

Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo

Tese de Doutorado

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo

Rio de Janeiro 2008

Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores: Lídia Yokoyama, D.Sc. Luiz Alberto César Teixeira, PhD.

Rio de Janeiro Fevereiro de 2008

Ficha Catalográfica

Araujo, Fabiana Valéria da Fonseca

Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo / Fabiana Valéria da Fonseca Araujo. Rio de Janeiro, 2008 183 f.: il

Tese (doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

Orientadores: Lídia Yokoyama Luiz Alberto César Teixeira

- 1- Corantes Reativos 2- Processos Oxidativos Avançados 3- Reação de Fenton 4- Fenton Heterogêneo 5- Hematita Teses.
 - I. Yokoyama, Lídia e Teixeira, Luiz A. Cesar (Orientadores)
 - II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química
 - III. Título (Série)

Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos
Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de
Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de
Doutor em Ciências (D.Sc.).

Aprovado por:

Lídia Yokoyama, D.Sc.
(orientadora)

Luiz A. C. Teixeira, PhD.
(orientador)

Eduardo de Azevedo Bessa, D.Sc

António F. F. de Montalvão, D.Sc.

Márcia W. de C. Dezotti, D.Sc.

Magali Christe Cammarota, D.Sc.

Rio de Janeiro Fev. 2008

Juacyara C. Campos, D.Sc.

Dedico esta tese ao meu marido Luiz Cláudio e ao meu filho Diego, pela compreensão nos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

À professora Lídia Yokoyama, pela atenção, confiança, dedicação, carinho e amizade. Pela orientação neste trabalho e pelo exemplo de pessoa e profissional.

Ao professor Luiz Teixeira, pela orientação, apoio, incentivo e valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Juacyara C. Campos, pelo incentivo e amizade ao longo desses anos.

A Clariant e ao profo Gil Torres (CETIQT/SENAI) pelas amostras do corante

Á Vale e ao CETEM, em especial ao Eng. Paulo Sérgio Soares, pela amostra de hematita doada para o trabalho.

A toda a minha família, pela constante preocupação, pelo carinho e apoio, em especial, à Arlene e ao Marcos, pela ajuda de sempre.

Ao Luiz André, pela ajuda na realização dos experimentos para a conclusão desta tese.

A Layla e ao André Pereira, sempre muito prestativos, pela amizade e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A toda equipe do laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais, em especial, à Thais pela amizade neste último ano.

Aos professores e funcionários do Departamento de Processos Inorgânicos da EQ -UFRJ, em especial, à Mariângela e à Denise, pela atenção de sempre.

Ao Prof^o Francisco Moura, pelas discussões conceituais que foram de grande importância.

Aos amigos da pós-graduação, Reinaldo e Celso Scofield.

A CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos químicos e Bioquímicos) - Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

O sistema Fenton Heterogêneo tem surgido como alternativa ao convencional processo Fenton (homogêneo), principalmente, devido ao menor potencial de gerar lodo. Esses sistemas utilizam como fonte de ferro, catalisadores sólidos, que, em combinação com peróxido de hidrogênio, promovem a oxidação da matéria orgânica.

Neste trabalho, foi investigada a aplicação do mineral de ferro hematita (Fe₂O₃) como catalisador na reação de Fenton, visando degradar a cor de soluções do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN. A eficiência do processo Fenton Heterogêneo foi comparada a do sistema Fenton Homogêneo. Os resultados referentes ao processo homogêneo mostraram que a remoção da cor foi bastante rápida, entretanto foi gerada uma elevada quantidade de lodo. Experimentos para estudo das reações do sistema heterogêneo com a hematita foram realizados em batelada, de acordo com planejamento fatorial estatístico (23), que investigou a influência de três variáveis (pH, concentração inicial de hematita e de peróxido de hidrogênio) na velocidade inicial de degradação da cor. A análise estatística indicou que todas as variáveis foram significativas no processo e que o pH da reação apresentou um importante efeito negativo na velocidade inicial de descoloração das soluções de corante. Verificou-se que as condições mais favoráveis à descoloração foram: pH 2,5, [H₂O₂]₀ 800 mg/L e [Hematita]₀ 20 g/L para 100mg/L do corante vermelho Drimaren X-6BN. Nessas condições, após 120 minutos de reação e à 25°C, foi possível alcançar cerca de 99% de descoloração e 60% de redução da DQO. Experimentos realizados em outras condições de temperatura permitiram calcular a Energia de Ativação Aparente

da reação, que foi 10,7±0,2 kcal/mol, caracterizando mecanismo de reação química. Também foi constatada uma pequena concentração de ferro dissolvido no meio reacional, indicando a possibilidade de estarem ocorrendo reações do sistema Fenton também na fase homogênea. Não foi detectada produção significativa de lodo nas reações realizadas em presença de hematita.

ABSTRACT

ARAUJO, Fabiana Valeria da Fonseca. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos químicos e Bioquímicos) - Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

The Heterogeneous Fenton system has appeared as an alternative to the conventional (homogeneous) Fenton process, mainly because of its potential of generating low quantities of sludge. This system uses a solid catalyst of iron, which in combination with hydrogen peroxide promotes the oxidation of the organic substances.

In this work, the application of the iron mineral hematite (Fe₂O₃) as catalyst in the Fenton reaction was investigated, aiming at degrading the color of solutions of the reactive red Drimaren X-6BN dye. The efficiency of the Heterogeneous Fenton process was compared to the Homogeneous Fenton system. The results by homogeneous process had shown that the color removal was very fast; however a large amount of sludge was generated. Experiments in order to study the reactions of the heterogeneous system using hematite were conducted in laboratory batch scale, according to a statistical factorial plan (2³), in which the influences of three variables (pH, initial concentration of hematite and hydrogen peroxide), in the initial rate of discoloration were investigated. The statistical analysis indicated that all variables presented significant effects in the process and that pH of the reaction had an important negative effect in the initial rate of discolouration of the dye solutions. It was verified that the most favorable conditions for the color removal were: pH 2,5, [H₂O₂]_{initial} = 800 mg/L and [Hematite]_{initial} = 20 g/L for 100mg/L of the reactive dye Drimarene Red X-6BN. In these conditions, after 120 minutes of reaction and temperature of 25°C, it was possible to reach approximately 99% of color removal and 60% of COD reduction. Experiments in other conditions of temperature were carried out to obtain the Apparent Energy of Activation of the reaction, which was 10,7±0,2

kcal/mol, this indicates a mechanism controlled by a chemical reaction step. Also, a small concentration of dissolved iron during the reaction was detected, indicating the possibility of occurrence of reactions in the homogeneous phase of the Fenton system. Significant production of sludge in the reactions carried out in the presence of hematite was not detected.

SUMÁRIO

	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	20
2. OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 USO DE MINÉRIO DE FERRO EM PROCESSOS DE	26
TRATAMENTO DE EFLUENTES	
3.2 CORANTES TÊXTEIS	31
3.2.1 Corantes Reativos	33
3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO EMPREGADOS AOS	34
EFLUENTES TÊXTEIS	
3.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)	38
3.2.2 Reação de Fenton	44
3.3.2.1 Principais Variáveis Envolvidas na Reação de Fenton	50
3.3.2.2 Reação de Fenton Aplicada ao Tratamento de	55
Efluentes Têxteis	
3.3.2.1 Reação de Fenton Heterogênea	60
4. MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES DO CORANTE REATIVO	72
4.2 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS	73
4.2.1 Reação de Fenton Homogênea	74

4.2.2	Reação de Fenton Heterogênea	75
4.3 PL	ANEJAMENTO FATORIAL ESTATÍSTICO	77
4.4 MI	ETODOLOGIAS ANALÍTICAS	79
4.4.1	рН	79
4.4.2	Cor	79
4.4.3	Peróxido de Hidrogênio Residual	80
4.4.4	Demanda Química de Oxigênio	81
4.4.5	Sólidos Suspensos Totais	81
4.4.6	Concentração de Ferro Dissolvido	82
4.5 CA	ARACTERIZAÇÃO DO MINERAL	82
5. RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1 RE	EAÇÃO DE FENTON CONVENCIONAL	85
5.1.1	Efeito da concentração inicial de íons Fe ²⁺	86
5.1.2	Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂	88
5.1.3	Efeito do pH da reação	91
5.1.4	Tempo de reação	92
5.1.5	Redução da Demanda Química de Oxigênio	94
5.1.6	Produção de lodo	97
5.2 RE	EAÇÃO DE FENTON HETEROGÊNEA	98
5.2.1	Caracterização do mineral de ferro	98
5.2.2	Avaliação da hematita como sólido adsorvente	101
5.2.3	Estudo preliminar - Determinação dos parâmetros	104
	e limites	

5.2.3.1	Estudo da concentração inicial de hematita e do pH	104
	da reação	
5.2.3.2	Estudo da concentração inicial de peróxido de	107
	hidrogênio	
5.2.4 Ad	dsorção seguida de oxidação	110
5.2.5 PI	anejamento Fatorial Estatístico	112
5.2.5.1	Remoção de cor e redução da DQO	113
5.2.5.2	Velocidade inicial média de descoloração	116
5.2.6 Di	scussão dos resultados estatísticos	128
5.2.7 Li	xiviação do ferro	139
5.2.8 Es	studo da cinética da reação	153
5.2.8.1	Efeito da Temperatura	154
5.2.8.2	Velocidade inicial e Energia de Ativação	156
5.2.9 Ca	aracterísticas da hematita pós-reação	158
5.2.10 Pr	odução de lodo	160
6. CON	CLUSÕES	162
7. SUGE	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
8. REFE	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166
9. ANEX	COS	176

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Hematita (Fe ₂ O ₃)	28
Figura 4.1	Estrutura do corante azo Vermelho Drimaren X-6BN	72
Figura 4.2	Aparato experimental do processo Fenton Homogêneo	74
Figura 4.3	Aparato experimental do processo Fenton Heterogêneo	76
Figura 5.1	Efeito da concentração inicial de Fe ²⁺ sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante azo vermelho Drimaren X-6BN	86
Figura 5.2	Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante azo vermelho Drimaren X-6BN	88
Figura 5.3	Efeito do pH inicial sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante azo Vermelho Drimaren X-6BN	91
Figura 5.4	Efeito do tempo de reação sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN	93
Figura 5.5	Espectros de UV-VIS da solução de corante reativo vermelho Drimaren X-6BN submetido a processo Fenton homogêneo	96
Figura 5.6	Lodo gerado no processo Fenton homogêneo	98
Figura 5.7	Difratograma de raios-X da hematita	99
Figura 5.8	Microscopia eletrônica de varredura da hematita (Fe ₂ O ₃) pura: a) ampliação 200x; b) ampliação 1000x	101
Figura 5.9	Cinética de adsorção em diferentes dosagens de hematita	102

Figura 5.10	Espectros de UV-VIS do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN puro e em contato com hematita (20 g/L) por 2 h em pH 3,5	103
Figura 5.11	Cinética da reação em diferentes dosagens de hematita, em pH 5,5	105
Figura 5.12	Cinética da reação em diferentes dosagens de hematita, em pH 3,5	106
Figura 5.13	Cinética da reação em diferentes dosagens de H ₂ O ₂	108
Figura 5.14	Comparações da cinética da reação na presença e na ausência da etapa preliminar de adsorção	111
Figura 5.15	Espectros UV-VIS da solução de corante submetido a processo Fenton Heterogêneo	115
Figura 5.16	Fotografia da solução de corante vermelho Drimaren X- 6BN antes e após tratamento Fenton Heterogêneo por 120 min	116
Figura 5.17	Gráfico de Pareto para a degradação da cor do corante Vermelho Drimarem X-6BN	121
Figura 5.18	Gráficos das médias de velocidade inicial para o pH e a $[H_2O_2]_0 \label{eq:H2O2}$	123
Figura 5.19	Gráfico de superfície para a interação [H ₂ O ₂] ₀ x pH	124
Figura 5.20	Gráfico de superfície para a interação [hematita]x[H ₂ O ₂]	126
Figura 5.21	Gráfico de superfície para a interação [hematita] ₀ x pH	127
Figura 5.22	Relação entre velocidade inicial e condições da reação	129
Figura 5.23	Cinética das reações em diferentes condições experimentais para pH 3,5	132
Figura 5.24	Eficiência de descoloração em diferentes condições experimentais para pH 3,5	134
Figura 5.25	Cinética das reações em diferentes condições experimentais para pH 2,5	136
Figura 5.26	Eficiência de degradação da cor em diferentes condições experimentais para pH 2,5	138

Figura 5.27	Cinética de dissolução do ferro em pH 2,5	141
Figura 5.28	Cinética de dissolução do ferro em pH 3,5	142
Figura 5.29	Concentração de ferro dissolvido em função do tempo	145
	de reação	
Figura 5.30	Relação entre a concentração de ferro dissolvido na	147
	solução e as absorvâncias da solução do corante	
	vermelho Drimaren X-6BN	
Figura 5.31	Eficiência de descoloração de soluções do corante	150
	vermelho Drimaren X-6BN pelo processo Fenton	
	Heterogêneo com hematita e pelo processo Fenton a	
	partir do ferro lixiviado após contato de 2 h com minério	
Figura 5.32	Absorvância versus tempo no intervalo de 25 - 55°C	154
	Condições: [H ₂ O ₂] 800 mg/L; [hematita] 20 g/L; pH 2,5	
Figura 5.33	Absorvância versus tempo no intervalo de 25 - 55°C	155
	Condições: [H ₂ O ₂] 200 mg/L; [hematita] 10g/L; pH 2,5	
Figura 5.34	Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de	159
	hematita	

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Principais características dos corantes utilizados na	32
	indústria têxtil	
Tabela 3.2	Principais tecnologias empregadas no tratamento de	37
	efluentes têxteis	
Tabela 3.3	Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	40
Tabela 3.4	Compostos degradados por Processos Oxidativos	43
	Avançados	
Tabela 3.5	Resumo de alguns trabalhos relacionados ao uso da	56
	reação de Fenton no tratamento de corantes e	
	efluentes têxteis	
Tabela 3.6	Resumo de alguns trabalhos relacionados ao uso da	66
	reação de Fenton Heterogênea no tratamento de	
	poluentes orgânicos	
Tabela 4.1	Níveis das variáveis independentes do plano fatorial 23	78
Tabela 4.2	Condições do plano fatorial 2 ³	78
Tabela 5.1	Resultados experimentais obtidos na reação de Fenton	94
	homogênea	
Tabela 5.2	Relação entre eficiência do processo e produção de	97
	lodo	
Tabela 5.3	Composição química do mineral	99
Tabela 5.4	Características texturais da hematita	100
Tabela 5.5	Resultados experimentais em diferentes condições de	112
	reação	
Tabela 5.6	Resultados da velocidade inicial da reação nas	117
	condições propostas pelo planejamento 2 ³	
Tabela 5.7	Tabela dos efeitos e erro padrão calculado para a	119
	descoloração de soluções do corante vermelho	
	Drimarem X-6BN	

Tabela 5.8	Resultados de lixiviação do ferro	141
Tabela 5.9	Velocidades iniciais obtidas para reações em	152
	diferentes temperaturas	
Tabela 5.10	Produção de lodo nos sistemas homogêneo e	161
	heterogêneo	

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abs Absorvância

APHA American Public Health Association

BET Área superficial obtida pelo método de Brunnauer,

Emmett e Teller (1938)

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DCMM Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia

DQO Demanda Química de Oxigênio

DRX Difração de Raios-X
Ea Energia de Ativação
EQ Escola de Química

Fe₂O₃ Hematita

H₂O₂ Peróxido de Hidrogênio

ICI Imperial Chemical Industries
IMA Instituto de Macromoléculas

MEV Microscopia eletrônica de varredura

OH Radical Hidroxila

POA Processos Oxidativos Avançados

PUC-RJ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro

UV Ultravioleta

 r_0 Velocidade inicial de descoloração $[Fe^{2+}]_0$ Concentração inicial de íon ferroso

[H₂O₂]₀ Concentração inicial de peróxido de hidrogênio

[hematita]₀ Concentração inicial de hematita

A maior fiscalização dos órgãos governamentais com relação ao descarte de efluentes e à poluição ambiental causada pelas indústrias, aliada à crescente preocupação com as questões ambientais, têm aumentado o interesse na aplicação de tecnologias efetivas na remoção dos mais diversos tipos de contaminantes, principalmente dos persistentes.

Os corantes têxteis, mais especificamente, os corantes reativos são conhecidos por apresentarem um elevado potencial poluidor dos recursos hídricos. Tais compostos apresentam em sua estrutura grupamentos complexos e difíceis de serem degradados. De maneira geral, as tecnologias convencionais, como processos físico-químicos e biológicos se mostram pouco eficientes no tratamento desses poluentes. Em razão desse fato, o estudo de novas propostas se torna de fundamental importância.

Dentro desse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm obtido cada vez mais destaque, principalmente no que diz respeito ao tratamento de efluentes e/ou compostos recalcitrantes. Essas tecnologias são baseadas na geração de radicais hidroxila altamente reativos (HO•) que atuam como oxidante primário destruindo uma variedade de poluentes orgânicos. O elevado potencial oxidativo do radical hidroxila (E_H°= 2,8 V) permite que essa espécie atue na oxidação de complexas moléculas orgânicas, levando, em muitos casos, à mineralização total em CO₂ e H₂O. Quando isso não é

possível, a ação dos POA pode transformar estes compostos refratários e dificilmente elimináveis em substâncias biologicamente degradáveis ou então, pelo menos, em substâncias que possam ser mais facilmente eliminadas por processos físico-químicos convencionais.

São várias as tecnologias que envolvem a oxidação avançada, dentre as quais se destacam os processos que envolvem a utilização de ozônio (E_H^0 = 2,07V) e peróxido de hidrogênio (E_H^0 = 1,78V) e/ou uma combinação destes (O_3/H_2O_2 ou $O_3/H_2O_2/UV$), a fotocatálise e o reagente de Fenton (mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos). Esse último tem sido um dos POA mais empregados no tratamento de efluentes industriais, e a razão para isso é simples: custo relativamente baixo e facilidade de operação.

A reação de Fenton tem sido extensamente estudada pela comunidade científica na degradação de uma variedade de compostos (CRUZ, 2000; MARTINEZ et al., 2003; PACHECO E PERALTA-ZAMORA, 2004; GARCIA-MONTAÑO et al., 2005), incluindo os corantes têxteis. São inúmeros os trabalhos envolvendo o tratamento de corantes e/ou efluentes da indústria têxtil pelo processo Fenton (LIN e LO, 1997; INCE e TEZCANLI, 1999; KANG et al., 2002 NEAMTU et al., 2003; RAMIREZ et al., 2005). Esse interesse se deve, sobretudo, à efetiva aplicação da Reação de Fenton na oxidação de corantes, mais precisamente, os corantes reativos, que são compostos bastante recalcitrantes.

Apesar de suas vantagens, a aplicação da reação de Fenton em escala industrial ainda tem sido vista com certo receio. Devido, sobretudo, ao fato do

processo apresentar um grande potencial para geração de lodo pela precipitação de íons Fe³⁺ como hidróxido. A formação de lodo ocorre, devido, sobretudo, ao excesso de ferro dissolvido na solução.

Sob o ponto de vista ambiental, a geração de lodo na indústria é um inconveniente, necessitando buscar um fim adequado a esse rejeito para que não se converta em passivo ambiental.

Visando reduzir esse problema, alguns autores têm pesquisado a utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro na degradação de poluentes orgânicos, cujo processo é denominado Fenton Heterogêneo. A principal característica dessa tecnologia é o uso do ferro na forma de um catalisador sólido, que pode estar suportado em outro material ou então na forma de óxidos poucos solúveis. Contudo, vale ressaltar que, o processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, gerando controvérsias na literatura sobre os mecanismos da reação (LIN e GUROL, 1998; LU *et al.*, 2002).

Os óxidos de ferro minerais apresentam duas grandes vantagens que levam ao interesse de sua aplicação na Reação de Fenton Heterogênea: a abundância, especialmente nos solos brasileiros e o elevado teor de ferro em sua composição.

O Brasil possui uma reserva equivalente a 17 bilhões de toneladas de minério de ferro, sendo o 4º produtor mundial. Em 2006, a Vale (antiga Companhia Vale do Rio Doce) que é uma das principais mineradoras atuando

no solo brasileiro, atingiu a marca de 271 milhões de toneladas de minério produzido, cuja meta é atingir em 2010 uma produção de 450 milhões de toneladas (www.vale.com). O principal minério de ferro produzido no país é a hematita, que apresenta um dos maiores teores de ferro, da ordem de 60%, sendo considerada uma das mais puras do mundo.

Diante desse contexto, este trabalho estudou o uso do mineral hematita (Fe₂O₃) como catalisador em reações com peróxido de hidrogênio para degradar a cor de soluções de corante reativo. Buscou-se avaliar o uso do catalisador natural, ou seja, sem que estivesse impregnado em uma matriz suporte ou em combinação com outras substâncias. Também foi investigada a etapa controladora da reação, buscando conhecer o mecanismo cinético do processo.

A literatura tem apresentado alguns trabalhos relacionados ao sistema Fenton Heterogêneo. A maioria se refere a catalisadores de ferro suportados em zeólitas (CHOU et al., 2004; MAKHOTKINA et al., 2006), argilas (RAMIREZ et al., 2005), e carvão (DANTAS et al., 2006; MACHADO, 2007) para a degradação de compostos fenólicos, organoclorados e efluentes industriais, ou então, a remediação de solos contaminados (KONG et al., 1998; WATTS et al., 2002 e DALLA VILLA e PUPO NOGUEIRA, 2006).

Alguns autores avaliam o uso de óxidos minerais como catalisadores da Reação de Fenton (LIN e GUROL, 1996; HUANG *et al.*, 2001; LU, 2000; LU *et al.*, 2002). Entretanto, poucos se referem a mineral natural (KONG *et al.*, 1998; TEEL et al., 2001; MATTA *et al.*, 2007).

Foram encontradas poucas referências (HE et al., 2002; MACHADO, 2007) relacionadas a aplicação de mineral de ferro puro no tratamento de corantes. No trabalho de He *et al.* (2002) o mineral utilizado é a goetita e o processo avalia a combinação de óxido com radiação UV para degradação de corante azo. Já Machado (2007) investiga a aplicação da pirita em combinação com H₂O₂ no tratamento de efluente da indústria têxtil. Nos trabalhos encontrados que citam a hematita como fonte de ferro (HUANG *et al.*, 2001; MATTA *et al.*, 2007), nenhum deles se referem ao tratamento de corantes.

Além disso, na maioria dos trabalhos envolvendo Fenton Heterogêneo, o objetivo sempre foi o mesmo: degradar a matéria orgânica e investigar a decomposição de peróxido de hidrogênio. Alguns autores se propuseram a estudar o mecanismo da reação (LIN e GUROL, 1998; LU *et al.*, 2002; KWAN E VOELKER, 2003), entretanto, não foi realizado um estudo sobre a etapa controladora do processo bem como da Energia de Ativação da reação, não sendo possível classificar o processo como de controle difusivo ou de reação química. Também vale ressaltar que nenhuma das referências encontradas avaliam a capacidade de geração de lodo no sistema heterogêneo e comparam com o convencional processo Fenton Homogêneo.

Desse modo, entende-se que tema desta pesquisa é de interesse científico, e tecnológico uma vez que, são poucas as referências envolvendo tal assunto.

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

➤ Estudar o uso do peróxido de hidrogênio em combinação com a hematita natural (Fe₂O₃) para remover a cor de soluções do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN 150.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a descoloração de soluções do corante Drimaren X-6BN utilizando a reação de Fenton, inicialmente na fase homogênea;
- Estudar o sistema Fenton Heterogêneo em batelada, determinando os parâmetros de processo na descoloração de soluções do corante;
- Analisar a capacidade adsortiva da hematita;
- Estudar a lixiviação de ferro para o meio reacional a partir da dissolução da hematita:
- ➤ Investigar a ocorrência da Reação de Fenton Homogênea em paralelo à reação heterogênea de degradação da cor pelo sistema Fe₂O₃/H₂O₂;
- Avaliar a etapa controladora da reação de degradação da cor de soluções do corante com H₂O₂ / Fe₂O₃;
- Comparar a geração de lodo através do processo Fenton homogêneo e Fenton heterogêneo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica, abordando o uso de minerais no tratamento de efluentes e solos contaminados, além das características principais dos minerais de ferro e dos corantes têxteis, mais especificamente os corantes reativos. Também é apresentado no texto um levantamento sobre a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento de efluentes e compostos recalcitrantes. Entretanto, maior ênfase é dada às Reações de Fenton homogênea e heterogênea.

3.1 USO DE MINÉRIO DE FERRO EM PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A crescente discussão sobre o impacto ambiental causado pelo descarte de rejeitos industriais tem levado a uma fiscalização mais severa no que diz respeito às leis ambientais e, conseqüentemente, à busca por tecnologias efetivas de tratamento desses resíduos.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes visando atender às questões ambientais e diminuir os custos do processo tem sido um grande desafio para a comunidade científica. Por outro

lado, sabe-se que a natureza é rica em compostos que podem ser aproveitados em diversas atividades, tais como os minerais de ferro. Desse modo, tem-se buscado o aproveitamento de minerais naturais em atividades de tratamento de efluentes e solos contaminados.

O uso de minerais de ferro nesses processos tem se revelado como um grande atrativo, em função, sobretudo, da abundância dessa espécie na natureza, o que poderia reduzir os custos desses processos em escala industrial.

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, com 4,7% em massa, sendo, também, o elemento químico mais presente no núcleo terrestre (MARTINS, 2002). Na natureza, esse elemento pode ser encontrado sob a forma de muitos minerais.

Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos. A goetita apresenta uma estrutura cristalina definida, é encontrada de forma disseminada na natureza, independentemente do clima e pode ser facilmente sintetizada em laboratório (GUEDES *et al.*, 2004). A ferridrita, também é considerada um óxido de ferro natural, além de ser um precursor na formação de estados sólidos da goetita e hematita. Todavia, sua estrutura é pouco cristalina e não tão bem

definida quanto a dos outros óxidos mencionados anteriormente (SCHWERTMAN E CORNELL, 1991).

Um dos mais importantes minerais produzidos no Brasil é a hematita (α -Fe₂O₃). Quando pura, sua composição química é aproximadamente 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio. Normalmente possui coloração acinzentada e tem massa específica aproximada de 5,25 t/m³. Na natureza, encontram-se duas variedades de hematita, a rubra, quando pura, e a parda, quando hidratada, sendo esta última, mais comumente conhecida por goetita (MARTINS, 2002) .

A hematita (Figura 3.1) ocorre em muitos tipos de rochas e de diferentes origens. As grandes jazidas brasileiras de hematita se originaram de antigos segmentos limoníticos que sofreram desidratação por efeito de metamorfismo, cristalizando-se como óxido de ferro (TERRA, 1997).



Figura 3.1- Hematita (Fe₂O₃). Fonte: <u>www.dicionario.pro.br/.../300px-HematitaEZ.jpg</u>

Existem dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica (Fe_2O_3): maguemita (\Box - Fe_2O_3) e hematita (α - Fe_2O_3). A

maguemita possui estrutura cristalina e apresenta grande similaridade com a magnetita, sendo, inclusive, ferromagnética e, portanto, capaz de ser separada através de concentração magnética.

A hematita brasileira é conhecida por ser uma das mais puras do mundo, possuindo um teor de ferro acima de 60%. Só para efeito de comparação, a China produz hematita contendo em média 34,68% de ferro. As reservas de minério de ferro dos Estados Unidos, por exemplo, são compostas em sua maioria por minerais de baixo teor (25 a 35% de Fe).

Alguns trabalhos envolvem minerais de ferro em reação com peróxido de hidrogênio para remediação *in situ,* especialmente de solos ou águas de subsolo (KONG *et al.*, 1998; WATTS *et al.*, 1996 e 2000; DALLA VILLA e PUPO NOGUEIRA, 2006). Ravikumar e Gurol (1994) relatam que o ferro natural presente no solo, em combinação com peróxido de hidrogênio, oxida efetivamente pentaclorofenol e tricloroetileno. Watts *et al.* (2000), degradaram gasolina presente em solo com minério através da injeção de H₂O₂. Essas reações são especialmente vantajosas pois aproveitam o ferro presente no solo para atuar na degradação do composto poluente.

