

**OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO FOTO-FENTON
APLICADA À DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO
CORANTE VERMELHO *BORDEAUX***

Denis Rafael de Souza Lima

Centro Universitário Padre Anchieta

denis_rsl@yahoo.com.br

Vanderlei Inácio de Paula

Centro Universitário Padre Anchieta

vanderleip@anchieta.br

RESUMO

A otimização experimental do Processo Oxidativo Avançado, através da reação de foto-Fenton, para remoção de cor em um efluente sintético, contendo o azo corante vermelho *Bordeaux*, foi estudada por meio do planejamento fatorial 2^3 , levando em consideração as variáveis do processo, tais como pH inicial do efluente, concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio. Os resultados foram obtidos através de um reator fotoquímico, com fonte de radiação UV artificial de 250W. A melhor condição, determinada experimentalmente, apresentou descoloração de 99,4% em 15 minutos de irradiação. Verificou-se a sinergia do processo em comparação à reação de Fenton com 89,0% de remoção de cor.

Palavras-chave: POA, foto-Fenton, remoção de cor, planejamento experimental.

ABSTRACT

The experimental optimization of the Advanced Oxidation Process through the photo-Fenton reaction for removal of color in a synthetic wastewater containing azo dye red *Bordeaux* was studied through the factorial experimental design 2^3 , considering the variables of the process such as initial effluent pH, concentrations of iron and hydrogen peroxide. The results were obtained using a photochemical reactor with artificial UV radiation source of 250W. The optimum conditions experimentally determined presented discoloration of 99.4% in 15 minutes of irradiation. It was verified the synergy of the process compared to Fenton reaction with color removal in 89.0%

Keywords: AOP, photo-Fenton, color removal, experimental design.

INTRODUÇÃO

As indústrias de transformação figuram entre as atividades mais poluidoras, devido aos grandes volumes de água que seus processos requerem (MANENTI et al., 2010). Seus resíduos líquidos – efluentes – apresentam alta carga de matéria orgânica e, usualmente, coloração intensa (SILVA et al., 2008). Se descartados sem o devido

tratamento, são capazes de alterar as características físico-químicas e biológicas dos corpos d'água, levando à depleção do oxigênio dissolvido e a modificações na biota local (ANDRADE, SOUZA & COUTO, 1998). As colorações intensas atuam de modo a diminuir a capacidade de penetração da radiação luminosa, afetando sistemas biológicos (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

Os efluentes desse tipo de indústria, principalmente a de alimentos, apresentam forte coloração, devido à adição de corantes, uma vez que muitos alimentos industrializados originalmente não apresentam cor, ou mesmo devido à sua alteração durante o processo produtivo, tendo como objetivo um aspecto visual mais atraente. No entanto, esses aditivos não são totalmente inofensivos à saúde humana, podendo apresentar toxicidade acima dos limites máximos permitidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (PRADO; GODOY, 2004).

A poluição ambiental por efluentes industriais tem aumentado gradualmente ao longo das últimas décadas, tornando-se uma séria questão social e ambiental (BRITO & SILVA, 2012). Mais de 0,7 milhão de toneladas de corantes orgânicos sintéticos são fabricados por ano em uma escala global, principalmente para uso nas indústrias têxtil, artigos de couro, alimentos, pintura industrial, plásticos, cosméticos e setor de produtos eletrônicos. Estima-se que aproximadamente 20% da produção global de corantes seja perdida durante sua síntese, processamento ou aplicação (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004), causando poluição visual, contaminação em corpos d'água, mudanças nos ciclos biológicos e, particularmente, afetando os processos de fotossíntese (PEREIRA; FREIRE, 2006). Os resíduos produzidos em geral, frequentemente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento de efluentes (coagulação/floculação; adsorção com carvão ativado; precipitação; degradação biológica, dentre outros) (SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2006).

Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo largamente estudados para aplicações, como descoloração de corantes (BANSAL; SUD, 2013; MARMITT; FREIBERGER; STÜLP, 2009; MOHAMMAD SALIM; MOHAMMAD SALIH, 2015; SILVA et al., 2008; SOUZA; CORIO, 2013), degradação de compostos orgânicos (HAARSTRICK; KUT; HEINZLE, 1996; TIBURTIUS et al., 2005; MARQUES et al., 2013), fármacos (KIM; YAMASHITA; TANAKA, 2009; RIZZO; FIORENTINO; ANSELMO, 2013) e tratamento de efluentes (BANSAL et al., 2011; HAARSTRICK;

KUT; HEINZLE, 1996), devido às suas características de mineralização de compostos, e por não gerar lodo, evitando gastos com destinação final de resíduos.

Processos Oxidativos Avançados

Os POA são caracterizados por sua capacidade de oxidação total ou parcial do poluente, resultando, em último caso, na redução do conteúdo orgânico e/ou melhora na sua biodegradabilidade (PEREIRA; FREIRE, 2006). Esses processos têm, como grande vantagem, a capacidade de transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação, que envolvem espécies oxidantes, em especial os radicais hidroxila. Esses radicais possuem potencial de oxidação de 2,77V, como se pode observar na tabela 1 (SOUZA et al., 2010). São processos limpos, que vão ao encontro da tendência atual da química verde, e possuem baixa seletividade.

