

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS DO TIPO FENTON**

Dissertação apresentada por Terezinha Salvador como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), sob orientação do professor Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora e Co-orientação do Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior.

CURITIBA

2011

Aos amigos, irmãos e cúmplices.
E aos que estão por vir...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me proporcionar saúde e perseverança para o cumprimento de minhas responsabilidades e coragem e bom humor para suportar os dias difíceis.

Ao meu orientador Patricio Peralta-Zamora, primeiramente por me aceitar em seu grupo de pesquisa e por confiar a mim o desenvolvimento deste projeto. Agradeço também seu carinho e dedicação e não poderia esquecer de seus truques de mágica, principalmente os demonstrados na hora do almoço e do café. Agradeço também todo o carinho de Noemi Nagata, que docemente me abraçava.

Aos meus queridos pais, Regis Salvador e Marli Teresinha Salvador, pelo apoio incondicional desde a escolha de minha profissão, passando pelas madrugadas em que passei em frente ao computador, ao som de fervorosas dedilhadas ao teclado. Incluo também a paciência pelos finais de semana em que permaneci reclusa estudando para todas as possíveis e imagináveis provas finais, ou ainda, na redação de todos os meus documentos do mestrado, afundando com qualquer plano familiar para os domingos.

À minha queridíssima irmã, Cristiane Salvador, que suportou meus momentos de ausência mental, ou quem sabe espiritual nos dias em que uma simples conversa deixava-me absorta em pensamentos, e acabava por adormecer sem lhe responder. Ou ainda pelas inúmeras vezes que ficava com a luz acesa enquanto ela buscava o sono dos justos...

Aos meus preciosísimos amigos, em especial à Loraine Jacobs, que não faz idéia do quanto me ensinou e me ajudou, com seu imenso carinho e dedicação. Ao Gustavo Frensch e à Paula Zangaro, por suportar todas as minhas reclamações, embora esses episódios os divertissem bastante, e por me fazerem rir, principalmente nos momentos difíceis e nos impróprios. Ao Luiz Fernando Lucca que não poderia faltar em meus agradecimentos. E aos que conheci ao longo do caminho, mas que se ausentaram, não por vontade minha, mas pelos diferentes caminhos que optamos.

Ao grupo TECNOTRATER, por todo o auxílio, principalmente quando eu precisava de mais mãos para a coleta de amostras e análises, pela divisão da bancada, e por agüentar não só meu repertório musical, mas os dias de mau humor. A todos vocês, Sandra, Belisa, Lutécia, Gil, Marco, Marcus, Dani, Caio, Ramon, muito obrigada. Também agradeço aos colegas do LabQAM pela cooperação e companheirismo, e pelas muitas gargalhadas.

Ao Professor Sérgio Vaz, por me auxiliar na construção do eletrodo. Sem sua preciosa ajuda e capricho, não teria tempo hábil para desenvolver meu projeto de pesquisa, levando em conta minhas habilidades nulas com diversas ferramentas.

Ao Professor Ademir Carubeli (*in memoriam*), idealizador do primeiro protótipo de nosso eletrodo, e por emprestar diversos materiais elétricos para iniciarmos nossa pesquisa.

Ao meu co-orientador, Professor Luiz Humberto, que prontamente resolvia minhas dúvidas de eletroquímica, principalmente quando entrava em seu gabinete e desesperadamente pedia por explicações.

Aos Professores Marco Tadeu Grassi, pelas valiosas sugestões em meu exame de qualificação, e ao meu parecerista, Professor Márcio Bergamini, que com toda certeza me auxiliou com suas correções e também pelo atendimento de minhas dúvidas eletroquímicas.

Agradeço também à UFPR, ao PPGQ e ao CNPq.

Por ser estreita a senda - eu não declino,
Nem por pesada a mão que o mundo espalma;
Eu sou dono e senhor de meu destino;
Eu sou o comandante de minha alma.

William Ernest Henley

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	3
TABELA 2	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON	25
TABELA 3	PARÂMETROS CINÉTICOS E EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AVALIAR O EFEITO DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE RELEVÂNCIA NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO PROCESSO FENTON	28
TABELA 4	EFEITO DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS NA PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE H ₂ O ₂	39
TABELA 5	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE H ₂ O ₂ PELO SISTEMA ELETROQUÍMICO	41
TABELA 6	CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ E DE FORMAS FERROSAS E FÉRRICAS (mg L ⁻¹) DURANTE O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON	49
TABELA 7	CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ E DE FORMAS FERROSAS E FÉRRICAS (mg L ⁻¹) DURANTE O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON (ADIÇÃO DE CORANTE E Fe ²⁺ APÓS 30 min DE REAÇÃO)	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	DESCARTE DE EFLUENTE TÊXTIL <i>IN NATURA</i>	4
FIGURA 2	EXEMPLO DE CORANTE CONTENDO GRUPO AZO (VERMELHO CONGO)	4
FIGURA 3	EXEMPLO DE CORANTE REATIVO (AZUL QR-19)	5
FIGURA 4	CARBONO-FELT UTILIZADO PARA A CONSTRUÇÃO DO CÁTODO NO PROCESSO ELETRO-FENTON	15
FIGURA 5	INFLUÊNCIA DO MATERIAL CATÓDICO NA GERAÇÃO DE H ₂ O ₂ E NA DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL POR PROCESSO ELETRO-FENTON	16
FIGURA 6	INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTE VERMELHO DE ALISARINA POR PROCESSO ELETRO-FENTON.	17
FIGURA 7	INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NA GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE H ₂ O ₂	18
FIGURA 8	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS ENVOLVIDAS NO TRABALHO	20
FIGURA 9	ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES AZUL QR 19 CI 61200 (A) E LARANJA REATIVO 16 CI 17757 (B).	21
FIGURA 10	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FOTO-FENTON	22
FIGURA 11	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS ELETRO-FENTON. (A) SISTEMA DE PLACAS (21 cm ²), (B) ELETRODO CILÍNDRICO (253 cm ²).	23
FIGURA 12	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO NA REGIÃO DO VISÍVEL (A), DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) E DA RELAÇÃO LOGARÍTMICA DA ABSORBÂNCIA (C) DURANTE O TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE PADRÃO POR PROCESSO FENTON (EXPERIMENTO 4)	27
FIGURA 13	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO UV-VIS DURANTE O TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE PADRÃO POR PROCESSO FENTON (EXPERIMENTO 4).	29
FIGURA 14	MECANISMO PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 113 POR PROCESSOS FENTON	30
FIGURA 15	CONSUMO DE H ₂ O ₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO FENTON	31
FIGURA 16	MODIFICAÇÃO DO SINAL ESPECTRAL (A) DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FENTON	32
FIGURA 17	CONSUMO DE H ₂ O ₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FENTON	33

FIGURA 18	MODIFICAÇÃO DO SINAL ESPECTRAL (A) DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO FOTO-FENTON	35
FIGURA 19	CONSUMO DE H ₂ O ₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO FOTO-FENTON	36
FIGURA 20	MODIFICAÇÃO DO SINAL ESPECTRAL (A) DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FOTO-FENTON	37
FIGURA 21	CONSUMO DE H ₂ O ₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FOTO-FENTON.	38
FIGURA 22	DETALHES DA CONSTRUÇÃO E DA APLICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBON-FELT EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS ELETRO-FENTON. (A) SUPORTE DE PVC PERFURADO RECOBERTO COM MEMBRANA SEPARADORA DE BATERIA DE Pb (B) PEÇA DE CARBONO-FELT ENVOLVENDO O SUPORTE DE PVC, COM DOIS CONTATOS ELÉTRICOS DE LÂMINAS DE AÇO INOX (C) CÁTODO NO INTERIOR DO REATOR COM CAPACIDADE DE 1000 mL (D) MONTAGEM DOS ELETRODOS DO SISTEMA ELETRO-FENTON LIGADOS À FONTE DE ENERGIA EXTERNA (ÂNODO NA CAVIDADE CENTRAL DO CÁTODO)	43
FIGURA 23	CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ ELETROQUIMICAMENTE GERADA UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ 0,025 MOL L ⁻¹ , EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (J)	46
FIGURA 24	CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ ELETROQUIMICAMENTE GERADA UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ 0,075 MOL L ⁻¹ , EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (J).	46
FIGURA 25	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 592 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON	48
FIGURA 26	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 592 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON (ADIÇÃO DE CORANTE E Fe ²⁺ APÓS 30 min DE REAÇÃO)	50
FIGURA 27	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 494 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO ELETRO-FENTON	51
FIGURA 28	CONSUMO DE H ₂ O ₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO ELETRO-FENTON	52
FIGURA 29	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 667 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO ELETRO-FENTON	54
FIGURA 30	CONSUMO DE H ₂ O ₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO ELETRO-FENTON	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APHA – American Public Health Association.

AZUL QR-19 – Azul Remasol BTE.RN.

CF – Carbono-felt

LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

POAs – Processos Oxidativos Avançados.

PTFE - Politetrafluoretileno

RESUMO

Nas últimas décadas, o fenômeno da contaminação ambiental alcançou proporções globais. Dentro deste contexto, a atividade industrial costuma apresentar um papel de destaque, principalmente em razão da geração de uma vasta quantidade de resíduos, os quais, quando não adequadamente tratados, apresentam um elevado potencial poluente. Neste contexto é possível destacar as indústrias têxteis, as quais se caracterizam pelo elevado consumo de água e pela geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo elevada carga orgânica e forte coloração.

De maneira geral, tratamentos convencionais permitem uma remoção apenas parcial da carga de poluentes presentes neste tipo de resíduos, o que torna evidente a necessidade de novos sistemas de tratamento. Dentro do contexto das novas tecnologias de tratamento, destaque pode ser dado aos processos oxidativos avançados (POAs), os quais apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes resistentes, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização.

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a potencialidade de alguns processos oxidativos avançados, Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton, em relação à degradação de corantes têxteis e à remediação de resíduos de tingimento.

Nos estudos preliminares, envolvendo a degradação de corantes modelo (Azul QR-19 e Laranja Reativo 16) ficou demonstrada a elevada capacidade de degradação dos processos Fenton e foto-Fenton. Aplicados em condições experimentais otimizadas (pH: 3; H_2O_2 : 150 mg L^{-1} ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1}), ambos os processos permitem a rápida degradação dos grupos cromóforos, com remoção praticamente completa da cor em tempos de reação da ordem de 15 min. Nos processos Fenton, o lento consumo de H_2O_2 poderia garantir a ocorrência de reações por tempo de até 60 min. Entretanto, o rápido consumo de Fe^{2+} inviabiliza a reação por tempos prolongados, o que representa uma das maiores limitações do processo. Por sua vez, a presença de radiação poderia estender o tempo de aplicação do processo foto-Fenton, em virtude da regeneração contínua de espécies ferrosas. Infelizmente, a presença de radiação induz um rápido consumo de peróxido, o que torna o processo de degradação desfavorável a partir de tempos de reação da ordem de 20 min. Deste ponto de vista, a contínua geração de peróxido representa uma boa alternativa para aumentar o tempo de ação dos processos Fenton, o que justifica o desenvolvimento de processos eletro-Fenton.

O sistema eletroquímico de trabalho foi configurado com um cátodo cilíndrico de carbono-felt com área superficial de 253 cm^2 , juntamente com um ânodo de Pt de $6,0 \text{ cm}^2$. Nestas condições a geração de H_2O_2 foi maximizada (63 mg L^{-1}) trabalhando-se em meio oxigenado (1000 mL), com aplicação de densidade de corrente de $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de eletrólito (Na_2SO_4) de $0,075 \text{ mol L}^{-1}$. Nos estudos de degradação de

corantes modelo foi constatada eficiente degradação dos grupos cromóforos, com remoção completa da cor em tempos de reação da ordem de 30 min. Embora o processo de degradação se dê de forma mais lenta, em relação aos processos Fenton convencionais, o processo eletro-Fenton se sustenta por mais tempo, graças à contínua geração de peróxido.

Palavras chave: corantes têxteis, degradação, processos oxidativos avançados, Fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton.

ABSTRACT

In recent decades, the phenomenon of environmental pollution has reached global proportions. Within this context, industrial activity usually has a prominent role, mainly due to the generation of a vast amount of waste which, when not properly treated, have a high pollution potential. In this context it is possible to highlight the textile industries, which are characterized by high consumption of water and the generation of large volumes of liquid wastes containing high organic and strong staining.

Generally, conventional treatments provide only a partial removal of the load of pollutants present in this type of waste, which makes evident the need for new treatment systems. Within the context of new treatment technologies, emphasis can be given to advanced oxidation processes (AOPs), which present a high degradation efficiency in the face of numerous pollutants resistant, often allowing their complete mineralization.

This study aimed to evaluate the capability of some advanced oxidation processes, Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton for the degradation of textile dyes and dyeing waste remediation.