A aplicação de minerais de ferro no tratamento de rejeitos líquidos também tem sido investigada por alguns autores. Valentine e Wang (1998) conseguiram degradar quinolina e nitrobenzeno presentes em efluentes industriais usando H_2O_2 catalisado por goetita (α -FeOOH). A goetita também foi

usada por Khan e Watts (1996) como fonte de ferro, degradando percloroetileno (PCE) em meio ácido (pH 3,0) com peróxido de hidrogênio. Segundo Mazeina e Navrotsky (2007), goetita e hematita podem facilmente adsorver espécies metálicas tóxicas, permitindo a remoção desses contaminantes do meio aquoso. A mesma afirmativa é feita por Lai e Chen (2001) que relacionam a área superficial relativamente elevada desses óxidos com o controle das concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsortivos.

Recentemente, alguns autores têm sugerido o uso de óxidos de ferro no tratamento de efluentes têxteis (DANTAS et al., 2006, MACHADO et al., 2007), visando, sobretudo, à degradação de corantes. Esse interesse se deve à necessidade de buscar uma solução economicamente viável para o tratamento desta problemática classe de efluentes. Contudo, pouco tem sido encontrado na literatura sobre a eficácia desse sistema.

Uma análise mais detalhada dos trabalhos envolvendo mineral de ferro no tratamento de efluentes é discutida mais adiante, no item relacionado ao processo Fenton Heterogêneo.

A seguir é apresentada uma breve descrição sobre as características dos principais corantes presentes nos efluentes têxteis, bem como os principais processos utilizados para seu tratamento.

3.2 CORANTES TÊXTEIS

Corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma em um substrato. As principais características desejáveis nos corantes são a de serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem (CARREIRA, 2006).

De acordo com Aspland (1992), a molécula de corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (estruturas aromáticas que absorvem luz visível e que fixam os corantes dentro das fibras).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, sendo classificados, segundo sua fixação, como, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos. No entanto, a principal classe de corantes utilizados pela indústria química são os corantes reativos. Esses corantes também são chamados de azocorantes, devido ao fato de apresentarem, em sua estrutura, pelo menos um grupamento azo (-N=N-), responsável pela cor do tingimento da fibra (ASPLAND, 1992).

A Tabela 3.1 apresenta os principais corantes utilizados no tingimento têxtil. Será dada maior ênfase aos corantes reativos por se tratarem do tipo usado no presente estudo, em vista de sua dificuldade de tratamento.

Tabela 3.1 – Principais características dos corantes utilizados na indústria têxtil. Fonte: Fonseca (2003)

Corante	Principais Características
Ácidos	Possuem em sua estrutura grupamentos sulfônicos (SO_3H e SO_2H), os quais lhes conferem um caráter ácido. São corantes bastante solúveis em água, cuja aplicação se dá em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas. Não são recomendados para algodão, uma vez que não possuem afinidade com fibras celulósicas.
Básicos	Solúveis em água e produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH ₂). Suas aplicações são para a lã, seda, fibras acrílicas e acetato de celulose. Os corantes básicos apresentam cores bastante vivas, podendo ser até fosforescentes.
À tina	Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico (>C=O) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização desses corantes se dá por redução em solução alcalina.
Dispersos	São definidos como substâncias insolúveis em água que têm afinidade com uma ou mais fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicadas a partir de uma fina dispersão aquosa. São empregados para tingir nylon, triacetato, acrílicos e, principalmente, poliéster.
Diretos	São corantes que foram originalmente concebidos para tingir algodão. Formalmente, são definidos como corantes aniônicos para celulose, quando aplicados a partir de um banho aquoso contendo um eletrólito, que facilita a aproximação das moléculas de corante da fibra.
Ao Enxofre	São produtos insolúveis em água. Possuem uma boa solidez à luz e lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro. São corantes derivados de ácido tiossulfônico, empregados geralmente para obtenção da cor preta, e utilizado em fibras celulósicas.
Reativos	Formam ligações covalentes estáveis com a fibra têxtil. Possuem como característica principal a presença do grupamento azo (-N=N-). São utilizados principalmente para tingir celulose e algodão.

3.2.1

Corantes Reativos

Os corantes reativos, também chamados de azocorantes, foram sintetizados pela primeira vez em 1956, pelos químicos da ICI (Imperial Chemical Industries). Esses pesquisadores descobriram que os corantes podiam ser aplicados ao algodão e a outras fibras celulósicas e que as moléculas desses corantes formavam uma ligação química bastante estável com as fibras, conferindo uma grande solidez à lavagem do produto obtido.

A estrutura química dos corantes reativos é basicamente constituída de três partes: o grupo cromóforo (-N=N-), responsável pela cor do tingimento; a ponte responsável pela ligação entre o grupo cromóforo e o grupo reativo; e a parte reativa, responsável pela ligação entre a fibra e o corante (ASPLAND, 1992).

Além disso, os azocorantes possuem em sua estrutura grupos sulfônicos solubilizantes e grupos reativos que, quando aplicados a fibras celulósicas sob condições alcalinas, são capazes de reagir com as mesmas formando ligações covalentes entre o corante e a fibra. Essas ligações, sendo muito estáveis, proporcionam a essa classe de corantes uma boa solidez e a pureza do tom e do brilho, como relatado por Santos (2000). Essas características são fundamentais para a grande aplicação desses corantes na indústria têxtil.

Tais corantes, entretanto, apresentam um baixo grau de fixação nas fibras, sendo, em boa parte, arrastados nas águas de lavagem, conferindo ao efluente final uma forte coloração. Estima-se que cerca de 50% dos corantes reativos aplicados no processo de tingimento são descartados nas águas residuárias, aumentando a Demanda Química de Oxigênio (DQO), a não biodegradabilidade e a cor do efluente (DE SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005).

Quando não tratados adequadamente, esses efluentes podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, dificultando a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (KUNZ *et al.* 2002).

A seguir será realizado um breve resumo das tecnologias aplicadas ao tratamento dos efluentes têxteis.

3.3
PROCESSOS DE TRATAMENTO EMPREGADOS AOS EFLUENTES
TÊXTEIS

O potencial poluidor da indústria têxtil é bastante elevado, devido, sobretudo, à geração de efluentes com alto teor de matéria orgânica e fortemente coloridos (NEAMTU *et al.*, 2002).

Estima-se que, no mundo, cerca de 800 toneladas/dia de corantes são lançadas no meio ambiente pelas indústrias de couro, têxteis e de papel e celulose, na forma dissolvida ou suspensa em água, causando um grande problema ambiental. Os processos atuais de tratamento de efluentes são capazes de remover somente metade desses corantes (CHOY et al., 2004).

Como já mencionado, o problema da cor dos efluentes têxteis está associado ao uso de corantes solúveis em água, como os corantes reativos, que são adsorvidos em pequena quantidade, devido a sua baixa fixação sobre as fibras. A concentração de corantes nesses efluentes é menor do que a de muitos outros produtos químicos, mas sua cor é visível mesmo em baixas concentrações, sendo a principal responsável pela poluição visual associada aos efluentes têxteis (SARASA et al., 1998).

Arslan *et al.* (2000) mencionam que a remoção de cor dos efluentes têxteis é assunto de grande interesse, não só pela sua visibilidade nos corpos receptores, como também pelo potencial de toxicidade de certos corantes utilizados no processamento têxtil.

Devido à presença de um grande número de aromáticos e à sua natureza recalcitrante, a maioria dos corantes reativos é resistente aos tratamentos convencionais, como o biológico ou o físico químico. Deste modo, a remoção de cor dos efluentes têxteis permanece ainda como um importante

problema para as indústrias, embora recentemente inúmeros processos tenham sido desenvolvidos.

A Tabela 3.2 apresenta as principais tecnologias empregadas no tratamento de efluentes têxteis, mostrando um resumo das principais vantagens e desvantagens de cada processo.

Contudo, vale ressaltar que devido à composição dos efluentes têxteis ser muito variada e dependente do tipo de processo e dos insumos químicos utilizados, cada indústria deve caracterizar seus efluentes para poder escolher a seqüência adequada de processos de tratamento e para que o efluente lançado nos corpos receptores permaneça dentro dos padrões previstos na Legislação Ambiental.

Segundo a Resolução CONAMA 357 (17/03/2005), para lançamentos em águas doces: nas classes II e III não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional (cor ≤ 75 mg/L Pt).

Tabela 3.2- Principais tecnologias empregadas no tratamento de efluentes têxteis. Fonte: Adaptado de Carreira (2006)

Tecnologia	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
		Remoção de corantes	Não remove corantes reativos;
_	Aeróbio	solúveis;	Requer altos consumos de energia;
Processo		Em geral, mineralizam o	Gera grande volume de lodo
Biológico		corante;	
		Elevada remoção de DQO	
		Descoloração por mecanismo	Ineficaz para corantes reativos
	Anaeróbico	de redução;	Produtos de degradação desconhecidos
	Anacrobico	Gera energia (metano);	1 Todutos de degradação desconhecidos
		Elevada remoção de DQO.	
	Alumínio;	Rápida e efetiva redução da	Grande volume de lodo;
Coagulação	Ferro;	cor;	Adição de produtos químicos;
υ,	Polieletrólitos;	Equipamentos simples;	Alto custo de operação;
Floculação	Cal.	Efetiva redução da DQO.	Controle rígido de pH;
,			Dificuldades de reuso;
			Não remove corantes reativos.
-	Osmose	Excelente remoção de cor;	Alto custo de investimento;
Membranas	inversa;	Remoção de íons;	Requer pré-tratamento;
	Nanofiltração;	Reuso de permeado;	Concentrado requer outro tratamento
	Ultrafiltração	Processos rápidos;	posterior;
		Trata grandes volumes;	Permeado com impurezas;
		Remoções específicas;	Requer limpeza constante;
		Remove todos os tipos de	Mão de obra especializada.
		corantes.	
	Diálise ou	O parmando podo sar	Alto custo;
	Deionização	O permeado pode ser reutilizado no processo;	Concentrado com impurezas;
	Defonização	Reuso do concentrado de	Concentrado com impurezas,
		cátions no tingimento.	
	Carvão	Excelente remoção de cor;	Alto custo de investimento e operação
Adsorção	ativado;	Remove solvente;	(regeneração);
3	Sílica;	Tecnologias simples;	Processo lento;
	Carvão	Baixo custo para alguns tipos	Seleção de adsorventes em relação ao
	simples;	de adsorventes;	tipo e corante.
	Polímeros	Remove grande variedade de	
	sintéticos;	corantes.	
	Ozônio	Excelente remoção de cor;	Alto custo de operação e investimento;
		Trata grandes volumes.	Não é efetivo para alguns tipos de
Oxidação			corantes;
	Reagente	Rápida descoloração;	Produtos de oxidação desconhecidos;
	Fenton.	Operação simples;	Processo Fenton é limitado pelo pH
			ácido e apresenta geração de lodo.
	Fonton	Párida descoloração:	Mecanismos ainda desconhecidos;
	Fenton Heterogêneo	Rápida descoloração; Menos susceptível a	Lixiviação do ferro presente no
	Tickingelieu	mudanças no pH;	catalisador;
		Não produz lodo.	Produtos de oxidação desconhecidos.
		Pos ramosão do com	Alto quoto do investimento e encursar-
	UV/H ₂ O ₂ ; UV/Catálise	Boa remoção de cor;	Alto custo de investimento e operação;
	0 v/Catalise	Forte oxidante;	Produtos de oxidação desconhecida.
		Eliminação de compostos orgânicos recalcitrantes.	
		organicos recalcitrántes.	
	Cloração	Baixo custo.	Formação de produtos organoclorados.
		•	

Um grupo de tecnologias que tem merecido grande destaque na resolução da problemática dos efluentes têxteis são os Processos Oxidativos Avançados. A seguir serão discutidos os principais fundamentos desses processos.

3.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) consistem em uma série de metodologias que têm em comum a geração do radical hidroxila livre (HO•) e a sua utilização na oxidação de contaminantes presentes em efluentes e no solo.

O radical hidroxila é um agente com elevado potencial de oxidação (E⁰ = 2,8 V), extremamente reativo e de reduzida seletividade, capaz de atacar uma diversidade de moléculas orgânicas (TEEL *et al.*, 2001).

O ataque do radical hidroxila à matéria orgânica pode ocorrer através de três mecanismos distintos:

1) A reação entre o radical hidroxila e a matéria orgânica ocorre por abstração de hidrogênio a partir de ligações C-H, promovendo a formação de radicais R•;

- 2) Reação de transferência de elétrons, caracterizado principalmente pela conversão de radicais hidroxila a hidróxido (HO⁻);
- 3) Por fim, uma outra possibilidade de mecanismo de ataque do radical (HO¹) à matéria orgânica é a adição radicalar. Nesse caso, o radical hidroxila HO• participa em reações de adição a sistemas insaturados, conduzindo à formação de radicais orgânicos. Os radicais secundários formados durante essas reações podem novamente reagir com radicais (HO•) ou com outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia.

A grande vantagem dos Processos Oxidativos Avançados reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma seqüência de reações químicas (HASSEMER, 2006).

Uma outra importante vantagem relacionada aos POA está no fato desses processos não adicionarem toxicidade ao efluente durante seu tratamento. O oxidante em questão, radical HO•, só existe durante o processo de oxidação, sendo, posteriormente, reduzido a hidróxido ou combinado com íons H⁺ para produzir H₂O (LIMA, 1998).

A maioria dos processos oxidativos avançados combina um oxidante forte, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou o ozônio (O_3) , catalisadores, como íons de metais de transição, semicondutores como dióxido de titânio

(TiO₂), e irradiação, como ultravioleta (UV), ultra-som (US), ou feixe de elétrons. Na Tabela 3.3, são listados os principais sistemas de oxidação avançada relatados na literatura. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (HUANG *et al.*, 1993).

Tabela 3.3 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avancados

ibeia 3.3 - Sistemas tipicos de Processos Oxidativos Avançados				
	COM IRRADIAÇÃO			
	O₃/ultravioleta (UV)			
	H_2O_2 / UV			
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	$H_2O_2/O_3/UV$			
	UV/US			
	H_2O_2 / Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)			
	SEM IRRADIAÇÃO			
	O ₃ / H ₂ O ₂			
	H₂O₂ / Fe²⁺ ou Fe³⁺(Reação de Fenton)			
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO			
OIOTEMAO TIETEROOEREOO	TiO ₂ / O ₃ / UV			
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV			
	SEM IRRADIAÇÃO			
	Fenton heterogêneo			
	Eletro-Fenton			

Fonte: Adaptado de Huang et al., 1993.

Os diversos sistemas de Oxidação Avançada distinguem-se pelo oxidante empregado e pelos processos utilizados para a sua ativação.

Conforme mostrado na Tabela 3.3, o uso do ozônio como oxidante pode ser combinado com a adição de radiação ultravioleta, de catalisadores de leito

fixo ou de peróxido de hidrogênio. Usando o peróxido de hidrogênio como oxidante, a formação de radicais pode ser estimulada através da radiação ultravioleta e/ou da adição de catalisadores, como ferro e TiO₂ (HASSEMER, 2006).

Os POA podem ser empregados isoladamente ou em combinação com outros tratamentos. A aplicação de forma isolada se dá, principalmente, para a degradação de substâncias de águas pouco contaminadas, como é o caso, por poluídas organohalogenados exemplo, de águas com compostos (hidrocarbonetos clorados) e defensivos agrícolas. Nesse caso é necessário proceder uma oxidação completa das substâncias de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ambiental. No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, a aplicação dos POA geralmente é realizada em combinação com um tratamento prévio ou posterior visando, em geral, apenas à transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial (KUNZ et al., 2002).

Geralmente, os POA são adequados e vantajosos para efluentes com concentração orgânica baixo (em torno de centenas de mg/L), presença de contaminantes não-biodegradáveis ou cujo tratamento convencional seja difícil (TEIXEIRA, 2002). Para Andreozzi *et al.* (1999), poluentes orgânicos podem ser tratados por POA quando apresentarem até 5 g/L de carbono orgânico

dissolvido. Acima desses níveis, efeitos secundários, principalmente aqueles relativos à absorção de radiação e consumo de agente oxidante, tornam-se críticos. Associada a este fato, a presença de fração de sólidos significativas nos efluentes torna o processo inviável, visto que a demanda de oxidante fica muito elevada provocando um alto custo.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a partir da aplicação de Processos Oxidativos Avançados, especialmente no tratamento de águas de subsolo e superfície contaminadas, na remoção de cor e de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais (NAM *et al.*, 2001, ALATON *et al.*, 2002, GEORGEOU *et al.*, 2002, ARAUJO et al., 2007), além de uma outra gama de aplicações na destruição de passivos e ativos ambientais.

A Tabela 3.4 mostra alguns sistemas estudados no tratamento de vários tipos de contaminantes.

Tabela 3.4 – Compostos degradados por Processos Oxidativos Avançados

Efluentes/compostos	Tratamento com POA	Referência	
Ácido	Fenton	Pirkanniem et al.	
etilenodiaminotetracetico		(2007)	
(EDTA)			
Água de produção de	Fotocatálise heterogênea/H ₂ O ₂	Bessa et al. (2001)	
petróleo			
Benzeno, tolueno e xileno	TiO ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV, foto-Fenton	Tiburtius et al. (2005)	
(BTX) e efluente			
contaminado com			
gasolina			
Chorume	H ₂ O ₂ /UV, Fenton e foto-Fenton	Pacheco e Peralta-	
		Zamora (2004)	
Clorofenóis	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV e foto-Fenton	Benitez et al. (2000)	
Corantes azo	UV/TiO ₂ , O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/TiO ₂ ,	Hsing et al. (2007)	
	Fenton e H ₂ O ₂ /UV	Lima (1998)	
		Araujo et al. (2007)	
		Neto (2004)	
Efluente farmacêutico	Fenton	Martinez et al. (2003)	
Efluente papeleiro	Fenton e foto-Fenton	Torradez et al. (2003)	
Efluente têxtil	O ₃ ,H ₂ O ₂ /UV and TiO ₂ /UV	Alaton et al. (2002)	
Éter Metil terc-butil	H ₂ O ₂ /UV	Cater et al. (2000)	
(MTBE)			
Fenóis	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV,	Esplugas et al. (2002)	
	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ , Fenton e TiO ₂ /UV	Cruz, 2000	
Herbicidas	O ₃ /H ₂ O ₂	Chen et al. (2007)	
Nitrofenóis	H ₂ O ₂ /UV	Goi e Trapido (2002)	
Pesticidas	H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV-solar, Fenton e	Momani et al. (2007)	
	foto-Fenton solar		
Tetracilina (antibiótico)	Foto-Fenton solar	Bautitz e Pupo	
		Nogueira (2007)	

Conforme citado na Tabela 3.4, os POA têm sido utilizados com freqüência no tratamento de uma variedade de efluentes industriais. Além disso, a aplicação desses processos também tem sido efetiva no tratamento de

solos contaminados, conforme estudado por Kong *et al.* (1998) e Watts *et al.*, (2000).

Parsons (2005) ressalta que nos últimos 30 anos cresceu o interesse pelo estudo e aplicação desses processos no tratamento de efluentes. Segundo o autor, na última década foi grande o interesse da comunidade científica por estudos envolvendo peróxido de hidrogênio em combinação com catalisadores e ozônio com UV, assim como a Reação de Fenton.

A seguir será realizada uma descrição detalhada do Processo Oxidativo Avançado utilizado neste estudo.

3.3.2 Reação de Fenton

Em 1894, H.J.H Fenton relatou que íons ferroso, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico (HUANG *et al.*, 1993). Essa descoberta deu início ao estudo contínuo da reação de Fenton. Porém, somente a partir da década de 60 do século passado, tal processo passou a ser aplicado como um Processo Oxidativo Avançado para a destruição de compostos orgânicos recalcitrantes (NEYENS & BAEYENS, 2003).

O mecanismo geral que envolve o processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe²⁺ e Fe³⁺ como catalisadores, para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila. Tais reações são detalhadas a seguir.

No processo reativo de Fenton, o íon ferroso (Fe^{2^+}) inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais hidroxila (reação 1), que agem oxidando os poluentes orgânicos (reação 2), causando decomposição química.

Fe²⁺ + H₂O₂
$$\rightarrow$$
 Fe³⁺ + OH⁻ + OH (em meio ácido) (1)
 k_1 = 76.5 L mol⁻¹ s⁻¹ (Sun et al., 2007)

RH + 'OH
$$\rightarrow$$
 R' + H₂O (2)
 $k_2 = 10^7 - 10^9 L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Sun et al., 2007)}$

Outras reações ocorrem durante o desenvolvimento do processo Fenton.

O radical hidroxila (•OH) gerado ainda pode oxidar outro íon ferroso (reação 3), além de também reagir com o peróxido de hidrogênio (reação 4). Nestes casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio estão agindo como agentes "seqüestrantes" de radicais hidroxila.

$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 (3)
 $k_3 = 3.2 \times 10^8 L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Sun et al., 2007)}$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + HO_2{}^{\bullet}$$
 (4)
 $k_4 = 3.3 \times 10^7 L \, mol^{-1} s^{-1}$ (Neyens e Bayens, 2003)

A oxidação da matéria orgânica pode ocorrer diretamente pela ação do peróxido de hidrogênio (reação 5).

$$H_2O_2 + RH \rightarrow produtos$$
 (5)

A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser catalisada pelo íon Fe³⁺. Essa reação é conhecida como *Fenton-like ou Tipo-Fenton*, e ocorre em menor proporção que a Reação de Fenton permitindo a regeneração do Fe²⁺ (reações 6-7) (GARCIA-MONTAÑO *et al.*, 2005). A regeneração do Fe²⁺ também pode ocorrer pela reação do Fe³⁺ com radicais orgânicos intermediários (reação 8) (VENDEVIVERE *et al.*, 1998). Entretanto, Pignatello (1992) afirma que como a cinética de redução do Fe³⁺ é muito mais lenta que a de oxidação do Fe²⁺, predomina a presença de íons férrico no sistema Fenton.

Fe³⁺ + H₂O₂
$$\rightarrow$$
 HO₂• + Fe²⁺ + H⁺ (6)
 $k_6 = 0.01-0.02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sun *et al.*, 2007)

$$Fe^{3+} + HO_2 \cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
 (7)
 $k_7 = 1.2 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (NEYENS e BAYENS, 2003)}$

$$Fe^{3+} + R^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+}$$
 (8)

A velocidade inicial de remoção dos poluentes orgânicos pelo reagente Fe^{3+}/H_2O_2 é muito menor que a do reagente Fe^{2+}/H_2O_2 , provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} frente ao H_2O_2 (ARAUJO, 2002).

Apesar da maior velocidade de reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , a utilização de Fe^{3+} torna-se conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo (AGUIAR *et al.*, 2007).

O conjunto de reações 1-8 caracteriza o sistema Fenton. Entretanto, Parsons (2005) afirma que este mecanismo ainda é pobremente discutido, em função, principalmente, de outros intermediários que são produzidos nessas reações além do radical hidroxila. O autor revela que, um desses intermediários pode ser o íon ferril, [FeO]²⁺, que é considerado uma espécie oxidante ativa (superior ao radical hidroxila) e pode reagir, através de um processo não-radicalar, com a matéria orgânica presente na solução.

O mecanismo da reação de Fenton envolve ainda a formação de complexos hidroxo férrico, através das reações entre os íons férrico gerados nas reações redox com os íons hidróxidos presentes na solução (reações 9 e 10). Esses complexos são gerados de acordo com a faixa de pH (ex: $Fe(H_2O)_6^{3+}$ em pH 1-2; $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$ em pH 2-3; $Fe(OH)_2(H_2O)_4^{+}$ em pH 3-4 e $Fe(OH)_3$ em pH > 5) e agem interrompendo a reação de Fenton (CATRINESCU *et al.*,2003).

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^{+}$$
 (9)

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^{+}$$
 (10)

Além disso, também pode ocorrer a formação de complexos bastante estáveis entre a matéria orgânica e o ferro (reação 11) (CAVALCANTE, 2005), o que também contribui para a interrupção do processo oxidativo.

$$Fe^{3+} + RCO_2^{-} \rightarrow Fe^{3+}(RCO_2)^{2+}$$
 (11)

Bigda (1995) afirma que o processo de oxidação empregando reagente de Fenton se caracteriza, principalmente, por quatro etapas:

- 1º ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe³⁺.
- 2º Reação de oxidação: processada em um reator não-pressurizado e com agitação. É feita a adição de íons Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio.
- 3º Neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6
 a 9, para precipitar hidróxido de ferro. A vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.
- 4º Precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

Segundo Neyens e Baeyens (2003), as principais vantagens do reagente de Fenton são o custo relativamente baixo, a abundância do ferro na natureza e a sua ocorrência em diferentes espécies de minerais.

A principal desvantagem da aplicação da reação de Fenton em escala industrial é a geração de lodo, atuando como penalizadora na avaliação de custos, por acrescer a necessidade de tratamento do resíduo sólido e disposição controlada.

Uma maneira de melhorar a eficiência do processo Fenton e reduzir a formação de complexos férricos é o emprego de radiação UV. Na reação conhecida como foto-Fenton, a luz UV reduz Fe³⁺ a Fe²⁺, o que aumenta a decomposição de H₂O₂ e a produção de radicais HO• e fotolisa compostos orgânicos complexados com esse cátion. Nos sistemas irradiados, a formação de complexos é reduzida, favorecendo assim o processo de oxidação. Sob irradiação UV, Fe³⁺ é continuamente reduzido a Fe²⁺ como descrito na reação 12. Também ocorrem reações fotoquímicas entre complexos formados e os íons férrico e intermediários da degradação ou de substratos orgânicos (reações 13-14).

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO + H^+$$
 (12)

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO$$
 (13)

$$Fe(RCO_2)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R$$
 (14)

O sistema Foto-Fenton oferece a possibilidade de ser utilizado sob radiação solar, reduzindo, assim, o custo do processo (GARCIA-MONTAÑO *et al.*, 2005). Baseados nessa afirmativa, alguns autores têm pesquisado o uso de energia solar como fonte de irradiação para o processo Foto-Fenton (SILVA *et al.*, 2004; LAPERTOT *et al.*, 2006; MOMANI *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2007). Rodriguez *et al.* (2000) estudaram o uso de diferentes fontes de irradiação em POA para degradação de nitrobenzeno. Os autores puderam observar que a luz solar é uma excelente fonte de energia em termos de reação Foto-Fenton, promovendo uma completa oxidação da matéria orgânica e garantindo assim um processo mais econômico e ambientalmente vantajoso.

3.3.2.1 Principais Variáveis Envolvidas na Reação de Fenton

A reação de Fenton depende, essencialmente, de três fatores: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de Fe²⁺ (ou Fe³⁺). A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. Também é importante considerar outras características da reação, tais como, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos. Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxila.

Quando a concentração de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já quando ocorre o contrário o tratamento tem efeito de oxidação química (NEYENS & BAYENS, 2003).

A presença de Fe^{2+} em excesso tende a favorecer a reação (3), onde os íons ferroso capturam radicais HO^{\bullet} para produção de íons férrico, terminando a reação. Quando o peróxido está em excesso, ocorre um favorecimento da reação (4), que se caracteriza pelo seqüestro de radicais HO^{\bullet} pelo H_2O_2 , produzindo o radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}), que possui um potencial de oxidação menor que o radical HO^{\bullet} .

Desse modo, é importante estabelecer uma dosagem ótima de Fe^{2+} e H_2O_2 no meio reacional, uma vez que o excesso de qualquer um desses reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, já que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG e TASSOS, 1997). A utilização de relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado tipo de efluente, pode, então, reduzir a importância de reações de captura do radical hidroxila (CAVALCANTE, 2005).

Além disso, a dosagem da quantidade de ferro deve ser controlada, também para que seja respeitada a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 que limita a quantidade de ferro solúvel em 15 mg/L, para descarte no meio ambiente.

Apesar dos inúmeros trabalhos existentes na literatura, não existe um consenso geral sobre a relação ferro/peróxido de hidrogênio. Usualmente, a razão molar ótima H₂O₂/Fe²⁺ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (TANG e HUANG, 1997; RUPPERT *et al.*, 1993). Malik e Saha (2003) estudaram a degradação de corantes pelo processo Fenton e obtiveram valores entre 17-33 para a relação H₂O₂/Fe²⁺. Lange *et al.* (2006) relatam que a faixa típica de relação H₂O₂/Fe²⁺ varia de 5:1 a 25:1 em massa, entretanto, deve-se salientar que a definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente.