Tabela 1 – Potencial Padrão de algumas substâncias (SOUZA *et al.*, 2010)

Oxidantes	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor (F ₂)	+3,06
Radical hidroxila (•OH)	+2,77
Oxigênio atômico (O)	+2,42
Ozônio (O ₃)	+2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	+1,77
Íon permanganato (MnO ₄ ⁻)	+1,67
Hipoclorito (ClO ₄ ⁻)	+1,43
Cloro (Cl ₂)	+1,36
Cr (VI)	+1,33
Oxigênio (O ₂)	+1,23
•HO ₂	-0,30
•O ₂ ⁻	-1,09

Radicais hidroxila podem ser gerados através de reações que envolvem oxidantes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et al., 1997). Os processos que utilizam catalisadores sólidos são caracterizados heterogêneos, enquanto que os demais são caracterizados homogêneos.

Os diferentes caminhos para a geração do radical hidroxila, nos diferentes POA, permitem a escolha adequada para o processo, levando sempre em conta a situação/efluente (ANDREOZZI et al., 1996). Na tabela 2, são descritos alguns POA com maior potencial de aplicação e estudo. Alguns processos, como o reagente de Fenton, já estão disponíveis comercialmente, enquanto processos envolvendo O_3 , H_2O_2 , UV e TiO_2 vêm sendo amplamente estudados em laboratório e escalas piloto.

Tabela 2 – Sistemas Típicos de POA. (Adaptado de HUANG et al., 1993)

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação
	UV (Fotólise)
	UV/Vácuo (Vácuo Ultravioleta)
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	Feixe de elétrons
	US
	H_2O_2/US
	UV/US
	$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$ (foto-Fenton)
	Sem Irradiação
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
	H_2O_2/Fe^{2+} (Reagente de Fenton)
	H_2O_2/Fe^{3+} (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação
	$TiO_2/H_2O_2/UV$
	$TiO_2/O_2/UV$
	TiO_2/UV
	Sem Irradiação
	Eletro-Fenton

Legenda: UV = radiação ultravioleta; US = Ultrassom

Algumas das principais vantagens dos Processos Oxidativos Avançados são (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

- Capacidade de mineralizar o poluente e não somente transferi-lo de fase;

- Possibilidade de uso em conjunto com outros processos (como pré ou pós-tratamento);
- Forte poder oxidante, com alta cinética de reação;
- Geralmente, não necessitam de pós-tratamento ou disposição final;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Geralmente, consomem menos energia, ocasionando menor custo;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Possibilidade de tratamento *in situ*.

Sistemas Homogêneos

Nos sistemas homogêneos, não existe a presença de catalisadores na forma sólida, e a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada através de dois mecanismos distintos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

- **Fotólise direta com radiação ultravioleta (UV)**, na qual a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Em comparação com outros POA, a fotólise direta, geralmente, apresenta um rendimento mais baixo.
- **Geração de radical hidroxila**, que possui alto poder oxidante e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. Sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação.

Mecanismos de Formação de Radicais Hidroxila ($\bullet OH$)

Os radicais hidroxila são as principais espécies reativas envolvidas nas reações de degradação fotocatalítica, por serem espécies altamente oxidantes, de vida curta e capazes de oxidar inúmeros compostos orgânicos, mineralizando-os e convertendo-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Há diversas formas de produzir tais radicais, e as principais delas são apresentadas a seguir:

H₂O₂

Através do uso de peróxido de hidrogênio, um dos mais poderosos agentes oxidantes, cujo potencial de oxidação é de 1,77 V. Dependendo da aplicação, pode ser usado sozinho, como, por exemplo, na remoção de odor, nos controles de corrosão, na oxidação de metais, nos compostos orgânicos e inorgânicos, ou combinado com outros oxidantes, catalisadores ou radiação ultravioleta (UV), com intuito de melhorar sua eficiência.

H₂O₂/UV

O processo combinado de peróxido de hidrogênio e irradiação ultravioleta é bem mais eficiente que o uso de cada uma das técnicas separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, altamente oxidantes.

O mecanismo mais aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila, com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H₂O₂, conforme a equação (1), onde *hν* representa a radiação ultravioleta, porém também há possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H₂O₂ (2). (HUANG; DONG; TANG, 1993).



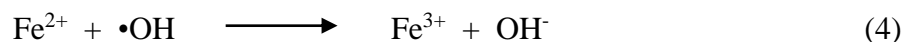
H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)

O processo de Fenton consiste na reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (reação de Fenton), gerando, *in situ*, radicais hidroxila (3).

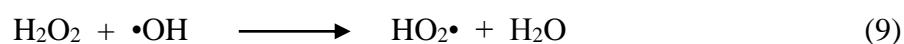
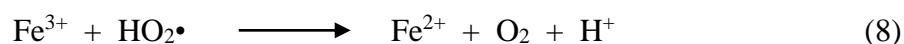
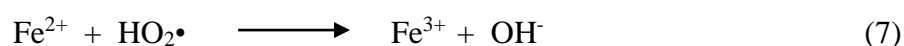
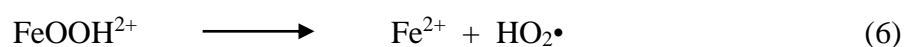


O radical •OH pode atuar como eletrófilo ou nucleófilo, atacando as moléculas pela abstração de hidrogênio, ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusive em posições substituídas, causando reações, como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (LUSTOSA; NETO; SILVA, 2013).

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar os íons Fe(II), como mostrado na equação (4).



Os íons férricos formados podem decompor $\bullet\text{OH}$ cataliticamente a HO^- e O_2 , cujos passos são dependentes do pH, formando íons ferrosos e radicais.



