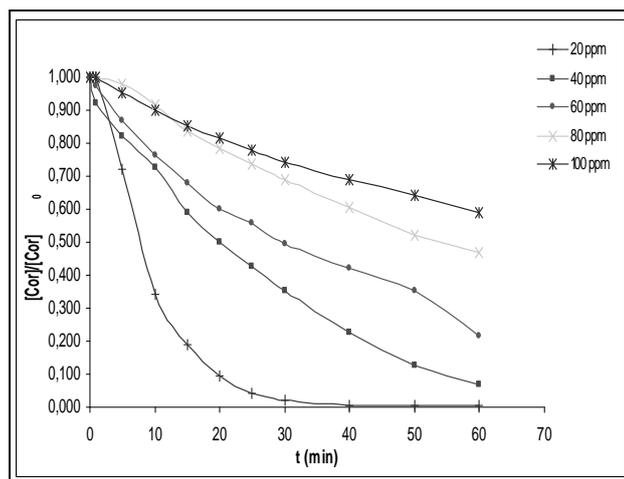
O efeito de diferentes concentrações iniciais de corante na velocidade da reação foi estudado, variando-se a concentração de 20 a 100 mg/L.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13 - Cinética de degradação da cor para diferentes concentrações iniciais de Corante. $[H_2O_2]_0 = 40 \text{ mg/L}$, $[Fe(II)]_0 = 5 \text{ mg/L}$, pH 3 e $T = 25^\circ\text{C}$. (a) Foto-Fenton Clássico (b) Foto-Fenton com adição de ar atmosférico (fluxo de ar = 1,3 mL/min) (c) Foto-Fenton Heterogêneo (Pirita)

Como esperado (Sauer et al., 2005) a completa descolorização do corante a baixas concentrações foi obtida em um menor período de tempo (Fig. 5.13). Através da Fig. 5.14 comprova-se que realmente para menores concentrações de corante, o processo de descolorização é mais rápido e mais eficiente, removendo 93, 96 e 99% para os sistemas foto-Fenton Clássico, foto-Fenton com adição de ar atmosférico e foto-Fenton Heterogêneo, respectivamente em um período de 60 minutos.

Como foi explicado anteriormente, nos primeiros instantes, o processo foto-Fenton é controlado pelas reações Fenton e posteriormente potencializado pela ação da luz UV, através da fotólise do peróxido de hidrogênio e pela fotoregeneração do Fe(II).

À medida que a concentração do corante vai diminuindo, a penetração da luz UV no meio reacional vai sendo facilitada, acelerando a produção extra de radical hidroxil e conseqüentemente tornando descolorização mais rápida e eficaz

Para o sistema com pirita, a reação ao longo do tempo ocorre da mesma forma dos sistemas homogêneos, porém as velocidades iniciais são bem menores. Isto claramente mostra que o sistema inicialmente depende apenas do transporte do peróxido de hidrogênio até a superfície do catalisador.