O pH da solução é um importante parâmetro no tratamento de efluentes, por processo oxidativos avançados. Sabe-se que o potencial de oxidação de radicais hidroxila diminui com um aumento no pH. Em meio ácido têm-se E_H^0 = 2,80 V e em meio básico têm-se E_H^{14} = 1,95V (KWON *et al.*, 1999).

De acordo com NEYENS e BAEYENS (2003), o meio ácido é fundamental para a Reação de Fenton (reação 1) uma vez que a presença de íons H^+ favorece a decomposição do H_2O_2 e desloca o equilíbrio da reação para a geração de HO^- e de radical hidroxila (HO^{\bullet}).

Na literatura, alguns autores (CHEN *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2005) sugerem que o pH ótimo para um melhor rendimento da reação Fenton é próximo a 3,0. Entretanto, cabe ressaltar que não existe um pH ideal para a reação de Fenton e sim uma faixa de pH, que varia de 3,0 - 4,0, como relatado

por Neamtu *et al.* (2003). Segundo Utset *et al.* (2000), a formação de radicais hidroxila em pH maior que 3,0 tem sido questionada, apontando a existência de complexos Fe²⁺(H₂O)²⁺ como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em pH de operação maior que 4,0 a velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio decresce, porque diminuem as espécies de ferro livre na solução devido à formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devido também à precipitação de hidróxidos de ferro (LIN e LO, 1997). Em pH menor que 2,0 ocorre a formação de (Fe²⁺(H₂O))²⁺, que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxila e reduzindo a eficiência de degradação (GALLARD *et al.*, 2000).

O sistema também perde eficiência, devido à instabilidade do peróxido de hidrogênio (LIPEZYNSKA-KOCHANY *et al.*, 1995). O peróxido de hidrogênio também se torna instável em pH alcalino, podendo se decompor (reação 15), ocasionando a perda da sua eficiência de oxidação (CRUZ, 2000).

$$H_2O_2 + HO^- \rightarrow 2 H_2O + O_2$$
 (15)

Kuo (1992) relatou que a descoloração do efluente têxtil foi mais efetiva em valores de pH menores que 3,5; neste pH todos os corantes estudados foram degradados com sucesso. Lin e Lo (1997) encontraram que o pH 3,0 foi ideal para remover a DQO de um efluente têxtil. Já Ntampegliotis *et al.* (2006)

obtiveram maiores percentuais de descoloração de corantes reativos com sistema Fenton e *tip*o-Fenton operando em pH entre 3,0 e 4,0.

O tempo e a temperatura de reação também são variáveis importantes a serem avaliadas. Martinez *et al.* (2003) afirmam que no tratamento de efluentes industriais com a reação de Fenton, mais de 90% da degradação total ocorre nos 10 primeiros minutos de reação e que o aumento da temperatura melhora a eficiência de remoção de DQO, embora de maneira pouco significativa. Para Neyens e Baeyens (2003), a temperaturas abaixo de 40°C aumenta-se o tempo de reação, enquanto que em valores maiores há um declínio na concentração de H₂O₂, devido à sua decomposição. MERIÇ *et al.* (2005) consideram uma temperatura ótima de 30°C para a remoção de cor em soluções de corantes. O mesmo valor é defendido por Lin e Lo (1997). Malik e Saha (2003) relatam que a extensão da degradação de corantes pelo processo Fenton é aumentada com a elevação da temperatura de 20 a 40°C.

Segundo Martinez *et al.* (2003), a reação de Fenton ocorre, predominantemente, em um curto tempo de reação, quando comparado a outros POA. Os autores avaliaram que nos primeiros 10 min de reação ocorreu cerca de 90% da redução da DQO, em efluente farmacêutico. Em seu estudo foi encontrada uma concentração ótima de 3 mol/L de H₂O₂ e 0,3 mol/L de Fe²⁺ para atingir uma remoção de DQO em torno de 56%. Ainda nesse estudo, os autores puderam avaliar que a temperatura melhora, de maneira pouco significativa, a eficiência da reação.

Reação de Fenton Aplicada ao Tratamento de Efluentes Têxteis

Um dos primeiros trabalhos envolvendo a Reação de Fenton no tratamento de efluentes foi a pesquisa de Barbeni *et al.* (1987). Os autores investigaram a degradação de clorofenóis em solução aquosa com íon ferroso e peróxido de hidrogênio e verificaram que esta mistura foi capaz de degradar o composto orgânico.

Existem, na literatura, diversos trabalhos relacionando o tratamento de corantes/efluentes têxteis pela Reação de Fenton. A Tabela 3.5 resume alguns desses trabalhos.

Tabela 3.5 – Resumo de trabalhos relacionados ao uso da reação de Fenton no tratamento de corantes e efluentes têxteis.

Corante/Efluente	Condições	Principais Resultados	Autores
Efluente Têxtil real	[H ₂ O ₂]= 0,5 mmol/L	Em média 90% de	Solozhenko et
	[FeSO ₄]= 0,08 mmol/LL	redução da DQO e 97%	al. (1995)
	[corante]= 40 mg/L	da coloração do	
		efluente.	
Corante reativo	pH =3,0	Remoção completa de	Ince e
Procion Red HE7B	Razão molar	cor e degradação de	Tezcanli
	$H_2O_2/Fe^{2+}=20:1$	79% de COT	(1999)
Corante básico azul	Melhor razão molar	98% de cor removida em	Dutta <i>et al.</i>
de metileno.	corante:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =	1 h de reação.	(2001)
	1:1.15:14.1		
	pH = 2.2–2.6		
Corante reativo	H_2O_2 :Fe ²⁺ = 20:1	Remoção de 98% de	Neamtu et al.
amarelo 84 (RY84) e	pH = 2.0-3.0	cor.	(2003)
Corante reativo	[corante]= 100mg/L		
vermelho 120	[condimina]		
(RR120)			
20 diferentes tipos	[Fe ²⁺] = 5 mmol/L	Remoção de cor foi	Xu et al.
de corantes,	$[H_2O_2] = 50 \text{ mmol/L}$	melhorada com adição	(2004)
incluindo corante	pH= 3	_	
azo, diretos catiônico	[corante]= 150 mg/L.	de UV. A redução do	
e disperso.		COT não excedeu aos	
		50%.	
Orange II	Razão Fe ²⁺ : $H_2O_2 = 0.08$	99,7% de cor removida e	Ramirez et al.
	$[H_2O_2] = 10 \text{ mmol/L}; pH 3$	70,7% de redução de	(2005)
	[corante]=0.3 mmol/L	COT	
Efluente sintético	[Fe ²⁺] = 10 mmol/L	99% de cor removida e	Alaton e
com corante ácido e	$[H_2O_2] = 30 \text{ mmol/L}$	redução de 30% da	Teksoy (2007)
azo	pH= 3	DQO	
Corante reativo preto	$[H_2O_2] = 1,0 \text{ mmol/L}$	91% de degradação do	Lucas et al.
5 (RB5)	$[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mmol/L}$	corante na condição	(2007)
	pH = 3,0	inicial de 500 mg/L.	

Além da literatura citada anteriormente, o reagente de Fenton também foi empregado por Lin e Lo (1997) no tratamento de efluentes contendo corantes reativos. Os autores avaliaram o efeito das variáveis do processo, com o tempo de reação variando entre 20-120 min. Os estudos indicaram que os valores de pH igual a 3,0 e de temperatura igual a 30°C foram considerados ótimos para a reação, alcançando cerca de 80% de remoção da DQO. Esse resultado foi obtido utilizando uma dosagem de 1000 mg/L de H₂O₂ e 200 mg/L de FeSO₄. Os autores também investigaram o emprego de duas etapas no processo Fenton, uma etapa de coagulação química utilizando polímeros, posterior à etapa de oxidação química. Contudo, em relação a redução da DQO, houve uma melhora pouco significativa na eficiência do processo, o que não justificaria a adoção do emprego do polímero, uma vez que o custo seria maior. Segundo os autores, a razão de não haver melhora significativa na redução da DQO é a ausência de sólidos suspensos dissolvidos no efluente final.

Kang *et al.* (2002) verificaram que a velocidade da reação é muito mais rápida para remoção de cor do que para a remoção de DQO. Os autores testaram o processo Fenton no tratamento de efluentes têxteis e observaram que este processo foi capaz de alcançar uma remoção de cerca de 85% da DQO. Nesse estudo, foi observado que para uma dosagem fixa de 100 mg/L de H₂O₂ são necessários 200 mg/L de íons Fe²⁺ para se obter uma remoção de até 80% da DQO inicial de um efluente de uma indústria têxtil. Segundo os autores, ao aumentar a dosagem de H₂O₂ de 10 para 100 mg/L, com uma

dosagem fixa de íons ferroso de 50 mg/L, há um decréscimo de 22% para 17% na remoção de DQO, pois o excesso de H_2O_2 interfere na medida de DQO. Os autores constataram que o uso peróxido de hidrogênio sozinho (sem ferro) não foi eficaz na remoção de DQO e cor. Os efeitos do tempo de oxidação também se mostraram importantes: em 1 minuto, a eficiência de remoção da DQO foi de 10% dobrando em torno de 30 minutos de oxidação.

Meriç et al. (2005) avaliaram a degradação do corante reativo vermelho Remazol através da reação de Fenton. Os experimentos foram realizados em batelada, em béquer de vidro, contendo as soluções dos corantes. Foram avaliadas diferentes concentrações dos corantes (100, 200 e 400 mg/L). A faixa de pH e a temperatura estudadas variou de 2,0 a 4,2 e 30 a 60°C, respectivamente. O resultados encontrados atestaram a capacidade do sistema Fenton em degradar os corantes estudados, Nesse estudo, foi observado que para uma dosagem de 300 mg/L de H₂O₂ são necessários 150mg/L de FeSO₄ para remover aproximadamente 99% de cor da solução e reduzir cerca de 95% da DQO do corante reativo vermelho Remazol (100 mg/L), em pH 3,5 e 50°C. Segundo os autores, um aumento na concentração do corante requer um aumento na concentração dos reagentes, necessitando, assim, de um estudo mais detalhado com relação aos custos e a toxicidade da amostra tratada.

Ntampegliotis et al. (2006) estudaram a degradação de corantes têxteis utilizando reações tipo-Fenton (Fenton-like). Os parâmetros avaliados foram: pH, concentração de Fe³⁺, concentração de peróxido de hidrogênio e

concentração de corante. Para efeito de comparação, foram realizados testes empregando a radiação UV sobre o sistema. Os experimentos foram realizados em batelada, utilizando reator cilíndrico de pyrex com 7 cm de diâmetro e 17 cm de altura. Nos experimentos foto Fenton, uma lâmpada com tubo de quartzo (254 nm) foi imersa no reator. Foram tratados 300 mL de solução, com agitação contínua e temperatura de 20 \pm 1°C. De acordo com esses autores todas as variáveis estudadas mostraram-se significativas. O pH da solução influenciou fortemente o processo de descoloração, sendo ótimo na faixa de 3,0-4,0. Em pH 7,0 não foi possível observar mudanças significativas na cinética da reação. Em pH abaixo de 2,0 o percentual de descoloração diminuiu rapidamente.

Segundo os mesmos autores, em 10 minutos de reação foi possível reduzir completamente a cor das soluções dos corantes estudados, utilizando uma razão molar H₂O₂/Fe³⁺ equivalente a 10. Uma comparação realizada entre os processos Fe²⁺/H₂O₂ e Fe³⁺/H₂O₂, mostrou que após 10 minutos de reação, ambos os métodos mostraram semelhante eficiência de degradação, considerando a faixa de pH entre 3-5. A adição de radiação UV aumentou significativamente a eficiência de degradação dos corantes estudados. Após duas horas de tratamento, a biodegradabilidade expressa em termos da razão DBO/DQO aumentou de 0,11 para 0,55 no processo Fenton-*like* e para 0,77 no processo fotoFenton.

Por fim, Sun *et al.* (2007) avaliaram o tratamento de efluente simulado contendo corante azo Amido black 10B através da Reação de Fenton. De acordo com os autores foi possível remover 99,25% da cor do efluente, utilizando baixas concentrações dos reagentes ([H₂O₂]₀ = 0.50 mmol/L, [Fe²⁺]₀= 0.025 mmol/L, [corante]= 50 mmol/L) em pH 3,5. Ainda neste estudo, os autores puderam observar, através de análises no espectro UV-VIS do efluente, que o rompimento da ligação azo (-N=N-) ocorreu mais facilmente que a destruição dos anéis aromáticos presentes na estrutura do corante. Ou seja, a reação de Fenton foi mais eficiente na reação de descoloração do que na redução de DQO.

3.3.3 Reação de Fenton Heterogênea

Apesar de ser uma efetiva fonte de radicais HO•, altamente reativos, e com um baixo custo, o sistema Fenton homogêneo apresenta dois problemas que limitam sua aplicação industrial: a faixa de pH (2-4) na qual a reação se processa e a elevada produção de lodo (CASTRINESCU et al., 2003). Como alternativa para tentar minimizar essas desvantagens tem surgido o interesse no processo Fenton Heterogêneo.

A reação de Fenton Heterogênea consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. A fonte de ferro usado como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície

sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas (PARSONS, 2005).

Nos sistemas heterogêneos um catalisador sólido é utilizado; neste caso, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea). A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área respectiva.

De acordo com Machado (2007), o processo Fenton heterogêneo promete possuir a vantagem de não requerer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se impregnado no catalisador e, assim, não sofre o problema de coagulação e complexação em pH elevado. Porém não existem estudos conclusivos sobre esse aspecto.

O processo Fenton Heterogêneo foi patenteado com o nome de IROX por Lin e Gurol (1998) e pode ser empregado pelo uso de um óxido mineral (com tamanho entre 10 μm a 5 mm), usualmente goetita (FeOOH) e um oxidante, usualmente o peróxido de hidrogênio. A goetita é geralmente empregada como catalisador em função de sua rápida reação com H₂O₂ (PARSONS, 2005), porém outros óxidos minerais também podem ser utilizados.

Lin e Gurol (1998) consideram que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais HO^{\bullet} e HO_{2}^{\bullet} , que pode ser resumido de acordo com as reações abaixo: (o símbolo \equiv se refere à espécies superficiais).

$$\equiv Fe^{3+}OH + H_2O_2 \leftrightarrow (H_2O_2)_s \tag{16}$$

$$(H_2O_2)_s \rightarrow \equiv Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H_2O$$
 (17)

$$\equiv Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{3+} HO + HO \bullet$$
 (18)

$$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^{+} + O_2^{\bullet-} \tag{19}$$

$$\equiv Fe^{3+}OH + HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-} \rightarrow \equiv Fe^{2+} + H_2O/HO^{-} + O_2$$
 (20)

Esse mecanismo também é defendido por Kwan e Voelker (2003), os quais estudaram a reação de Fenton heterogênea utilizando óxidos de ferro como catalisador. Assim como Lin e Gurol (1998), esses autores assumem que não ocorre a dissolução do óxido de ferro e que as reações ocorrem pela adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador.

Kwan e Voelker (2003) afirmam ainda que a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do óxido de ferro. Entretanto, deve-se considerar que, se a

concentração de H₂O₂ estiver em excesso, pode haver saturação da superfície do minério pelo peróxido de hidrogênio, reduzindo assim a eficiência da reação.

Apesar de existirem alguns estudos relacionados à oxidação de matéria orgânica pelo processo Fenton heterogêneo, seu mecanismo ainda não foi suficientemente detalhado. Alguns autores propõem que o mecanismo da reação de Fenton heterogênea é iniciado pelas reações (17-19) e propagado pela presença de espécies dissolvidas na solução (CHOU e HUANG,1999; TEEL *et al.*, 2001; LU *et al.*, 2002). Na pesquisa de Kwan e Voelker (2003), não foi considerada a presença destas espécies, uma vez que, segundo os autores, se o sistema for operado em pH ≥ 4, a presença de ferro dissolvido é mínima devido à baixa solubilidade do Fe³+ nesta faixa de pH. Os autores também afirmam que a quantidade de radicais hidroxila (HO•), gerada na fase aquosa, é insignificativo frente àquela produzida na superfície do óxido.

Deve-se, entretanto, considerar que o pH da solução é um importante fator nos processos óxido de ferro/ H_2O_2 . Lu (2000) e Lu *et al.* (2002) afirmam que as reações ocorrem tanto na superfície dos óxidos quanto na solução. Segundo os autores, em meio ácido (pH = 3,0) com peróxido de hidrogênio ocorre a dissolução do óxido mineral goetita (FeOOH), liberando Fe^{2+} e Fe^{3+} para a solução.

O mecanismo de degradação da matéria orgânica pelo sistema goetita/H₂O₂ foi estudado por Lu (2000) e, de acordo com o autor, se inicia com

a dissolução do mineral em meio ácido (reação 21). Os íons Fe^{3+} produzidos podem interagir com H_2O_2 produzindo ions Fe^{2+} (reação 22), que promovem a reação de Fenton (reação 1).

$$\alpha\text{-FeOOH} + 3 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
 (21)

$$Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + \frac{1}{2}O_2$$
 (22)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH_- + \bullet OH$$
 (1)

O mecanismo proposto por Lu *et al.* (2002) considera ainda que os íons ferroso (Fe²⁺) podem ser produzidos a partir de uma ligação entre os íons férrico (Fe³⁺) do mineral (goetita) e produtos intermediários da reação de oxidação.

Segundo Lu *et al.* (2002) o mecanismo do processo Fenton Heterogêneo é caracterizado por 3 etapas principais: (1) dissolução do minério promovida pela acidez do meio, resultando em pequenas quantidades de íons Fe³⁺ na solução; (2) produção de íons Fe²⁺ a partir da interação entre os íons Fe³⁺ e o H₂O₂, iniciando a reação de Fenton com a formação de radicais hidroxila e de intermediários de oxidação da matéria orgânica (R•) e (3) reação de dissolução do intermediário com os íons Fe³⁺, na superfície do mineral, induzindo uma série de reações cíclicas e acelerando a razão de oxidação da matéria orgânica. Segundo os autores, a dissolução do minério (etapa 1), que é uma

reação heterogênea, é a etapa controladora do processo. Entretanto, a produção do radical hidroxila ocorre efetivamente por meio de catálise homogênea.

Embora não haja consenso sobre o mecanismo do processo Fenton Heterogêneo, pode-se afirmar que esse sistema tem apresentado resultados satisfatórios do ponto de vista técnico e ambiental, uma vez que há a possibilidade de se trabalhar em uma ampla faixa de pH (3-6) e reduzir a formação de lodo.

Atualmente, alguns trabalhos têm relacionado o uso de óxidos de ferro como catalisadores no processo Fenton heterogêneo. Goetita (ANDREOZZI *et al.*, 2002), ferridrita (KWAN, 2003), magnetita (OLIVEIRA *et al.*, 2002) e hematita (HERRERA *et al.*, 2001) são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos.

Uma variedade de catalisadores tem sido utilizada no processo Fenton heterogêneo para a oxidação de diversos poluentes orgânicos, conforme apresentado na tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Resumo de alguns trabalhos relacionados ao uso da reação de Fenton Heterogênea no tratamento de poluentes orgânicos.

(DOE)	Sílica+	Remoção de 94% de PCE em 24 de	Khan et al.
(PCE)	goetita	reação, com 2 mmol/L de H ₂ O ₂ e pH=	(1996)
		3,0.	
Tricloroetileno (Goetita	Degradação de 99% de TCE. pH= 3,0	Teel et al.
(TCE)		e razão de 80 mol de H_2O_2	(2001)
		consumido por mol de PCE	
		degradado.	
Corante azo C	Goetita / UV	A combinação com radiação UV	He et al. (2002)
(MY 10)		melhorou a eficiência do processo.	
		Completa remoção de cor e redução	
		de 53% de COT foi alcançada em	
		aprox. 200 min de reação.	
Ácidos F	Fe ₂ O ₃ e Fe ₃ O ₄	Melhores resultados obtidos em	Cuzzola et al.
sulfônicos s	suportados em	sistema FeOOH/H ₂ O ₂ e	(2002)
s	sílica e	$Fe^{3+}/HSiO_2/H_2O_2$ em presença de	
а	alumina	radiação solar e pH= 2,0.	
Corante Azo F	Ferro em pó	Descoloração de 99,7 % a 30°C,	Barbusinski e
Vermelho 18 ((Fe ⁰)	após 15 min, H_2O_2 = 60 mg.L-1,	Majewski (2003)
		catalisador = 50 mg/L, Corantes =	
		100 mg/L, pH = 3,0. A dissolução do	
		ferro é um fator importante para a	
		eficiência da reação.	
Reativo Z	Zeólita Y com	99,9% de remoção de cor, 74% de	Neamtu et al.
amarelo 84 2	2,76% de ferro	redução de DQO e 64% de redução	(2004)
s	suportado	de COT, após 60 minutos de reação à	
		50° C, com 660 mg/L de H_2O_2 e 1 g/L	
		de catalisador, em pH 5,0.	
Ácido Benzóico F	FeOOH	Remoção de 90%, pH=3,5; [H ₂ O ₂] ₀ =	Chou et al.
s	suportado	90 mg/L; [Fe] ₀ = 280 mg/L.	(2004)
Corantes C	Compósito	Descoloração e remoção de COT em	Liu e Sun, 2006
ácidos (laranja Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ /		torno de 80% para corantes ácidos e	
52 e 7)	Al_2O_3	60% para reativo, após 3 h de reação	
Reativo preto 5		a 25° C com 33 mg/L de H_2O_2 e 30 g/L	
		de catalisador. A concentração inicial	
		de corante é 500 mg/L.	

Além dos compostos citados na Tabela 3.6, o processo Fenton Heterogêneo também tem sido efetivo na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, conforme estudado por Dalla Villa e Pupo Nogueira (2006), Watts *et al.* (2000) e Kong *et al.* (1998). A vantagem desses métodos é que se pode aproveitar os óxidos de ferro contidos no solo.

A seguir é realizada uma descrição mais detalhada de algumas referências relacionadas ao processo Fenton Heterogêneo.

Lu et al. (2002) investigaram a oxidação do 2-Clorofenol (2-CP) utilizando sistema goetita (FeOOH)/H₂O₂. Os autores destacaram a importância da etapa de dissolução do minério na eficiência de degradação do composto em estudo. A goetita utilizada nesse estudo foi produzida em laboratório e possuía diâmetro entre 0,08-0,15 mm e área superficial igual a 208 m²/g. Os experimentos foram conduzidos em béquer de vidro de 250 mL, à 30°C e pH= 3,0. A cinética da reação não apresentou mudança significativa nas duas primeiras horas de reação, não sendo detectada a redução de 2-CP na amostra. Após esse período, ocorreu uma efetiva degradação do composto, alcançando o valor máximo de remoção em aproximadamente 4h de reação. Paralelamente à degradação do 2-CP, foi realizado um estudo da concentração de íons ferroso na solução e verificou-se que, no período entre 2-2,5h de reação, houve um aumento na concentração desses íons. Como não foram adicionados íons ferroso à solução, os autores concluíram que estes íons foram convertidos a partir da dissolução da goetita, conforme reações 18 e 19.

Nesse trabalho foi alcançada uma degradação de 99% de 2-CP ([2-CP] $_0$ = 0,31 mmol/L) em 4h de reação utilizando 1,96 mmol/L de H_2O_2 e 0,8 g/L de goetita.

A degradação do 2-clorofenol (2-CP) através de processo Fenton heterogêneo também foi estudada por Huang et al. (2001). Nesse trabalho foi investigado o uso de diferentes tipos de óxidos de ferro (ferridrita, goetita e hematita) como catalisadores heterogêneos. Os experimentos foram conduzidos em béquer de 250 mL, à temperatura de 30°C e sob vigorosa agitação (160-225 rpm). A hematita (Fe₂O₃) demonstrou ser mais efetiva na degradação do 2-clorofenol, alcançando uma remoção de aproximadamente 15% quando comparada à goetita, com 9% de remoção, e, ferridrita com menos de 4% de remoção de 2-CP. Tais resultados foram obtidos utilizando uma [H₂O₂]₀= 9,8 mmol/L, [óxido de ferro]₀= 1 g/L e [2-CP]₀= 15 mg/L. A baixa atividade da ferridrita foi atribuída ao fato deste composto apresentar em sua estrutura mais grupos OH que os demais óxidos estudados. Esses grupamentos podem reagir com o radical hidroxila livre (HO•), produzindo uma reação competitiva, reduzindo assim a quantidade de radicais disponíveis para oxidar o 2-CP.

No trabalho de Teel *et al.* (2001) foi realizada uma comparação entre o uso de minérios e ferro solúvel como catalisadores da reação de Fenton para a degradação de tricloroetileno (TCE). Esse composto é muito utilizado na indústria farmacêutica e de plásticos e possui grande potencial carcinogênico. A melhor degradação de TCE (acima de 75%) foi alcançada através da reação

de Fenton convencional, utilizando uma razão de 2,5 mol de H_2O_2 por mol de TCE, seguido da reação com goetita em pH= 3,0 (30-40%) e da reação com goetita em pH= 7,0 (abaixo de 10%), utilizando 200 mol de H_2O_2 /mol de TCE.

Ratanatamskul *et al.* (2006) avaliaram a degradação catalítica da anilina por óxido de ferro em presença de peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram conduzidos em batelada sob agitação constante, a 28 ± 4°C. O catalisador utilizado foi óxido de ferro (III), misturado com sílica. A eficiência de remoção de anilina foi de 80%, em aproximadamente 2 h de reação, utilizando uma [H₂O₂]₀= 0,005 M, [catalisador]₀= 200 g/L e pH= 5,0. Após 3 h de reação não foi detectado peróxido residual na solução. A taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio aumenta com o aumento da concentração de catalisador. Com uma dosagem de catalisador de 50 g/L, o percentual de peróxido consumido foi de 30%, enquanto que para uma dosagem de catalisador de 100 g/L o percentual de decomposição de peróxido subiu para 41% em 3h de reação. Quando a dosagem de catalisador subiu de 150 para 200 g/L, houve um aumento de 70 para 100% na decomposição do H₂O₂. Ainda nesse estudo, foi investigado o efeito do pH na reação. A eficiência de remoção de anilina foi de 75% em pH= 3,0 e de 80% em pH= 5,0.

Dantas *et al.* (2006) compararam o tratamento de efluente têxtil pelo processo Fenton homogêneo e Fenton heterogêneo usando como catalisador um composto Fe₂O₃/carvão. Os autores avaliaram diferentes dosagens de catalisador (100 - 300 g/L) e de H₂O₂ (500 - 1000 mg/L), variando o pH inicial

da solução. Os experimentos foram realizados sob agitação de 90 rpm por 60 min. O catalisador estudado foi efetivo no tratamento de efluentes têxteis. Os resultados mostraram que o pH foi uma importante variável no processo. Contudo, a reação heterogênea foi menos sensível a variações no pH que a reação de Fenton homogênea. Com relação à redução da DQO do efluente, os resultados foram similares. Uma redução de 70% na DQO foi alcançada no sistema homogêneo, usando uma concentração de H₂O₂ maior que 100 mg/L, enquanto que no sistema heterogêneo, a redução obtida foi de 71% para a mesma concentração inicial de peróxido, porém com a vantagem de ser menos sensível ao pH inicial da reação. Os autores destacaram, ainda, que não foram detectadas concentrações significativas de ferro na fase aquosa, no caso do sistema heterogêneo, indicando assim que reação ocorreu, predominantemente, na superfície do catalisador.

Por fim, Machado (2007) avaliou o emprego do compósito Fe₂O₃/carvão e da pirita (FeS₂) no tratamento do corante vermelho Procion H-E7B e de efluente têxtil real, em presença de peróxido de hidrogênio. Foi avaliada a capacidade de degradação do H₂O₂ e a descoloração de soluções do corante e do efluente. A decomposição do H₂O₂ sobre o catalisador foi descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshewood e a velocidade inicial de decomposição aumentou linearmente com a dosagem de sólido. A reação de Fenton Heterogênea aplicada ao tratamento da solução aquosa contendo o corante vermelho de Procion foi dependente do pH e os melhores resultados para remoção de cor foram observados em pH 3,0. A remoção de cor para uma

solução aquosa com 60 ppm do corante vermelho de Procion foi de 85 e 98%, após 120 minutos de reação, em pH 3,0, utilizando-se 1 g/L do compósito e 90 mg/L de pirita, respectivamente. O processo também foi investigado para o tratamento do efluente têxtil pré-tratado através do sistema de lodos ativados. Para o compósito, a remoção de cor e DQO do efluente foi baixa, mesmo em pH 3,0, após 120 minutos de reação e para altas dosagens de sólido. Porém, a pirita mostrou-se excelente catalisador no tratamento do efluente. Neste caso, as melhores condições experimentais foram observadas em pH 3,0, utilizando dosagem de 3 g/L de pirita e 250 mg/L de H₂O₂, após 120 minutos de reação, as remoções de cor e DQO foram de 96 e 85%, respectivamente.