In preliminary studies, involving the degradation of model dye (Blue QR-19 and Reactive Orange 16) demonstrated a high capacity for degradation of Fenton and photo-Fenton. Applied under optimized conditions (pH 3; H_2O_2 : 150 mg L^{-1} ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1}), both processes allow the rapid degradation of chromophore groups, along with removal nearly complete color in reaction times of about 15 min. In Fenton, the slow consumption of H_2O_2 could guarantee any reaction time by up to 60 min. However, the rapid consumption of Fe^{2+} prevents the reaction time prolonged, which represents one of the major limitations of the process. In turn, the presence of radiation could extend the time of application of photo-Fenton process, due to the continuous regeneration of ferrous species. Unfortunately, the presence of radiation induces a rapid consumption of peroxide, which makes the process of degradation from adverse reaction times of about 20 min. From this point of view, the continuous generation of hydrogen peroxide represents a good alternative to increase the time of action of Fenton, which justifies the development of electro-Fenton processes.

The electrochemical system of work has been configured with a cylindrical cathode with carbon-felt surface area of 253 cm^2 , with a Pt anode of $6,0 \text{ cm}^2$. Accordingly H_2O_2 generation was maximized (63 mg L^{-1}) working in oxygenated medium (1000 mL), applying a current density of 1.6 mA cm^{-2} and concentration of electrolyte (Na_2SO_4) of 0.075 mol L^{-1} . In studies of dye degradation model was found efficient degradation of chromophore groups, with complete removal of color in reaction times of about 30 min. Although the degradation process takes place in a slower rate compared to conventional

Fenton process, the electro-Fenton process is sustained for longer, thanks to continuous generation of hydrogen peroxide.

Keywords: wastewater treatment, degradation of textile dyes, advanced oxidation processes, Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton.

1. INTRODUÇÃO

Além de permitir o acesso da população a inúmeros produtos de primeira necessidade, a atividade industrial gera uma vasta quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, os quais, se não tratados de maneira adequada, apresentam um elevado potencial poluente.

Em geral, o tratamento de efluentes industriais representa um problema de extrema complexidade, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos e da presença de uma grande variedade de poluentes orgânicos persistentes, de difícil degradação. Dentro deste contexto é possível destacar as indústrias têxteis, as quais se caracterizam pelo elevado consumo de água e pela geração de grandes volumes de resíduos líquidos contendo elevada carga orgânica e forte coloração.

Nestas indústrias, o tratamento de resíduos líquidos costuma ser realizado por rotinas denominadas convencionais, envolvendo, tipicamente, processos de coagulação química seguida de oxidação biológica. De maneira geral, referidos processos permitem a remoção de apenas uma parcela da matéria orgânica, com o inconveniente adicional de gerar grandes quantidades de lodos contaminados ou subprodutos que podem ser mais nocivos do que o poluente original (NETO, 2002).

Em função destes aspectos, o desenvolvimento de novos sistemas de tratamento, mais eficientes e economicamente viáveis, se apresenta bastante relevante. Dentre as novas alternativas de tratamento, destaque pode ser dado aos processos oxidativos avançados (POAs), os quais apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes resistentes, permitindo, em muitos casos, a sua completa mineralização.

O presente trabalho apresenta como principal objetivo avaliar a potencialidade de alguns dos processos oxidativos avançados, Fenton foto-Fenton e eletro-Fenton, em relação à degradação de poluentes orgânicos persistentes (corantes) representativos das atividades da indústria têxtil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MEIO AMBIENTE E POLUIÇÃO

Nas últimas décadas, o fenômeno de contaminação ambiental alcançou proporções globais, afetando praticamente todos os compartimentos ambientais. Dentre as variadas e complexas causas, é possível destacar o deletério efeito dos resíduos domésticos e industriais, os quais, em função do seu volume e natureza química, apresentam elevado potencial poluente.

O frágil equilíbrio biológico é continuamente afetado pela ação dos poluentes, o que se manifesta, por exemplo, na fauna, com a extinção de espécies que não conseguem se adaptar e com a superpopulação de espécies que se aproveitam de desequilíbrios na cadeia alimentar. Outros efeitos da poluição, talvez os mais destrutivos, são os que se relacionam com exposições contínuas a algumas substâncias, mesmo que em pequenas quantidades. Estas exposições podem ocorrer através dos alimentos, água e ar contaminados, podendo ocasionar futuramente problemas como doenças, síndromes e até mesmo mutações genéticas (NETO, 2002).

Geralmente, as plantas industriais que consomem grande quantidade de água para o processo fabril devolvem ao meio ambiente um elevado volume de resíduos, contendo uma elevada carga de poluentes. Em geral, o tratamento convencional dos resíduos não permite remover com eficiência os contaminantes, o que faz com que a disponibilização de técnicas de tratamento alternativas seja de suma importância, para a manutenção e a recuperação dos recursos naturais. Deve-se, portanto, priorizar os métodos industriais que produzam uma menor quantidade de poluentes e ainda, desenvolver processos de tratamento que sejam mais eficientes, devolvendo ao meio ambiente substâncias menos tóxicas do que os poluentes originais.

2.2. RESÍDUOS INDUSTRIAIS

2.2.1. Indústria Têxtil

Atualmente, o ramo têxtil brasileiro é formado por cerca de 30.000 empresas, entre fiações, tecelagens, malharias, estamparias, tinturarias e confecções, gerando em torno de 1,6 milhão de empregos formais e informais e fazendo com que o Brasil ocupe o sexto lugar na produção têxtil do planeta (BRASIL ATUAL, 2009). Adicionalmente, este setor possui uma participação histórica no desenvolvimento industrial do país, sendo um dos primeiros setores industriais implantados e tendo servido de estímulo para outros importantes setores de produção, como por exemplo: máquinas têxteis, fibras artificiais e sintéticas, embalagens e anilinas (VIEIRA, 1995).

Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam muito grandes, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de

água, aproximadamente 50 L por Kg de tecido beneficiado, o que faz com que o setor têxtil seja responsável por 15% do consumo industrial de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (KUNZ *et al.*, 2002). A composição média de um efluente têxtil típico é apresentada na Tabela 1.

TABELA 1. CARGA TÍPICA DAS ÁGUAS RESIDUAIS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

TIPO DE PRODUTO	% SOBRE O TOTAL
Agentes de engomagem	57
Umectantes e detergentes	18
Auxiliares de tingimento	7
Ácidos orgânicos	7
Preparação da fiação	5
Redutores	3
Corantes/ branqueadores ópticos	1
Outros	1

Fonte: SOUZA, K.V., 2009

Em geral, estima-se que aproximadamente 10 a 15% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento (Figura 1), o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (GUIVARCH *et al.*, 2003). Se considerarmos que mais de 700 mil toneladas de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo e que o Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 2,6% desta quantidade (ZANONI *et al.*, 2001), a importância da liberação de corantes no meio ambiente torna-se bastante evidente.

O setor têxtil consome aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos diferentes, sendo que os corantes que contêm o grupo azo aromático (Figura 2) representam cerca de dois terços do total (DANESHVAR *et al.*, 2008).



FIGURA 1. DESCARTE DE EFLUENTE TÊXTIL *IN NATURA*

Fonte: EFLUENTE TÊXTIL, 2009

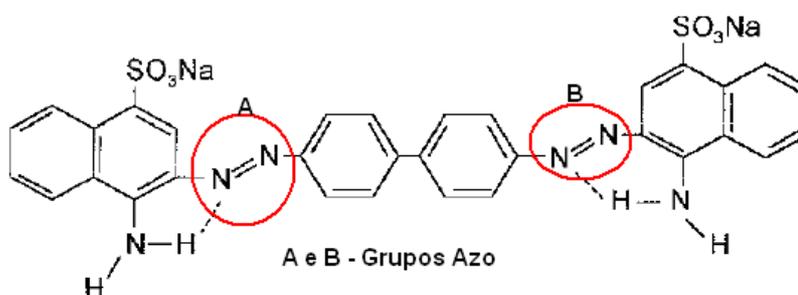


FIGURA 2. EXEMPLO DE CORANTE CONTENDO GRUPO AZO (VERMELHO CONGO)

Fonte: GUARATINI, C.C. I.; ZANONI, M.V.B., 2000

2.2.2. Corantes têxteis

No setor fabril, o processo de tingimento ganha destaque sendo um dos fatores fundamentais para o sucesso dos produtos têxteis. Desta forma, o alto grau de fixação da cor nas fibras em eventos como exposição à luz, lavagem e transpiração, bem como o uso prolongado dos produtos é uma característica amplamente buscada nesse processo. Para atender essas propriedades, os compostos que conferem cor à matriz têxtil devem proporcionar resistência ao desbotamento, elevada afinidade e uniformidade na coloração.

De maneira geral, os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, triarilmetano, azina, etc) (UEDA, 2006) ou em função do método utilizado para fixação na fibra têxtil. Os corantes reativos, por exemplo, são compostos que formam ligação covalente com os grupos hidroxila, amino ou tiól das

fibras têxteis, por meio de um grupo eletrofílico (reativo). Dentre os numerosos tipos de corantes reativos, destaque pode ser dado aos que contém como grupos cromóforos a função azo e antraquinona, e clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Uma importante propriedade desse tipo de corante é a sua elevada solubilidade em água e a formação de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, conferindo maior estabilidade da cor na fibra tingida (ZANONI *et al.*, 2001). Um exemplo de corante reativo é o Azul de Remazol ou Azul QR-19 (Figura 3), corante utilizado neste trabalho como substrato padrão.

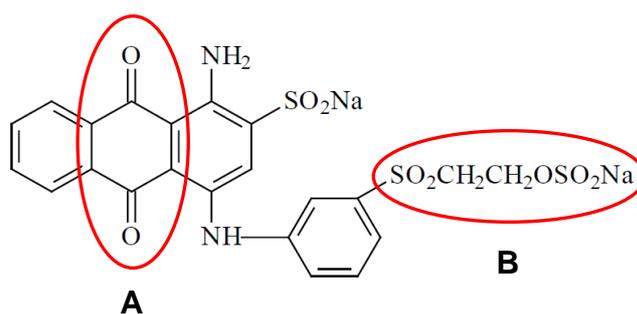


FIGURA 3. EXEMPLO DE CORANTE REATIVO (AZUL QR-19)

(A) grupo cromóforo (B) grupo reativo

Fonte: SOUZA, K.V., 2009

Apesar da pouca evidência de que os corantes apresentem um risco de toxicidade aguda, é importante minimizarmos a exposição aos mesmos, pois os efeitos nocivos à saúde podem levar meses ou anos para se desenvolverem. Por estes motivos, os riscos crônicos dos corantes e intermediários devem ser levados em consideração, principalmente devido a suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Dentro deste contexto, o grupo de corantes que tem atraído maior atenção são os que contêm a função azo-aromático como cromóforo, os quais, como já mencionado, constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. (GUARATINI e ZANONI, 2000; ÖZCAN *et al.*, 2009).

Desta forma, o potencial poluente dos resíduos têxteis envolve problemas estéticos associados à presença de corantes e detergentes, efeitos crônicos associados à geração de fragmentos com atividade carcinogênica e efeitos menos específicos associados, por exemplo, com alterações em ciclos biológicos relacionados com o processo de fotossíntese (KUNZ *et al.*, 2002).

Por estes motivos, a aplicação de rotinas de tratamento que permitam remediar os diversos parâmetros físico-químicos que caracterizam os resíduos têxteis se mostra bastante relevante.

2.2.3. Processos convencionais de tratamento

Normalmente, a elevada complexidade dos resíduos industriais impede a sua remediação recorrendo-se, apenas, a um tipo de processo. Desta forma, é usual a instalação de rotinas que associam vários tipos de processos, habitualmente físicos, químicos e biológicos.

2.2.3.1. Processos Físicos

Processos físicos fazem parte de quase todas as rotinas convencionais de tratamento, envolvendo o uso de sistemas de separação de fases (flotação, sedimentação, decantação, centrifugação e filtração), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (DANESHVAR *et al.*, 2008).

Dentre estes processos, a separação por membranas permite realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, entre outros), fundamentando-se nas propriedades semipermeáveis das membranas. Estes processos permitem uma efetiva depuração dos efluentes, contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, na qual se encontram concentrados (ÖZCAN *et al.*, 2009). Assim, a disposição ou tratamento destas novas fases representa um dos maiores inconvenientes deste tipo de tratamento (DANESHVAR *et al.*, 2008).

2.2.3.2. Processos Biológicos

Os principais processos biológicos utilizados em rotinas de tratamento são fundamentados em processos de oxidação biológica aeróbia (ex. sistema de lodos ativados, filtros biológicos e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendentes) e mista (digestão do lodo e fossas sépticas). O tratamento com lodos ativados representa um processo biológico com uma eficiente taxa de degradação, permitindo uma elevada capacidade para remoção de DBO em tempos relativamente pequenos. O processo é aplicado na forma de tanques de aeração contendo consórcios de microorganismos, os quais se proliferam utilizando os resíduos como fonte de carbono e nitrogênio (PEREIRA e FREIRE, 2005). O processo é fundamentado na utilização de microorganismos que formam flocos que decantam facilmente. O efluente é depositado

em tanques onde são agitados e aerados juntamente com o lodo, e nesta etapa ocorre o processo de oxidação da matéria orgânica, convertendo-a em CO_2 , H_2O , NH_4 e nova biomassa. Numa segunda etapa, o efluente passa por um processo de sedimentação dos flocos microbiais produzidos durante a fase de oxidação (PEREIRA e FREIRE, 2005). Com a constante recirculação dos lodos ativados, grande parte dos microorganismos é conservado por mais tempo no meio degradante, possibilitando uma oxidação mais eficiente dos compostos orgânicos, o que reduz o tempo de retenção do efluente.