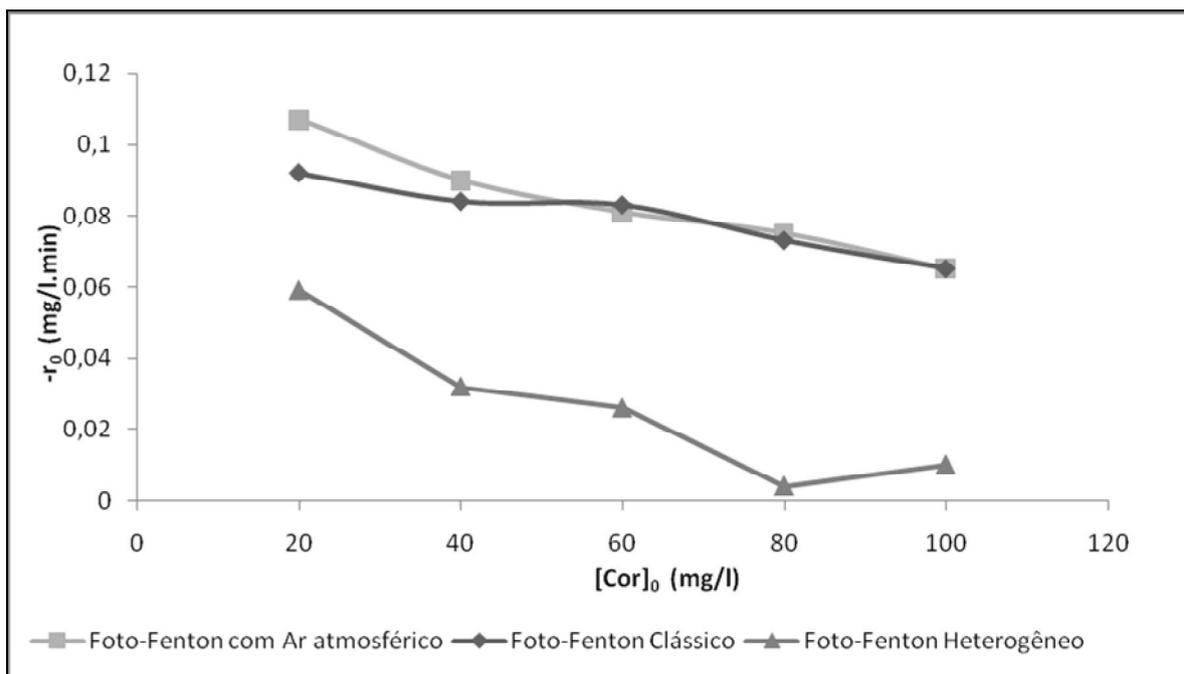


Figura 5.14 - Efeito da velocidade inicial de reação com a concentração inicial de corante

Como a pirita possui baixo poder adsorvente (Machado, 2007) e o fato de que para esses experimentos o pH foi acertado para 3, o mesmo valor de pH_{pcz} da pirita, o efeito adsorptivo da pirita pode ser considerado desprezível.

Esse comportamento é consistente com os resultados encontrados para o corante Reactive Red 141 (Machado, 2007) e para 2,4,6-trinitrotolueno (Arienzo, 1999; Matta et al., 2007). Portanto não há remoção relevante de cor por adsorção na pirita e a degradação do corante acontece tanto nas proximidades do catalisador pela ação dos radicais hidroxil gerados na superfície da pirita quanto pela degradação direta das reações Fenton em fase homogênea.

Os resultados encontrados para os sistemas homogêneos são consistentes com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, e também consistente com a literatura (Ntampeglitis et al 2006; Núñez et al., 2006,), demonstrando ser altamente dependente da concentração inicial do corante. Assim como para os sistemas homogêneos, o sistema heterogêneo também apresentou o mesmo comportamento e pode ser descrito como modelo cinético de pseudo-primeira ordem, porém com velocidades iniciais bem menores, o que demonstra que a etapa de transferência de massa do peróxido de hidrogênio até a superfície da pirita é a etapa limitante do processo.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a cinética de degradação do corante Lurazol SN (DB38) através dos processos homogêneos pode ser descrito por um modelo de pseudo-primeira ordem, e que a adição de ar atmosférico em nada altera este modelo, contribuindo com resultados pouco relevantes para cinética de degradação. Porém o processo com adição de ar atmosférico apresentou uma melhor remoção de cor para altas concentrações de peróxido de hidrogênio, mostrando uma melhor incorporação do oxigênio.

O sistema heterogêneo mostrou obedecer ao mesmo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, porém como apresentou velocidades iniciais bem menores que os sistemas homogêneos, pode ser considerado como dependente da decomposição catalítica do peróxido sobre a superfície da pirita, fornecendo como produto Fe(II) que será usado para iniciar o processo na fase líquida.

As energias de ativação dos processos de descolorização são muito similares, mostrando não serem controlados pela temperatura.

Como esperado, os processos homogêneos possuem melhor desempenho em pH próximo de 3, enquanto o sistema heterogêneo se mostrou independente.

Devido não ser influenciado pela temperatura e pelo pH, por apresentar atividade catalítica satisfatória e por diminuir a quantidade de lodo formado durante o processo, a pirita demonstrou possuir grandes vantagens para a sua aplicação como catalisador.

Tanto os processos homogêneos quanto o heterogêneo mostraram bons resultados na descolorização do corante Lurazol SN (Direct Black 38), principalmente quando comparados a processos biológicos, e demonstraram possuir uma boa capacidade para a degradação de baixas concentrações de corante, podendo ser úteis na combinação com processos que não atinjam a completa descolorização.

Em condições ótimas de operação, o processo heterogêneo apresentou o melhor resultado, alcançando completa descolorização em 40 minutos.

6.2 SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- ✓ Realizar testes para avaliar o comportamento cinético tanto dos sistemas homogêneos quanto para o sistema heterogêneo na descolorização de efluentes reais.
- ✓ Analisar e comparar os custos envolvidos nos três processos, como de implantação, operação, reagentes, depreciação de equipamentos e descarte do catalisador.