Com base na revisão bibliográfica e nos objetivos desta pesquisa, é apresentada a seguir metodologia experimental empregada para o desenvolvimento do trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais da EQ/UFRJ.

4.1 SOLUÇÕES DO CORANTE REATIVO

As soluções do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN 150 (C.I. Reactive Red 243), foram preparadas na concentração de 100 mg/L. Esse corante é produzido sob a forma de pó pela Clariant que gentilmente cedeu as amostras para esta pesquisa. A Figura 4.1 apresenta a estrutura química do corante.

Figura 4.1 - Estrutura do corante azo Vermelho Drimaren X-6BN.

4.2 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Para execução dos experimentos foram utilizadas soluções aquosas do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN, sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄) P.A., hematita (Fe₂O₃) e peróxido de hidrogênio (dosagem min. 50%) produzido pela Peróxidos do Brasil. As soluções do corante foram preparadas diariamente. O sulfato ferroso e a hematita foram armazenados em local seco à temperatura ambiente e o peróxido de hidrogênio em local escuro, sob temperatura inferior a 5°C para que sua decomposição fosse evitada. O peróxido de hidrogênio foi diluído para soluções-estoque de 10.000 e 50.000 ppm.

Quando necessário, o pH das amostras foi ajustado com solução de ácido sulfúrico 3 mol/L e/ou hidróxido de sódio 2 mol/L.

A parte experimental foi dividida em duas fases:

- Fase 1 Ensaios de degradação do corante vermelho Drimarem X-6BN através da reação de Fenton Homogênea;
- Fase 2 Ensaios de degradação do corante vermelho Drimarem X-6BN através da reação de Fenton Heterogênea utilizando hematita como catalisador.

4.2.1 Reação de Fenton Homogênea

Os experimentos para a reação de Fenton homogênea foram realizados em béquer de vidro de 500 mL. Inicialmente, foram adicionadas ao béquer 250 mL de solução do corante reativo e quantidades pré-determinadas de sulfato ferroso, seguidos pelo ajuste do pH. Para dar início à reação, acrescentaramse, ao sistema, volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio para a obtenção da concentração desejada. Foram testadas várias dosagens de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, variando de 10 a 100 mg/L de Fe²⁺ e de 200 a 800 mg/L de H₂O₂, para verificar as concentrações que promoveriam as maiores remoções de cor da solução de corante. Todas as reações foram realizadas a 25°C, sob agitação de 120 rpm e por um período pré-estabelecido. Após esse período, o pH da solução foi ajustado para 8.0 ± 0.5 com a adição de NaOH (2 mol/L), interrompendo a reação. Por fim, retiraram-se alíquotas, filtraram-se em membranas de éster de celulose (Millipore) de 0,45 µm de diâmetro médio de poro e procedeu-se à análise de cor, do peróxido residual e da demanda química de oxigênio (DQO). A Figura 4.2 ilustra o sistema utilizado para reação de Fenton homogênea.

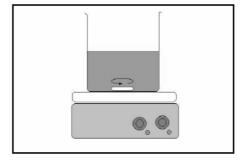


Figura 4.2 – Aparato experimental do processo Fenton Homogêneo Fonte: Adaptado de Rodrigues (2004)

4.2.2 Reação de Fenton Heterogênea

Os ensaios envolvendo o processo Fenton Heterogêneo foram realizados em três etapas. Na primeira etapa, realizaram-se ensaios preliminares com o objetivo de determinar os limites das variáveis a serem estudadas pelo planejamento experimental e avaliar a eficiência de remoção da cor das soluções do corante em reações com peróxido de hidrogênio e hematita. A segunda etapa consistiu da realização de experimentos, conduzidos de acordo com planejamento fatorial, visando otimizar as condições do processo e avaliar o efeito das variáveis na velocidade inicial da reação de descoloração. Por fim, na terceira etapa, foram repetidas algumas condições do planejamento experimental, sob diferentes condições de temperatura, com o objetivo de determinar a Energia de Ativação Aparente e a etapa controladora da reação.

As reações heterogêneas foram feitas em béquer de vidro, sob agitação mecânica constante de 240 rpm, no período máximo de 120 minutos. Inicialmente, foram adicionados, 250 mL de solução do corante e a hematita em quantidades pré-estabelecidas; a seguir, procedeu-se o ajuste do pH. Para dar início à reação, acrescentou-se ao sistema um volume pré-estabelecido de peróxido de hidrogênio a fim de obter a concentração inicial desejada. A temperatura do sistema foi mantida constante a 25°C com o auxílio de um banho termostático. Em intervalos regulares de tempo, retiraram-se alíquotas que foram filtradas em membranas de éster de celulose (Millipore) de 0,45 μm

de diâmetro médio de poro e, em seguida, procedeu-se análise de cor. No final de 120 minutos de experimento interrompeu-se a reação por ajuste de pH para 8.0 ± 0.5 com a adição de NaOH (2mol/L), filtrou-se a amostra e realizou-se a análise de cor, do peróxido residual e da DQO. A Figura 4.3 ilustra o aparato experimental utilizado nas reações heterogêneas.

Foram avaliadas a influência do pH (2,5 a 7,0), da concentração de hematita (1 a 20 g/L) e da concentração de H2O2 (0 a 800 mg/L), na degradação do corante vermelho Drimaren X-6BN.

Para a determinação da energia de ativação aparente da reação selecionouse uma condição do planejamento fatorial estatístico conduzido a 25°C, e realizou-se experimentos adicionais a 35, 45 e 55°C.



Figura 4.3 – Aparato experimental do processo Fenton Heterogêneo

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL ESTATÍSTICO

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas. Quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis, diz-se que há interação dessas variáveis.

Neste trabalho, foi escolhido o planejamento fatorial a dois níveis, para avaliar o efeito de três variáveis, com triplicata no ponto central. O planejamento fatorial empregado pode ser representado por 2³. Nessa metodologia o expoente representa o número de fatores ou variáveis independentes que se pretende analisar e a base representa o número de níveis de cada variável, ou seja, quantos valores de cada variável são testados no experimento. Nesse caso, a análise estatística resulta em 8 experimentos. Como se realizou triplicatas no ponto central foi executado um total de 11 experimentos definidos pelo planejamento estatístico.

Foi avaliado o efeito das variáveis independentes (concentração inicial de peróxido de hidrogênio, concentração inicial de hematita e pH) na velocidade inicial da reação (variável dependente).

As variáveis independentes foram selecionadas a partir das pesquisas realizadas nas referências bibliográficas e dos ensaios preliminares. Os limites e as variáveis usadas na investigação estão justificados no capítulo 5.

Na Tabela 4.1, observam-se os valores correspondentes aos níveis das variáveis independentes do plano experimental e, na Tabela 4.2, estão apresentadas as condições utilizadas em cada ensaio. Realizaram-se os ensaios aleatóriamente, de forma a minimizar os erros de execução.

Tabela 4.1 - Níveis das variáveis independentes do plano fatorial 2³

	NÍVEIS		
VARIÁVEIS	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	200	500	800
[hematita] (g/L)	10	15	20
рН	2,5	3,0	3,5

Tabela 4.2 – Condições do plano fatorial 2³

[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	[Hematita]₀ (g/L)	рН
-1	-1	-1
+1	-1	-1
-1	+1	-1
+1	+1	-1
-1	-1	+1
+1	-1	+1
-1	+1	+1
+1	+1	+1
0	0	0
0	0	0
0	0	0
	(mg/L) -1 +1 -1 +1 -1 +1 -1 +1 0 0	(mg/L) (g/L) -1 -1 +1 -1 -1 +1 +1 +1 -1 -1 +1 -1 +1 +1 0 0 0 0

Os resultados obtidos nos ensaios foram analisados estatisticamente através do software Statistica para Windows versão 5.5 produzido pela Statsoft.

4.4

METODOLOGIAS ANALÍTICAS

4.4.1

рΗ

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Quimis), previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, conforme indicado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.4.2

Cor

A cor foi analisada através de medida das absorvâncias no comprimento de onda de maior absorção, que foi pré-determinado através da varredura de vários comprimentos de onda na faixa do espectro visível de 300 - 800 nm. O pico de maior absorvância representou o comprimento de onda máximo (λ_{max}) de 516 nm para o corante vermelho Drimaren X-6BN.

A absorvância das soluções foi analisada em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-Mini – 1240.

4.4.3

Peróxido de hidrogênio residual

A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada por colorimetria através da geração de peroxivanádio, com absorção máxima em 446 nm, formado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (OLIVEIRA *et al*, 2001), conforme demonstrado pela reação 24:

$$VO_3^- + 4 H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3 H_2O$$
 (24)

Para análise, foram adicionados 4 mL de amostra, 1,6 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água deionizada para 10 mL. A absorvância foi medida em espectrofotômetro UV-Mini-Shimadzu 1240.

A partir da medida da absorvância das amostras com concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio, tratadas segundo o procedimento anterior, foi possível elaborar uma curva analítica ABS *versus* H₂O₂. A curva de calibração para determinação do peróxido de hidrogênio residual é mostrada no Anexo 1.

4.4.4

Demanda química de oxigênio (DQO)

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do corante puro e das amostras tratadas foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado, segundo metodologia padrão (APHA, 2005). Utilizou-se um reator Hach para a digestão das amostras e a leitura da DQO foi efetuada em espectrofotômetro Hach modelo DR-2800.

A concentração residual de H_2O_2 pode interferir na quantificação da DQO, pois reage com o dicromato de potássio (reação 25) em solução aquosa, aumentando a DQO. Desse modo, antes de analisar a DQO da amostra tratada foi preciso quantificar peróxido de hidrogênio residual a fim de obter sua contribuição à DQO e subtraí-la da DQO total.

$$Cr_2O_7^{2-} + 3 H_2O_2 + 8 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 3 O_2 + 7 H_2O$$
 (25)

4.4.5

Sólidos Suspensos totais (SST)

As análises de sólidos suspensos totais (SST) foram realizadas, segundo o procedimento descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.4.6

Concentração de ferro dissolvido

As análises de ferro total e íon ferroso foram efetuadas com a utilização de kits Hach para ferro total (FerroVer cat. 21057-691) e íon ferroso (Ferrous Iron cat. 1037-69). Tais kits baseiam-se no método colorimétrico de reações entre o ferro e a substância *orto*-fenantrolina.

Para as determinações de ferro dissolvido, alíquotas foram retiradas do meio reacional, filtradas em membrana de éster de celulose (Millipore) de 0,45 µm de tamanho médio de poro e, imediatamente, adicionou-se o reagente dos kits. Após o período pré-estabelecido para reação entre o reagente e a solução, procedeu-se a determinação da concentração de ferro, através de leitura em espectrofotômetro Hach DR-2800.

Também foi realizada determinação de ferro (total) por absorção atômica. Para essas análises foi utilizado um espectrofotômetro de Absorção atômica por chama (Perkelmer 3300), disponível no Instituto de Química (IQ) da UFRJ.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO MINERAL

Cabe ressaltar que o mineral utilizado para esta pesquisa foi gentilmente cedido pela Vale (antiga Companhia Vale do Rio Doce - CVRD).

Inicialmente, procedeu-se a análise granulométrica do mineral, selecionando para os experimentos as frações que ficaram retidas entre peneiras de 200 e 250 mesh, correspondendo à granulometria entre 64 e 72 µm. Após separação granulométrica, o mineral foi lavado e seco, para então poder ser utilizado.

Para a caracterização do mineral foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, Área BET e distribuição de tamanho médio de poros.

As análises microscópicas foram realizadas num Microscópico Eletrônico de Varredura (MEV) marca Zeiss, modelo DSM 960, disponível no Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. O funcionamento do MEV é baseado na interação de um feixe de elétrons finamente colimado com a amostra. O MEV fornece, basicamente, imagens em níveis de cinza proporcionais a algum sinal gerado pela interação do feixe com a superfície da amostra.

A análise de difração de raios-X foi efetuada no Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. A difração de raios-X é outra das ferramentas básicas para caracterização mineralógica. O método baseiase na interação de ondas na freqüência de raios X (geralmente entre 0,70 e 2,30 Å) com os planos de repetição sistemática do retículo cristalino. Pela

própria definição, portanto, aplica-se apenas a materiais cristalinos, e não a amorfos.

As determinações da área de superfície BET, diâmetro médio de poros e volume médio de poros da hematita foram feitas em um equipamento ASAP 2000, disponível no Instituto de Macromoléculas da (IMA) da UFRJ.

A seguir são discutidos os resultados obtidos no presente trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi avaliada a aplicação da Reação de Fenton homogênea na remoção da cor do corante Vermelho Drimaren X-6BN. O resultado dessa análise é discutido no item 5.1. Entretanto, vale ressaltar que esse estudo foi realizado apenas para validar o processo Fenton Heterogêneo, que é o principal objetivo deste trabalho.

Os resultados referentes ao estudo do processo Fenton heterogêneo, utilizando o mineral hematita (Fe_2O_3) como catalisador, são discutidos, posteriormente, no item 5.2.

5.1 REAÇÃO DE FENTON CONVENCIONAL (HOMOGÊNEA)

Nessa etapa, são apresentados os resultados preliminares relativos à eficiência do processo convencional de Fenton na degradação do corante azo vermelho Drimaren X-6BN.

Como mencionado no capitulo 3, a determinação das condições ótimas de cada variável é fundamental para o bom desempenho da Reação de Fenton. Desse modo, no presente estudo, avaliou-se o efeito das três principais

variáveis: concentrações iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} e pH da reação. Os resultados deste estudo são mostrados a seguir.

5.1.1 Efeito da concentração inicial de íons Fe²⁺

Para determinação da concentração inicial ótima de Fe^{2+} , realizaram-se ensaios com $[H_2O_2]_0$ em 500 mg/L, pH da reação em 3,5 e variando a dosagem inicial de íons ferroso (10-100 mg/L). Os resultados desses experimentos são mostrados na Figura 5.1.

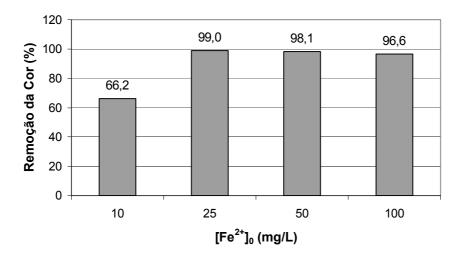


Figura 5.1- Efeito da concentração inicial de Fe^{2+} sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante azo vermelho Drimaren X-6BN. Condições: [corante]₀ = 100 mg/L, [H₂O₂]₀= 500 mg/L, pH=3,5, tempo de reação =1 h.

Verifica-se que a reação de Fenton empregada na descoloração do corante vermelho Drimaren X-6BN, foi mais efetiva para uma dosagem inicial

de Fe²⁺ de 25 mg/L. Nessa condição, atingiu-se uma eficiência de descoloração em torno de 99%, quando se utilizou 500 mg/L de peróxido de hidrogênio e o pH inicial da reação foi 3,5. Entretanto, quando se aumentou a concentração de Fe²⁺ de 25 para 50 e 100 mg/L o potencial de descoloração foi praticamente o mesmo. Nessas condições o percentual de cor removida foi de 98,1 e 96,6%, respectivamente.

Uma leve redução na eficiência da reação foi observada em 100 mg/L Fe²⁺ e pode ser atribuída à elevada concentração de íons ferroso no meio reacional. Isso porque o emprego de concentrações maiores do que a faixa ótima não favorece a descoloração; nesse caso, o excesso de íons Fe²⁺ pode servir como agente "sequestrante" de radicais HO•, conforme a reação 3, apresentada na página 45 e citada novamente abaixo. Desse modo, os radicais hidroxila que estão sendo produzidos podem rapidamente reagir com íons Fe²⁺, reduzindo, assim, a disponibilidade de radicais para oxidar a molécula de corante (NEYENS e BAEYENS, 2003).

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH -$$
 (3)

A velocidade de reação dos radicais HO• com íons Fe²⁺ é em torno de 3,2x10⁸ L mol⁻¹s⁻¹, sendo considerada uma reação bem mais rápida quando comparada à reação de Fenton (70 L mol⁻¹s⁻¹) (NEYENS E BAYENS, 2003). Logo, o excesso de íons Fe²⁺ favorece a captura dos radicais hidroxila que estão sendo mais lentamente formados na reação de Fenton. Essa é uma das

principais razões que contribuem para a etapa de terminação da reação de Fenton.

5.1.2 Efeito da concentração inicial de H₂O₂

Além da concentração inicial de íons ferroso, a seleção de uma concentração ótima de H_2O_2 é muito importante. Do ponto de vista operacional, em função da eficiência do processo, e, do ponto de vista prático, devido ao custo do peróxido de hidrogênio.

Neste estudo, realizou-se uma avaliação do efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na solução. Os resultados desses experimentos são mostrados na Figura 5.2.

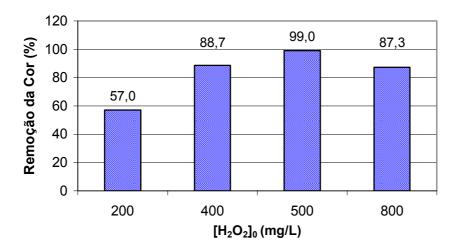


Figura 5.2 - Efeito da concentração inicial de H_2O_2 sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante azo vermelho Drimaren X-6BN. Condições iniciais: [corante] $_0$ = 100 mg/L, [Fe $^{2+}$] $_0$ = 25mg/L, pH = 3,5, tempo de reação = 1h.

Como pode ser verificado na Figura 5.2, o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 200 para 400 mg/L favoreceu a descoloração da solução de corante, aumentando de 57 para 88,7% o percentual de cor removida. Entretanto, aumento mais significativo foi obtido quando se utilizou uma concentração inicial de 500 mg/L de peróxido de hidrogênio. Nessa condição, houve uma descoloração em torno de 99%. Diante desses resultados, pode-se inferir que o aumento no percentual de cor removida é proporcional à dosagem de peróxido de hidrogênio presente no meio reacional, quando a concentração inicial de íons ferroso é 25 mg/L e o pH da reação é 3,5.

Resultados similares foram relatados por Kusic *et al* (2006). Segundo os autores, o aumento na dosagem inicial de peróxido de hidrogênio favorece a eficiência de degradação dos corantes reativos. Contudo, essa afirmativa só é válida quando esse aumento ocorre dentro de uma razão ótima de Fe²⁺/H₂O₂. Quando o aumento na dosagem de H₂O₂ é superior ao limite máximo, há uma diminuição na eficiência de degradação. Para corantes reativos, a razão Fe²⁺/H₂O₂ está geralmente na faixa de1 /10 a 1/40 (NEAMTU *et al*, 2003).

Os resultados da Figura 5.2 também mostram que ocorreu uma diminuição na eficiência do processo quando a concentração inicial de H_2O_2 aumentou de 500 para 800 mg/L. Esse comportamento indica que níveis de peróxido de hidrogênio superiores a 500mg/L encontram-se além da

concentração ótima, não favorecendo, portanto, a descoloração da solução do corante azo vermelho Drimaren X-6BN.

Em elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio, pode haver uma competição do H_2O_2 , que age "capturando" radicais reativos hidroxila HO^{\bullet} para formar radicais HO_2^{\bullet} , conforme reação 4, apresentada na página 46 e novamente abaixo.

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HO_2 \bullet$$
 (4)

Como o radical hidroperoxila (HO₂*) possui menor poder de oxidação que o radical hidroxila, a eficiência da reação é reduzida. Conclusões similares foram relatadas por Neamtu *et al* (2003) e Kim *et al* (2004).

A partir dos resultados apresentados anteriormente, foi estipulado o melhor condição para degradação do corante estudado, que se caracteriza pela concentração inicial de H_2O_2 de 500 mg/L e 25 mg/L de Fe^{2+} . Esses valores traduzem uma razão Fe^{2+}/H_2O_2 de 1:20 e está de acordo com os trabalhos de Ince e Tezcanli (1999) e Neamtu et al (2003), que encontraram a mesma razão no tratamento de corantes reativos pela reação de Fenton Homogêneo.

5.1.3 Efeito do pH da reação

O pH é uma importante variável a ser controlada no processo Fenton. Estudos anteriores (LIN e LO, 1997; SWAMINATHAN *et al*, 2003; HSUEH *et al*, 2005) mostram que a faixa de pH ideal para degradação de corantes através da reação de Fenton é de 2,5 a 3,5. No presente estudo, a descoloração do corante vermelho Drimaren X-6BN foi avaliada na faixa de pH correspondente a 2,5 a 7,0. O pH 4,5 foi escolhido por ser próximo ao pH inicial do corante (4,7 ± 0,3); o pH 7,0, foi escolhido por estar próximo à neutralidade e, geralmente, próximo ao pH de descarte dos efluentes têxteis. A Figura 5.3 mostra a eficiência de remoção da cor através da reação de Fenton realizada nos diferentes valores de pH.

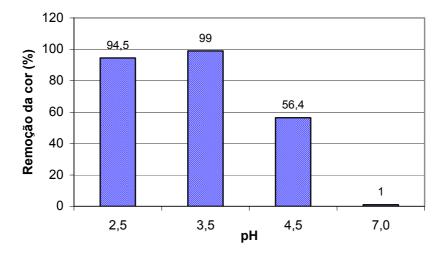


Figura 5.3 - Efeito do pH inicial sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante azo Vermelho Drimaren X-6BN. Condições: [corante] $_0$ = 100 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 500 mg/L, $[Fe^{2+}]_0$ = 25 mg/L, tempo de reação = 1 hora.

Observa-se que maior eficiência de descoloração foi obtida quando o pH inicial da reação foi de 2,5 e 3,5. Nessas condições, o percentual de cor removida foi de 94,5 e 99%, respectivamente. Entretanto, o pH 3,5 foi selecionado como ótimo para a reação por ter apresentado o melhor valor de remoção de cor. Esses resultados estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

No pH original do corante (4,5), não foi obtida efetiva remoção da cor, sendo inferior a 60%. A baixa eficiência em pH acima de 4,5 pode ser explicada pela hidrólise dos íons Fe³⁺ na solução, o que reduz a produção de radicais hidroxila (HO•). Segundo Pignatello (1992), em valores de pH superiores a 4,0, a eficiência de degradação da matéria orgânica diminui devido à formação de Fe(OH)₃(s) (estável) a partir dos íons férrico que possuem baixa atividade e não reagem com o peróxido de hidrogênio. Cruz (2002) afirma que à medida que o pH da reação se aproxima da neutralidade, o sistema Fenton Homogêneo perde a eficiência, devido à indisponibilidade dos íons ferro através da formação de hidroxi-complexos e dos hidróxidos insolúveis ou coloidais de ferro. Tal explicação justificaria o fato de não ter sido verificada remoção de cor em pH 7,0.

5.1.4

Tempo de reação

Nesta etapa do trabalho foi acompanhada a cinética da reação de redução da absorvância do corante vermelho Drimaren pelo processo Fenton

homogêneo utilizando $[H_2O_2]_0$ em 500 mg/L, $[Fe^{2^+}]_0$ em 25 mg/L e pH 3,5. A Figura 5.4 apresenta a variação da absorvância com o tempo de reação empregando as condições acima.

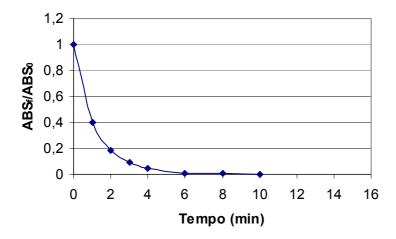


Figura 5.4 - Efeito do tempo de reação sobre a eficiência de descoloração de soluções do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN. Condições: $[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2^+}]_0 = 25 \text{ mg/L}$, pH = 3,5.

Pode-se verificar uma rápida descoloração, atingindo cerca de 95% nos primeiros 4 minutos de reação. Contudo, o sistema atingiu o equilíbrio em 6 minutos de reação, onde, praticamente, toda a coloração foi removida.

Este resultado está de acordo com a literatura. Segundo Burbano *et al.* (2005) a reação de Fenton atua mais fortemente no início do tratamento, período no qual apenas o peróxido de hidrogênio, os íons ferroso e o poluente estão presentes.

5.1.5 Redução da Demanda Química de Oxigênio

Como já mencionado no capítulo 4, a presença de peróxido de hidrogênio residual interfere na análise da DQO de amostras. Neste trabalho, foi feito um procedimento similar ao proposto por Kang *et al.* (1998), realizou-se determinação da concentração residual de peróxido de hidrogênio após a reação, calculou-se a DQO correspondente e descontou-se da DQO total medida.

A Tabela 5.1 relaciona o percentual de cor e a DQO removida, bem como a quantidade residual de peróxido de hidrogênio obtida da degradação do corante através da Reação Fenton, quando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio utilizada foi de 500 mg/L e a concentração inicial de Fe²⁺foi de 25 mg/L, em pH = 3,5, e após 60 minutos de reação.

Embora praticamente toda a cor tenha sido removida em 6 minutos de reação, o tempo de 1 hora foi estipulado para garantir uma maior remoção de DQO.

Tabela 5.1 – Resultados experimentais obtidos na reação de Fenton homogênea.

Condições da reação	Peróxido de hidrogênio residual (mg/L) (1h)	Remoção da cor (%)	DQO removida em 6 min (%)	DQO removida em 1 h (%)
[H ₂ O ₂] ₀ 500mg/L	10	99,6	27	50,2
[Fe ²⁺] ₀ 25mg/L				
pH 3,5				

Um significativo consumo de peróxido de hidrogênio foi observado nos experimentos, restando apenas um residual de 10 mg/L para uma concentração inicial de 500 mg/L, após 1 h de reação.

Como já discutido no item 5.1.4, houve uma efetiva descoloração do corante vermelho Drimaren X-6BN em aproximadamente 6 minutos de reação. Entretanto, neste período não se evidenciou uma redução significativa de DQO, apenas 27%. Contudo, melhor índice de redução da DQO foi alcançado após 60 minutos de reação. Nesse caso, houve uma remoção de 50,2% da DQO e 99,6% de cor.

Embora a remoção de DQO tenha aumentado com o tempo de reação, ainda se pode considerar uma baixa eficiência para remoção de DQO, quando comparada à redução da cor através da reação de Fenton homogênea. A remoção de cor de soluções de corantes está relacionada, sobretudo, à quebra das ligações dos grupos cromóforos. Contudo, a ruptura desses grupos pode formar produtos intermediários que são mais resistentes ao ataque do radical hidroxila, podendo controlar ou limitar a redução da DQO. Segundo Chu e Tsui (2002), a quebra acontece, freqüentemente, na ligação azo (-N=N-) dos corantes, porque essas ligações são comparativamente mais difusas que outras ligações dentro da molécula, tornando-se mais fáceis de serem degradadas.

Os espectros de absorção UV-VIS da solução do corante após 6 min e após 1 h de reação podem ser vistos na Figura 5.5.

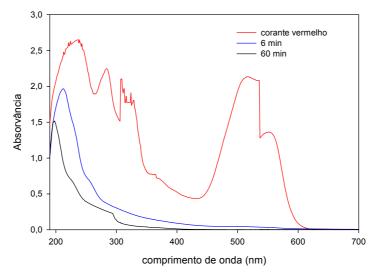


Figura 5.5 – Espectros de UV-VIS da solução de corante reativo vermelho Drimaren X-6BN submetido a processo Fenton homogêneo. Condições: $[corante]_0 = 100 \text{ mg/L}, [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}, [Fe^{2+}]_0 = 25 \text{ mg/L} e pH = 3,5.$

Observa-se a ausência de picos de absorção na faixa do visível (400-700 nm) ao final dos ensaios com o reagente de Fenton. Verifica-se que não há diferença significativa de redução da cor entre 6 minutos e 1 h. Entretanto, percebe-se que na faixa do ultravioleta (região abaixo de 400 nm), relacionada, principalmente, aos compostos aromáticos, há uma maior redução dos picos após 1 h de reação.