Como pode ser observado na equação (9), H_2O_2 pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, gerando o radical hidroperoxila e água (LUSTOSA; NETO; SILVA, 2013). O radical formado apresenta um menor potencial de redução em relação ao radical hidroxila, prejudicando o processo de degradação.

H₂O₂/Fe²⁺/UV (foto-Fenton)

Na ausência de luz, a reação de Fenton cessa após a completa conversão de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Em presença de luz (UV e/ou visível), o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ promove um aumento considerável na taxa de degradação de diversas substâncias orgânicas.

Fechando o ciclo catalítico da produção de radicais hidroxila, o sistema, através da radiação e em meio aquoso, promove a regeneração das espécies Fe^{2+} (DE LEÓN et al., 2008), como indicado na reação abaixo (10).



A eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton está diretamente relacionada com outros parâmetros experimentais, nos quais se destacam pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro.

Corantes e seu Impacto Ambiental

Por definição, os corantes fazem parte de um grupo de materiais, que são chamados de colorantes e caracterizados por absorver luz na região do visível (350 a 760 nm). A finalidade desses compostos orgânicos é conferir, a certo substrato, determinada cor sob condições de processo preestabelecidas (ZOLLINGER, 2004).

Até meados do século XIX, existiam apenas pigmentos naturais, obtidos de minerais, vegetais, insetos e moluscos, cujos métodos de extração e aplicação eram conhecidos por poucos. Esses pigmentos, em grande parte, possuíam cores pouco persistentes e de baixa estabilidade, sendo removidos/desbotados com ação de lavagem ou exposição à luz (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Uma molécula de corante possui, em sua estrutura, duas partes principais, o grupo cromóforo (geralmente, caracterizado por sistemas de duplas ligações e anéis aromáticos) e o grupo responsável pela sua fixação. Algumas das classes químicas de corantes mais empregadas em escala industrial são azo-corantes, antraquinonas e índigos.

A absorção de energia radiante nas regiões dos espectros ultravioleta e visível depende, primeiramente, do arranjo do número de elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Quanto mais extenso for o sistema de ligações conjugadas, mais longos serão os comprimentos de onda, na qual se observa a absorção. Se o sistema se estende suficientemente longe, a absorção entra na região do visível e resulta em cor (SKOOG et al., 2005). Os comprimentos de onda de máxima absorção de um composto são uma forma de identificar o cromóforo que ele contém. Alguns grupos cromóforos são representados por radicais, cujas ressonâncias em duplas ligações são responsáveis pela coloração.

Os corantes azo ($N=N$) são uma das classes de corantes artificiais comumente usados na indústria têxtil, curtume, farmacêutica, papel e celulose, alimentos, plásticos, cosméticos, entre outros. Esses corantes possuem uma baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de um efluente com alto índice de coloração.

O tipo mais comum de corantes utilizados na indústria é o grupo de corantes reativos, o qual possui um grupo cromóforo denominado azo ($N=N$). Águas contaminadas por substâncias provenientes de atividade industrial geralmente podem ser tratadas por métodos físico-químicos e/ou biológicos convencionais, porém, em algumas situações,

como no caso de diversos corantes, esses procedimentos são inadequados para alcançar os padrões estabelecidos por lei ou mesmo a qualidade necessária do efluente para realizar seu reúso na própria indústria. Nesses casos, é crescente o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA), porém, em países em desenvolvimento, como o Brasil, seu uso ainda é pouco difundido.

O corante artificial vermelho Bordeaux foi escolhido no desenvolvimento deste trabalho devido ao seu amplo uso na indústria de alimentos, para intensificar a coloração dos produtos, tornando-os mais atrativos visualmente. Apresenta baixa degradabilidade perante os métodos convencionais de tratamento, levando ao descarte de um efluente com alto índice de coloração. É composto por uma mistura dos corantes amarantho (95%) e azul brilhante FCF (5%), cujas estruturas estão representadas na figura 1.

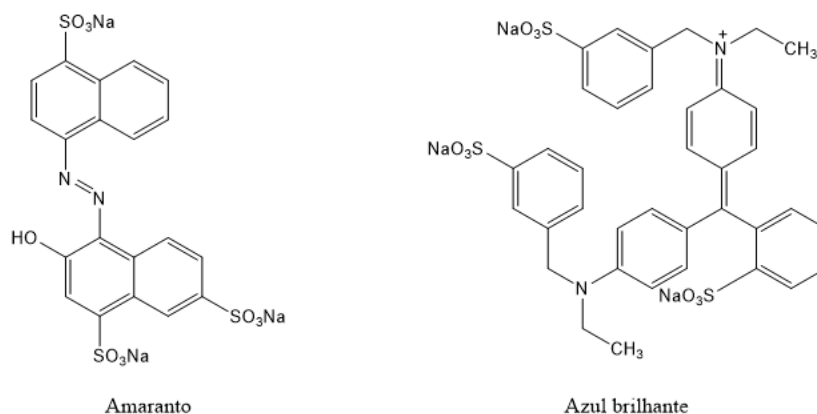


Figura 1 - Estrutura química dos corantes Amarantho e Azul Brilhante

Os compostos estudados apresentam estruturas químicas conhecidas pelos grupos orgânicos, responsáveis por sua coloração característica e difícil degradação, como os grupamentos cromóforos monoazo e trifenilmetano, presentes nas moléculas de amarantho e azul brilhante respectivamente (SILVA et al., 2008).