Embora eficiente na remoção de matéria orgânica biodegradável, o sistema apresenta inconvenientes práticos, dentre os que se conta a necessidade de uma ampla área para instalação, a produção de grandes quantidades de lodo (biomassa) e a sua extrema sensibilidade a cargas de choque. Esta última característica faz com que o controle de condições experimentais (pH, temperatura e concentração de nutrientes) deva ser bastante rigoroso (PEREIRA e FREIRE, 2005).

É preciso ressaltar ainda que nem todos os compostos orgânicos são degradados por este tipo de sistema. Em geral, existe um grande número de substratos que se apresenta resistentes a este tipo de tratamento, destacando compostos organoclorados, nitroaromáticos e corantes têxteis. Neste caso, a remoção pode estar associada à adsorção dos substratos nos flocos de biomassa, o que envolve, portando, apenas processos de transferência de fases (PEREIRA e FREIRE, 2005; ÖZCAN *et al.*, 2009).

2.2.3.3. Processos Químicos

Os processos químicos de tratamento de efluentes são caracterizados pela utilização de produtos químicos (ex. agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção), os quais permitem a remoção da carga poluente ou o seu condicionamento para tratamentos subseqüentes (GIORDANO, 2004).

A cloração é um exemplo de processo químico que possui uma utilidade evidente, sendo sua substituição bastante dificultosa. Contudo existem restrições relativas às suas conseqüências ambientais, devido à formação de produtos secundários nocivos, perpetuando a carga poluente do efluente.

As rotinas de floculação/decantação são bastante populares nas estações de tratamento das indústrias têxteis, permitindo, muitas vezes, uma eficiente remoção da carga de corantes residuais. Entretanto, o processo apresenta o inconveniente de gerar grandes volumes de lodo contaminado, de difícil disposição.

Processos de oxidação química envolvendo o uso de agentes como ozônio e hipoclorito podem ser bastante eficazes na remoção da cor dos resíduos. Entretanto, a baixa capacidade de mineralização destes sistemas costuma envolver a geração de

poluentes secundários, os quais, eventualmente, podem ser mais tóxicos do que os compostos de partida (ÖZCAN *et al.*, 2009).

2.3. NOVAS TENDÊNCIAS DE TRATAMENTO

Como já discutido, existem várias alternativas para o tratamento convencional de resíduos oriundos do beneficiamento têxtil. Entretanto, grande parte destas alternativas apresenta deficiências crônicas, dentre as que destacam a degradação apenas parcial dos substratos, a sua remoção por transferência de fases e a geração de subprodutos de maior potencial poluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Em função destes argumentos, inúmeros estudos têm sido realizados visando estabelecer processos de maior eficiência de degradação, principalmente frente a substratos sabidamente resistentes, como os corantes têxteis. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado aos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

2.3.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são, por definição, processos oxidativos fundamentados na geração de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Com potencial padrão de redução de 2,8 V vs EPH, radical hidroxila apresenta uma elevada capacidade de degradação oxidativa, reagindo com uma extensa variedade de compostos orgânicos e promovendo, na maioria dos casos, a sua completa mineralização (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

As reações de oxidação que envolvem agentes químicos, como peróxido de hidrogênio, ozônio e cloro, geralmente são termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente desfavorecidas. Por sua vez, a presença de radicais hidroxila desencadeia reações extremamente rápidas, usualmente com velocidade de 1 milhão a 1 bilhão de vezes maior do que as reações fundamentadas em outros oxidantes químicos (MUNTER, 2001).

Em geral, a geração de radicais hidroxila pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo e em sistemas irradiados ou não (MUNTER, 2001). Dentre os processos heterogêneos irradiados é possível destacar a fotocatalise heterogênea, enquanto que no outro extremo, dos processos homogêneos não irradiados, destaque deve ser dado aos processos Fenton (MUNTER, 2001).

2.3.1.1. Sistema Fenton

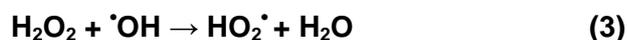
Dentre as várias alternativas existentes para a produção de radicais hidroxila os processos Fenton merecem importante destaque, principalmente em função da sua elevada eficiência de degradação, simplicidade operacional (sistema homogêneo) e baixo

custo de aplicação. Proposto inicialmente por H. J. Fenton, em 1894, o reagente de Fenton consiste em uma mistura de H_2O_2 e íons ferrosos (Equação 1), a qual permite a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) de acordo com a reação apresentada a seguir (AGUIAR *et al.*, 2007).

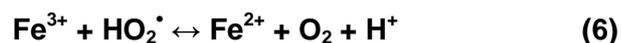
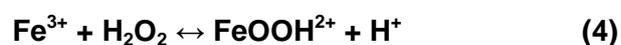


Depois de gerados, os radicais hidroxila reagem rapidamente e indiscriminadamente com a maioria dos compostos orgânicos, através da adição à dupla ligação ou por abstração de um átomo de hidrogênio das moléculas orgânicas (PEREIRA, 2006). Atuando como um eletrólito ou nucleófilo, o radical $\cdot\text{OH}$ ataca os anéis aromáticos, inclusive em posições substituídas, causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação.

Em função da sua natureza radicalar, o processo Fenton pode envolver a ocorrência de diversas reações paralelas, as quais tornam o processo bastante complexo. Algumas reações se caracterizam pelo seqüestro de radical hidroxila (Equações 2 e 3), podendo ser consideradas como reações de finalização que diminuem a eficiência de degradação do sistema:



Outras, por sua vez, envolvem a participação das espécies férricas originalmente formadas (sistema *like-Fenton*), com formação de oxidantes menos enérgicos, como radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), e regeneração de formas ferrosas (AGUIAR *et al.*, 2007; PEREIRA, 2006):



Na presença de radical hidroxila, espécies orgânicas podem gerar outras espécies radicalares, por abstração de hidrogênio (Equação 7). Referidos radicais orgânicos podem reagir com oxigênio formando superóxidos (Equação 8), os quais se decompõem naturalmente até completa mineralização (PEREIRA, 2006):

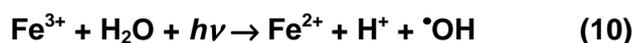


Para um bom funcionamento do processo Fenton, alguns parâmetros devem ser avaliados como pH, temperatura, natureza do substrato orgânico e concentração dos reagentes $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Esses aspectos determinam a eficiência global da reação, pois suas relações podem interferir tanto na produção quanto no consumo dos radicais hidroxila.

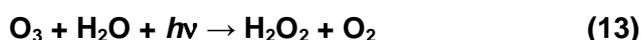
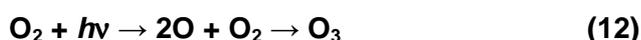
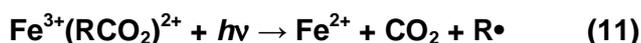
Inúmeros trabalhos relacionados com a degradação de corantes têxteis pelo sistema Fenton tem sido relatados, destacando trabalhos envolvendo corante Preto Reativo 5 (LUCAS *et al.*, 2007), Azul Turquesa e Laranja (BALI e KARAGOZOGLU, 2007), Vermelho Procion e Cibracom (NÚÑEZ *et al.*, 2007) e outros 20 corantes diferentes (XU, 2004). De maneira geral, todos estes trabalhos relatam a completa degradação dos grupos cromóforos em tempos de reação inferiores a 60 min, com mineralização apenas parcial dos substratos.

2.3.1.2. Sistema Foto-Fenton

O sistema foto-Fenton consiste na combinação de H_2O_2 , íons ferrosos e radiação UV (Equação 10), o qual produz mais radicais hidroxila em comparação com o método Fenton convencional (Equação 9):



De maneira geral a eficiência de degradação dos sistemas assistidos por radiação é bastante superior, em razão da maior produção de radicais hidroxila, da regeneração de íons ferrosos e da fotodegradação de complexos orgânicos que podem interromper o processo de degradação (Equação 11, PEREIRA, 2006). Adicionalmente, a presença de radiação pode favorecer a geração de oxidantes auxiliares, com destaque para ozônio e peróxido de hidrogênio (Equações 12 e 13, GOMBRONI *et al.*, 2007).



Em geral, a eficiência dos sistemas Fenton, assistidos ou não por radiação, é dependente da concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio. Nos

processos assistidos por radiação, entretanto, o peróxido é rapidamente consumido, o que faz com que o processo se torne desfavorável a partir dos primeiros 15 a 30 min de reação. Adicionalmente, o uso de elevadas concentrações de peróxido pode diminuir a eficiência do processo, em razão do seqüestro de radical hidroxila (Equação 3). Desta forma, os processos Fenton assistidos por radiação apresentam uma eficiência máxima, quando o peróxido de hidrogênio é adicionado continuamente, sem ultrapassar o valor limite que implica em perda de eficiência (MONTEAGUDO *et al.*, 2009).

É possível verificar na literatura inúmeros estudos de degradação de corantes têxteis por processos foto-Fenton, incluindo o tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil (Rodriguez, 2002; Kang, 1999; Arslan e Balcioglu, 1999), com resultados bastante satisfatórios. No tratamento de soluções de corantes têxteis, como Laranja 2 (GUMY *et al.*, 2005, MONTEAGUDO, 2009), Amarelo 3, Azul 2 e Violeta 2 (PAPIC *et al.*, 2009) tem sido relatado elevadas taxas de mineralização.

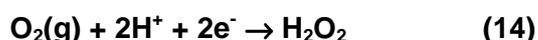
2.3.1.3. Sistema Eletro-Fenton

No processo Fenton, o consumo dos reagentes ocorre de maneira muito rápida, resultando numa mineralização parcial da matéria orgânica. Este déficit do processo pode ser solucionado com a geração *in situ* de H_2O_2 , sendo este procedimento realizado com a eletrogeração do produto no cátodo de uma célula, com a utilização de gás O_2 . Esta metodologia consiste no sistema eletro-Fenton, o qual corresponde a um Processo Oxidativo Avançado relativamente recente, que pode ser dividido nas 4 sistemas salientadas a seguir (TING *et al.*, 2008):

- (i) O H_2O_2 é aplicado externamente, enquanto um ânodo de ferro é utilizado como fonte de Fe^{2+} ;
- (ii) O Fe^{2+} e o H_2O_2 são gerados eletroquimicamente usando um ânodo de sacrifício e um cátodo na presença de oxigênio;
- (iii) O Fe^{2+} é aplicado externamente, enquanto o H_2O_2 é gerado por um cátodo na presença de oxigênio;
- (iv) O reagente Fenton é utilizado para produzir radicais hidroxila, enquanto o Fe^{2+} é recuperado através da redução do Fe^{3+} sobre o cátodo.

Embora a geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio (sistema iii) por redução catódica do oxigênio dissolvido (Equação 14, PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2008) seja dificultada pela baixa solubilidade do oxigênio, o sistema permite uma contínua geração de peróxido, o que, pelo menos em princípio, permite contornar os inconvenientes antes salientados. Adicionalmente, a produção *in situ* do H_2O_2 evita o

transporte e o armazenamento do produto, o que representa uma enorme vantagem para implementação de sistemas operando em grande escala.

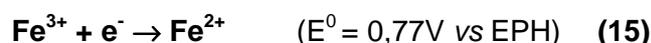


Nestes sistemas, a geração eletroquímica de peróxido é bastante favorecida (E^0 de 0,68V vs EPH). Entretanto, a estabilidade e a geração de H_2O_2 dependem de alguns fatores, dentre os que destacam a configuração da célula eletroquímica, o material constituinte do cátodo e a otimização das condições experimentais.

Em geral, o H_2O_2 pode ser acumulado em meio aquoso através da redução do O_2 dissolvido, utilizando-se eletrodos a base de carbono com elevada área superficial. Dentro deste contexto destacam materiais como: carbono-felt, fibra de carbono ativado (ACF), grafite, carbono/grafite politetrafluoretileno (PTFE), dentre outros (PIMENTEL, 2008).

Assim, o processo eletro-Fenton costuma ser aplicado em reatores normalmente construídos em cela não-dividida, contendo dois eletrodos: um feltro de carbono (carbono-felt) funcionando como cátodo e uma rede cilíndrica de platina correspondente ao ânodo (ÖZCAN *et al.*, 2009).