5.1.6 Produção de lodo

A geração de lodo é uma grande desvantagem encontrada quando se utiliza o processo de Fenton em escala industrial. Neste trabalho, buscou-se quantificar a formação de lodo e relacioná-la com a eficiência do processo. A produção de lodo pela reação de Fenton homogênea foi quantificada, através da determinação de sólidos suspensos totais (SST). Os resultados são mostrados na Tabela 5.2

Tabela 5.2 - Relação entre eficiência do processo e produção de lodo.

Processo	Remoção da cor (%)	SST (mg/L)
$[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$ pH 3,5	66,2	9
pH 3,5 $[Fe^{2^{+}}]_{0} = 25 \text{ mg/L}$ $[H_{2}O_{2}]_{0} = 500 \text{ mg/L}$ pH 3,5	99,0	47
$[Fe^{2+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$ pH 3,5	98,1	86
$[Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ $[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$ pH 3,5	96,6	171

Os dados da Tabela 5.2 confirmam que a quantidade de lodo produzido é proporcional à concentração inicial de ferro na solução. Nas condições ótimas da reação, $[Fe^{2+}]_0$ =25 mg/L; $[H_2O_2]_0$ = 500 mg/L e pH = 3,5, houve uma produção de 47 mg de SST por litro de solução tratada. A Figura 5.6 mostra a fotografia da solução tratada pelo processo Fenton, antes da separação do lodo.



Figura 5.6 – Lodo gerado no processo Fenton homogêneo. Condições: $[corante]_0$ = 100 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 500mg/L, $[Fe^{2^+}]_0$ = 25mg/L, pH = 3,5 e tempo de reação = 10 min.

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a descoloração de soluções do corante vermelho Drimaren X-6BN através do processo Fenton Heterogêneo, utilizando o mineral hematita (Fe₂O₃) como fonte de ferro.

5.2 REAÇÃO DE FENTON HETEROGÊNEA

5.2.1 Caracterização do Mineral de Ferro

O mineral foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: difração de raios-X, caracterização textural e microscopia eletrônica de varredura. A Tabela 5.3 e a Figura 5.7 indicam a análise química e o difratograma de raios-X obtidos para a amostra, respectivamente.

Tabela 5.3 - Composição química do mineral

Composição	(%)
Fe	63
SiO ₂	8,55
Р	0,01
Al_2O_3	0,42
TiO ₂	0,02
CaO	0,01
Mn	0,28
MgO	0,03

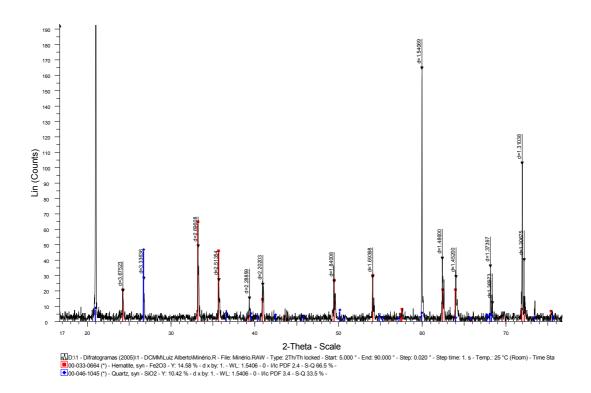


Figura 5.7 – Difratograma de raios-X da hematita

Como se verifica na Tabela 5.3, o mineral utilizado no presente estudo apresentava um teor de ferro em torno de 63%. A análise de DRX apresentada

na Figura 5.7 confirmou a presença de hematita no mineral. Entretanto também pode ser constatado um alto teor de SiO₂.

Também foram realizadas análises das características texturais da hematita, conforme apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Características texturais da hematita

Parâmetro	Mineral de Ferro (Fe₂O₃)
Área BET (m²/g)	0,85
Granulometria (mm)	0,075-0,064
Volume de microporos (cm³/g)	0,0028
Área de microporos (m²/g)	0,22
Diâmetro médio de poro (A)	97,5

A quantificação da área específica BET permitiu determinar as características adsortivas da hematita. As isotermas de adsorção de N_2 a 77K sobre o mineral são apresentadas no Anexo 2.

Como a área superficial encontrada foi muito baixa (0,85 m²/g), uma vez que a literatura cita uma média de 9-11 m²/g (HUANG *et al.* 2001; KWAN e VOELKER, 2003; MATTA, 2007) para a hematita, espera-se que o mineral utilizado neste estudo apresente baixa capacidade adsortiva.

A hematita foi analisada morfologicamente através da análise de microscopia eletrônica de varredura, conforme pode ser verificado na Figura 5.8.

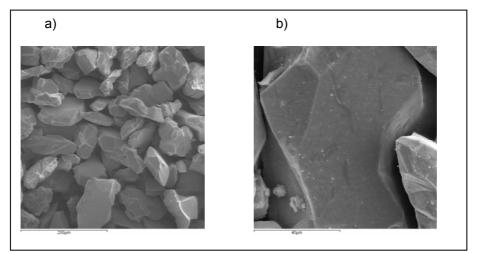


Figura 5.8 – Microscopia eletrônica de varredura da hematita (Fe_2O_3): a) ampliação 200x; b) ampliação 1000x.

Observa-se uma uniformidade na maior parte da superfície das partículas de hematita.

Após a caracterização do mineral utilizado neste estudo, são apresentados e discutidos os resultados referentes aos experimentos realizados no laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais da EQ/UFRJ.

5.2.2 Avaliação da hematita como sólido adsorvente

Com o objetivo de investigar se ocorre adsorção do corante na superfície do mineral, foram realizados testes de contato entre a solução de corante com

diferentes concentrações de hematita, na ausência de peróxido de hidrogênio. Na Figura 5.9 são apresentados os resultados obtidos nesses experimentos.

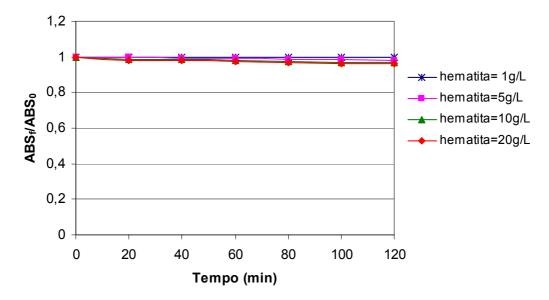


Figura 5.9 - Cinética de adsorção em diferentes dosagens de hematita. Condições: [corante] $_0$ = 100 mg/L, [H $_2$ O $_2$] $_0$ = 500 mg/L, pH = 3,5 e T= 25°C.

Pela Figura 5.9, verifica-se que não houve alteração significativa entre as absorvâncias finais e iniciais do corante após 120 minutos de contato com o mineral. A adsorção do corante na hematita foi praticamente desprezível, mesmo para dosagens de mineral de 20 g/L, alcançando menos de 4% de remoção de cor. O mesmo perfil cinético foi obtido quando se avaliou a adsorção em pH 2,5 e 7,0.

A baixa capacidade adsortiva da hematita já era esperada devido à pequena área de superfície específica apresentada no mineral. Conclusões semelhantes são relatadas por Lin e Lu (2006). Os autores avaliam a degradação do 2-clorofenol (2-CP) por processo Fenton Heterogêneo com

goetita, e observam que menos de 10% do 2-CP foi adsorvido na superfície do mineral mesmo após 300 minutos de reação em pH 3.0. Ainda, segundo esses autores, o percentual de adsorção não varia com o tamanho da partícula de mineral.

Na Figura 5.10 são mostrados os espectros da solução de corante pura e após contato de 2 h com hematita (20 g/L) em pH = 3,5.

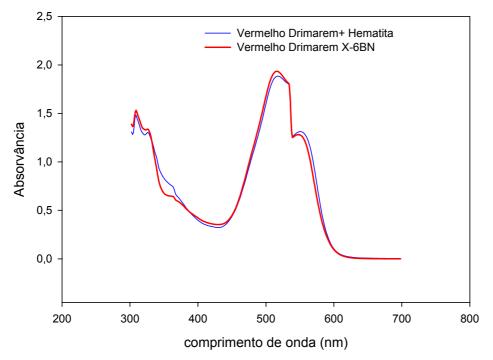


Figura 5.10 – Espectros de UV-VIS do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN puro e submetido a contato com hematita (20 g/L) por 2 h em pH = 3,5.

Verifica-se que na ausência de peróxido de hidrogênio não houve alteração significativa nos espectros de absorvância das soluções do corante antes e após contato com hematita.

Como não foram evidenciados características significativas relativas a remoções de cor por adsorção do corante à hematita, os resultados apresentados a seguir levam em consideração apenas a remoção da cor por reação de oxidação.

5.2.3 Estudo Preliminar – Determinação dos parâmetros e limites

Com o objetivo de definir os parâmetros (variáveis) e os limites a serem estudados no planejamento estatístico, foram realizados testes preliminares de descoloração das soluções de corante através do sistema Fe₂O₃/H₂O₂.

As variáveis investigadas foram: concentrações iniciais de hematita e peróxido de hidrogênio e pH da reação.

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

5.2.3.1 Estudo da concentração inicial de hematita e do pH da reação

Nessa etapa foram avaliados a dosagem de hematita e o pH da reação, considerando uma concentração inicial de H_2O_2 de 500 mg/L, baseada na dosagem ótima obtida na reação homogênea.

Inicialmente, dois valores de pH foram avaliados nos experimentos utilizando a hematita como catalisador da reação Fenton Heterogênea. O pH 5,5 foi escolhido para avaliar a possibilidade de realizar a reação sem a necessidade de ajuste de pH. O pH inicial da solução de 100 mg/L de corante Vermelho Drimaren X-6BN era de $4,7\pm0,3$. Quando se adicionava uma dosagem de até 5 g/L de hematita não havia modificações nesse valor. Porém, quando se adicionava uma dosagem igual ou superior a 10 g/L, verificava-se um leve aumento de $\pm0,5$ no pH da solução. Desse modo, optou-se por avaliar o efeito da reação no pH 5,5. Já o pH 3,5 foi escolhido devido ao melhor desempenho da reação Fenton homogênea. As Figuras 5.11 e 5.12 demonstram o efeito da dosagem de hematita na degradação do corante através da reação Fe $_2O_3/H_2O_2$ em pH 5,5 e 3,5, respectivamente.

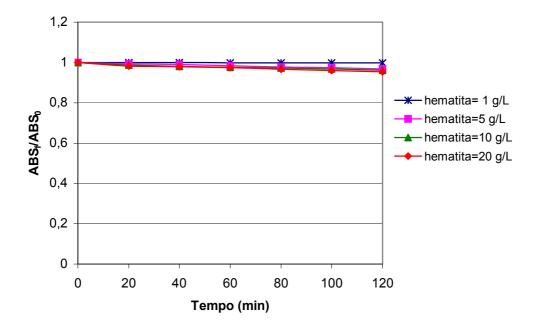


Figura 5.11 - Cinética da reação em diferentes dosagens de hematita, em pH 5,5. Condições: $[H_2O_2]$ = 500 mg/L; $[corante]_0$ =100 mg/L; T=25°C; Agitação = 240 rpm

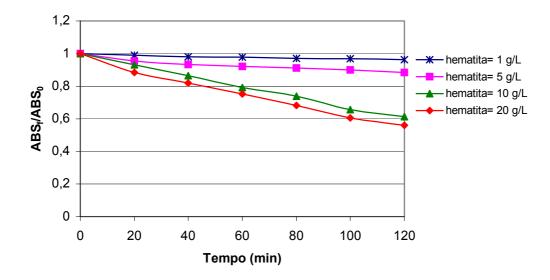


Figura 5.12 - Cinética da reação em diferentes dosagens de hematita em pH 3,5. Condições: $[H_2O_2]$ = 500 mg/L; $[corante]_0$ = 100 mg/L; T= 25°C; Agitação= 240 rpm

Em ambos os casos, o aumento da dosagem de catalisador favoreceu a eficiência de descoloração do corante, devido à maior quantidade de ferro presente no meio, sob forma de catalisador heterogêneo. Entretanto, nenhuma descoloração significativa foi obtida nos experimentos realizados em pH 5,5 durante 120 min de reação. Os resultados apresentados na Figura 5.11 foram similares aos apresentados anteriormente na Figura 5.10, que avaliava a remoção da cor apenas por adsorção com hematita na ausência de peróxido de hidrogênio. Essa semelhança leva a crer que, nos experimentos realizados no pH original do corante (pH 5,5), não ocorreu remoção de cor através da produção de radicais hidroxila (HO•) no meio reacional.

Em pH 3,5, a razão de descoloração foi significativamente favorecida pelo aumento da dosagem de catalisador (hematita), conforme pôde ser

observado na Figura 5.12. Nesse valor de pH houve melhor eficiência da reação de Fenton do que em pH 5,5. Pode-se observar que houve um ligeiro favorecimento na cinética de descoloração à medida que se aumentou a concentração de catalisador de 1 para 5 g/L, principalmente a partir de 40 minutos de reação. Contudo esse favorecimento foi mais pronunciado quando a dosagem de hematita variou de 5 para 10 g/L. O percentual de cor removida, calculado a partir das absorvâncias final e inicial do corante, após 120 min de reação, foi 3,7; 11,7; 38,8 e 44% para 1; 5; 10 e 20 g/L de hematita, respectivamente.

Embora o pH 3,5 tenha apresentado resultados mais efetivos, considerou-se que os valores de remoção alcançados após 120 min de reação não foram tão expressivos. Desse modo, optou-se por avaliar a remoção em um valor menor de pH. Nesse caso, considerou-se, o planejamento estatístico, pH entre 2,5 e 3,5 e concentração de hematita entre 10 e 20g/L.

5.2.3.2Estudo da concentração inicial de peróxido de hidrogênio

Para determinação dos limites do planejamento estatístico referente a $[H_2O_2]_0$, novos ensaios foram realizados. Dessa vez foram mantidos constantes a concentração inicial de hematita em 20 g/L e o pH da reação em 3,5, variando a dosagem de peróxido de hidrogênio entre 200 e 800 mg/L. A Figura 5.13 indica os resultados obtidos nesses ensaios.

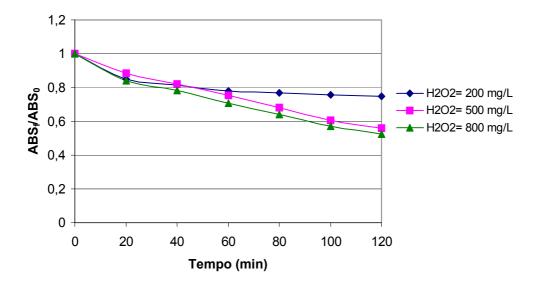


Figura 5.13 - Cinética da reação em diferentes dosagens de H_2O_2 . Condições: [hematita]₀ = 20g/L; [corante]₀=100 mg/L; T= 25°C; pH 3,5 Agitação = 240 rpm

Os resultados da Figura 5.13 mostram que durante os 40 minutos iniciais da reação não houve variação significativa na velocidade inicial da reação nas três dosagens de peróxido de hidrogênio testadas. A partir desse período verifica-se um favorecimento na cinética da reação de descoloração com o aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio. Ao final de 120 minutos de reação, observou-se uma remoção mais efetiva quando se utilizou dosagem inicial de 500 e 800 mg/L de H₂O₂. Esse fato pode ser explicado através do consumo do peróxido de hidrogênio: no primeiro ensaio ([H₂O₂]₀= 200 mg/L), todo o peróxido de hidrogênio foi consumido nos primeiros 60 min de reação, não havendo quantidade residual de peróxido de hidrogênio ao final de 120 minutos. Desse modo, a reação de descoloração foi encerrada antes de se completar o período estabelecido. Nos demais ensaios, ainda houve um residual de peróxido de hidrogênio após esse período.

Embora a concentração inicial de peróxido de hidrogênio em 200 mg/L não tenha alcançado remoção efetiva, nas condições testadas, essa dosagem foi considerada no planejamento estatístico por se aproximar da concentração estequiométrica de peróxido de hidrogênio requerida para degradar o corante Vermelho Drimaren X-6BN (DQO 96 mg/L). O outro limite escolhido para planejamento estatístico foi 800 mg/L de H₂O₂, por ter sido essa a melhor condição obtida nos resultados preliminares.

Sendo assim, as condições operacionais e seus limites definidos para execução do planejamento estatístico foram: $[H_2O_2]_0$ = 200 e 800 mg/L; $[hematita]_0$ = 10 e 20 g/L, pH 2,5 e 3,5.

Machado (2007) afirma em seu trabalho que a eficiência de uma reação, na presença de catalisador heterogêneo, é favorecida pela etapa de adsorção do poluente na superfície do mineral. Segundo o autor, a formação dos radicais hidroxila (HO*) e hidroperoxila (HO2*), que apresentam tempo de vida extremamente curto e são responsáveis pela degradação do corante, ocorrem na superfície do sólido devido à presença do ferro. Neste caso, quanto maior a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador ou próxima a ela, maior será a velocidade da reação.

Neste presente trabalho já foi verificado que praticamente não houve remoção de cor apenas por adsorção na hematita. Entretanto, supondo, com base nas afirmativas de Machado (2007), que um contato preliminar entre o

corante e a hematita possa favorecer a eficiência do processo, foi verificada a remoção de cor após essa etapa. Essas análises são discutidas no item seguinte.

5.2.4

Adsorção seguida de oxidação

Embora, no presente trabalho, tenha sido considerado que as propriedades adsortivas da hematita não foram efetivas para remover a cor da solução apenas por adsorção, foi realizado um estudo da combinação entre a etapa de adsorção e de oxidação com peróxido. O objetivo dessa análise foi investigar se tal combinação poderia melhorar a eficiência de degradação do corante.

Foram realizados ensaios de remoção de cor por reação com hematita, após um período de contato de 1 hora entre as soluções de corante e o catalisador. Os resultados são mostrados na Figura 5.14.

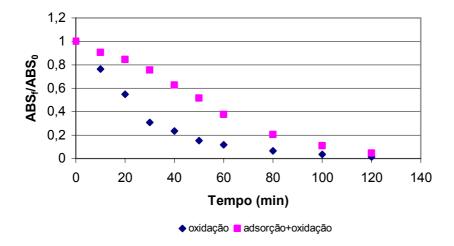


Figura 5.14 – Comparações da cinética da reação na presença e na ausência da etapa preliminar de adsorção. Condições: $[H_2O_2]_0$ = 800 mg/L; $[hematita]_0$ = 20 g/L; pH= 2,5.

A análise da Figura 5.14 demonstra que houve uma redução na velocidade da reação quando se utilizou a etapa preliminar de contato da solução de corante com a hematita por 1 hora antes da adição do peróxido de hidrogênio. Contudo, ao final de 120 minutos de reação, o percentual de cor removida foi praticamente o mesmo.

O fato de a cinética ter sido mais lenta pode ser atribuído à presença de corante na superfície do catalisador que formava uma barreira dificultando o acesso dos íons H⁺ e do peróxido de hidrogênio, retardando assim a produção dos radicais hidroxila.

Sendo assim, a etapa preliminar de contato entre o corante e o catalisador não foi adotada nas reações referentes ao planejamento estatístico mostrado a seguir.

5.2.5 Planejamento Fatorial Estatístico

Após selecionar as variáveis que provavelmente interferem no sistema, foi realizado um planejamento fatorial estatístico, mantendo fixas as demais variáveis (tempo de reação, temperatura e velocidade de agitação). Neste estudo, foi utilizado um planejamento fatorial estatístico de dois níveis (2³) e com ponto central. Os ensaios relativos ao ponto central foram realizados em triplicata, para se ter uma estimativa do erro experimental.

A Tabela 5.5 mostra todos os resultados obtidos nas diversas condições experimentais definidas segundo planejamento fatorial estatístico. Para análise estatística a variável dependente a ser estudada foi a velocidade inicial média da reação, calculada nos primeiros 10 min de reação.

Tabela 5.5 - Resultados experimentais em diferentes condições de reação.

Ensaio	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/L)	[Hematita] ₀ (g/L)	рН	Veloc. Inicial média (min ⁻¹)	Remoção de cor (%)*	Redução da DQO (%)	
1	200	10	2,5	0,0104	72,0	38	
2	800	10	2,5	0,0235	80,0	57	
3	200	20	2,5	0,0114	74,2	38	
4	800	20	2,5	0,0528	98,5	61	
5	200	10	3,5	0,0092	40,4	19	
6	800	10	3,5	0,0093	40,3	20	
7	200	20	3,5	0,0094	28,6	27	
8	800	20	3,5	0,0203	42,8	30	
9 (PC)	500	15	3,0	0,0200	78,7	36	
10 (PC)	500	15	3,0	0,0204	78,8	33	
11 (PC)	500	15	3,0	0,0199	78,7	33	

tempo de reação = 120 minutos

A seguir, no item 5.2.5.1, são discutidos os resultados referentes à remoção de cor e DQO (6º e 7º colunas da Tabela) de acordo com os níveis e as variáveis estudadas. Posteriormente, no item 5.2.5.2, analisa-se, através de avaliação estatística, a influência das variáveis na velocidade inicial da reação.

5.2.5.1 Remoção de cor e DQO

Uma análise preliminar dos dados da Tabela 5.5 permite observar uma maior eficiência da reação quando os experimentos foram realizados em pH 2,5, e concentrações iniciais de 800 mg/L de peróxido de hidrogênio e 20 g/L de hematita (ensaio 4). Nessa condição foi possível atingir uma remoção de 61% da DQO e 98,5% de cor.

Os demais experimentos realizados em pH 2,5 também apresentaram os maiores percentuais de cor e DQO removidas, quando comparados a outras condições de pH. Observou-se que os maiores percentuais de redução de DQO foram alcançados nas quatro primeiras condições experimentais, variando entre 38 e 61%.

Em pH 3,5, a reação de degradação do corante vermelho Drimaren X-6BN pela reação Fe₂O₃/H₂O₂ não atingiu valores efetivos para remoção de cor e DQO, sendo alcançada uma remoção máxima de 42,8% de cor e 30% de DQO (resultado obtido para ensaio 8).

Os resultados referentes ao ponto central, onde os ensaios foram realizados em pH 3,0, apresentaram melhores índices de remoção de cor e DQO do que os ensaios realizados em pH 3,5, independente das concentrações de peróxido de hidrogênio e hematita testadas nesse valor de pH. Em pH 3,0, alcançou-se uma remoção de DQO superior a 32% com remoção de cor pouco maior que 78%.

Diante desses resultados, pode-se inferir que o pH é um importante parâmetro a ser avaliado na reação de Fenton Heterogênea com hematita para degradação do corante estudado. Neste trabalho, os melhores resultados foram obtidos quando se trabalhou com pH da reação entre 2,5 e 3,0. Esses resultados estão de acordo com a literatura. Nos trabalhos de Teel *et al.* (2001), Huang *et al.* (2001) e Lu *et al.* (2002), as melhores eficiências de degradação dos compostos orgânicos em sistemas Fenton com óxidos minerais de ferro foram obtidas em pH abaixo de 3,0.

A Figura 5.15 representa a variação dos espectros de absorção UV-VIS para soluções de corantes antes e após os tratamentos realizados, de acordo com as condições citadas no planejamento.

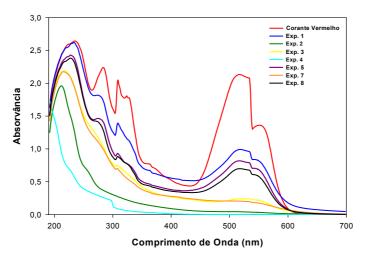


Figura 5.15 - Espectros UV-VIS da solução de corante submetido a processo Fenton Heterogêneo

Nota-se que o pico de máxima absorção do corante (λ = 516nm), situado na região visível, é consideravelmente diminuído após a realização dos diferentes experimentos (1-8). Os picos apresentados na região ultravioleta (entre 190 e 290 nm) são característicos de compostos aromáticos. Segundo Wu *et al.* (2000) os picos dessa região se referem aos compostos aromáticos ligados aos grupos - N=N- na molécula do corante, ao passo que os picos na região do visível (300-700nm) se referem aos grupos cromóforos presentes nas ligações azo. Como os picos na região do visível vão diminuindo de acordo com os experimentos realizados, isso demonstra que os grupos cromóforos estão sendo degradados. Pelos espectros da Figura 5.15, os experimentos 2 e 4 promoveram maior redução dos picos. Nota-se também que os picos na região ultravioleta também são reduzidos, demonstrando que também estão sendo removidos aromáticos com a reação Fe₂O₃/H₂O₂.

A Figura 5.16 mostra a fotografia das soluções do corante antes e após o tratamento por hematita/ H_2O_2 .



Figura 5.16 – Fotografia da solução de corante vermelho Drimaren X-6BN antes e após tratamento Fenton Heterogêneo por 120 min.

Comprova-se, visualmente, que houve uma melhor remoção de cor nos experimentos realizados em pH 2,5 (exp. 1-4) e que a remoção máxima foi alcançada para o experimento 4 (condições: $[H_2O_2]$ 800 mg/L, [hematita] 20 g/L e pH 2,5). O primeiro tubo se refere ao corante antes do tratamento.

5.2.5.2Velocidade inicial média de descoloração

Nesta etapa são apresentados os resultados e a análise estatística dos experimentos degradação do corante Vermelho Drimarem X-6BN segundo o planejamento fatorial, onde a variável de resposta é a velocidade inicial média de descoloração. Os resultados foram obtidos e analisados com a aplicação do programa *Statistica 5.5*.

A velocidade inicial média de remoção de cor para cada experimento foi calculada a partir das absorvâncias obtidas nas alíquotas retiradas nos respectivos tempos, conforme a equação a seguir:

Onde:

 $t_1 = 0$

 t_2 = Tempo escolhido de acordo com o comportamento da reação (10 min).

[ABS]₁ = Absorvância do corante no tempo (t_1)

 $[ABS]_2$ = Absorvância do corante no tempo (t_2)

A Tabela 5.6 demonstra os resultados obtidos para a variável dependente (velocidade inicial média), bem como os valores das variáveis independentes ($[H_2O_2]_0$, $[hematita]_0$, pH) utilizados nos ensaios.

Tabela 5.6 – Resultados da velocidade inicial da reação nas condições propostas pelo planejamento 2³

NUMERIC	Design: 2**(3-0) design (estat final.sta)							
VALUES	1 H2O2	2 HEMATITA	3 PH	4 VELOC				
1	200,0	10,0	2,5	,0104				
2	800,0	10,0	2,5	,0235				
3	200,0	20,0	2,5	,0114				
4	800,0	20,0	2,5	,0528				
5	200,0	10,0	3,5	,0092				
6	800,0	10,0	3,5	,0093				
7	200,0	20,0	3,5	,0094				
8	800,0	20,0	3,5	,0203				
9 (C)	500,0	15,0	3,0	,0200				
10 (C)	500,0	15,0	3,0	,0204				
11 (C)	500,0	15,0	3,0	,0199				

Fonte: Statística 5.5

A análise através do software *Statística* 5.5 interpretou os resultados obtidos gerando Tabelas e gráficos que permitiram chegar a algumas conclusões relevantes. Nesse contexto, uma importante ferramenta para determinar as variáveis estatisticamente significativas, bem como os efeitos de cada uma delas na variável de resposta, é a Tabela dos efeitos.

Na Tabela 5.7, estão relacionados os efeitos obtidos para os ensaios de descoloração do corante vermelho Drimaren X-6BN. Na segunda coluna e terceira colunas são apresentados os valores dos efeitos e seus erros padrão, respectivamente. O objetivo do cálculo desses efeitos é conhecer, quantitativamente, as variáveis que afetam a velocidade inicial média de descoloração. O significado físico do cálculo dos efeitos é observar como se comporta o parâmetro de resposta ao variar um fator de seu nível inferior a seu nível superior. Quando um efeito é positivo, pode-se dizer o quanto a variável de resposta é aumentada quando se passa, para um fator, de seu nível inferior para o superior. Para efeito negativo, pode-se dizer que, à medida que se passa do nível inferior para o superior, a variável age dificultando o processo.

Tabela 5.7 - Tabela dos efeitos e erro padrão calculado para a descoloração do corante vermelho Drimarem X-6BN.