O principal objetivo deste estudo foi avaliar a descoloração de um efluente simulado, contendo o azo corante vermelho *Bordeaux*, através do processo foto-Fenton, determinando as melhores condições para o processo, dentro das variáveis estudadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reator Fotoquímico

O reator fotoquímico utilizado foi construído anteriormente pelos autores (LIMA; PAULA, 2014) e consiste numa caixa de madeira com tampa, de dimensões internas 200x180x200mm, com todas as paredes internas revestidas em alumínio para um melhor aproveitamento da radiação incidente. Possui três furos nas paredes da caixa, sendo um para fixação do soquete da lâmpada UV e dois para entrada e saída de um tubo de vidro (reductor de fluxo). Também foi realizado um rebaixo na lateral superior direita do reator, para fixação de uma chave de segurança (micro switch).

A fonte artificial de radiação utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, 250W, Empalux (modelo ME32514), cujo envoltório externo foi removido

As lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão apresentam, como características, elevado fluxo radiante, temperaturas de operação elevadas (600-800°C) e várias bandas alargadas na região UV, sendo os picos em 365, 436 e 546 nm os mais intensos. Ocorre também emissão não desprezível no visível (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003). O espectro típico de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio pode ser visualizado na figura 2.

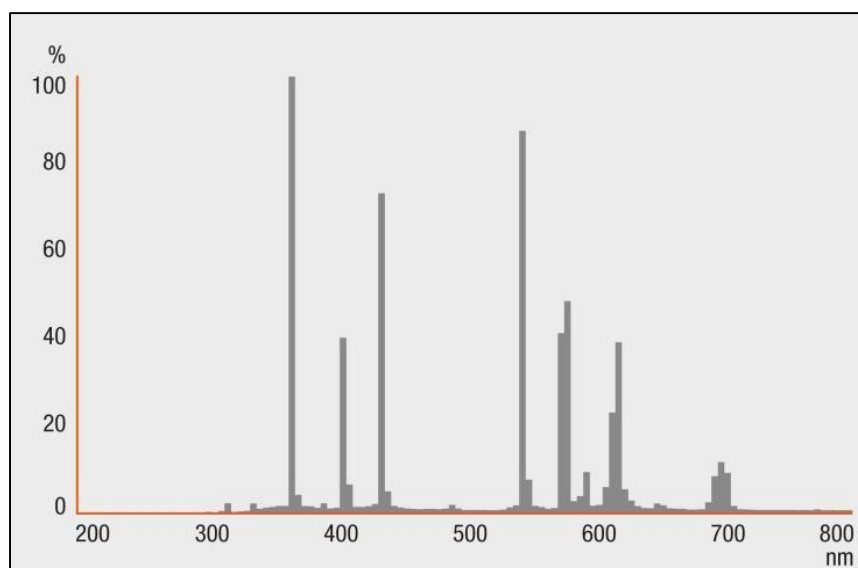


Figura 2 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg

Fonte: http://www.osram.com/osram_com/products/lamps/high-intensity-discharge-lamps

Ao redutor de fluxo citado anteriormente, foram conectadas mangueiras flexíveis a um vaso (capacidade máxima 5 litros) e a uma bomba eletromagnética de diafragma de ajuste manual, Etatron (modelo DLX MA/AD), para promover a recirculação das soluções.

Uma representação esquemática do reator e sistema de recirculação pode ser visualizada na figura 3.

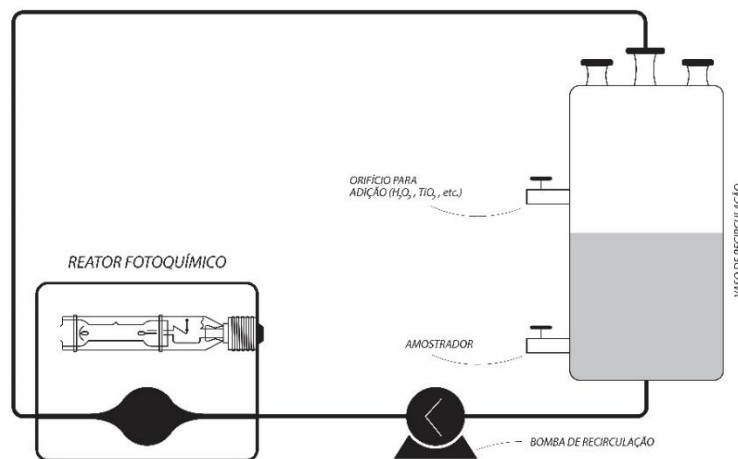


Figura 3 – Representação esquemática do reator fotoquímico

Ao interior do reator, foi adicionado um redutor de velocidade de fluxo, para promover uma otimização no tempo de residência e promover um escoamento turbulento, conforme figura 4.