Com a contínua produção de H_2O_2 , o sistema Fenton convencional é realizado com a adição de uma pequena quantidade de íons Fe^{2+} à solução acidificada, e assim a produção de radicais hidroxila ocorre de acordo com a expressão apresentada na Equação 1. Adicionalmente, espécies ferrosas podem ser continuamente regeneradas, em função da favorável redução catódica dos íons férricos (Equação 15, MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2008).

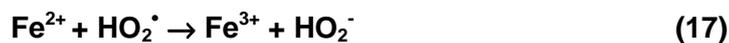


Em função deste favorável processo, a reação de Fenton pode ser viabilizada pela adição direta de íon férrico, resultando em uma degradação similar àquela propiciada pelo uso de Fe^{2+} .

Finalmente, a elevada capacidade de degradação do sistema eletro-Fenton é devida à presença de radical hidroxila oriunda de processos Fenton e da descarga anódica da água, conforme apresentado na Equação 16, embora esta última reação seja bastante dependente da natureza dos materiais anódicos.



Porém, deve-se ressaltar que uma parte do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formado é perdido ao reagir com o Fe^{2+} e com o H_2O_2 , de acordo com as Equações 2 e 3 (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2008). Pode ocorrer também uma queda considerável da taxa do reagente Fenton através da oxidação do Fe^{2+} com o radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) (Equação 17) e no ânodo da célula, como demonstrado na Equação 18.



O sistema eletro-Fenton utiliza a mesma tecnologia que os outros sistemas eletroquímicos e de eletro-oxidação conhecidos, mas difere na utilização de gás O_2 puro ou ar que é borbulhado na solução ou injetado diretamente no material catódico (geralmente compostos carbonáceos). O pH do efluente deve ser regulado num valor próximo de 3,0 para que a reação de geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) seja garantida. Outros parâmetros como a concentração dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a natureza do eletrólito de suporte, a diferença de potencial, a densidade de corrente e a distância entre os eletrodos também devem ser otimizados, pois afetam a produção do radical hidroxila.

Após estudo realizado com vários corantes orgânicos sintéticos, Martínez-Huitle e Brillas (2008) afirmam que os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA), como o sistema eletro-Fenton, fornecem uma descoloração total e quase completa mineralização na maioria dos casos. Quando comparado com outros processos de degradação, o sistema eletro-Fenton apresenta um desempenho semelhante ao do método que utiliza ânodos de diamante, mas com uma eficiência superior quando comparado a eletro-oxidação indireta que utiliza reagentes clorados, sendo ainda ressaltado que o uso do sistema eletro-Fenton evita a produção de derivados tóxicos e indesejáveis.

Para a degradação de corantes azóicos é comum utilizar como ânodo da célula eletroquímica peças de Pt pura. Muitos estudos determinam que uma eficiente degradação depende de vários parâmetros como: valor de pH, concentração de corante, material catódico, eletrólito de suporte, densidade de corrente e potencial anódico. Ao analisar estes parâmetros e ao utilizar Pt como material anódico, muitos autores reconhecem sua alta eficiência de descoloração no tratamento de corantes orgânicos. No entanto, a Pt possui um teor de descontaminação do meio muito baixo, decorrente do seu comportamento de ânodo ativo, sendo que uma pequena quantidade de $\cdot\text{OH}$ heterogêneo é acumulado na superfície durante a reação (PIMENTEL, 2008).

Recentemente, eficiente degradação de corantes sintéticos tem sido relatada pelo uso de sistemas eletro-Fenton assistidos por radiação. O favorável efeito da radiação foi

recentemente relatado por WANG *et al.* (2008), em estudos de degradação de soluções do corante vermelho ácido 14. Em geral, admite-se que a radiação provoca sensíveis aumentos na eficiência de degradação, em função de duas características principais. Uma relacionada com a geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, por fotorredução de íons férricos (PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2008), e outra relacionada com a degradação fotocatalítica de complexos formados entre íons férricos e os ácidos carboxílicos formados pela degradação da molécula de corante (Equação 11, TING *et al.*, 2009).

A literatura apresenta vários trabalhos envolvendo a degradação de poluentes orgânicos oriundos das indústrias têxtil, através dos sistemas Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. Dentro do contexto dos sistemas eletro-Fenton, a degradação de corantes orgânicos sintéticos se apresenta rápida e satisfatória (PANIZZA e CERISOLA (2009); DANESHVAR *et al.*, 2008; ÖZCAN *et al.*, 2009; GUIVARCH *et al.*, 2003), podendo ser utilizada com sucesso no tratamento de resíduos contendo este tipo de poluentes.

2.3.1.3.1. Fatores que afetam a produção de H_2O_2

Por motivos óbvios, a taxa de eletrogeração de H_2O_2 afeta significativamente a eficiência do tratamento de águas residuais através da utilização da tecnologia eletro-Fenton. Desta forma, fatores já mencionados, como a constituição do material para construção do cátodo, taxa de oxigenação, efeito do pH e densidade de corrente são alguns dos elementos que podem contribuir para uma melhor eficiência na produção eletroquímica de H_2O_2 .

a) Efeito dos materiais constituintes do cátodo

Segundo WANG (2010), vários materiais podem ser utilizados para a construção do cátodo da célula eletrolítica nos processos eletro-Fenton. Dentre estes materiais, destaque pode ser dado aos que são constituídos à base de carbono, como grafite, carbono vítreo, esponja de carbono e carbono-felt. Os eletrodos constituídos de grafite são tradicionalmente utilizados devido ao seu baixo custo, mas possuem inconvenientes associados à baixa solubilidade do oxigênio em soluções aquosas, prejudicando a eficiência na produção eletroquímica do H_2O_2 .

Normalmente, os eletrodos são produzidos na forma de sistemas de difusão de gás, os quais são considerados bastante eficientes para a produção do H_2O_2 , mas apresenta uma superfície catódica relativamente pequena, tornando-se inadequado aplicá-lo em sistemas destinados a um grande volume de águas residuais (DA POZZO, 2005). Além destes fatores, o alto custo e a instabilidade de operação à longo prazo também dificultam sua utilização.

Desta forma, os eletrodos constituídos de carbono-felt mostram-se mais atrativos para a confecção do sistema eletroquímico. Uma das características desse material é o seu perfil tridimensional e elevada área superficial, superando os eletrodos planos. Essas áreas eletronicamente ativas proporcionam aos sistemas oxigenados, uma melhor distribuição do gás que move-se através de sua estrutura porosa (PIMENTEL, 2008). O carbono-felt apresenta-se na forma de um feltro ou fibra, constituído de malhas sobrepostas, flexível e de fácil manuseio (Figura 4). Possui alta estabilidade à temperatura, baixa resistência elétrica, e alta permeabilidade, o que permite um escoamento rápido quando em solução (AGÜÍ, 2006).

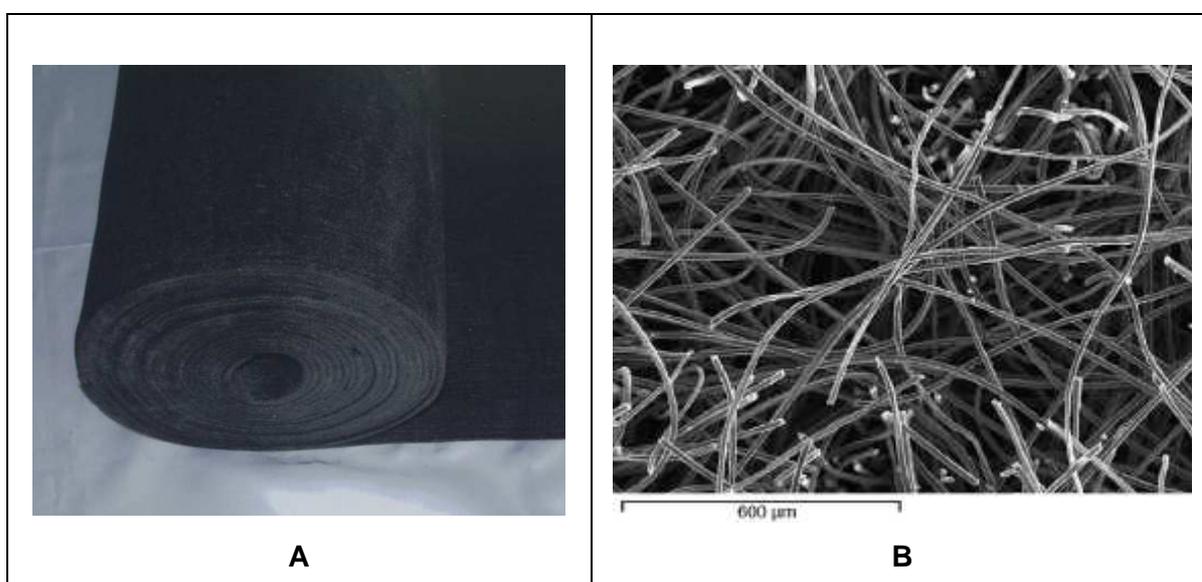


FIGURA 4. (A) CARBONO-FELT UTILIZADO PARA A CONSTRUÇÃO DO CÁTODO NO PROCESSO ELETRO-FENTON. (B) DESTAQUE PARA A MICROGRAFIA DO MATERIAL CATÓDICO.

O efeito da natureza do material catódico na capacidade de degradação do sistema eletro-Fenton pode ser facilmente observado nos antecedentes apresentados na Figura 5. Neste caso, a utilização de carbono-felt favorece a produção de H_2O_2 e, conseqüentemente, a degradação de um corante por processos eletro-Fenton, em função da sua grande área superficial ($1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), o que, por sua vez, favorece a interação eletroquímica com o oxigênio dissolvido (WANG *et al.*, 2005).

Vários trabalhos são encontrados na literatura que citam a utilização do carbono-felt para a confecção de eletrodos nos processos eletro-Fenton, para a degradação de inúmeros compostos poluentes, incluindo efluentes têxteis. Exemplo disso são os estudos

para a oxidação do verde malaquita por Oturan (2008) e a remoção de corantes sintéticos por Sirés (2008). Oturan e colaboradores (2008) em outro estudo também citam a utilização do eletrodo de carbono-felt para a degradação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, enquanto Pimentel (2008) refere-se à degradação do fenol.

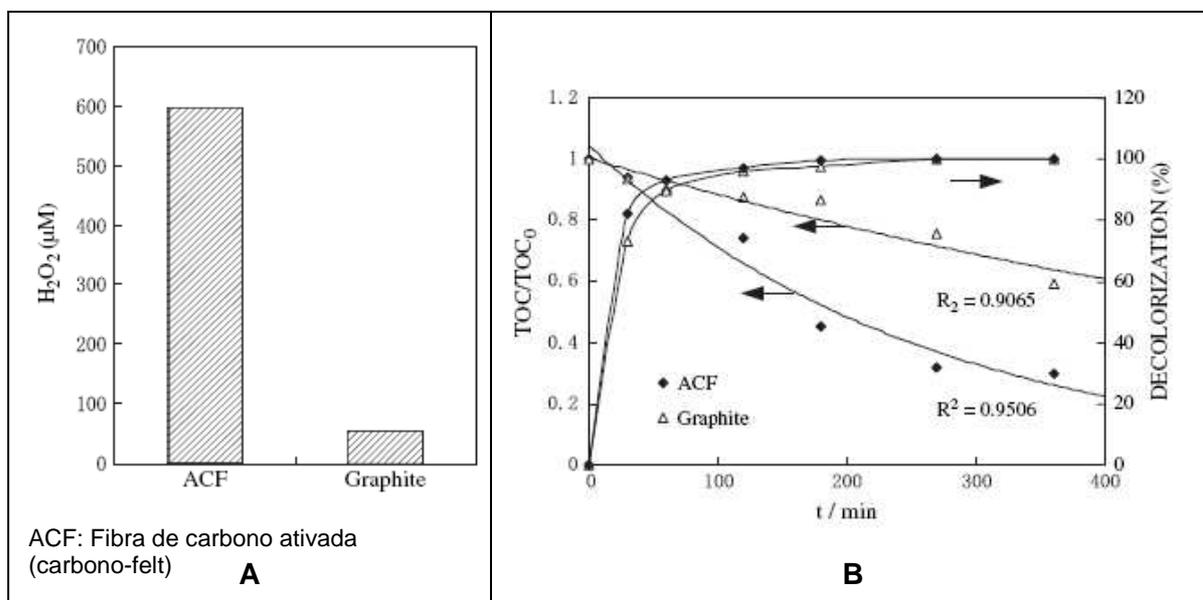


FIGURA 5. INFLUÊNCIA DO MATERIAL CATÓDICO NA GERAÇÃO DE H₂O₂ E NA DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL POR PROCESSO ELETRO-FENTON (**FONTE:** WANG *et al.*, 2005).

b) Efeito da oxigenação

A etapa da oxigenação da solução dos processos eletro-Fenton é um dos principais fatores que afetam a quantidade de produto no meio. Os gás oxigênio deve ser previamente dissolvido em solução, sendo posteriormente transferido para a superfície do cátodo, permanecendo adsorvido, onde finalmente sofrerá redução produzindo H₂O₂ em meio ácido (WANG, 2010). Com o aumento da taxa de oxigênio dissolvido, aumenta também a transferência de massa e por consequência a concentração de H₂O₂ produzido.