Fator	Efeito	Erro padrão	t(calculado)	р
H ₂ O ₂	0,016	0,000196	85,30	0,000137
hematita	0,010	0,000196	53,91	0,000344
рН	-0,012	0,000196	-64,73	0,000239
H ₂ O ₂ *hematita	0,009	0,000196	50,87	0,000386
H ₂ O ₂ *pH	-0,011	0,000196	-56,48	0,000313
hematita*pH	-0,005	0,000196	-24,78	0,001625
H ₂ O ₂ *hematita*pH	-0,004	0,000196	-22,93	0,001897

Os resultados da Tabela 5.7 apontam que o pH e interações entre ele e as demais variáveis apresentaram efeito negativo. As variáveis $[H_2O_2]_0$ e $[hematita]_0$ apresentaram efeito positivo, assim como a interação entre essas duas variáveis. Esses resultados indicam que a velocidade inicial média da reação foi aumentada quando houve uma variação do nível inferior para o nível superior de peróxido de hidrogênio e hematita. Porém, à medida que o pH da reação subiu de 2,5 para 3,5, foi observado um comportamento contrário, reduzindo a velocidade inicial média de descoloração.

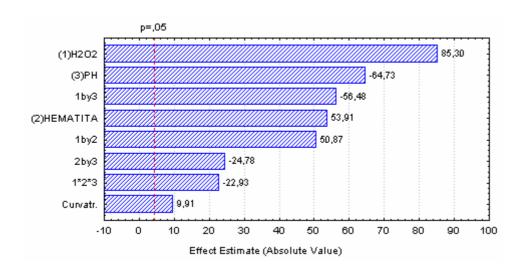
Neste trabalho, as avaliações de significância para a decisão estatística para efeitos, foram realizadas empregando o teste *t* (*distribuição de Student*), através do valor *p*. Uma descrição detalhada desse teste é mostrada no Anexo 3.

Pode-se pensar no valor de p como o menor nível de significância (α) que levaria à rejeição da hipótese H_0 na utilização do Teste de Hipótese, na avaliação de quais fatores ou interações são significativos. No caso deste trabalho, a hipótese formulada (H_0) é verificar se há diferenças na velocidade inicial de descoloração do corante, variando-se o pH e as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e hematita. No caso da utilização do software $Statística\ 5.5$ o valor de α é pré-definido pelo usuário. Assim, valores de p maiores que α , indicam que os fatores ou a interação dos fatores avaliados no experimento não influenciam no resultado. Desse modo, observa-se na Tabela 5.7 que todas as variáveis e interações apresentaram valor de p menor que 0,05 (nível de significância α pré-selecionado nesse caso), indicando que todos são fatores significativos na velocidade inicial média de descoloração do corante Vermelho Drimaren X-6BN.

Uma outra maneira de avaliar a significância estatística de cada variável na velocidade inicial de descoloração é o emprego do teste t de student, que se baseia na determinação de t calculado e posterior comparação com o valor de t Tabelado, obtido a partir do valor de p. Quando $|t_{calc}| \ge |t_{tab}|$ significa dizer que a variável ou interação é significativa. Neste estudo o valor de t tabelado é 2,912 (Tabela A1 Anexo 3). Analisando-se novamente a Tabela 5.7 pode-se verificar que todas as variáveis apresentaram $|t_{calc}| \ge |t_{tab}|$. Confirmando, assim, a significativa influência das variáveis estudadas na velocidade inicial de degradação do corante.

Uma maneira de visualizar graficamente a significância estatística do efeito de cada variável é a análise através do gráfico de Pareto. Esse gráfico relaciona de maneira ordenada as variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas.

A Figura 5.17 mostra o gráfico de Pareto obtido para os resultados deste trabalho. Os números ao lado direito dos retângulos representam os valores da estatística de teste t que é determinado pela razão entre o efeito e seu erro (valores mostrados na Tabela 5.6). A linha vermelha pontilhada está relacionada ao valor de p. No gráfico de Pareto, as variáveis ou interações que ultrapassem esta linha são aquelas que representam efeitos significativos na variável de resposta, ou seja, na velocidade inicial da descoloração. O valor de p para cada variável foi apresentado anteriormente na Tabela 5.7.



Fonte: Statística 5.5

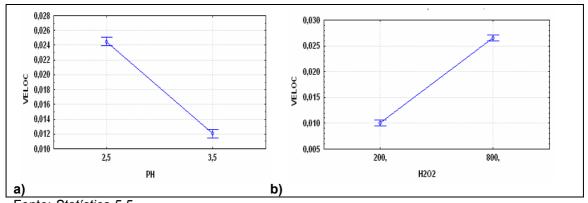
Figura 5.17 – Gráfico de Pareto para a descoloração do corante vermelho Drimarem X-6BN.

Pelo gráfico de Pareto verifica-se que todas as variáveis e interações entre elas foram significativas. Entretanto, pode-se observar que a variável que mais afetou a velocidade inicial de degradação do corante foi a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, seguido do pH da reação, e da interação entre elas.

Embora, pelo gráfico de Pareto, tenha sido observada uma significativa influência positiva da concentração de peróxido de hidrogênio, fica claro que o efeito negativo do pH é determinante para a eficiência do processo. Essa afirmativa torna-se evidente quando se analisa a Figura 5.18 em conjunto com a Tabela 5.7. Observa-se, ao comparar o efeito positivo do H₂O₂ (que é aproximadamente +0,016) com o efeito negativo de pH (-0,012) que, embora seus valores numéricos sejam próximos, o efeito da interação entre essas duas variáveis apresentou sinal negativo (-0,011), sendo o terceiro fator mais significativo do processo. Além disso, pode-se observar que todas as interações entre as variáveis com o pH apresentaram valores negativos, indicando que o efeito negativo do pH foi predominante e influenciou consideravelmente a variável de resposta (velocidade inicial da reação) à medida que variou do limite inferior (2,5) para o superior (3,5). Os valores numéricos dos efeitos de cada variável e interação já foram citados na Tabela 5.7.

Uma maneira de visualizar, graficamente, o comportamento individual do efeito de cada variável na velocidade inicial da reação, é pelos gráficos

apresentados na Figura 5.18 (a) e (b). A Figura 5.18 (a) mostra o comportamento da velocidade inicial média, quando se variou o pH do limite inferior (2,5) para o limite superior (3,5). A Figura 5.18 (b) relaciona o perfil da velocidade inicial de descoloração, quando a $[H_2O_2]_0$ variou de 200 para 800 mg/L.



Fonte: Statística 5.5

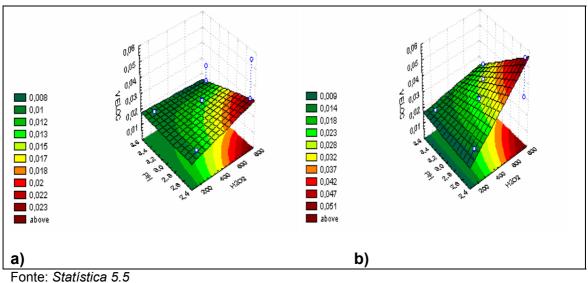
Figura 5.18 – Gráficos das médias de velocidade inicial para o pH e a [H₂O₂]₀

Verifica-se, na Figura 5.18 (a), uma significativa redução na velocidade inicial média influenciada pelo efeito negativo do pH. Nesse caso, a velocidade inicial média de descoloração, quando o pH da reação variou de 2,5 para 3,5, foi reduzida para menos da metade do seu valor inicial. Entretanto, quando se avalia, isoladamente, o efeito positivo da concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Figura 5.18 (b)), verifica-se praticamente o dobro do valor para a velocidade inicial média, quando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio variou de 200 para 800 mg/L. Esses gráficos confirmam que o efeito dos parâmetros pH e H₂O₂ na variável de resposta são proporcionais, porém com sinais opostos. Isso significa dizer que a velocidade inicial média foi

favorecida com o aumento da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e com a diminuição do pH da reação.

Também é possível verificar, dentro da faixa de operação estudada, as combinações que maximizam o valor da velocidade inicial média da reação. Para efetuar essa análise, utilizaram-se Figuras tridimensionais e curvas de níveis que relacionam os parâmetros dois a dois, fixando os demais nos valores propostos para o planejamento.

As superfícies de resposta construídas a partir dos resultados obtidos para o presente trabalho são apresentadas a seguir. Na Figura 5.19 (a e b) são apresentadas as relações entre as duas principais variáveis determinadas pela análise estatística, o pH e $[H_2O_2]_0$, quando a concentração inicial de hematita foi 10 g/L e 20 g/L, respectivamente.



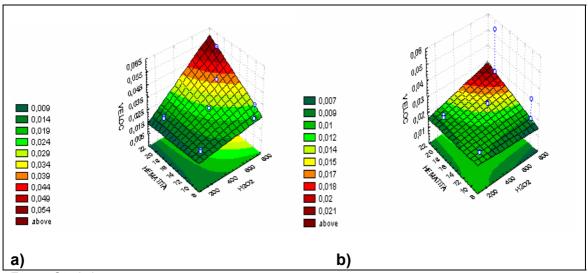
Forne. Statistica 5.5

Figura 5.19 - Gráfico de superfície para a interação $[H_2O_2]_0$ x pH. a) [hematita] 10g/L; b) [hematita] 20 g/L.

Na Figura 5.19 (a), em pH acima de 3,0, verifica-se uma baixa velocidade inicial de descoloração, independentemente da concentração de peróxido de hidrogênio utilizada. Entretanto, pela superfície percebe-se que à medida que o pH se desloca do nível superior para o inferior, ou seja, de 3,5 para 2,5 e a concentração inicial de peróxido se desloca da esquerda para direita (de 200 para 800 mg/L), a velocidade inicial média é favorecida, atingindo o seu ponto máximo em torno de 0,023 min⁻¹ (superfície em vermelho). Na Figura 5.19 (b), construída considerando uma maior concentração de hematita (20 g/L), o perfil da superfície de resposta é semelhante ao anterior, porém a velocidade inicial para a melhor condição experimental foi maior, aproximadamente 0,051 min⁻¹.

Sendo assim, pode-se dizer que para qualquer valor entre 10 e 20g/L de hematita, a velocidade inicial da reação foi favorecida pelo aumento na dosagem inicial de peróxido de hidrogênio e pela diminuição do pH da reação.

Como já mencionado, o efeito negativo do pH é uma importante variável na reação de degradação do corante vermelho Drimaren X-6BN através do sistema hematita/H₂O₂. A Figura 5.20 (a) e (b) relaciona a interação [H₂O₂] x [hematita]₀ em pH 2,5 e 3,5, respectivamente.



Fonte: Statística 5.5

Figura 5.20 - Gráfico de superfície para a interação [hematita] x $[H_2O_2]_0$. a) pH 2,5; b) pH 3,5

Pelos gráficos da Figura 5.20, observa-se um favorecimento na velocidade inicial média de descoloração quando se desloca na superfície em direção aos limites superiores de hematita (20 g/L) e de H₂O₂ (800 mg/L). Entretanto, comparando os dois gráficos, pode-se perceber que aquele construído fixando o pH em 2,5 (gráfico a) demonstrou um aumento mais significativo na velocidade inicial média da reação à medida que se desloca pela superfície de resposta, atingindo um valor máximo em torno de 0,054 min⁻¹. Novamente se verifica um favorecimento na velocidade inicial da reação em função do aumento da [H₂O₂]₀. O gráfico (b) apresentou o mesmo perfil, entretanto, como esse resultado foi avaliado na condição menos favorável de pH (3,5), obteve-se uma menor velocidade inicial média (0,021 min⁻¹), mesmo no melhor condição de peróxido de hidrogênio (800 mg/L) e hematita (20 g/L). Esses resultados confirmam a forte influência do pH na reacão.

A Figura 5.21, (a) e (b) mostra os gráficos de superfície para a interação pH x [hematita]₀ quando se utilizou uma dosagem inicial de 200 mg/L e 800 mg/L de peróxido de hidrogênio, respectivamente.

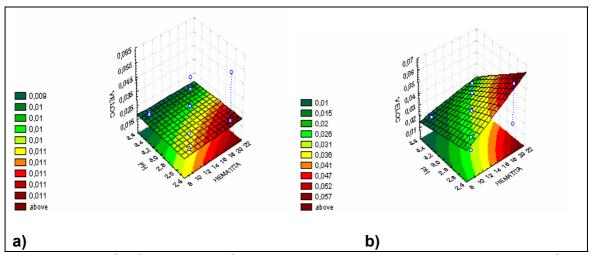


Figura 5.21 - Gráfico de superfície para a interação [hematita] $_0$ x pH. a) [H_2O_2] $_0$ 200 mg/L; b) [H_2O_2] $_0$ 800 mg/L.

Pela Figura 5.21 (a), construída considerando uma concentração inicial de 200 mg/L de H₂O₂, observa-se um pequeno aumento na velocidade inicial média de descoloração, variando de 0,009 para 0,011 min⁻¹ quando se desloca na superfície de resposta da esquerda para a direita (10 para 20 g/L de hematita) e de cima para baixo (pH de 3,5 para 2,5), atingindo a melhor condição da reação. Contudo, não se verificou expressiva alteração na superfície de resposta quando a concentração inicial de H₂O₂ foi 200 mg/L, mesmo nas melhores condições de hematita e pH.

O comportamento da superfície de resposta observado na Figura 5.21 (b) foi semelhante ao gráfico (a). Porém, pode-se perceber que a velocidade

inicial média da reação é significativamente aumentada quando se desloca na superfície de resposta em direção a melhor condição experimental. Nesse caso, a velocidade inicial média variou de 0,01 para 0,057 min⁻¹.

As análises dos resultados, empregando ferramentas estatísticas, foram importantes para se verificar quais são os fatores e interações significativos nos experimentos. Entretanto, não é possível apenas por esses resultados esclarecer os fundamentos químicos da reação. No item seguinte é realizada uma discussão dos resultados apresentados no item 5.2.5.2 com o objetivo de utilizar os resultados estatísticos para discutir as possibilidades de comportamento físico-químico do processo.

5.2.6 Discussão dos resultados estatísticos

Até aqui, foi revelado que a velocidade inicial média da reação é significativamente influenciada pelo efeito de todas as variáveis estudadas, assim como das interações entre elas.

Uma maneira de traduzir os resultados do planejamento estatístico é avaliar como a velocidade inicial da reação pode ser influenciada pelas condições da reação, tais como dosagens dos reagentes e pH da reação.

A Figura 5.22 mostra como a velocidade inicial média da reação pode depender significativamente da combinação dos reagentes.

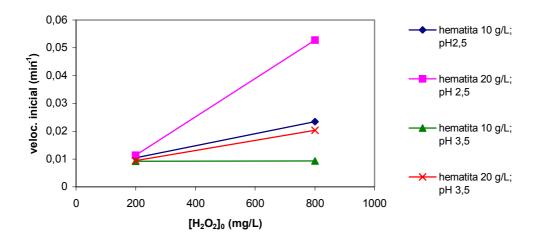


Figura 5.22 – Relação entre velocidade inicial média e condições da reação

Os resultados apresentados da Figura 5.22 revelam que o aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio favorece a velocidade da reação, em praticamente todas as condições pesquisadas. Essa afirmação está relacionada ao efeito positivo do peróxido de hidrogênio, como já discutido no planejamento estatístico. Entretanto, esse efeito foi mais pronunciado em pH 2,5. Nesse valor de pH e para 10 g/L de hematita, a velocidade inicial da reação praticamente dobrou quando se aumentou de 200 para 800 mg/L a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (representado no gráfico pela linha azul). E, quando a concentração inicial de hematita foi duas vezes maior, ou seja, 20 g/L, a velocidade inicial média da reação aumentou cerca de cinco vezes, variando de 0,0114 para 0,0528 min⁻¹ em decorrência do aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 200 para 800 mg/L,

evidenciando que o aumento na área de superfície do mineral favorece a reação em excesso de peróxido de hidrogênio.

Quando o pH da reação foi 3,5, o aumento da concentração inicial de peróxido só favoreceu a velocidade inicial quando a concentração de hematita no meio reacional foi de 20 g/L. Nesse caso, a velocidade inicial média da reação passou de 0,0094 para 0,0203 min⁻¹, com o aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 200 para 800 mg/L. Porém, para uma baixa concentração de hematita (10 g/L), o aumento na concentração inicial de peróxido de hidrogênio não favoreceu a velocidade inicial da reação, a qual se manteve entre 0,0092 e 0,0093 min⁻¹.

Essas avaliações permitiram confirmar os resultados do planejamento estatístico e observar que as condições da reação influenciaram a velocidade inicial, sendo importante a combinação entre elas para o favorecimento do processo. É importante ressaltar que na concentração inicial de 200 mg/L de peróxido de hidrogênio, todas as reações apresentaram velocidade inicial média de reação próximas e não superior a 0,0114 min⁻¹ (obtido para pH 2,5 e 20 g/L de hematita). Já quando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi 800 mg/L, a velocidade inicial da reação aumentou com a variação dos outros parâmetros (pH e [hematita]₀). Nesse caso, tanto nas reações realizadas em pH 2,5 quanto em pH 3,5, verificou-se um favorecimento na velocidade inicial média da reação com o aumento na dosagem (área superficial) de hematita. Entretanto, nas reações realizadas em pH 2,5 foi

observada uma maior velocidade média inicial da reação, que variou entre 0,0104 e 0,0528 min⁻¹.

Conforme observado no planejamento estatístico e discutido neste trabalho, a combinação entre pH e concentração inicial de peróxido foi de extrema importância para a eficiência da reação. No caso da concentração de peróxido de hidrogênio foi verificado um grande efeito positivo na reação, porém esse efeito é bastante influenciado pelo elevado efeito negativo do pH. Com base nessa significativa importância, foi realizado um estudo detalhado do comportamento cinético da reação em função do pH, nas diferentes condições avaliadas.

Como esperado, em pH 3,5 não foi observada diferença significativa na cinética da reação para as diversas condições testadas. Esse resultado é mostrado na Figura 5.23, que avalia a cinética de descoloração com base na absorvância das soluções ao final de cada intervalo de tempo.

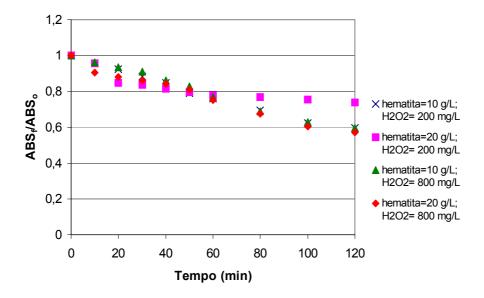


Figura 5.23 – Cinética das reações em diferentes condições experimentais para pH=3,5.

Pelos pontos da Figura 5.23, percebe-se que em pH 3,5 não houve efetiva variação na cinética das reações com o aumento na concentração dos reagentes. Essa afirmativa já foi discutida anteriormente com relação à velocidade inicial média da reação e, como esperado, o comportamento cinético foi semelhante. Contudo, a reação foi menos efetiva quando se utilizou uma dosagem de 20g/L de hematita e 200 mg/L de H₂O₂. Nesse caso, a partir de 60 minutos praticamente não houve alteração na absorvância da solução com o tempo de reação. Este fato pode estar relacionado à baixa concentração de peróxido de hidrogênio em relação ao excesso de hematita na reação. Segundo Kwan e Voelker (2002), parte do peróxido de hidrogênio se decompõe em O₂ e H₂O na superfície do mineral. Desse modo, como havia excesso de ferro (maior área disponível), o peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido antes do fim da reação e não restou oxidante suficiente

para continuar o ciclo de reações. Ou seja, todo o peróxido de hidrogênio foi consumido antes que se produzissem radicais (HO•) dissolvidos, suficientes para continuar degradando o corante. A análise de peróxido residual confirmou que após 60 minutos de reação não havia mais peróxido de hidrogênio na solução.

Entretanto, quando havia oxidante suficiente para reagir com o mineral a reação não foi interrompida antes de 120 minutos. Observa-se que para 800 mg/L de H₂O₂, mesmo que lentamente, ocorreu uma redução na absorvância da solução com o tempo de reação. Nesse caso, ao final de 120 minutos de reação, a solução apresentou um residual de peróxido e hidrogênio de 36 e 10 mg/L quando a concentração inicial de hematita foi 10 e 20 g/L, respectivamente.

Em pH 3,5 e com peróxido de hidrogênio em excesso (800 mg/L) a reação não foi favorecida com o aumento na dosagem de hematita. Esse fato, provavelmente, ocorreu devido ao pH da reação, não ser favorável ao andamento do processo. Lu *et al* (2002) afirmam que o sistema Fenton com óxido de ferro é menos efetivo em pH acima de 3,0, em função da taxa de dissolução do ferro e que essa razão é favorecida pelo aumento na concentração de íons H⁺. Logo, presume-se que em pH mais favorável, ou seja, mais ácido, a eficiência da reação pode ser melhorada. Essa afirmativa é discutida mais adiante.

A Figura 5.24 mostra a eficiência de descoloração nos 120 minutos de reação em pH 3.5. Quando se utilizou uma concentração inicial de H_2O_2 equivalente a 800 mg/L e concentração inicial de hematita igual a 20 g/L, o percentual máximo de cor removida foi em torno de 42,8%.

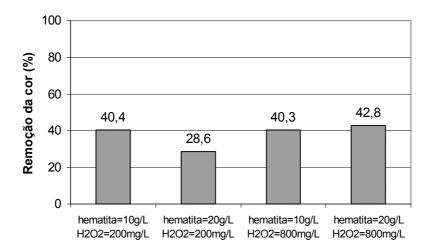


Figura 5.24 – Eficiência de descoloração em diferentes condições experimentais para pH=3,5.

Verifica-se pela figura 5.24 que todas as condições citadas apresentaram perfil semelhante, atingindo valores de remoção bem próximos ao final da reação, com exceção do experimento 2 ([H₂O₂]₀= 200mg/L e [hematita]₀ = 20 g/L), onde se obteve uma menor eficiência de remoção (28,6%). Nessas condições, a baixa concentração de H₂O₂ no meio reacional, com excesso de hematita, pode ter desfavorecido o processo de descoloração, em função da decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador, como já discutido anteriormente.

Comparando-se a primeira coluna com a terceira, percebe-se que ao aumentar a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 200 para 800 mg/L, mantendo constante a quantidade de hematita em 10 g/L, no final dos 120 minutos não houve diferença na remoção da cor. Por outro lado, trabalhando-se com uma quantidade de hematita de 20 g/L (comparando as colunas 2 e 4), nota-se que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio ocasionou um aumento da remoção de cor, apesar de ainda ser considerada baixa.

A baixa eficiência da reação em pH 3,5 está de acordo com os resultados apresentados por De Laat e Gallard (1999; 2000) e Lu *et al.* (2002). Os autores afirmam que a razão de degradação da matéria orgânica diminui consideravelmente em pH superior a 3,0.

Percebeu-se um favorecimento na cinética da reação, quando os experimentos foram realizados em pH 2,5, conforme apresentado na Figura 5.25. Nesse valor de pH, o perfil cinético mostra uma evolução significativa em todas as condições testadas, quando comparadas com os experimentos realizados em pH = 3,5.

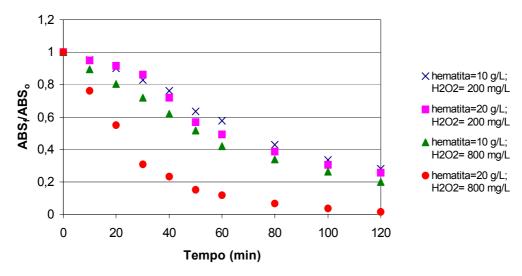


Figura 5.25 – Cinética das reações em diferentes condições experimentais para pH= 2,5.

Como já discutido anteriormente, em pH 2,5, a reação passou a depender significativamente da concentração de peróxido de hidrogênio e da área superficial de hematita. Pelo gráfico apresentado na Figura 5.25, verificase que as três primeiras condições (curvas de cima para baixo) apresentaram perfil semelhante, não sendo observada, entre elas, uma grande variação das absorvâncias ao final de 120 minutos de reação. A melhor evolução da cinética de remoção da cor foi obtida com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio e hematita ([H₂O₂]₀= 800mg/L e [hematita]₀ = 20g/L). Nessa condição, uma rápida descoloração ocorreu, atingindo mais da metade da remoção da cor e chegando quase totalidade no final da reação (curva em vermelho).

Em baixa concentração de peróxido de hidrogênio (200 mg/L), não houve significativa variação na cinética de descoloração com o aumento da

quantidade de hematita de 10 para 20 g/L. Nessa condição, diferentemente do que se verificou em pH 3,5 (Figura 5.23), a baixa dosagem de peróxido de hidrogênio não favoreceu a cinética da reação. Esse fato pode ser atribuído às condições favoráveis de pH que promovem um melhor aproveitamento do peróxido de hidrogênio para produção de radicais hidroxila, removendo mais cor do que em pH 3,5, onde as condições foram menos favoráveis e o peróxido de hidrogênio foi decomposto sem que houvesse tempo de produzir radicais suficientes para remover a cor da solução.

Quando se aumentou a dosagem inicial de peróxido de hidrogênio de 200 para 800 mg/L, verificou-se um leve aumento na velocidade inicial da reação, mesmo quando a quantidade de hematita foi baixa (10 g/L). Entretanto, ao final de 120 minutos de reação, não foi verificada grande diferença na absorvância final da solução. Essa afirmativa pode ser observada na Figura 5.26 que apresenta o valor da eficiência de remoção de cor após 120 minutos de reação para todas as condições testadas em pH 2,5.

Outro ponto a se destacar é que, supostamente, em pH 2,5 é favorecida uma maior dissolução de ferro para a solução, enquanto que em pH 3,5 a dissolução é fortemente diminuída. Este fenômeno é discutido mais adiante no item 5.2.7. Além disso, a reação de Fenton Heterogênea apresenta uma cinética de reação muito lenta, conforme citado por Kwan e Voelker (2002).

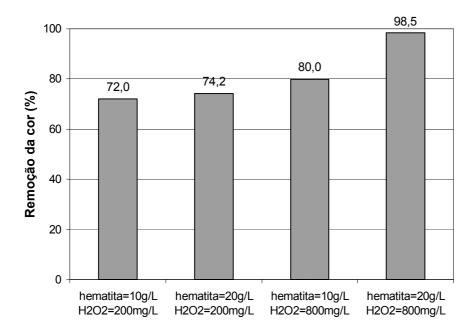


Figura 5.26 – Eficiência de descoloração em diferentes condições experimentais para pH= 2,5.

De acordo com a Figura 5.26, quando a concentração inicial de hematita foi 20 g/L (nível superior), a reação foi favorecida pelo aumento na dosagem do oxidante, aumentando de 74,2 para 98,5 % a remoção de cor após 120 minutos de reação. Para a menor concentração de peróxido (200 mg/L) o aumento na dosagem de hematita não promoveu maior remoção de cor, variando apenas de 72 para 74,2%. Entretanto, para 800 mg/L de peróxido de hidrogênio ocorreu um aumento de 80 para 98,5% quando a concentração de hematita variou de 10 para 20 g/L.

Esse resultado está de acordo com Kwan e Voelker (2002), que afirmam que a razão da degradação da matéria orgânica é favorecida pelo aumento na concentração de óxido de ferro (ferridrita). Conclusões semelhantes também

foram consideradas por Kong *et al.* (1998). Em sua investigação sobre a eficiência de degradação de contaminantes orgânicos (diesel e querosene) presentes no solo através da reação com magnetita (Fe₃O₄)/H₂O₂, os autores observaram que o aumento na dosagem de mineral favoreceu a degradação dos compostos, provavelmente por aumentar a área disponível ou a quantidade de ferro dissolvido para a reação de Fenton e, conseqüentemente, favorecer a geração de radicais HO•.

Todos os resultados discutidos até aqui estão de acordo com Matta et al (2007), que afirmam que reações tipo-Fenton com óxidos minerais são reações controladas na superfície do óxido e vão depender, sobretudo, da concentração de H_2O_2 , da área superficial do óxido e do pH da solução.

Os mesmos autores afirmam ainda que, em pH abaixo de 4,0, a reação pode estar se propagando pela presença de ferro dissolvido na solução. Com o objetivo de avaliar a presença de ferro dissolvido na solução durante o tempo de tratamento pesquisado, foram realizadas análises de ferro dissolvido na solução tratada. Os resultados obtidos nessas análises são discutidos a seguir.