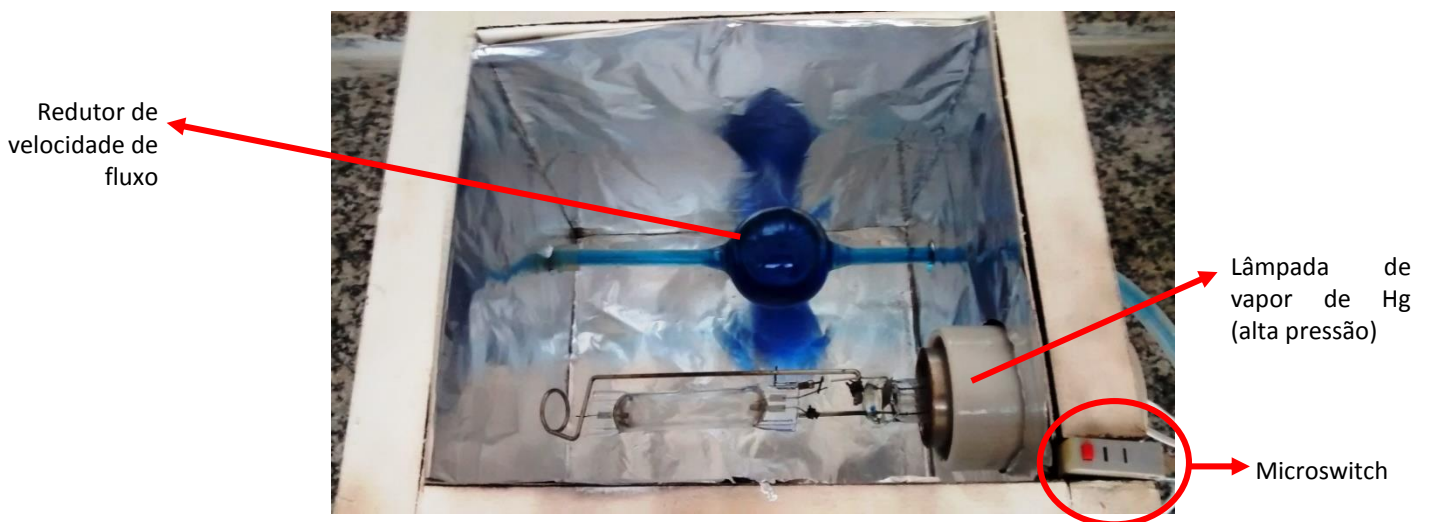


Figura 4 – Interior do reator fotoquímico

Planejamento Fatorial

Os processos foto-Fenton têm se mostrado eficazes na degradação de diversos tipos de compostos orgânicos, sendo que esses processos são dependentes de variáveis operacionais, dentre as quais se destacam as concentrações de peróxido de hidrogênio, ferro e pH do meio reacional. Como essas variáveis costumam estar relacionadas a efeitos sinérgicos ou antagônicos, uma forma bastante atrativa de otimizar o tratamento é fazendo uso de um planejamento experimental fatorial, que permite avaliar, simultaneamente, o efeito das variáveis, a partir de um número reduzido de experimentos (NETO et al., 1996).

Cada ensaio foi realizado com 1L de solução na concentração de 50 mg.L⁻¹ do corante Vermelho *Bordeaux*, irradiado em recirculação no reator fotoquímico por 15 minutos, num fluxo de 300 mL.min⁻¹. As soluções tiveram o pH previamente ajustado com H₂SO₄ ou NaOH. Para avaliar o efeito das variáveis volume de H₂O₂, massa de FeSO₄ e pH do meio sobre a descoloração das soluções, foi realizado um planejamento fatorial em dois níveis (superior (+) e inferior (-)), representado por 2³. A tabela 3 apresenta os níveis adotados para cada variável.

Tabela 3 – Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2³

Parâmetros	Nível (-)	Nível (+)
Volume de H ₂ O ₂ (15%)	1 mL	2 mL
Massa de FeSO ₄	15 mg	30 mg
pH inicial	2,5	3,0

O planejamento resultou num total de 8 experimentos, possibilitando a investigação de efeitos das possíveis combinações de cada variável selecionada do sistema, conforme demonstra a tabela 4.

Tabela 4 – Experimentos e níveis de cada variável

Experimentos	Volume H ₂ O ₂	Massa FeSO ₄	pH
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+

Caracterização Espectrofotométrica do Vermelho *Bordeaux*

Como o composto estudado trata-se de um corante, faz-se necessário conhecer seu espectro visível (VIS), o que foi realizado através do procedimento descrito a seguir.

Pesou-se 1,0 mg do corante Vermelho *Bordeaux* em balança analítica, e avolumou-se quantitativamente para 1 L, com auxílio de um balão volumétrico. A partir da solução obtida, com uma alíquota, foi realizada uma varredura no espectro visível, com espectrofotômetro UV-Vis modelo Smart (Lamotte).

Foi realizada a varredura na faixa de 350 a 710nm, obtendo-se um espectro com máxima absorbância e comprimento de onda (λ) máximo do corante. Os dados foram alimentados em planilha e tratados estatisticamente, para construção de seu espectro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinação de cor, foi utilizada a metodologia espectrofotométrica, que consistiu na leitura da absorbância das diferentes soluções irradiadas, no comprimento de onda de máxima absorção do corante escolhido.

A determinação do comprimento de onda máximo do corante foi realizada pela varredura de uma solução de concentração 1 mg.L⁻¹ em espectrofotômetro, na faixa de 350 a 710 nm, sendo obtido o espectro de absorção do Vermelho *Bordeaux*. A figura 5 apresenta o espectro de absorção do corante, para confirmação do seu pico de absorção máxima (520nm).