Segundo Pimentel (2008), a redução da concentração de oxigênio dissolvido favorece reações competitivas no cátodo, produzindo menor quantidade de H₂O₂ em detrimento da produção de hidrogênio, através da redução da acidez, e/ou da redução de compostos orgânicos. Por outro lado, o aumento da concentração de oxigênio dissolvido também pode diminuir a eficiência do processo, pois reduz a performance hidrodinâmica da célula eletrolítica.

c) *Efeito do pH*

O pH da solução não é apenas um fator fundamental para a eficiência do processo Fenton, mas também é um fator crucial para a eletrogeração de H_2O_2 . No processo Fenton convencional, espécies de ferro começam a precipitar como hidróxidos de ferro em maiores valores de pH. Por outro lado, são formadas espécies de complexos de ferro estáveis com H_2O_2 em valores mais baixos de pH, levando a desativação dos catalisadores. Conseqüentemente, a eficiência diminui drasticamente (PIMENTEL, 2008). Desta forma, as reações de Fenton são realizadas em pH variando entre 2 a 4, sendo o ideal 3. No que tange a produção de H_2O_2 , o pH baixo é teoricamente favorável, porque a conversão de oxigênio dissolvido para H_2O_2 consome prótons em solução ácida como mostrado na Equação 14. No entanto, um pH baixo também promove a evolução de H_2 , reduzindo o número de sítios ativos para a geração de H_2O_2 , conforme Equação 19 (WANG, 2010):



A influência do pH do meio na capacidade de degradação do sistema eletro-Fenton é ilustrada na Figura 6. De acordo com informações de PANIZZA e CERIZOLA (2009), a maior eficiência de degradação do sistema pode ser observada em pH próximo de 3. Acima deste valor, a eficiência é diminuída, em função da diminuição de espécies solúveis de ferro, enquanto que em valores de pH inferiores a 3, a protonação do peróxido de hidrogênio leva à formação de íon oxônio ($H_3O_2^+$), de menor reatividade frente às espécies ferrosas.

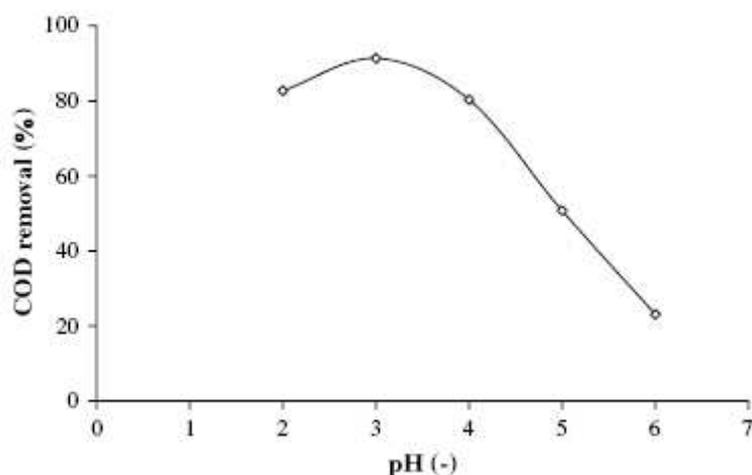


FIGURA 6. INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTE VERMELHO DE ALISARINA POR PROCESSO ELETRO-FENTON. (FONTE: PANIZZA E CERIZOLA, 2009).

d) Efeito da densidade de corrente aplicada

A densidade de corrente corresponde à razão entre a corrente aplicada e a superfície do eletrodo de trabalho. Ao alterar a corrente ou a área superficial do eletrodo de trabalho pode-se mudar a densidade de corrente aplicada. Mantendo a área do eletrodo constante e aumentando a corrente aplicada é possível acrescer a taxa de produção de H_2O_2 e por conseqüência a taxa de radicais hidroxila. Para tanto, numa análise primária, uma maior densidade de corrente aplicada proporciona maior taxa de degradação do meio, o que é naturalmente esperado em um processo eletroquímico.

Porém, é necessário ressaltar que no processo eletro-Fenton, o substrato poluente, a água e o oxigênio dissolvido são consumidos a partir da aplicação da corrente elétrica (PIMENTEL, 2008). Desta forma, o aumento desta corrente possui um limite, que normalmente é definida em função da área do eletrodo de trabalho. Densidades de corrente superiores que este limite podem promover reações paralelas, reduzindo o rendimento da célula eletroquímica. Essa tendência da ocorrência de reações paralelas não oxidantes de OH, podem ocorrer através da oxidação anódica de O_2 e sua recombinação em H_2O_2 (SIRÉS, 2007).

Estas observações são muito bem ilustradas pela Figura 7, que apresenta o efeito da densidade de corrente na geração eletroquímica de peróxido em processos eletro-Fenton. Enquanto a eficiência do sistema é maximizada pelo uso de correntes da ordem de 9 mA cm^{-2} , a produção de H_2O_2 é significativamente reduzida pelo uso de maiores densidades (13 mA cm^{-2}), tipicamente em razão da decomposição anódica do peróxido e da ocorrência de reações competitivas (LEI *et al.*, 2010).

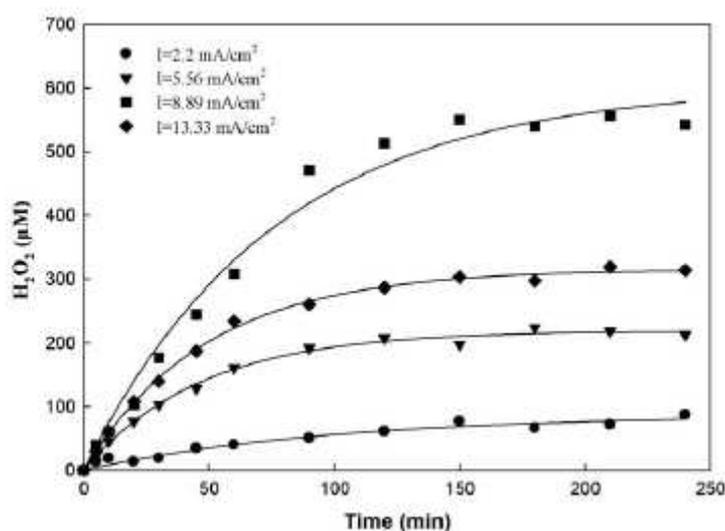


FIGURA 7. INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NA GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE H_2O_2 . (FONTE: LEI *et al.*, 2010).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Devido à problemática ambiental apresentada pelo descarte inadequado de efluentes têxteis, é de fundamental importância que estes rejeitos tenham um tratamento adequado antes que voltem aos cursos hídricos. Visto que os tratamentos convencionais não atendem às necessidades de remediação destes poluentes, a aplicação dos processos oxidativos avançados torna-se bastante atrativa.

Desta forma, o objetivo deste trabalho está representado pela avaliação da potencialidade de alguns processos oxidativos avançados do tipo Fenton (Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton), em relação à degradação de espécies químicas que caracterizam efluentes têxteis (corantes).

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realização de estudos de degradação de soluções aquosas contendo espécies químicas características de resíduos têxteis (corantes), por processos Fenton e foto-Fenton.

Montagem de um reator de bancada, que permita o tratamento de resíduos líquidos contendo corantes têxteis por processos eletro-Fenton. Estudo da produção de H_2O_2 com diferentes materiais catódicos, bem como a otimização da geometria do cátodo no sistema eletroquímico, para identificar as melhores condições de produção de peróxido de hidrogênio e de degradação do substrato.

Estudo do efeito de variáveis operacionais de relevância (ex. pH, concentração de eletrólito, concentração de oxigênio dissolvido, densidade de corrente aplicada, etc.), visando maximizar a produção de peróxido de hidrogênio e a eficiência de degradação de substrato padrão (corante têxtil).

Realização de estudos de remediação de resíduos têxteis, principalmente oriundos de operações de tingimento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ESTRATÉGIA DE TRABALHO

O trabalho foi dividido em quatro etapas fundamentais, cada uma das quais é representada no fluxograma apresentado na Figura 8. Em primeiro lugar, a eficiência de degradação dos processos Fenton e foto-Fenton convencionais foi avaliada, utilizando-se o corante azul QR 19 como substrato padrão. Nessa etapa, o efeito das principais variáveis operacionais foi estudado por sistemas de planejamento fatorial de experimentos, enquanto que a capacidade de degradação dos sistemas foi avaliada por espectrofotometria UV-Vis. Posteriormente, diversos estudos preliminares foram conduzidos para selecionar materiais eletródicos, objetivando maximizar a geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio. Seguidamente, um eletrodo de trabalho foi construído, dando-se início aos estudos de otimização na produção de peróxido e de degradação de soluções aquosas do corante padrão, por processos eletro-Fenton. Finalmente, estudos de remediação de resíduos têxteis por processos eletro-Fenton foram realizados, utilizando-se as condições previamente otimizadas.

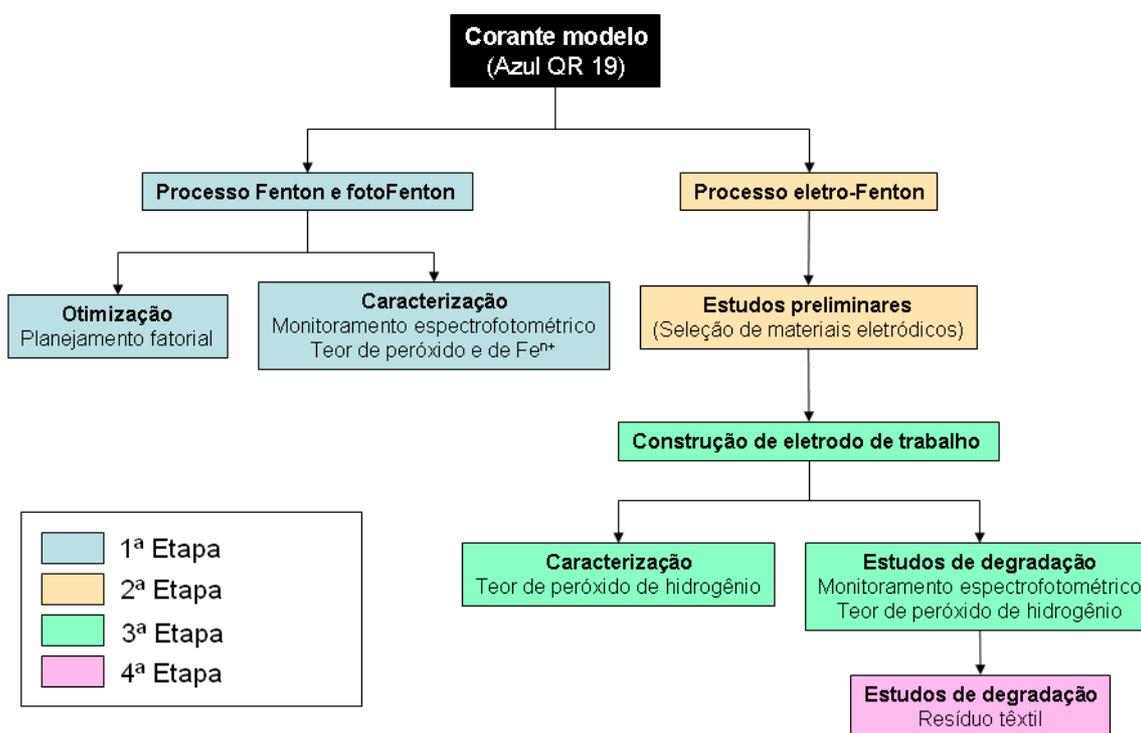


FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ETAPAS ENVOLVIDAS NO TRABALHO.

4.2. REAGENTES

Os corantes reativos Azul QR 19 (DyStar) e Laranja Reativo 16 (ALDRICH) foram utilizados em solução aquosa, em concentração de 20 mg L^{-1} . A estrutura química destes corantes é apresentada na Figura 9.

Sulfato ferroso PA ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ISOFAR).

Soluções aquosas de peróxido de hidrogênio foram preparadas a partir de solução-estoque 50% (m/V) da Peróxidos do Brasil Ltda. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por permanganometria.

Oxigênio Comercial (WHITE MARTINS).