5.2.7 Lixiviação do ferro

Para verificar a possibilidade de ocorrência de lixiviação do ferro presente na hematita para a solução, foram realizadas determinações do teor de ferro (Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe total) dissolvido no meio reacional.

Lu et al. (2002) consideram que não ocorre aumento na concentração de íons férrico e ferroso com aumento na concentração de peróxido de hidrogênio. Com base nessa afirmativa, o presente trabalho avaliou a quantidade de ferro dissolvido na solução apenas considerando a concentração máxima de peróxido de hidrogênio (800 mg/L) na solução. Também foram realizadas análises de ferro dissolvido na ausência desse oxidante.

Os resultados desses ensaios são apresentados na Tabela 5.8 e nas Figuras 5.27 e 5.28. Esses resultados se referem à análise de ferro pelo método da *orto*-fenantrolina e por absorção atômica.

Vale ressaltar que inicialmente foi avaliada a lixiviação do ferro na ausência do corante reativo vermelho Drimaren x-6BN. Os resultados apresentados a seguir se referem à determinação de ferro em solução aquosa, em meio ácido, com hematita e peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.8 – Resultados de lixiviação do ferro

Tempo		рН 2,5					pH 3,5					
(min)	AUSÊNCIA DE H ₂ O ₂			PRESENÇA DE H ₂ O ₂		AUSÊNCIA DE H ₂ O ₂			PRESENÇA DE H ₂ O ₂			
	Fe total mg/L	Fe ²⁺ mg/L	Fe ³⁺ mg/L	Fe total mg/L	Fe ²⁺ mg/L	Fe ³⁺ mg/L	Fe total mg/L	Fe ²⁺ mg/L	Fe ³⁺ mg/L	Fe total mg/L	Fe ²⁺ mg/L	Fe ³⁺ mg/L
20	0,12	0	0,12	0,45	0,11	0,34	0,01	0	0,01	0,05	0,01	0,04
40	0,40	0,02	0,38	0,53	0,09	0,44	0,05	0,01	0,05	0,09	0,03	0,06
60	0,58	0,02	0,56	0,62	0,10	0,52	0,05	0,02	0,03	0,15	0,03	0,12
80	0,60	0,01	0,59	0,65	0,07	0,58	0,04	0,01	0,03	0,20	0,09	0,11
100	0,61	0,01	0,60	0,66	0,05	0,61	0,05	0,01	0,04	0,21	0,09	0,12
120	0,63	0	0,63	0,68	0,03	0,65	0,05	0,01	0,04	0,24	0,10	0,14
Absorção Atômica (2h)	0,66			0,75			-			-		

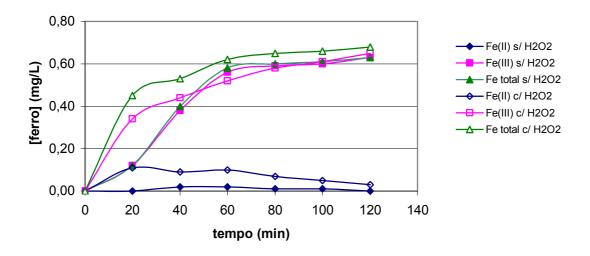


Figura 5.27 – Cinética de dissolução do ferro em pH 2,5. Condições: [hematita] 20 g/L e na ausência de corante.

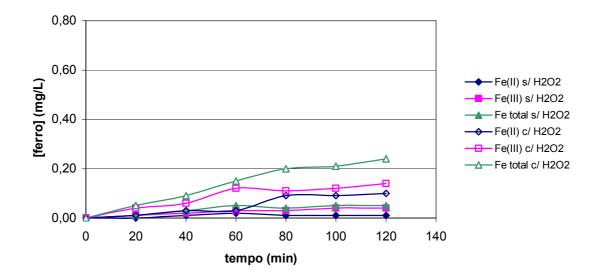


Figura 5.28 – Cinética de dissolução do ferro em pH 3,5. Condições: [hematita] 20 g/L e na ausência de corante.

Verifica-se pela Tabela 5.8 e pela Figura 5.27, que o pH 2,5 favoreceu a dissolução do mineral, atingindo-se teores de ferro total em torno de 0,63 mg/L e 0,68 mg/L para ensaios na ausência e na presença de peróxido de hidrogênio, respectivamente. Esses valores foram confirmados por análise de absorção atômica, que determinaram 0,66 mg/L e 0,75 mg/L de ferro total para os ensaios com e sem H₂O₂. Como a concentração de ferro total dissolvido nos ensaios com e sem peróxido de hidrogênio em pH 2,5 são muito próximas, significa dizer que a presença do oxidante não aumentou a razão de dissolução da hematita.

Outro ponto relevante é que nos ensaios sem peróxido de hidrogênio, em pH 2,5, a maioria dos íons presentes na solução foram íons férrico (Fe³⁺ > 99%) e não foram detectadas quantidades significativas de íons ferroso. Já nos

ensaios realizados na presença de H_2O_2 foi detectada a presença desses íons na solução, principalmente entre 20 e 80 minutos de reação, onde o teor de Fe^{2+} variou entre 0,11 e 0,07 mg/L. Como esses íons não foram adicionados à solução e o mineral utilizado apresenta em sua estrutura apenas íons Fe^{3+} , pode-se concluir que os íons ferroso estão sendo produzidos; possivelmente, devido à reação entre os íons férrico (Fe^{3+}) dissolvidos e o H_2O_2 da solução produzindo íons ferroso através de reações *tipo*-Fenton.

Como a lixiviação do ferro para a solução é favorecida pelo meio fortemente ácido (pH 2,5) e a reação apresentou maior eficiência nesse pH pode-se dizer que em paralelo ao processo Heterogêneo, também estão ocorrendo as reações homogêneas que caracterizam o sistema Fenton convencional, realçando assim a complexidade do mecanismo do processo. Essa justificativa está de acordo com a maioria dos trabalhos encontrados (CHOU e HUANG, 1999; TEEL et al., 2001; LU et al., 2002, MACHADO, 2007), referentes à dissolução de óxido de ferro (III) em presença de peróxido de hidrogênio.

No trabalho de Lin e Lu (2006) foi observado que após 90 minutos de contato entre partículas de goetita (α-FEOOH) e soluções contendo peróxido de hidrogênio, mais de 90% dos íons presentes na solução eram íons ferroso. E que, após esse período a quantidade de íons Fe²⁺ foi decaindo até se tornarem desprezíveis. No presente trabalho, a concentração de Fe²⁺ encontrada na solução não foi superior a 25% de todo o ferro dissolvido.

Entretanto, assim como Lin e Lu (2006), também foi verificada uma queda na concentração de íons Fe²⁺ dissolvidos a partir de 80 minutos chegando ao final da reação com apenas 0,03 mg/L.

A maioria dos artigos pesquisados, que relacionam o processo de dissolução de mineral liberando íons férrico para solução, se refere ao uso da goetita (α-FeOOH). A literatura cita que, em pH abaixo de 3,0, esse mineral sofre uma dissolução devido à presença de H⁺ que migram para a superfície do óxido, enfraquecendo as ligações, resultando na liberação de Fe³⁺ para a solução. Não foram encontrados na literatura trabalhos que se refiram ao mecanismo de dissolução da hematita em presença de peróxido de hidrogênio. Contudo, os resultados obtidos no presente trabalho confirmam, embora em pequena quantidade, o aparecimento de ferro dissolvido na solução.

Os resultados da análise de ferro discutidos até aqui se referem apenas aos experimentos realizados na ausência de corante. Entretanto, Lin e Lu (2006) afirmam que à presença de ferro dissolvido na solução também pode ser atribuída a reações com a matéria orgânica. Deste modo, foi avaliada a presença de ferro dissolvido ao longo da reação de degradação do corante vermelho Drimaren X-6BN pelo sistema Fe₂O₃/H₂O₂. Os resultados dessa análise são mostrados na Figura 5.29. Nos dois ensaios o pH da reação, a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de hematita foram os mesmos, 2,5; 800 mg/L e 20 g/L, respectivamente.

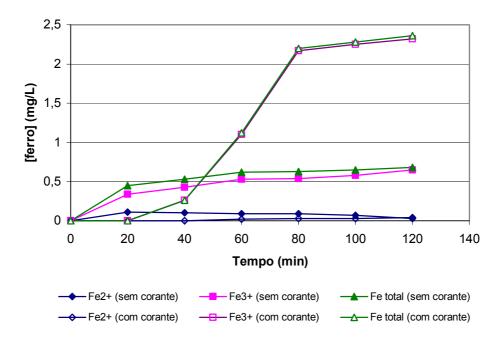


Figura 5.29 – Concentração de ferro dissolvido em função do tempo de reação. Condições: [hematita] 20 g/L, $[H_2O_2]_0$ 800 mg/L e pH 2,5.

Verifica-se que, nos 120 minutos de reação, uma maior concentração de ferro dissolvido foi detectada na presença de corante. Nesse caso foi encontrada uma concentração acima de 2 mg/L de ferro total dissolvido após 120 minutos de reação. Nos ensaios realizados na ausência de corante, essa concentração não foi superior a 0,68 mg/L. Esse fato evidencia que a presença de matéria orgânica favorece a formação de complexos organoférricos na solução, confirmando as afirmativas de Lin e Lu (2006).

Comparando os resultados da determinação de ferro dissolvido na ausência e na presença de corante, observa-se que, no primeiro caso, a dissolução do ferro ocorreu no início da reação. Por outro lado, na reação com corante a presença de ferro dissolvido só foi detectada a partir de 20 minutos

de reação, aumentando fortemente entre 40 e 80 minutos de reação. Nesse caso, os íons dissolvidos eram predominantemente íons férrico. Essa observação permite afirmar que a presença de corante favoreceu a formação de Fe³⁺. A presença de íons ferroso em meio com corante quase não foi detectada ao longo do período da reação.

Uma explicação para a maior quantidade de ferro dissolvido em meio com o corante foi encontrada no trabalho de Dong (1993) *apud* Lu *et al.* (2002). Segundo esse autor, a matéria orgânica reduzida presente na solução pode reagir com a superfície do mineral, liberando para o meio reacional íons férrico e ferroso, de acordo com o mecanismo citado abaixo. As conclusões de Dong (1993) foram obtidas a partir de reações com a goetita.

$$\alpha$$
-FeOOH + • R \rightarrow Fe²⁺ + •RO + nova superfície do mineral (26)

$$Fe^{3+} + \bullet R \rightarrow Complexos Fe^{3+} - R \rightarrow Fe^{2+} + espécies oxidadas$$
 (27)

De acordo com as reações (26) e (27), os íons férrico e ferroso são formados a partir de reações com radicais orgânicos. Esse fato explica porque somente após 20 minutos de reação foi detectada a presença de ferro dissolvido em meio com corante. No período inicial da reação, a matéria orgânica (corante) ainda não havia sido oxidada pelos radicais hidroxila e, portanto, não havia radicais orgânicos suficientes para favorecer a dissolução do ferro.

Além disso, no início da reação, como todos os reagentes estão em excesso, a competição por H⁺ é maior, uma vez que esses íons são necessários para o desenvolvimento do sistema Fenton. Nesse caso, a razão de dissolução do mineral, que também depende dos íons H⁺, pode ser inicialmente reduzida e, posteriormente, quando houver uma quantidade de radicais orgânicos no meio reacional, estes podem reagir com a superfície do mineral e favorecer a liberação de íons ferro para a solução.

A Figura 5.30 relaciona a remoção de cor da solução do corante vermelho Drimaren X-6BN com a dissolução do ferro a partir da hematita durante a reação de Fenton Heterogênea.

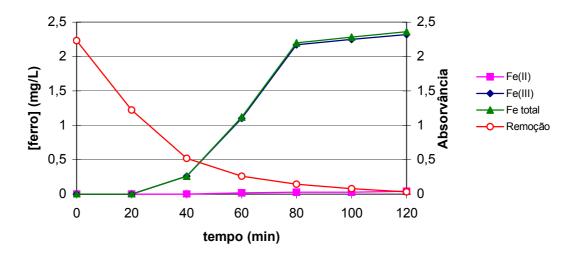


Figura 5.30 – Relação entre a concentração de ferro dissolvido na solução e a absorvância da solução do corante vermelho Drimaren X-6BN durante o tratamento com hematita e peróxido de hidrogênio. Condições: [corante]₀= 100 mg/L, [hematita]₀= 20 g/L, [H₂O₂]₀= 800 mg/L e pH= 2,5.

Verifica-se que a maior quantidade de ferro dissolvido foi detectada a partir de 40 minutos de reação. Nesse período, mais da metade da cor do

corante já havia sido removida. Pela curva de redução da absorvância da solução de corante (curva em vermelho) pode-se observar uma rápida descoloração já no inicio da reação, período no qual ainda não havia ocorrido a liberação de íons ferro da superfície do mineral para a solução. Esse fato é um indicativo de que no início da reação a remoção de cor esteja ocorrendo, predominantemente, pela reação heterogênea entre o peróxido de hidrogênio e a superfície da hematita, que produz radicais hidroxila disponíveis para degradar a molécula do corante. Após a primeira hora de reação, foi detectada uma maior quantidade de ferro dissolvido no meio reacional, o que indica que também pode estar ocorrendo reação de Fenton homogênea, uma vez que ainda há peróxido de hidrogênio disponível na solução. Entretanto, nesse período, a velocidade de descoloração é diminuída, o que pode ser atribuído à ocorrência de reações paralelas devido à presença de íons ferro na solução. Como já mencionado essas reações contribuem para a interrupção do processo oxidativo.

A presença de ferro dissolvido, embora em pequena quantidade, não permite descartar que estejam ocorrendo reações do sistema Fenton também na fase aquosa, o que caracteriza um sistema homogêneo. Entretanto, como discutido anteriormente no item 5.2.5, uma maior eficiência da reação foi obtida em presença de maior quantidade de mineral, podendo-se prever que a reação de degradação do corante vermelho Drimaren pelo processo Fenton com hematita também esteja ocorrendo na superfície da hematita. Tal fato caracteriza um sistema heterogêneo que depende, sobretudo, da área

disponível de mineral para que o processo se desenvolva. Desse modo, com os resultados obtidos até aqui, não se pode afirmar qual sistema esteja predominantemente atuando na remoção da cor.

Para estimar a contribuição da reação homogênea durante o processo Fenton Heterogêneo, foram realizados ensaios considerando a reação apenas com os íons ferro dissolvidos a partir da dissolução da hematita em pH 2,5. Os experimentos foram realizados após contato de 2 horas entre a hematita e a solução do corante (100 mg/L) em meio fortemente ácido (pH = 2,5). Após esse período, a solução foi filtrada para separação do catalisador sólido, no filtrado foi dosado o teor de ferro e posteriormente adicionado o H₂O₂ (800 mg/L) e acompanhada a eficiência de descoloração por mais 120 minutos de reação. A Figura 5.31 mostra uma comparação entre a descoloração das soluções do corante através do sistema Fenton Heterogêneo com a hematita e do processo Fenton pós-filtração para separação do catalisador sólido, após contato de 2h em meio fortemente ácido (pH 2,5). Vale ressaltar que após esse período de contato a concentração de ferro total lixiviado para o meio reacional foi de 0,49 mg/L.

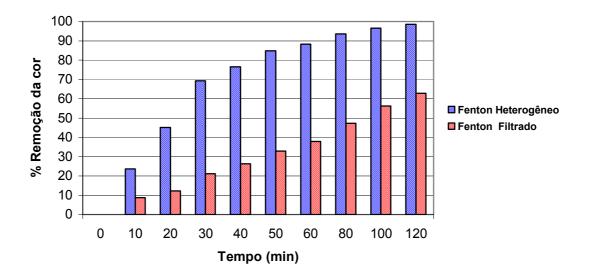


Figura 5.31 – Eficiência de descoloração de soluções do corante vermelho Drimaren X-6BN pelo processo Fenton Heterogêneo com hematita e pelo processo Fenton a partir do ferro lixiviado após contato de 2 h com hematita. Condições: [corante] $_0$ = 100 mg/L, [H $_2$ O $_2$] $_0$ = 800 mg/L, [hematita] $_0$ = 20 g/L, pH= 2,5, T= 25°C.

Observa-se que o percentual de cor removida foi maior para a reação em presença de hematita, onde se obteve ao final de 2 horas de reação uma remoção de cor aproximada de 99%, enquanto no processo considerando apenas o ferro lixiviado o percentual de descoloração não foi superior a 63%. Entretanto, verifica-se que mesmo uma pequena concentração de ferro dissolvido (±0,49 mg/L) foi capaz de descolorir a solução em presença de 800 mg/L de peróxido de hidrogênio, demonstrando haver uma forte presença da reação *tipo*-Fenton homogênea. Verifica-se também que nos minutos iniciais a reação de degradação foi mais favorável ao processo heterogêneo, que apresentou uma velocidade inicial média de descoloração aproximada de 0.0528 min⁻¹. Já a reação realizada apenas com o ferro lixiviado apresentou

velocidade inicial média de reação igual a 0,0167 min⁻¹. Esses resultados revelam um forte indicativo de que no início da reação, o processo de descoloração ocorre predominantemente pelo sistema Fenton Heterogêneo. Além disso, as análises de ferro indicaram que somente após 40 minutos de reação foi detectada a presença de ferro dissolvido no meio reacional. Como nesse período já havia sido degradada, aproximadamente, 76% da cor, podese atribuir esse percentual de remoção à ocorrência de reações heterogêneas.

Esses resultados revelam que a reação de Fenton na fase homogênea é importante; no entanto, a presença de hematita aumenta consideravelmente a remoção da cor do corante estudado. Além disso, deve-se considerar que a reação de Fenton Heterogênea apresentou uma velocidade inicial média aproximadamente 3 vezes maior que a homogênea em presença de ferro lixiviado, o que contribuiu mais fortemente para uma maior descoloração no início da reação.

Desse modo, pode-se dizer que a descoloração do corante vermelho Drimaren X-6BN através do sistema Fe₂O₃/H₂O₂ ocorreu, predominantemente, a partir da reação entre o peróxido de hidrogênio e o ferro presente na superfície da hematita, produzindo radicais responsáveis pela degradação do corante. Entretanto, não deve ser descartada a contribuição da reação de *tipo*-Fenton homogênea a partir dos íons férrico desprendidos do mineral e liberados para a solução.

O entendimento do mecanismo do processo Fenton heterogêneo com óxidos de ferro é assunto que gera controvérsias na literatura. Alguns autores (Lin e Gurol, 1998; Kwan e Voelker, 2003) relatam que o mecanismo se inicia por uma série de reações na superfície, produzindo radicais HO* e HO2* a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do óxido. Nesse caso, assume-se que não ocorre a dissolução do mineral e que todas as reações ocorrem na superfície. Já Lu (2000) afirma que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo se inicia pela dissolução redutiva do óxido de ferro(III), em presença de peróxido de hidrogênio, a qual produz Fe²+ para iniciar a reação de Fenton e a produção de radicais hidroxila (HO•), e que essa reação é favorecida pelo meio fortemente ácido. Parsons (2005) revela a possibilidade da formação do intermediário íon ferril [FeO]²+ e do complexo ferroso hidratado (Fe¹I.H2O2), o que desfavorece a produção de radicais HO•. De acordo com o autor, o radical ferril é uma espécie oxidante ativa, com maior poder de oxidação do que o radical hidroxila.

Com base nessas afirmativas, ressalta-se neste trabalho a dificuldade de compreensão do mecanismo da reação. Deve-se salientar, no entanto, que foi verificado uma forte contribuição da área superficial do catalisador na eficiência da reação. Além disso, a presença de ferro dissolvido só foi detectada a partir de certo período da reação, no qual boa parte da cor já havia sido degradada. Esses fatos evidenciam a proposta de mecanismo adotada por Lin e Gurol (1998) e Kwan e Voelker (2003). Entretanto, ao contrário desses autores, não se pode descartar a presença de espécies de ferro dissolvidas na

solução, uma vez que se verificou que mesmo em concentrações mínimas de ferro foi possível remover parte da cor do corante vermelho Drimaren X-6BM.

No item seguinte realiza-se um estudo do comportamento cinético da reação, em diferentes condições de temperatura.

5.2.8

Estudo da Cinética da Reação

A avaliação da cinética da reação em diferentes condições de temperatura é importante, pois a partir desses resultados, é possível determinar a energia de ativação aparente da reação de degradação do corante Vermelho Drimaren X-6BN.

A seguir, são apresentados os resultados referentes a influência da temperatura na descoloração de soluções do corante vermelho Drimaren X-6BN, através da reação de Fenton heterogênea, utilizando a hematita como fonte de ferro.

5.2.8.1 Efeito da Temperatura

O comportamento cinético da reação (absorvância *versus* tempo) foi analisado variando-se a temperatura num intervalo de 25 a 55° C, para a condição ótima da reação, prevista no planejamento estatístico: $[H_2O_2]_0$ 800 mg/L; $[hematita]_0$ 20 g/L e pH 2,5. Os resultados desses ensaios são mostrados na Figura 5.32.

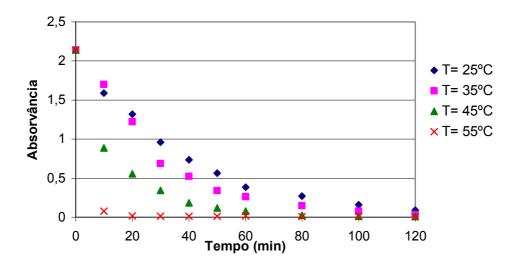


Figura 5.32 - Absorvância *versus* tempo no intervalo de $25 - 55^{\circ}$ C. Condições: $[H_2O_2]_0$ = 800 mg/L; [hematita] $_0$ = 20 g/L; pH= 2,5

Percebe-se um aumento na eficiência da reação com o aumento da temperatura, o que já era esperado devido a dependência exponencial da constante cinética da reação com a temperatura (Lei de *Arrhenius*).

Quando a temperatura variou de 25 para 35°C, verificou-se um pequeno favorecimento na cinética da reação, principalmente entre 30 e 60 minutos de reação.

Após esse período a velocidade da reação foi praticamente a mesma. Quando a temperatura variou de 35 para 45 °C, o favorecimento na cinética da reação foi bem mais pronunciado, sendo possível observar um aumento significativo na velocidade inicial média da reação e completa descoloração em aproximadamente 80 minutos. A 55 °C quase não é possível verificar o perfil de redução das absorvâncias nos intervalos de tempo selecionados, uma vez que a completa remoção foi atingida logo nos 20 minutos iniciais de reação. Como as condições da reação foram as mais favoráveis, a velocidade da reação foi muito rápida nas temperaturas mais elevadas, prejudicando assim o acompanhamento cinético. Desse modo, optou-se por estudar a cinética da reação em uma condição menos favorável, diminuindo as concentrações iniciais de peróxido para 200 mg/L e hematita para 10 g/L, mantendo-se o pH em 2,5. As curvas cinéticas são apresentadas na Figura 5.33, num intervalo de 25 a 55 °C.

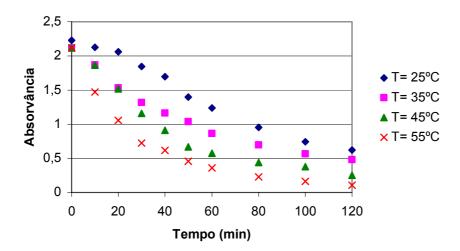


Figura 5.33 - Absorvância *versus* tempo no intervalo de $25 - 55^{\circ}$ C. Condições: $[H_2O_2]_0 = 200 \text{ mg/L}$; [hematita] $_0 = 10 \text{ g/L}$; pH= 2,5

O gráfico apresentado na Figura 5.33 revela uma tendência na variação da absorvância da solução com a temperatura, ou seja, o aumento da temperatura acarreta na redução das absorvâncias com o tempo de reação. Quando a temperatura variou de 25 para 35°C, verificou-se uma significativa redução nas absorvâncias da solução logo na primeira hora de reação. Entretanto, na hora seguinte, essa redução continuou ocorrendo, porém de maneira menos pronunciada.

Quando a temperatura aumentou de 35 para 45°C, não se observou significativa alteração nas absorvâncias nos primeiros 20 minutos de reação. Contudo, após esse período inicial houve um aumento na eficiência de descoloração, verificado através da redução das absorvâncias. Melhor eficiência na cinética da reação foi alcançada com a temperatura de 55°C.

A partir dos dados da cinética da reação em diferentes temperaturas foi possível determinar a velocidade inicial média das reações e posteriormente calcular a Energia de Ativação Aparente através da equação de *Arrhenius*. Esses resultados são descritos a seguir.

5.2.8.2Velocidade inicial e Energia de Ativação

A Tabela 5.9 mostra os valores das velocidades iniciais das reações calculados a partir das Figuras 5.32 - 5.33. Com os valores da velocidade inicial média da reação (r_0) foi possível plotar curva 1/T *versus* ln r_0 , e,

posteriormente, calcular a Energia de Ativação da reação de descoloração, a partir da inclinação da reta. Os gráficos do logaritmo neperiano de r₀ versus o inverso da temperatura são mostrados no Anexo 4.

Tabela 5.9 – Velocidades iniciais obtidas para reações em diferentes

temperaturas

Reação	Condição	T (°C)	R ₀ (min ⁻¹)	Ea (kcal/mol)
1	$[H_2O_2]_0=800 \text{ mg/L}$ $[hematita]_0=20 \text{ g/L}$ pH=2,5	25 35 45 55	0,0439 0,0553 0,1253 0,2061	10,5
2	[H ₂ O ₂] ₀ = 200 mg/L [hematita] ₀ = 10 g/L pH= 2,5	25 35 45 55	0,0104 0,0245 0,0248 0,0642	10,6

A Energia de Ativação Aparente (Ea) para a remoção de cor do corante vermelho Drimaren X-6BN pelo processo Fenton com hematita em pH 2,5, resultou em 10,5 kcal/mol para reação com 800 mg/L de peróxido de hidrogênio e 20 g/L de hematita e em 10,6 kcal/mol para reação com 200 mg/L e 10 g/L de peróxido de hidrogênio e hematita, respectivamente.

Segundo Levenspiel (1972), valores de Energia de Ativação iguais ou maiores que 10 kcal/mol são associados a processos controlados por reação química e valores da ordem de 5 kcal/mol com processos controlados por difusão. Valores intermediários se caracterizam por controle misto dos processos mencionados.

As energias de ativação calculadas para a reação de degradação do corante estudado demonstraram tendência a controle por reação química, sugerindo que a reação é a etapa lenta do processo. A energia de ativação em torno de 10 kcal/mol encontrada no presente trabalho foi próxima à encontrada por Makhitkina *et al* (2006). Esses autores avaliaram a degradação do composto orgânico dimetilhidrazina através do sistema Fenton Heterogêneo utilizando ferro suportado em zeólitas (FeZSM-5) e encontraram energia de ativação de 9,7 kcal/mol (41 kJ/mol).

5.2.9

Características da hematita pós-reação

Com o objetivo de verificar possíveis alterações na superfície do catalisador, assim como a presença de camada de substâncias que possam interferir na sua atividade catalítica, foram realizadas análises de MEV da amostra de hematita após a reação de degradação do corante. A Figura 5.34 demonstra o resultado das análises de MEV da hematita antes e após as reações nas seguintes condições: pH 2.5, [H₂O₂]₀ 800 mg/L e T 25°C.

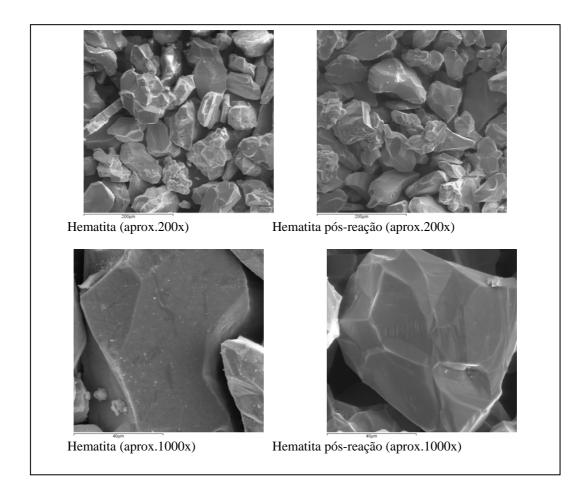


Figura 5.34 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de hematita.