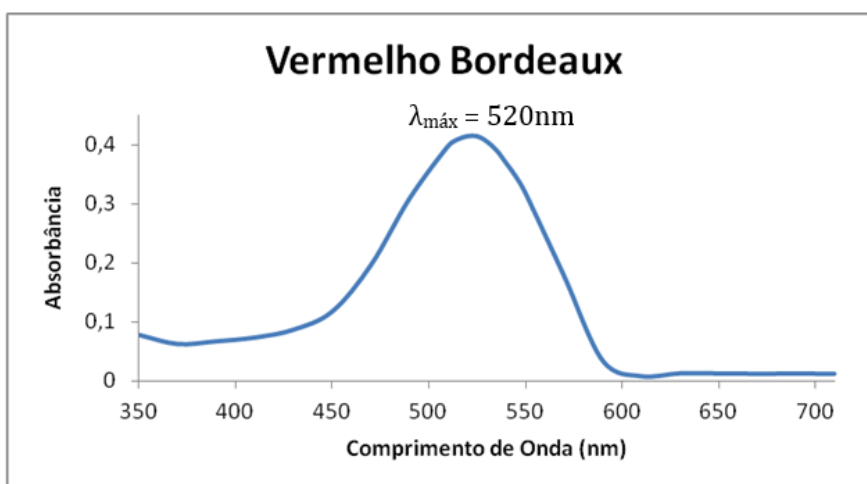


Figura 5 – Espectro UV-Vis do corante Vermelho Bordeaux

Nesse espectro, pode ser verificada a banda de absorção, característica do corante amaranço ($\lambda = 520\text{nm}$).

Por meio do planejamento fatorial, foram realizados experimentos com o reator fotoquímico em 8 condições, variando os níveis de peróxido de hidrogênio, ferro e pH das soluções na reação de foto-Fenton. A tabela 5 apresenta os resultados de descoloração para as soluções estudadas.

Tabela 5 – Níveis do planejamento fatorial 2^3 e resultados de remoção de cor (%)

Experimentos	Volume H_2O_2	Massa FeSO_4	pH	% Redução de Cor		
				5 min	10 min	15 min
1	-	-	-	93,78	97,69	98,00
2	-	-	+	88,74	96,83	98,62
3	-	+	-	95,36	99,20	99,40
4	-	+	+	92,71	98,42	98,67
5	+	-	-	97,68	99,03	99,13
6	+	-	+	93,74	98,30	98,23
7	+	+	-	96,14	96,28	96,03
8	+	+	+	95,51	97,28	96,79

Observa-se a evolução cinética da degradação, na qual, ao tempo final de 15 minutos no experimento 3 (1mL de H_2O_2 , 30mg de FeSO_4 e pH inicial de 2,5), houve uma redução de cor de 99,4% da solução de 50 mg.L^{-1} estudada. Pode-se visualizar o decaimento espectral ao longo do tempo na figura 6, sendo obtida a remoção de cor total da amostra (figura 7).

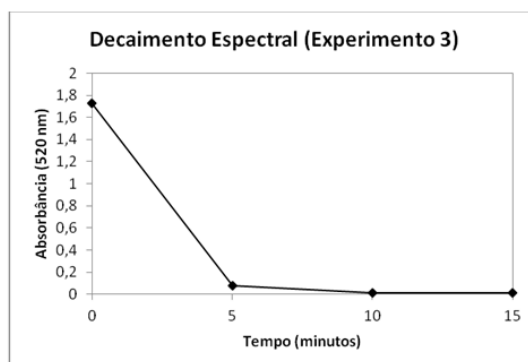


Figura 6 – Estudo do decaimento espectral nas condições do experimento 3 (corante vermelho *Bordeaux*, 50 mg/L)



Figura 7 – Amostra antes (esquerda) e após (direita) o experimento 3

Nota-se que, ao adicionar uma maior quantidade de peróxido de hidrogênio no experimento 5, a porcentagem de descoloração final foi próxima à obtida utilizando um volume menor (experimento 3), provavelmente devido à ação do H_2O_2 em excesso, agindo como “sequestrante” de radicais hidroxila $\bullet OH$, formando o radical hidroperoxila $HO_2\bullet$, que possui um potencial de oxidação menor (LUSTOSA; NETO; SILVA, 2013).

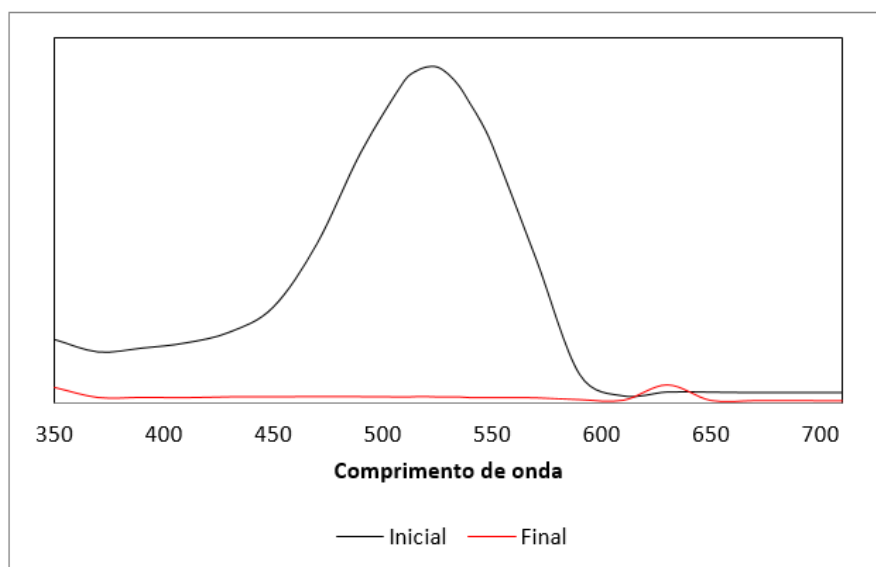


Figura 8 – Espectro visível da amostra inicial e final (experimento 3).