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

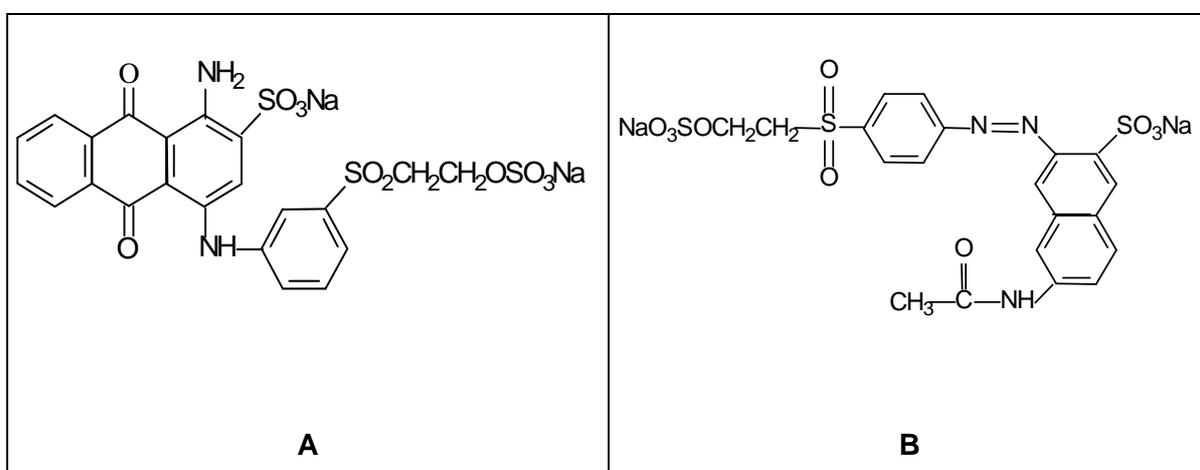


FIGURA 9. ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES AZUL QR 19 CI 61200 (A) E LARANJA REATIVO 16 CI 17757 (B).

4.3. PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Todos os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico de bancada de 250 mL de capacidade (Figura 10), equipado com agitação magnética e refrigeração por água. A radiação foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, sem o bulbo protetor, inserida na solução com a proteção de um bulbo de vidro Pyrex.

Nos estudos de degradação foram utilizadas soluções aquosas de corante Azul QR-19 e Alaranjado 16 (200 mL, 20 mg L^{-1}) em pH 3. O Fe^{2+} foi utilizado em concentrações entre 5 e 15 mg L^{-1} , enquanto que a concentração de H_2O_2 variou entre 50 e 150 mg L^{-1} .

Durante os processos de degradação, alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e submetidas a controle analítico.

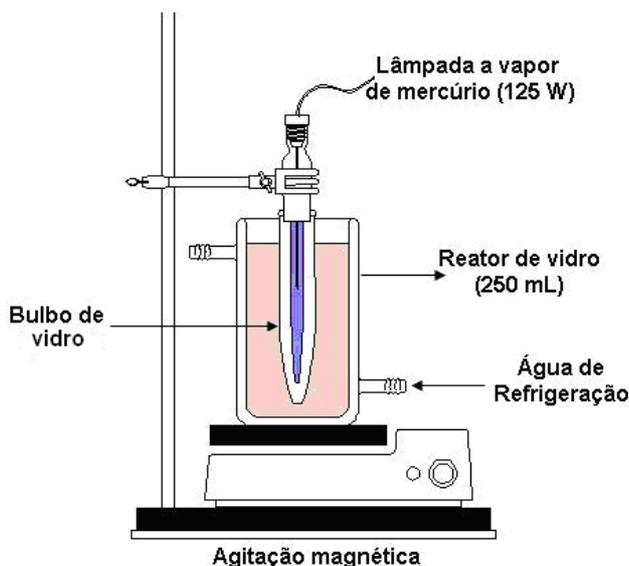


FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FOTO-FENTON.

4.4. SISTEMA ELETRO-FENTON

Todos os experimentos preliminares foram conduzidos em uma cela aberta não dividida com capacidade de 500 mL, equipada com agitação magnética e sistema de borbulhamento de oxigênio (Figura 11A). Como cátodos foram utilizadas placas de Carbono-Felt (gentilmente cedida por Seecil Carbon Technologies Ltda), aço inox e $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ (DSA[®]), todos com área superficial de 21 cm², enquanto que como ânodos foram utilizados fio de platina (0,7 e 6,0 cm²) e placas de aço inox e $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ (DSA[®]).

Em etapas posteriores, os processos eletro-Fenton foram aplicados em cela aberta não dividida com capacidade de 1000 mL, equipada com agitação magnética e sistema de borbulhamento de oxigênio (Figura 11B). Como cátodo foi utilizado um cilindro de Carbono Felt de 253 cm², enquanto que como cátodos foram utilizados fios de platina e placas de aço inox e $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ (DSA[®]).

Em todos os casos, a corrente foi fornecida por uma fonte externa (EMG 18134), em densidades que variaram entre 0,4 a 27 mA cm⁻². A diferença de potencial foi aferida utilizando um multímetro digital da marca Minipa ET-2110 e eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹).

Os ensaios foram realizados em pH 3 e na presença do eletrólito Na_2SO_4 , em concentrações entre 0,025 e 0,075 mol L⁻¹.

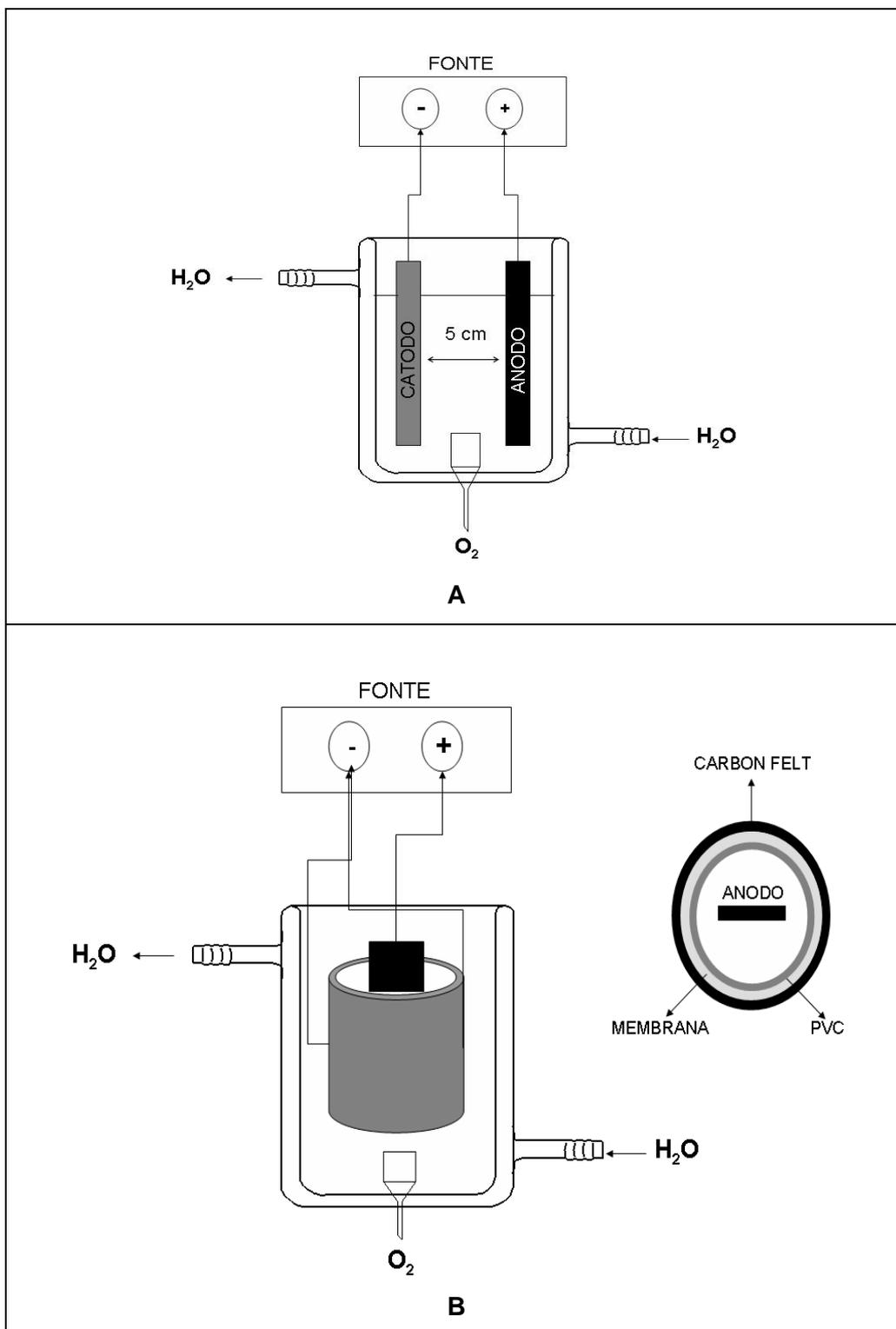


FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO NOS ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS ELETRO-FENTON. (A) SISTEMA DE PLACAS (21 cm²), (B) ELETRODO CILÍNDRICO (253 cm²).

4.5. CONTROLE ANALÍTICO

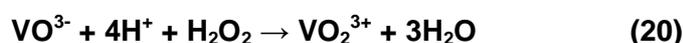
A eficiência dos processos em estudo foi avaliada através do controle dos seguintes parâmetros experimentais:

4.5.1. Espectroscopia eletrônica

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 e Varian Cary 50, monitorando-se a região compreendida entre 200 e 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

4.5.2. Produção e consumo de H₂O₂

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (SILVA, 2004). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm (Equação 20). Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa compreendida entre 2,5 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 1 %, enquanto que o limite de quantificação foi de 2,5 mg L⁻¹.



4.5.3. Ferro (II) e Fe (III)

As determinações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram realizadas *via* espectroscopia UV-vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina, conforme metodologia da APHA-3500 (Fe.D,1995). O teor de Fe²⁺ é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe³⁺ é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva padrão, elaborada com sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DEGRADAÇÃO DE CORANTES MODELOS POR SISTEMA FENTON

Inicialmente, estudos de degradação do corante modelo foram realizados pelo processo Fenton convencional, principalmente objetivando-se a obtenção de resultados que permitam uma avaliação comparativa dos diversos sistemas de tratamento aplicados ao longo do trabalho.

O efeito de variáveis experimentais de relevância na capacidade de degradação de processos Fenton convencionais foi preliminarmente investigado, utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos. As variáveis estudadas foram concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} , cada uma das quais foi avaliada em dois níveis, acrescidos de um ponto central ensaiado em triplicata (Tabela 2).

TABELA 2. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON (Corante: 20 mg L^{-1} ; Volume: 200 mL; pH: 3)

Variáveis	Níveis		
	(-)	0	(+)
H_2O_2 (mg L^{-1})	50	100	150
Fe^{2+} (mg L^{-1})	5	10	15

Experimento	H_2O_2	Fe^{2+}
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Como respostas foram utilizadas parâmetros cinéticos do processo de degradação (constante de velocidade e tempo de meia vida), calculados de acordo com as expressões apresentadas nas Equações 21 e 22, as quais correspondem a cinéticas de pseudo-primeira ordem (SOUZA *et al.*, 2008). Quando a equação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem, ela refere-se às reações químicas realizadas em condições onde a concentração inicial de um dos reagentes é alta, enquanto a outra é baixa e permanece praticamente constante durante a reação. Como apenas uma das concentrações sofre variações durante a reação química, a ordem cinética efetiva se

reduz à ordem relativa de uma única substância. Se esta última ordem é unitária, diz-se então que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_a t \quad (21)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_a} \quad (22)$$

Onde: C corresponde à absorbância da solução de corante no comprimento de absorção máxima (592 nm), C_0 à absorbância inicial, t ao tempo de reação, k_a à constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, e $t_{1/2}$ ao tempo de meia vida.

Para ilustração, a modificação do perfil espectral (e da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção) registrada em uma das condições experimentais (experimento 4) é apresentada na Figura 12. Embora não esteja de forma explícita na Figura, é importante salientar que o perfil espectral se modifica sensivelmente pela adição de peróxido, espécie química que absorve fortemente na região compreendida entre 200 e 300 nm. Por este motivo, o sinal considerado como tempo zero não corresponde apenas ao sinal do corante e sim ao sinal registrado após a adição deste agente auxiliar. Adicionalmente, é importante comentar que pequenas discrepâncias são observadas com frequência durante o monitoramento espectrofotométrico (vide Figura 12C), principalmente em razão das dificuldades encontradas no estabelecimento do tempo zero. Por se tratar de uma reação em meio homogêneo, a ocorrência de processos Fenton continua após a coleta das alíquotas, o que faz com que o tempo de leitura se transforme em uma variável de extrema importância. Em geral, duas alternativas podem ser utilizadas para deter a reação e facilitar operações de monitoramento. Infelizmente, a precipitação do ferro leva a remoção de significativas quantidades de substrato (adsorção), enquanto que a destruição do peróxido, por adição de catalase, introduz severa interferência no sinal espectral.

Por este motivo, o tempo de leitura foi padronizado. Entretanto, inconsistências são observadas com muita frequência, mesmo tomando-se todos os cuidados necessários.

Nestas condições, a cor da solução de corante padrão é rapidamente removida (Figura 12A e 12B), seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 12C) que permite o cálculo dos parâmetros cinéticos antes mencionados. Referidos parâmetros foram calculados para todos os experimentos do planejamento fatorial (Tabela 2), obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 3.