Ramirez *et al.* (2006) relataram o depósito de outras substâncias (corante ou produtos secundários da reação) na superfície do catalisador, formariam uma barreira, impedindo a passagem do H⁺ e do peróxido de hidrogênio. Além disso, podem ocorrer modificações na superfície do catalisador e uma possível diminuição do número de sítios ativos, o que acarretaria na perda da atividade catalítica da hematita. Entretanto, pelas imagens apresentadas na Figura 5.34, não foi possível verificar alterações na morfologia da superfície do catalisador, depois de submetido às condições de reação citadas.

Uma vantagem, citada na literatura, do processo Fenton Heterogêneo é a significativa redução na quantidade de lodo gerado. Com base nesta afirmação, o presente trabalho quantificou a formação de lodo nas reações de descoloração com hematita e comparou com a produção de lodo no sistema homogêneo. O resultado dessa comparação é mostrado a seguir.

5.2.10 Produção de lodo

Visualmente, ao contrário do processo homogêneo, não foi possível detectar a presença de lodo (precipitado de ferro) na solução, provavelmente em função do baixo teor de ferro dissolvido. Entretanto, foi realizada a determinação da quantidade de sólidos suspensos na solução, com o objetivo de verificar se estava ocorrendo a precipitação do ferro. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela-5.10 – Produção de lodo nos sistemas homogêneo e heterogêneo

	Reação	SST (mg/L)		
Fenton Heterogêneo com hematita	$[H_2O_2]_0 = 800 \text{ mg/L}$ $[\text{hematita}]_0 = 10 \text{ g/L}$ pH = 2,5	3,0		
	$[H_2O_2]_0 = 800 \text{ mg/L}$ $[hematita]_0 = 20 \text{ g/L}$ pH = 2,5	3,2		
Fenton Homogêneo	$[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$ $[Fe^{2^+}]_0 = 25 \text{ mg/L}$ pH = 3,5	37,0		
	$[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg/L}$ $[Fe^{2^+}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ pH = 3,5	86,0		

Os resultados apresentados na Tabela 5.10 indicam que o sistema heterogêneo gerou menor quantidade de lodo no meio reacional, como já era esperado. Pode-se observar ainda que para o sistema homogêneo a produção de lodo foi aproximadamente 10 vezes maior, comparando as melhores condições de cada processo, atingindo uma produção de 37 mg de SST por litro de solução tratada. Por outro lado, no processo heterogêneo a produção de SST não foi superior a 3,2 mg/L.

No sistema homogêneo, a produção de lodo é proporcional à concentração de ferro na solução, sendo verificado um aumento de 37 para 86 mg/L de lodo gerado quando a concentração inicial de ferro na solução variou de 25 para 50 mg/L. Entretanto, no sistema heterogêneo, esse comportamento não se repetiu, uma vez que a maior quantidade de ferro na reação está condicionada ao aumento da área superficial do catalisador sólido. As análises de ferro revelaram que a concentração máxima de ferro na solução após 120 minutos de reação ficou em torno de 2,3 mg/L. Como não há muito ferro dissolvido, a quantidade de complexos de ferro é menor para o sistema heterogêneo. E, sendo assim, a etapa de coagulação do processo Fenton pode ser desprezada.

Além disso, a concentração de ferro dissolvido na solução foi abaixo do limite estabelecido para descarte pela Resolução CONAMA 357 que limita a concentração máxima a 5 mg/L de ferro.

6. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos no presente estudo, pôde-se concluir que o processo Fenton Heterogêneo, fundamentado no uso do mineral de ferro hematita como catalisador, se mostrou eficiente para degradar a cor de soluções do corante reativo Vermelho Drimaren X-6BN.

Todas as variáveis avaliadas (pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de hematita) apresentaram efeito significativo na velocidade inicial média da reação. O pH apresentou uma influencia negativa na reação, indicando que o processo Fenton Heterogêneo foi mais favorável em pH ácido abaixo de 3,5. Nenhuma descoloração foi alcançada em meio neutro a alcalino. A influência positiva da concentração inicial de peróxido de hidrogênio revelou que o aumento na dosagem de H₂O₂ para 800 mg/L favoreceu a velocidade inicial da reação. A dosagem inicial de hematita também apresentou efeito positivo na velocidade inicial média da reação, indicando que o aumento da dosagem de catalisador para 20 g/L contribuiu para aumentar a velocidade e eficiência de descoloração do corante, devido à maior área superficial do catalisador.

O meio fortemente ácido (pH 2,5) foi mais favorável para a dissolução do mineral. Em pH 2,5 alcançou-se a dissolução de, aproximadamente, 0,68 mg/L de ferro total em 120 minutos de reação. Entretanto, em pH 3,5 a concentração

de ferro dissolvido na solução não foi superior a 0,24 mg/L no mesmo período. Também se verificou que a presença de peróxido de hidrogênio favoreceu a formação de íons ferroso. Como o mineral não apresentava esses íons em sua estrutura, concluiu-se que eles foram formados na reação com H₂O₂ a partir de reações *tipo*-Fenton. A presença de corante favoreceu o aparecimento de íons de ferro dissolvidos.

A reação entre hematita e peróxido de hidrogênio para remoção da cor do corante vermelho Drimaren X-6BN apresentou Energia de Ativação Aparente (± 10,5 Kcal/mol) característica de mecanismo controlado por reação química.

Um estudo comparativo revelou que a reação de Fenton heterogênea com hematita foi tão eficiente quanto a reação homogênea com sulfato ferroso. Ambas degradam em torno de 99% de cor, nas suas condições ótimas. Vale ressaltar que o tempo médio de descoloração através do processo Heterogêneo foi em torno de 120 minutos, já o processo homogêneo descoloriu completamente a solução em 6 minutos de reação.

Uma grande vantagem do sistema com hematita foi a mínima produção de lodo, gerando aproximadamente 10 vezes menos sólidos que o processo homogêneo, quando ambos processos foram conduzidos em suas condições ótimas.

Por fim, pode-se atestar que nas condições experimentais aqui estudadas, a hematita se apresenta como catalisador promissor para Reação de Fenton Heterogênea no tratamento de corantes reativos. Dentro desse contexto, destaque deve ser dado à simplicidade operacional, a pouquíssima geração de lodo e à pequena quantidade de ferro dissolvido no meio reacional, ficando abaixo do limite de descarte de 5 mg/L imposto pela resolução CONAMA 357 / 2005.

7. SUGESTÕES

Na continuidade com estudos de utilização da hematita como catalisador do processo Fenton heterogêneo, algumas recomendações são sugeridas:

- Avaliação da possibilidade de reutilização do catalisador em novos ciclos de reação;
- Aplicação do processo heterogêneo com a hematita no tratamento de efluente têxtil real;
- Identificação de produtos intermediários durante o processo e avaliar possíveis interferências e/ou inibição por outros compostos normalmente presentes nos efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D. *et al.* Mecanismo e aplicações da Reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v.30, n. 3, 623-628, 2007.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research.** v.36,1143-1154, 2002

ALATON, I. A.; TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. **Dyes and Pigments**. v. 73, n.1, 31-39, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, 51-59, 1999.

ANDREOZZI, R.; D' APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v.36, 4691-4698, 2002.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.

ARAÚJO, R.N. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis. 2002. 134f Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UNICAMP, Campinas, SP.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Influence of experimental variables on decoloration of azo reactive dyes by hydrogen peroxide and UV radiation. **Environmental Technology**, v. 28, 1073-1078, 2007.

ARSLAN, A. I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A andTiO₂/UV-A processes. **Dyes and Pigments**. v.47, 207-218, 2000.

ASPLAND, J.R. Chapter 5/part2: Pratical application of reactive dyes. **A series on dyeing**. v. 24, n. 6, 35-40, 1992.

BARBENI, M.; MINERO, C; PELLIZZETI, L. Chemical degradation of clorophenols with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 16, 2225-2232, 1987.

- BARBUSINSKI, K.; MAJEWSKI, J. Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Present of Iron Powder. Polish Journal of Environmental Studies. v. 12, 151-155, 2003.
- BAUTITZ, I. R.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.187, 33–39, 2007.
- BENITEZ, F.J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J.L. *et al.* Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes **Chemosphere**, v. 41, n. 8, 1271-1277, 2000.
- BESSA, E.; SANT'ANNAJR, G. J.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n.2, 125-134, 2001.
- BIGDA, R. J. Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering progress**, v.91, n.12, 62-66, 1995.
- CARREIRA, M. F. Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis uma análise comparativa das tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.
- CATER, S.R.; STEFAN, M.I.; SAFARZADEH-AMIRI, A. UV/H₂O₂ treatment of methyl terc-butyl ether in contaminated waters. **Environ. Sci. Technol.**, v.34, 659-662, 2000.
- CATRINESCU, C. et al. Catalitic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared bidellite. **Water Research**, v.37,1154-1160, 2003.
- CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo**. 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- CENTI, G.; PERATJONER, S.; TORRE, T.; *et al.* Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneus and heterogenous Fenton type catalysts. **Catalysis Today**, v. 55, 61-69, 2000.
- CHEN, W. R.; WU, C.; ELOVITZ, M.; *et al.* Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, 137-144, 2007.
- CHOU, S.; HUANG, C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 38, 2719-2731, 1999.

- CHOU, S.; LIAO, C.; PERNG, S.; *et al.* Factors influencing the preparation of supported iron oxide in fluidized-bed crystallization. **Chemosphere**, v. 54, 859-866, 2004.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. *Resolução* N° 357, de 17 de março de 2005.
- CRUZ, R.M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade. 2000. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.
- CUZZOLA, A.; BERNINI, M.; SALVADORI, P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. **Applied catalysis B: Environmental,** v.36, 231-237, 2002.
- DALLA VILLA, R.; PUPO NOGUEIRA, R.F. Oxidation of p,p'DDT and p,p'DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system. **Science of the Total Environment**, v.371, 11-18, 2006.
- DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J. *et al.* Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, 77-82, 2006.
- DE LAAT, J.; GALLARD, H. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, v. 34, 3107-3116, 2000.
- DE SOUZA, C.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v.28, n.2, 226-228, 2005.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de contaminantes por fotacatalisis heterogênea, cap 1, Rede CYTED, La plata, 2001.
- DUTTA, K.; MUKHOPADHYAYA, S.; BHATTACHARJEE, S.; *et al.* Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, 57–71, 2001.
- ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E., *et al.* Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, 1034-1042, 2002.

- FONSECA, F.V. Estudo da degradação de corantes reativos por oxidação com H₂O₂ fotoativado com radiação ultravioleta. 2003. 103f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- GEORGI, A.; KOPINKE, F.D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes, Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzes by activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, 9-18, 2005.
- GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent ah photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, 913-922, 2002.
- GUEDES, C. D.; PEREIRA, J. G.; LENA, J.C. *et al.* Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. **Quim. Nova**, Vol. 27, n. 5, 715-719, 2004.
- HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂ para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). UFSC. Florianópolis, SC.
- HE, J.; MA, W.; ZHAO, J. *et al.* Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/FeOOH. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.39, 211–220, 2002.
- HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G. *et al.* Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface. **Water Research**, v. 35, 750-760, 2001.
- HSING, H.; PEN-CHI CHIANG P.; CHAN, E.; *et al.* The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, 8–16, 2007.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 31,361-377, 1993.
- HUANG, H-H.; LU, M-C.; CHEN, J-N. Catalytic decomposition of hidrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, 2291-2299, 2001.
- INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation process: preparation for reuse. **Water Science and Technology**, v.40, n.1, 183-190, 1999.

- KANG, S.F.; LIAO, C.H; CHEN M.C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. Chemosphere, v. 46, 923-928, 2002.
- KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y. Correction of Hydrogen Peroxide Interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test. **Water Research**, v. 33, 1247-1251, 1998.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, 2786-2790, 2000.
- KHAN, M. D.; WATTS, R. J. Mineral-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. **Water, Air and Soil Pollution**. v. 88, n. 3-4, 247-260, 1996.
- KONG, S.; WATTS, R.; CHOI, J. Treatment of petroleum contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v.37, n.8, 1473-1482, 1998.
- KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v. 26, 881-886, 1992.
- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I. Fe Exchanged zeolite as the effective heterogeneous fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. **Chemosphere**. v. 65, 65-73, 2006.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, et al. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**. v.25, n.1, p.78-82, 2002...
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Decomposition of Hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrhydrite. **Environ. Sci. Technol.** v. 36, 1467-1476, 2002
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation im mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environ. Sci. Technol.** v. 37, 1150-1158, 2003.
- KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, A. *et al.* Characteristics of *p*chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, **Water Research**, v. 33, n. 9, 2118- 2118, 1999.
- LAI, C.H; CHEN, C.Y. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. **Chemosphere**, v. 44, 1177-1184, 2001.
- LANGE, L.; ALVES, J. F.; AMARAL, M.C.S. *et al.* Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Eng. sanit. ambient**. V.11, n.2, 175-183, 2006.
- LAPERTOT, M. *et al.* Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. **Water Res**. 40, 1086 1094, 2006.

- LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, 1962.
- LIMA, A. M., **Tratamento de Efluentes Têxteis com Peróxido de Hidrogênio fotoativado com radiação UV**. 1998. Dissertação (Mestrado). Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia. PUC, Rio de Janeiro, RJ.
- LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, 31, 2050-2056, 1997.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication. **Environmental Science and Technology**, v. 32, 1417-1423, 1998.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hidrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v. 34, 57-64, 1996.
- LIN, Y. T.; LU, M. C. Catalitic action of goetite in the oxidation of 2-chlorophenols with hydrogen peroxide. IN: 4° International conferences on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. CUTEC, n. 68, 2006.
- LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; SPRAH, G.; HARMS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 30, n. 1, 9-20, 1995.
- LU, M.C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Chemosphere**, v.40, pp.125-130, 2000.
- LU, M. C., CHEN, J.N., HUANG, H.H., Role of goethite in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v.46, pp.131-136, 2002.
- LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A. *et al.* Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. **Water Research**, v. 41, n. 5, 1103-1109, 2007.
- MACHADO, L. L. Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. 2007. 168f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFSC. Florianópolis.
- MACIEL, R., SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, 711-719, 2004.
- MALIK, P. K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, 241-250, 2003.

- MAKHOTKINA, O.A.; KUZNETSOVA, E.V.; PREIS, S.V. Catalytic detoxification of 1,1dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. Applied Catalysis B: Environmental, v. 68, 85-91, 2006.
- MARTÍNEZ, N. S. S.; FERNÁNDEZ, J. F.; SEGURA, X. F. *et al.* Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v.B101, 315-322, 2003.
- MARTINS, F.G. Estudo espectrofotométrico do sistema Ferro(II)/Tiocianato e seu aproveitamento analítico. 2002. 108f. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, SP.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**. V.385, 242-251, 2007.
- MAZEINA, L.; NAVROTSKY, A. Enthalpy of Water Adsorption and Surface Enthalpy of Goethite (α -FeOOH) and Hematite (α -Fe2O3). **Chem. Mater,** v.19, 825-833, 2007.
- MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D. *et al.* Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, 886-892, 2006.
- MERIÇ, S.; SELCUK, H.; GALLO, M. *et al.* Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desalination**, v.173, n.3, 239-248, 2005.
- MOMANI, A.; SHAWAQFEH, A.T.; SHAWAQFEH, M. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide fares. **Solar Energy** v.81,n.10, 1213-1218, 2007.
- MOURA, F.C.C.; ARAUJO, M. A.; COSTA, R.C. *et al.* Efficient use of Fe metal as na electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere**. v. 60, 1118-1123, 2005.
- NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P.G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe III-EDTA- H_2O_2 system. , **Chemosphere**, v.45, pp. 59-65, 2001
- NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A. *et al.* Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation, **Dyes and Pigments**, v.53, 93-99, 2002.

- NEAMTU, M.; CATRINESCU, C.; KETTRUP, A. Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, 149-157, 2004.
- NETO, H. G. B. **Estudo da Ozonização de Corantes Azo utilizados na Indústria Têxtil.** 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos químicos e Bioquímicos). Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.
- NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V. et al. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous Materials**. v.136, 75–84, 2006.
- OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G. *et al.* Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. v. 24, n. 2, 188 190, 2001
- PACHECO, J.R.; PERALTA-ZAMORA, P.G., Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (chorume). **Eng. sanit. ambiental.** v.9, n.4, 306-311, 2004.
- PARSONS, S. Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing. 2005.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Env. Sci. Technol.** v. 26, n.5, 944-951, 1992.
- PIRKANNIEMI, K.; METSÄRINNE⁻ S.; SILLANPÄÄ, M. , Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n.1-2, 556-561, 2007.
- RAMIREZ, J.H.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent **Catalysis Today**, v. 107-108, 68-76, 2005.
- RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. **Environmental Science Technology**, v. 28, 394-400, 1994.

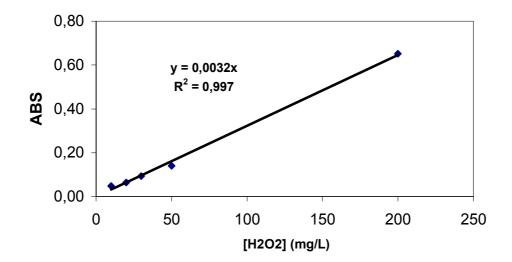
- RATANATAMSKUL, C.; CHINTITANUN, S.; LU, M. C., Catalytic degradation of anilina by iron oxide in the presence of hydrogen peroxide. IN: 4° International conferences on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. CUTEC, n. 68, 2006.
- RODRIGUES, F.S.F, Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico. 2004. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- RUPPERT, G.; BAUER, R. The photo-Fenton reaction an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 73, 75-78, 1993.
- SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P. *et al.* Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation. **Water Research**. v.32, n.9, 2721-2727, 1998.
- SANTOS, J.D. Remoção de corantes reativos de efluentes industriais têxteis utilizando o processo eletrolítico. 2000. Dissertação (Mestrado em Química), PUC, Rio de Janeiro, RJ.
- SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R.M. Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characxterization. VCH Publishers, Inc. New York, 1991.
- SILVA, M. R. A.; Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Ecl. Quím.**v. 29, n.2, 19-26, 2004.
- SITE: http://www.vale.com.br acesso em : 11 de fevereiro de 2008
- SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. Decolorizing of azodye solutions by Fenton's oxidation. **Water Research**,v. 29, 2206-2210, 1995.
- StatSoft, Inc. (2001). *STATISTICA* (data analysis software system), version 5.5. www.statsoft.com
- SUN, J. H.; SUN, S.P.; WANG, G. L. *et al.* Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**. v.74, 647-652, 2007.
- TANG, W.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 31, 1117-1125, 1997.
- TANG, W. Z.; HUANG, C. P.; Stochiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants, **Environmental Technology**, v.18, 13-23, 1997.

- TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A. *et al.* Comparisson of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroetilene. **Water Research**, v.35, n.4, 977-984, 2001.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo comparativo de diferentes tipos de processos oxidativos avançados**. 2002. 191f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). UNICAMP. Campinas, SP.
- TERRA, L. H. S. A. **Desenvolvimento de métodos espectrofotométricos** para determinação de níquel II na ausência e presença de ferro. 1997. 203f. Dissertação (Doutorado em Química). Instituto de Química.USP. São Paulo.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.126, n. 1-3, 86-90, 2005.
- TORRADEZ, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.D *et al.* Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, 1211-1220, 2003.
- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; et al. Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 41, 1187-1192, 2000.
- VALENTINE, R. L.; WANG, H. C. A. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v.124, 31-38, 1998.
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies". **J. Chem. Technol. Biotechnol.** n.72, 289-302, 1998.
- WATTS, R.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, v. 51, Issues 1-3, 209-224, 1996
- WATTS, R. J.; HALLER, D.R.; JONES, A. *et al.* A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B76, 73-79, 2000.
- XU, X.R.; LI, H.B.; WANG, W. H.; *et al.* Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v.57, n.7, 595-600, 2004.

ANEXOS

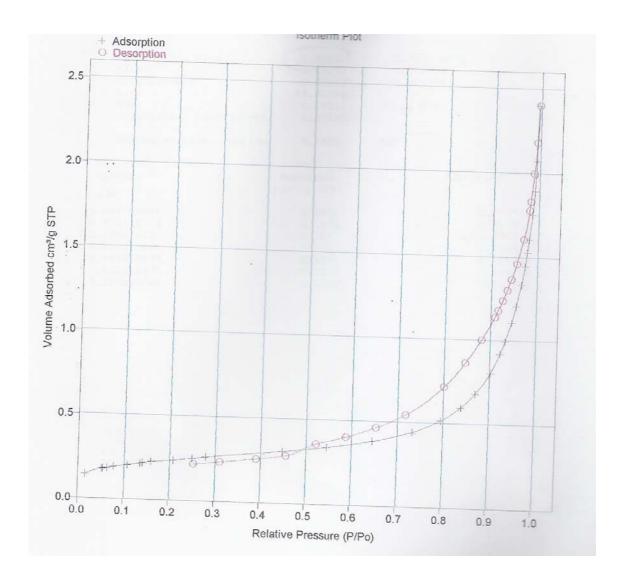
ANEXO 1

Curva de calibração para determinação de peróxido de hidrogênio residual



ANEXO 2

Isortema de adsorção de N_2 à 77K sobre a hematita



ANEXO 3

TESTE t de Student

As avaliações de significância para a decisão estatística para efeitos, podem ser realizadas empregando o teste t (distribuição de Student), através do valor p. Para realizar a interpretação correta utilizando o valor p é necessário compreender os testes de hipótese e significância, conforme descrito abaixo.

Em muitos casos, formula-se uma hipótese estatística com o propósito de rejeitá-la ou invalidá-la. Por ex., se o desejo é decidir se um sistema é diferente de outro, formula-se a hipótese de que não há diferença entre os sistemas. Essa hipótese é denominada nula e representada por *H0*. Qualquer hipótese diferente da pré-fixada é denominada hipótese alternativa e é normalmente representada por *H1*.

Se uma hipótese for rejeitada quando deveria ser aceita, diz-se que foi cometido um erro tipo I. Se, por outro lado, uma hipótese for aceita quando deveria ter sido rejeitada, diz-se que foi cometido um erro do tipo II. Em ambos o caso foi tomado uma decisão errada ou foi cometido um erro de julgamento. Para que qualquer teste de hipótese ou regra de decisão seja adequada, eles devem ser planejados de modo que os erros de decisão sejam reduzidos ao mínimo.

Ao testar uma hipótese estabelecida, a probabilidade máxima, representada freqüentemente por α, com a qual se sujeitaria a correr o risco de um erro do tipo I é denominada nível de significância do teste. Se, por ex., é

escolhido um nível de significância 0,05 ou 5%, há então cerca de 5 chances em 100 da hipótese nula ser rejeitada, quando deveria ser aceita, isto é, há uma confiança de 95% de que se tomou uma decisão correta. Nesses casos, diz-se que a hipótese é rejeitada ao nível de significância 0,05, o que significa que a probabilidade de erro seria de 0,05. Considerando a hipótese nula de que o valor do efeito se confunde com seu erro, pode-se formular a seguinte regra de decisão:

a) rejeição da hipótese nula com 5% de significância, quando o valor de *tcalc* situar-se fora do intervalo entre $\pm t_{\alpha}$ ($|t_{calc}| \ge t_{\alpha}$). Isso equivale a dizer que o valor estatístico amostral observado é significativo no nível definido e,

b) aceitação da hipótese, caso contrário.

Uma maneira alternativa de concluir o teste de hipótese é comparar o valor p do teste estatístico amostral com o nível de significância α . O valor p do teste estatístico amostral é o menor nível de significância para que se rejeite H0. Neste sentido, compara- se o valor p com α e, se o valor $p \le \alpha$ á rejeita-se H0, caso contrário H0 é aceito. A vantagem de se conhecer o valor p está na possibilidade de se avaliar todos os níveis de significância para que o resultado observado possa ser estatisticamente rejeitado. A representação gráfica do valor p é descrita na Figura 1.

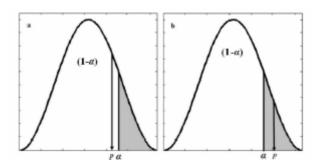


Figura 1- Representação Gráfica do valor de *p* para um teste unilateral

Conforme a Figuras 1(a e b), o nível de significância α é a área rachurada no gráfico de distribuição. Na Figura 1a a área correspondente ao valor \boldsymbol{p} é maior que o nível de significância, portanto, o valor calculado do teste estatístico está fora da região crítica, o que implica em aceitar H0. Para a Figura 1b a área do valor \boldsymbol{p} é menor que o nível de significância e assim, o valor calculado do teste estatístico está dentro da região crítica, o que implica em rejeitar H0. É importante ressaltar que esta discussão é válida tanto para testes unilaterais quanto para bilaterais.

Especificamente, o valor p representa a probabilidade de validade do erro envolvido no resultado observado, isto é, como representativo da população. Por ex., levando em consideração o valor de um efeito, se o valor do teste estatístico calculado (razão entre o efeito e seu erro) apresentar um grande desvio da *distribuição de Student*, ele provavelmente descreve algo mais que o resíduo experimental. Desta maneira, será significativo dentro de um intervalo de confiança e assim, $tcalc \ge t\alpha$ ou $p \le \alpha$, para o número de graus de liberdade em questão.

Tabela A1

II. Percentage Points of the 1 Distribution										
10	.40	25	.10	.05	,025	.01	.005	.0025	.001	.0005
1	325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636,62
2	.289	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23,326	31.598
1	.277	.765	1,638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	.271	.741	1.533	2.132	2.776	3,747	4.604	5,598	7.173	8.610
5	.267	727	1,476	2,015	2.571	3.365	4.032	4,773	5,893	6.869
6.	.265	.727	1,440	1.943	2.447	3.143	3.707	4,317	5.208	5.959
7	.263	711	1.415	1.895	2,365	2.998	3.499	4.019	4.785	5.408
В	.262	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3,355	3.833	4.501	5.041
9	.261	.703	1,383	1,833	2,262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	.260	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	.260	697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	259	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3,930	4.318
1.3	.259	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3,852	4.221
14	258	.692	1.345	1.761	2,145	2.624	2.977	3.326	3,787	4.140
15	.258	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3,733	4,073
16	.258	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	.257	.689	1.333	1,740	2.110	2.567	2.898	3,222	3.646	3,965
18	257	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3,197	3.610	3.922
19	.257	,688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3,579	3.883
20	.257	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	257	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	.256	.686	1,321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.79
23	.256	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3,76
24	.256	,685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3,467	3.74
25	256	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3,450	3,72
26	.256	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.70
27	.256	.684	1.314	1,703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.69
28	256	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3,408	3.67
29	.256	.683	1.317	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.65
30	256	683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3,030	3,385	3.64
40	255	.681	1.303	1.684	2.021	2,423	2.704	2.971	3,307	3,55
60	.254	.679	1.296	1.671	2,000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.46
120	.254	.677	1.289	1,658	1.980	2.358	2,617	2.860	3,160	3,37
00	.253	674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3,090	3.29

 $[\]nu=$ degrees of freedom.

* Adapted with permission from *Hiometrika Tables for Statisticians*, Vol. 1, 3rd edition, by E. S. Peanson and H. O. Hartley, Cambridge University Press, Cambridge, 1966.

ANEXO 4
Gráficos de Arrhenius

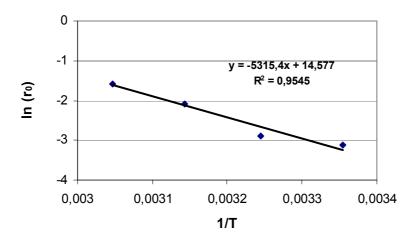


Gráfico de para cálculo da Energia de Ativação Aparente. Condições da reação: $[H_2O_2]_0$ 800mg/L; $[hematita]_0$ 20g/L; $[hematita]_0$ 20g/L; [hematit

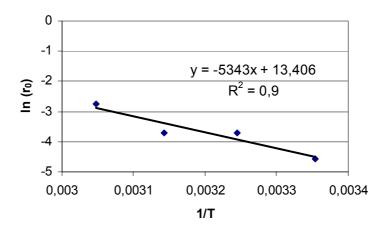


Gráfico de para cálculo da Energia de Ativação Aparente. Condições da reação: $[H_2O_2]_0$ 200mg/L; [hematita] $_0$ 10g/L; pH 2,5