A figura 8 apresenta o espectro de absorção na região do visível da amostra em estudo antes e após a realização do experimento. Pode-se notar a diminuição da banda característica do amarantho (520 nm), responsável pela ausência de cor na solução final. Já a figura 9 apresenta a evolução da condutividade da amostra, com um aumento significativo, indicando a mineralização do composto orgânico, indicativo de geração de

substâncias de menores massas molares, como CO_2 e íons, responsáveis pelo aumento na condutividade.

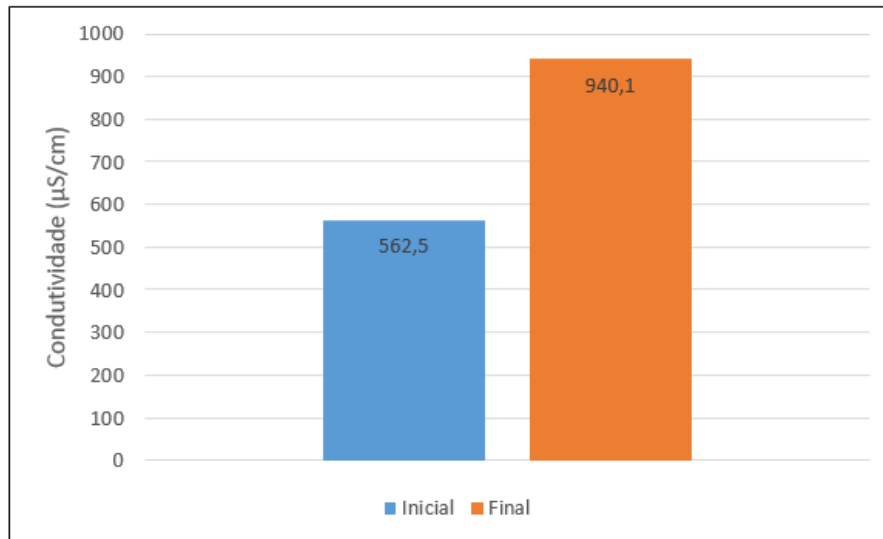


Figura 9 – Condutividade da amostra inicial e final (experimento 3).

A partir dos resultados obtidos, foram realizados outros cinco experimentos, a fim de verificar a taxa de descoloração, utilizando os reagentes de forma isolada e em conjunto (figura 10).

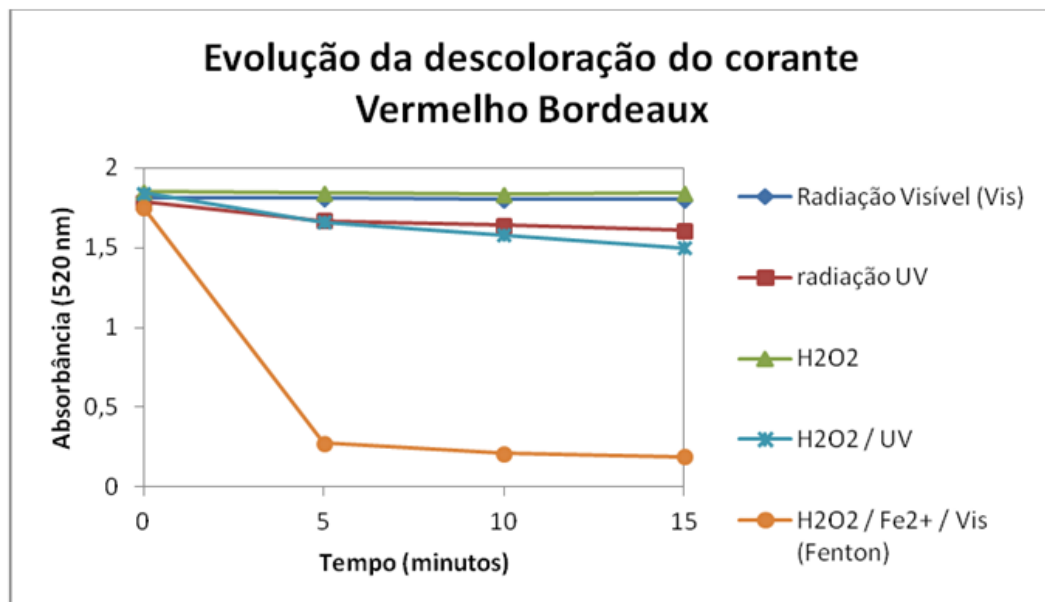


Figura 10 – Evolução do tratamento do corante vermelho *Bordeaux* (50 mg/L)

Os resultados demonstraram que apenas a ação das radiações visível, ultravioleta (fotólise direta) e do peróxido de hidrogênio de forma isolada, assim como o uso conjunto

de peróxido e ultravioleta, na maioria das vezes, não é capaz de promover a fotodegradação completa do composto de interesse, provocando apenas algumas modificações em sua estrutura (PEREIRA; BRITO, 2013). A reação de Fenton (sem radiação UV) apresentou um decaimento espectral de 89%, cessando após a completa conversão dos íons Fe(II) à Fe(III). Já o uso de radiação visível, UV, H₂O₂ e H₂O₂/UV apresentou, respectivamente, 0,29%; 9,98%; 0,31% e 18% de degradação.