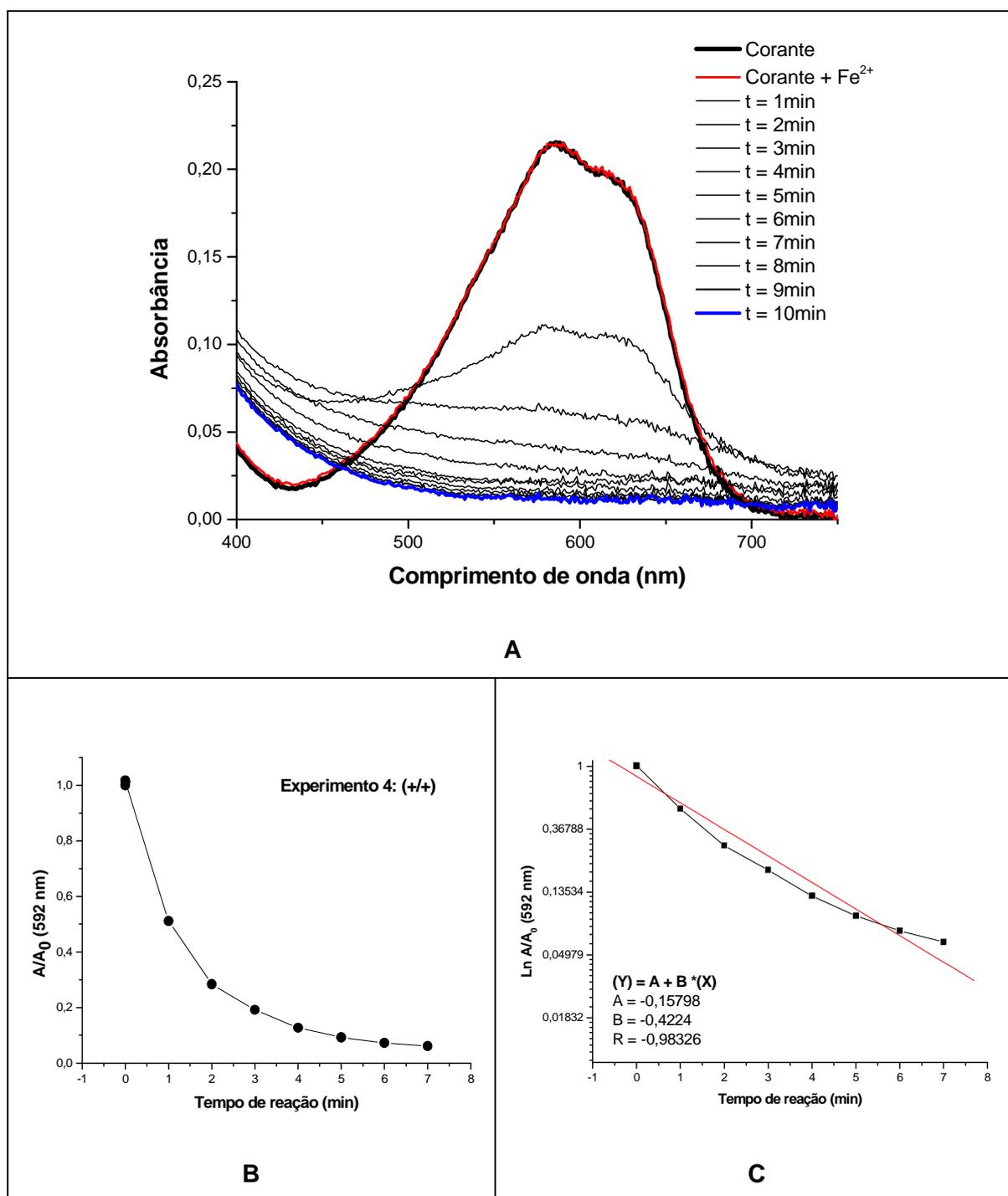


FIGURA 12. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO NA REGIÃO DO VISÍVEL (A), DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) E DA RELAÇÃO LOGARÍTMICA DA ABSORBÂNCIA (C) DURANTE O TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE PADRÃO POR PROCESSO FENTON (EXPERIMENTO 4).

TABELA 3. PARÂMETROS CINÉTICOS E EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AVALIAR O EFEITO DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS DE RELEVÂNCIA NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO PROCESSO FENTON.

Experimento	k_a (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
1	0,057	12,12
2	0,104	6,69
3	0,023	30,14
4	0,422	1,64
5*	0,103	6,75
6*	0,112	6,19
7*	0,104	6,69
Efeitos calculados		
Conc. H_2O_2	0,223	-6,89
Conc. Fe^{2+}	0,142	-3,59
$\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}^{2+}$	0,176	-1,46
Desvio experimental	0,005	0,31

* Ponto Central

Analisando-se os valores dos efeitos (Tabela 3), calculados a partir do valor da constante de velocidade, é possível observar que o aumento da concentração de peróxido e de íon ferroso promove um significativo aumento no valor da constante de velocidade. Uma vez que ambos os valores são superiores ao valor do desvio calculado a partir da triplicata do ponto central (0,005), é possível admitir que ambos os parâmetros apresentem um efeito significativo, o qual indica a conveniência de se utilizar maiores concentrações de peróxido e maiores concentrações de íon ferroso. Nestas condições (experimento 4) se observa o maior valor de constante de velocidade (0,422) e o menor valor de tempo de meia vida (1,64).

De maneira geral, o processo Fenton é favorecido por maiores concentrações de ambos reagentes, até o limite em que a concentração se faz suficientemente elevada como para desencadear o seqüestro de radical hidroxila. Considerando que as concentrações propostas estão dentro do nível de máxima eficiência de degradação, optou-se por selecionar a condição do experimento 4 (150 mg L^{-1} de H_2O_2 e 15 mg L^{-1} de Fe^{2+}) para a realização dos estudos subseqüentes.

Nestas condições, a descoloração do corante modelo se processa rapidamente (vide Figura 13), o que permite a eliminação praticamente completa da cor, cerca de

90%, em 5 min de tratamento. Mudanças significativas na região ultravioleta não são observadas, em razão do já comentado efeito da presença de peróxido residual. Resultados similares foram relatados por Shih-Hsien e colaboradores (2009), em estudos de degradação do corante Azul QR 19 por processos Fenton.

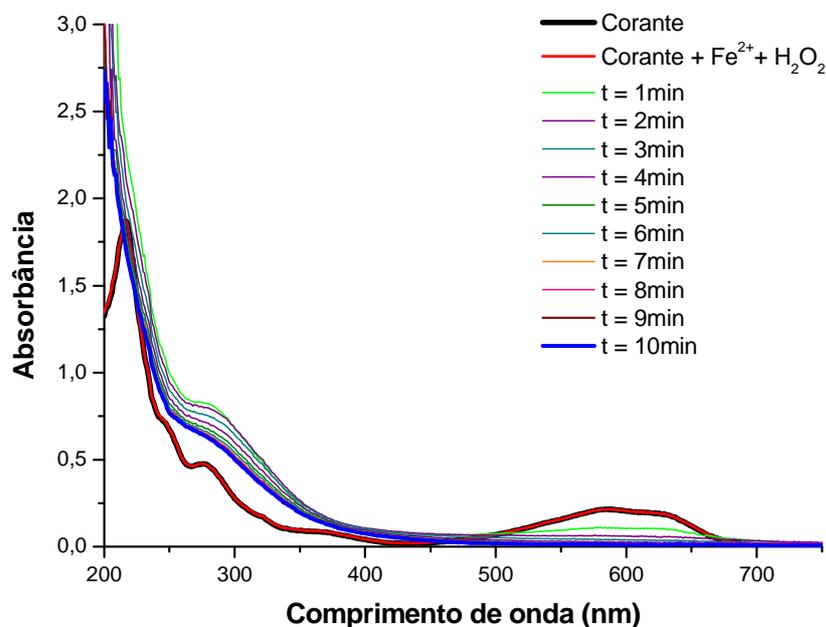


FIGURA 13. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO UV-VIS DURANTE O TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE CORANTE PADRÃO POR PROCESSO FENTON (EXPERIMENTO 4).

Muitos autores consideram que a reação de Fenton pode efetivamente oxidar e transformar moléculas orgânicas, sem, no entanto, mineralizar completamente as estruturas que surgem no processo. Gutowska e colaboradores (2007), por exemplo, estudando a degradação de um corante azo (Laranja Reativo 113) verificaram a oxidação parcial do substrato, com formação de fragmentos aromáticos substituídos, os quais, em tratamentos prolongados, podem ser convertidos em ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois, conforme representado na Figura 14. Mineralização parcial e formação de intermediários de natureza aromática também foram relatadas por Fan, *et al.* (2009), em estudos de degradação envolvendo o corante violeta cristal e processos Fenton.

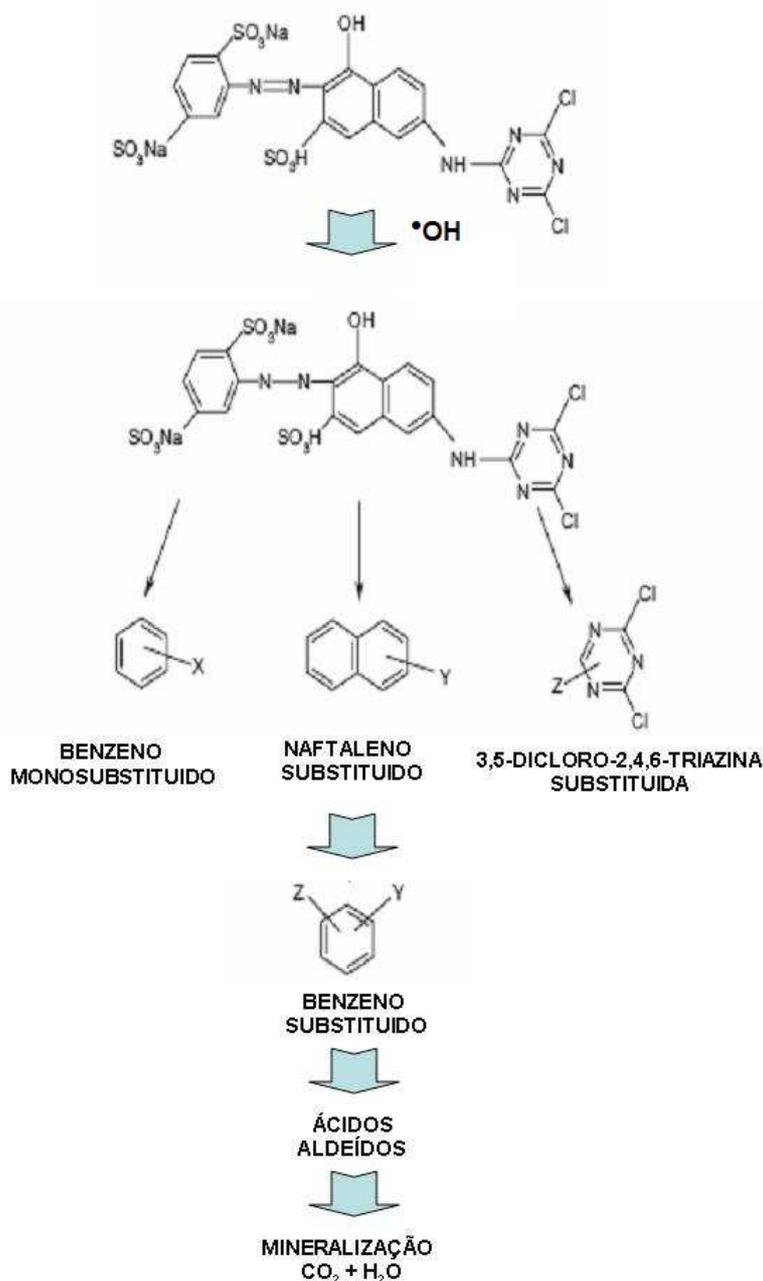


FIGURA 14. MECANISMO PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 113 POR PROCESSOS FENTON (FONTE: GUTOWSKA *et al.*, 2007).

A variação da concentração de peróxido de hidrogênio e a evolução de formas ferrosas e férricas foram monitoradas durante o processo de degradação, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 15. Estes resultados permitem ilustrar um dos principais inconvenientes do processo Fenton aplicado de forma convencional. Isto é, embora o peróxido de hidrogênio seja consumido lentamente (Figura 15A), o que implica em concentrações residuais elevadas até em tempos de reação da ordem de 60 min, a cinética da reação se torna desfavorável a partir de 30 min de reação, em função da baixa concentração residual de íons ferrosos (aproximadamente 3 mg L^{-1}) e da menor capacidade catalítica das formas férricas produzidas. Deste ponto de vista, a utilização de

processos assistidos por radiação pode se tornar vantajosa, em razão da fotorredução de íons férricos permitir a regeneração das formas ferrosas, mais ativas.