7 REFERÊNCIAS

- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. (2001) **Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5**. Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry 141, p. 247–254.
- ALNUAIMI, M. M.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. (2008) **A comparative study of Neutral Red decolorization by photo-Fenton and photocatalytic processes**. Dyes and Pigments, vol. 76, p. 332–337.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. (1999) **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today, Vol. 53, p. 51-69
- ANTONIJEVIC, M.M.; DIMITRIJEVIC, M.; JANKOVIC, Z., (1997) **Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid**. Hydrometallurgy 46, p. 71 – 83.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. (2006) **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, vol. 29, nº 1, p. 11-14.
- ARIENZO, A. (1999). **Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite-H₂O₂ suspensions**. Chemosphere vol.39, nº 10, p. 1629 – 1638
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. (2004) **Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent**. Chemosphere, vol. 55, pp. 35–43.
- BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. (1999) **The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – Novel development**. Catalysis Today, vol. 53, p.131–144.
- BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; ESPLUGAS, S. (2005) **Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models**. Catalysis Today, vol 101, p. 227–236

- BELZILE, N.; MAKI, S.; CHEN, Y.; GOLDSACK, D. (1997) **Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment.** The Science of Total Environment, Vol. 196, p.177-186
- BORAH, D.; BARUAH, M. K.; GOGOI, P. C. (2005) **Model study of pyrite demineralization by hydrogen peroxide oxidation at 30°C in the presence of metal ions (Ni^{2+} , Co^{2+} e Sn^{2+})** Fuel Processing Technology, vol. 86, p. 769–779.
- BORDA, M.J.; ELSETINOW, A.R.; STRONGIN, D.R.; SCOONEN, M.A. (2002) **A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite.** Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 67, No 5, p. 935 – 939.
- BRAUN, A. M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E. (1993) **Advanced oxidation processes – concepts of reactor design.** Journal of Water SRT- Aqua, vol. 42, n° 3, p. 166–173
- CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. (2001) **Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: a review.** Journal of Membrane, vol. 181, p. 111–126
- CESCONETTO NETO, G. (2002). **Decomposição de Fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. (2001) **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.** Water Research, Vol. 35, n° 4, p. 1047-1051.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM W. F.; LITTER, M. I. (2001) **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** Processos Avançados de Oxidação – Rede Cyted.
- FORGACS, E.; CSERHÁTI, T; OROS, G. (2004) **Removal of synthetic dyes from wastewater : a review.** Environment International, vol 30, p. 953–971.

- GALLARD, H.; DE LAAT, J. (2000) **Kinetics modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound.** Water Research, Vol. 34, n° 12, p. 3107-3116
- GOI, A.; TRAPIDO, M. (2002) **Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenol: a comparative study.** Chemosphere, Vol. 46, p. 913–922.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. (2000) **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.** Water Research. vol. 34, n°. 10, pp. 2786–2790.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. (2004) **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for degradation of phenol.** Chemosphere 55, p. 1235 – 1243.
- KITIS, M.; ADAMD, C. D.; DAIGGER, G. T. (1999) **The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants.** Water Research, Vol. 33, n° 11, p. 2561-2568
- KRUTZLER, T.; BAUER, R. (1999) **Optimization of a photo-Fenton prototype reactor.** Chemosphere, vol. 38, n° 11, p. 2517–2532.
- KUSIC, H.; BOZIC, A.L.; KOPRIVANAC, N. (2007) **Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewater: Part I: Processes optimization.** Dyes and Pigments, Vol. 74, p. 380-387
- LEE, C.; YOON, J. (2004) **Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $l/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems.** Chemosphere, vol. 56, p. 923–934
- LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C.; YEH, R. Y.; HUNG, Y. (2007) **Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes.** Dyes and Pigments, vol. 73, p. 1–6
- LUCAS, M.; PERES J.A. (2006) **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation.** Dyes and Pigments, Vol. 71, p. 236-244.