Através dos testes realizados, foi possível verificar que o uso do reagente de Fenton, sem adição de radiação UV, possui um rendimento menor que o do processo foto-Fenton estudado, não promovendo a total descoloração do efluente. Os resultados vêm a comprovar que o processo em estudo é fotoquímico e não puramente químico, devido à necessidade de aplicação de radiação ultravioleta para regeneração dos íons férricos a ferrosos.

CONCLUSÃO

O planejamento fatorial mostrou-se uma ferramenta útil, quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis sobre a eficiência de um processo, investigando os efeitos das possíveis combinações dos níveis de cada variável selecionada do sistema. De acordo com o estudo realizado, o principal efeito sinérgico para aumento na descoloração do efluente foi a concentração de íons Fe(II), podendo gerar economia nos demais reagentes utilizados (peróxido de hidrogênio e ácido/álcali para acerto de pH).

Os resultados obtidos são condizentes a dados presentes na literatura, uma vez que, através de um planejamento de experimentos, foi possível otimizar as condições da reação de foto-Fenton para degradação do corante vermelho *Bordeaux* a uma taxa de 99,4% em 15 minutos de irradiação. Através dos experimentos adicionais realizados, também foi possível verificar a eficiência dos reagentes de forma isolada, comprovar sua sinergia, quando utilizados de forma conjunta, e determinar a importância da radiação UV, para que haja regeneração dos íons férricos/ferrosos e não cesse a produção de radicais hidroxila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G.; Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (sergipe). **Química Nova Nova**, v. 21, n. 4, p. 424–427, 1998.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; TUFANO, V.; The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 75–81, 1996.

BANSAL, P.; DHIR, A.; PRAKASH, N. T.; SUD, D.; Environmental remediation of wastewater containing azo dyes with a heterostructured nanophotocatalyst. **Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry**, v. 50, n. July, p. 991–995, 2011.

BANSAL, P.; SUD, D.; Photocatalytic degradation of commercial dye, CI Reactive Red 35 in aqueous suspension: Degradation pathway and identification of intermediates by LC/MS. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 374-375, p. 66–72, 2013.

BRITO, N. N. .; SILVA, V. B. M.; Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, p. 36–47, 2012.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R.; O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, p. 913–921, 2003.

DE LEÓN, M. A.; CASTIGLIONI, J.; SERGIO, M.; Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 600–605, 2008.

HAARSTRICK, A; KUT, O. M.; HEINZLE, E.; TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 3, p. 817–824, 1996.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.; Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361–377, 1993.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H.; Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. **Chemosphere**, v. 77, p. 518–525, 2009.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A.; TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1–14, 2004.

LIMA, D. R. S.; PAULA, V. I.; **Construção de um Reator Fotoquímico em Fluxo e Avaliação da Degradação do Corante Azul Indigotina (FD & C Blue No . 2)**Anais do XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG. **Anais...2014**

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S.; Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61–64, 2005.

LUSTOSA, G. M. M. M.; NETO, J. M. M.; SILVA, C. E.; Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 973–980, 2013.

MANENTI, D. R.; Otimização do processo foto-fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, v. 12, n. 1, p. 22–32, 2010.

MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J.; Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v. 35, p. 273–278, 1997.

MARMITT, S.; FREIBERGER, G.; STÜLP, S.; Avaliação da Degradação de Corantes por Processos Oxidativos Avançados: Proposta de Tecnologia Limpa. **Revista destaques acadêmicos**, v. 1, n. 4, p. 33–42, 2009.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S.; Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova Nova**, v. 33, n. 2, p. 384–388, 2010.

MARQUES, R. R. N.; SAMPAIO, M. J.; CARRAPIÇO, P. M.; SILVA, C. G.; TORRES, S. M.; DRAŽIĆ, G.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T.; Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 108–115, 2013.

MOHAMMAD SALIM, H. A.; MOHAMMAD SALIH, S. A.; Photodegradation Study of Toluidine Blue Dye in Aqueous Solution using Magnesium Oxide as a Photocatalyst. **International Journal of Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 143–149, 2015.

PEREIRA, R. A.; BRITO, N. N.; Degradação fotoquímica H₂O₂/UV de corante têxtil reativo. **Holos Environment**, v. 13, n. 1, p. 74–84, 2013.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S.; Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 832–838, 2006.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T.; Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química Nova Nova**, v. 27, n. 1, p. 22–26, 2004.

RIZZO, L.; FIORENTINO, A.; ANSELMO, A.; Advanced treatment of urban wastewater by UV radiation: Effect on antibiotics and antibiotic-resistant E. coli strains. **Chemosphere**, v. 92, n. 2, p. 171–176, 2013.

SILVA, C. P. MARMITT, S. HAETINGER, C. STÜLP, S.; Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 73–77, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**. 8^oed. Editora THOMSON LEARNING: SÃO PAULO, 2007.

SOUZA, C. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 16–20, 2006.

SOUZA, M. L.; CORIO, P.; Effect of silver nanoparticles on TiO₂-mediated photodegradation of Alizarin Red S. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 325–333, 2013.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S.;



Decomposição dos Antirretrovirais Lamivudina e Zidovudina pelo Processo Fotofenton Assistido no Efluente de Indústria Farmoquímica. **Revista de Processos Químicos**, v. 4, n. 7, p. 59 – 67, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; **Caderno temático Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. Caderno Temático**, 2004.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A.; O descarte dos corantes têxteis. **Ciencia Hoje**, p. 61–64, 2001.

ZOLLINGER, H.; **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. Angewandte Chemie International Edition, v.43, pg. 5291-5292, 2004.