- MACHADO, L. L. (2007). **Utilização de composto Carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- MALETZKY, P.; BAUER, R. (1998) **The photo-Fenton method – Degradation of nitrogen containing organic compounds**. Chemosphere, vol. 37, n° 5, p. 899–909.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. (2007) **Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotolueno using different iron minerals**. Science of Total Environment p. 1-10
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. (2004) **Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology**. Dyes and Pigments 63, p. 315–321.
- MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. (2007) **Photoassisted Fenton mineralization of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al₂SO₃ catalyst**. Catalysis Communications vol. 8, p. 981–986
- NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICENU, I.; KETTRUP, A (2003) **Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solution by the photo-Fenton and Fenton-like processes**. Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry 161, p. 87–93
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.. (1998). **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v. 21, p. 69-72.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. (2007) **Fundamentos e Aplicações dos processos Fenton e foto-Fenton**. Química Nova, Vol. 30, No. 2, p. 400-408
- NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANIS, V.; BONTOZOGLOU, V.; PAPAPOLYMEROU, G. (2006) **Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions**. Journal of Hazardous Materials 136, p. 75–84.

- NÚÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; TORRADES F. (2006) **Study of Kinetic parameters to de decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton e photo-Fenton processes.** Dyes and Pigments, p.1–6.
- PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MEAS-VONG, Y.; RODRÍGUEZ, F. J.; CHAPMAN, T. W.; MALDONADO, M. I.; GODÍNEZ, L. A. (2006) **In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the Fenton reagent: A potentially important new water treatment technology.** Water Research, vol. 40, p. 1754–1762.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH X.; PERAL, J. (2002). **Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents.** Water Research 36, p. 2703 – 2710
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J. A.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. (2002) **Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 36, p. 63-74.
- POOLE, A.J. (2004) **Treatment of birefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl oxidation.** Water Research, Vol. 38, p. 3458-3464
- RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R K. (2003) **Photodegradation of Direct Yellow – 12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺.** Journal of Hazardous Material B102, p. 231 – 241
- RICKARD, D.; LUTHER III, G. W. (1997) **Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism.** Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 61, n° 1, p. 135–147.
- SAUER, T. (2002). **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- SAUER, T. P.; CASARIL, L.; HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M (2005) **Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO₂/UV.** Journal of Applied Electrochemical 35, p 821–829.
- SAUER, T.; CESCONE NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. (2002) **Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in TiO₂ slurry reactor.** Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry, vol. 149, p. 147–154.

- SAUER, T.P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A.L.B.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. (2005) **Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics.** Journal of Hazardous Materials
- SCHRANK, S.G., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M., SCHÖDER, H. FR. (2004) **Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions.** Chemosphere, vol. 56, p. 411– 423
- SCRANK, G. (2003). **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos de oxidação avançada.** Tese de Doutorado em Engenharia Química. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis
- SOUZA, D.R.; DUARTE, E.T.F.M.; GIRARDI, G. S.; VELANI, V.; MACHADO, A.E.H.;SATTLER, C.; OLIVEIRA, L.; MIRANDA, J.Q. (2006) **Study of kinetic parameters related to degradation of na industrial effluent using Fenton-like reactions.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 179, p. 169-175
- SPACEK, W.; BAUER, R.; HEISLER, G. (1995) **Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment – Comparison between photodegradation with TiO₂ and the phot-Fenton reaction.** Chemosphere, vol. 30, n° 3, p. 477–484.
- SPONZA, D. T.; ISIK, M. (2004) **Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge.** Enzyme and Microbial Technology 34, p. 147–158.
- TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. (2000) **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** Water Research, Vol. 34, n° 1, p. 327-333
- TANG, W.Z.; AN, H. (1995) **UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions.** Chemosphere vol. 31, p. 4157–4170.
- TARR, M. A. (2003) **Fenton and Modified Fenton: Methods for Pollutant Degradation.** Chemical Degradation: Methods for Wastes and Pollutants, p. 165-200, CRC Press.

- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. (2004) **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, pp. 83.
- TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E.S. (2005) **Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados**. Química Nova, Vol. 28, No. 1, p. 61-64.
- TOLMAN, C.A.; BARTON, D.H.R. (1993) **The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation**. Plenum Press, New York.
- TOOR, A.P.; VERMA, A.; JOTSHI, C.K.; BAJPAI, P.K.; SINGH, V. (2006) **Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in shallow pond slurry reactor**. Dyes and Pigments, vol. 68, pp. 53 – 60.
- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. (2000) **Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions**. Chemosphere vol. 41, pp. 1187–1192.
- WEST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H. (1985) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. (1995) **The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions**. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 59, n° 22, pp. 4605-4622.
- ZHAO, W.; WU, Z.; SHI, H.; WANG, D. (2005) **UV photodegradation of azo Diacryl Red X-GRL**. Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry 171, pp. 97–106.
- ZILLE, A. (2005) **Laccase reactions for textile applications**. Tese de Doutorado em Engenharia Têxtil, área de conhecimento de Química Têxtil. Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Portugal.