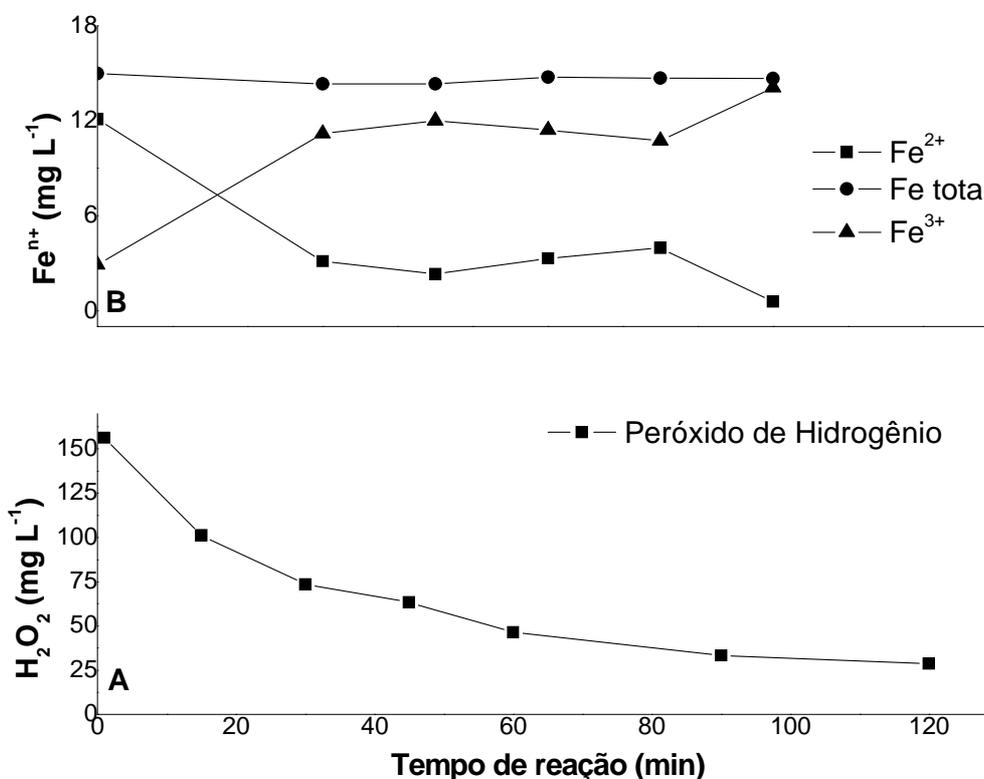


FIGURA 15. CONSUMO DE H₂O₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO FENTON.

Estudos de degradação também foram realizados com um segundo corante modelo, Alaranjado Reativo 16, utilizando-se as mesmas condições operacionais do estudo anterior (20 mg L⁻¹ de corante, pH 3, 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺), observando-se os resultados apresentados na Figura 16.

A seqüência de espectros apresentada na Figura 16A confirma a rápida descoloração do substrato modelo, o que implica em eficiente degradação do grupo cromóforo e redução praticamente completa do sinal espectral registrado entre 450 e 550 nm.

Assim como demonstrado nos estudos de degradação do corante Azul QR-19, a região compreendida entre 200 e 300 nm sofre significativa influência das altas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio. Desta forma, modificações do perfil espectral nesta região não são significativas, sendo impossível, no intervalo de tempo em

que a reação foi processada (60 min), confirmar a degradação de estruturas aromáticas e a conseqüente mineralização do substrato.

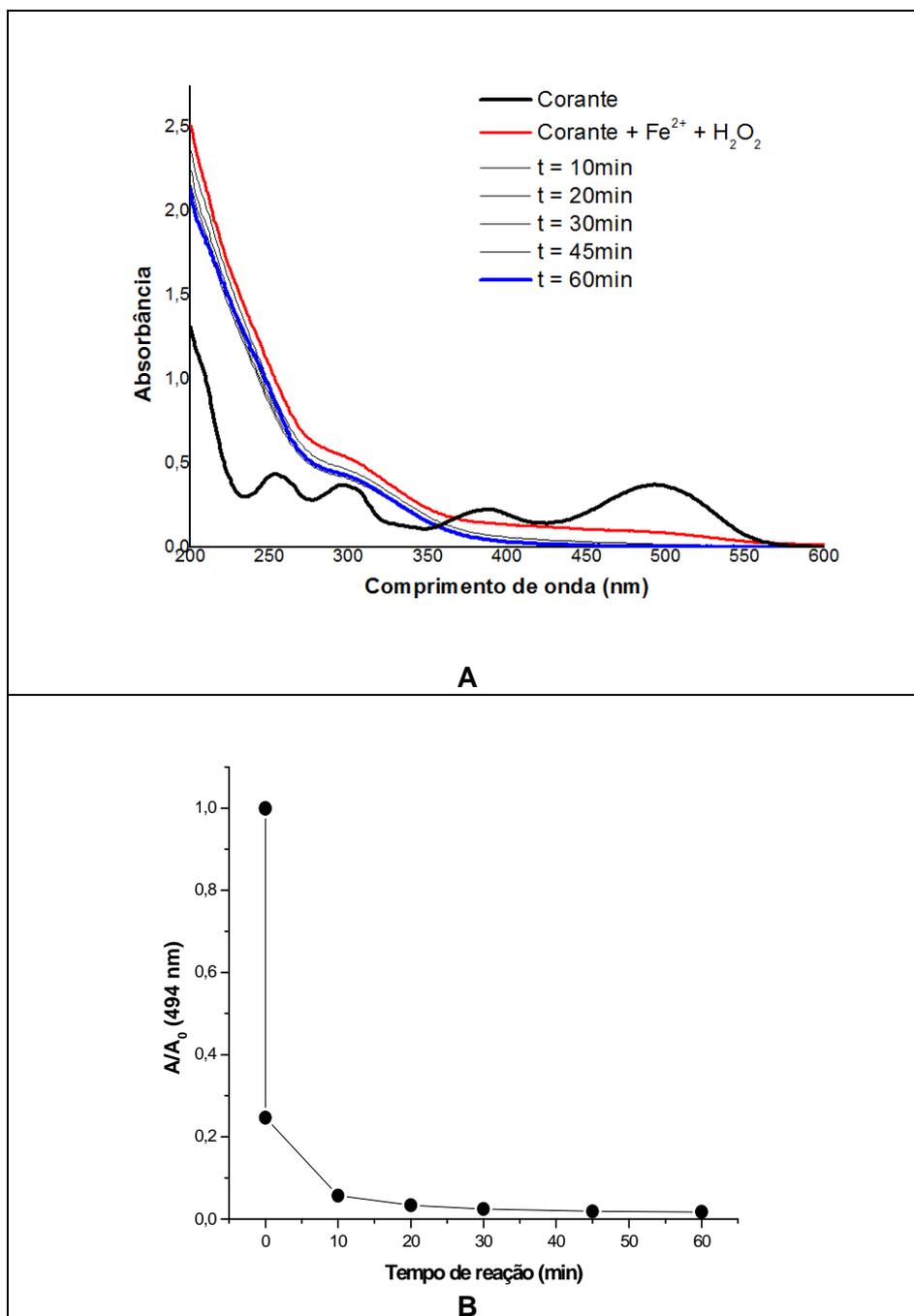


FIGURA 16. MODIFICAÇÃO DO SINAL ESPECTRAL (A) DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FENTON.

As concentrações de peróxido de hidrogênio e de espécies solúveis de ferro foram monitoradas, sendo os resultados apresentados na Figura 17. De forma usual, observa-se lento consumo do H_2O_2 , sugerindo altas concentrações residuais em 60 min de reação (aproximadamente 65 mg L^{-1}). Por sua vez, a concentração de íons ferrosos no mesmo intervalo de tempo é bastante reduzida, cerca de 4 mg L^{-1} , o que diminui a eficiência do processo Fenton.

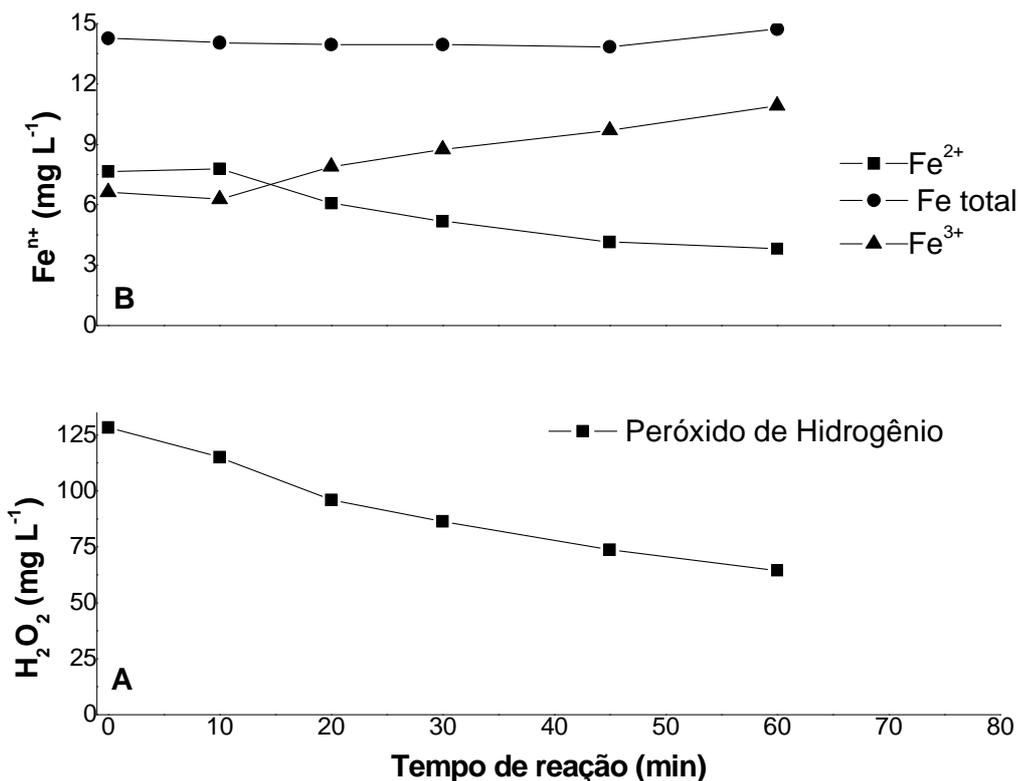


FIGURA 17. CONSUMO DE H_2O_2 (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FENTON.

5.2. DEGRADAÇÃO DE CORANTES MODELO POR SISTEMA FOTO-FENTON

Trabalhando-se nas mesmas condições utilizadas no processo Fenton (200 mL de solução de corante, concentração de 20 mg L^{-1} , pH 3, 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 150 mg L^{-1} de H_2O_2), foi avaliada a degradação dos corantes modelo por processos foto-Fenton assistidos por radiação UV-A (320-400 nm), protegendo-se a lâmpada a vapor de mercúrio com um bulbo de vidro Pyrex.

Nestas condições, o monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do corante Azul QR 19 demonstra uma elevada velocidade de reação, o que permite a completa remoção da cor em tempos de reação da ordem de 1 min (Figura 18).

De maneira geral, antecedentes da literatura mostram que a degradação de moléculas deste tipo por processos avançados implica uma rápida quebra da estrutura dos grupos cromóforos, com formação de derivados que mantêm a sua aromaticidade. Posteriormente, pequenos fragmentos de caráter fenólico são formados, os quais, finalmente, dão lugar a moléculas de ácidos carboxílicos de cadeia curta, tipicamente ácido oxálico e acético (GOZMEN *et al.*, 2009). A modificação do sinal espectral observado na região ultravioleta confirma esta hipótese, uma vez que a destruição do cromóforo, associada ao processo de descoloração, se dá de maneira muito mais rápida do que a diminuição do sinal na região centrada entre 200 e 300 nm. De qualquer forma, a região que caracteriza absorção por parte de espécies aromáticas diminui significativamente a sua intensidade em tempos de reação da ordem de 30 min, o que atesta avançados graus de degradação.

De acordo com a nossa experiência, a redução da área espectral integrada entre 200 e 800 nm acompanha de maneira bastante próxima à redução da carga orgânica, esta última avaliada por medições de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total. Neste caso (Figura 18A), é possível observar que o sinal espectral é significativamente reduzido até um tempo de reação de 15 min, o que, pelo menos a princípio, sugere importantes graus de mineralização do substrato e dos intermediários do processo de degradação. A partir desse momento o processo se torna mais desfavorável, não se observando significativas modificações no perfil espectral.

Adicionalmente, observa-se que a eficiência de degradação do processo foto-Fenton é superior à apresentada pelo processo Fenton, não só pela taxa de mineralização verificada através dos espectros de absorção, bem como pela rápida quebra do grupo cromóforo, mas principalmente em função da radiação permitir a regeneração de íon ferroso por foto-redução do íon férrico e da conseqüente geração de mais um equivalente de radical hidroxila. Entretanto, embora as espécies ferrosas possam ser mantidas em elevada concentração no decorrer do processo fotoassistido, a reação se torna desfavorável a partir dos primeiros 15 min de tratamento, em razão do rápido consumo de peróxido de hidrogênio e da conseqüente baixa concentração residual (Figura 19).

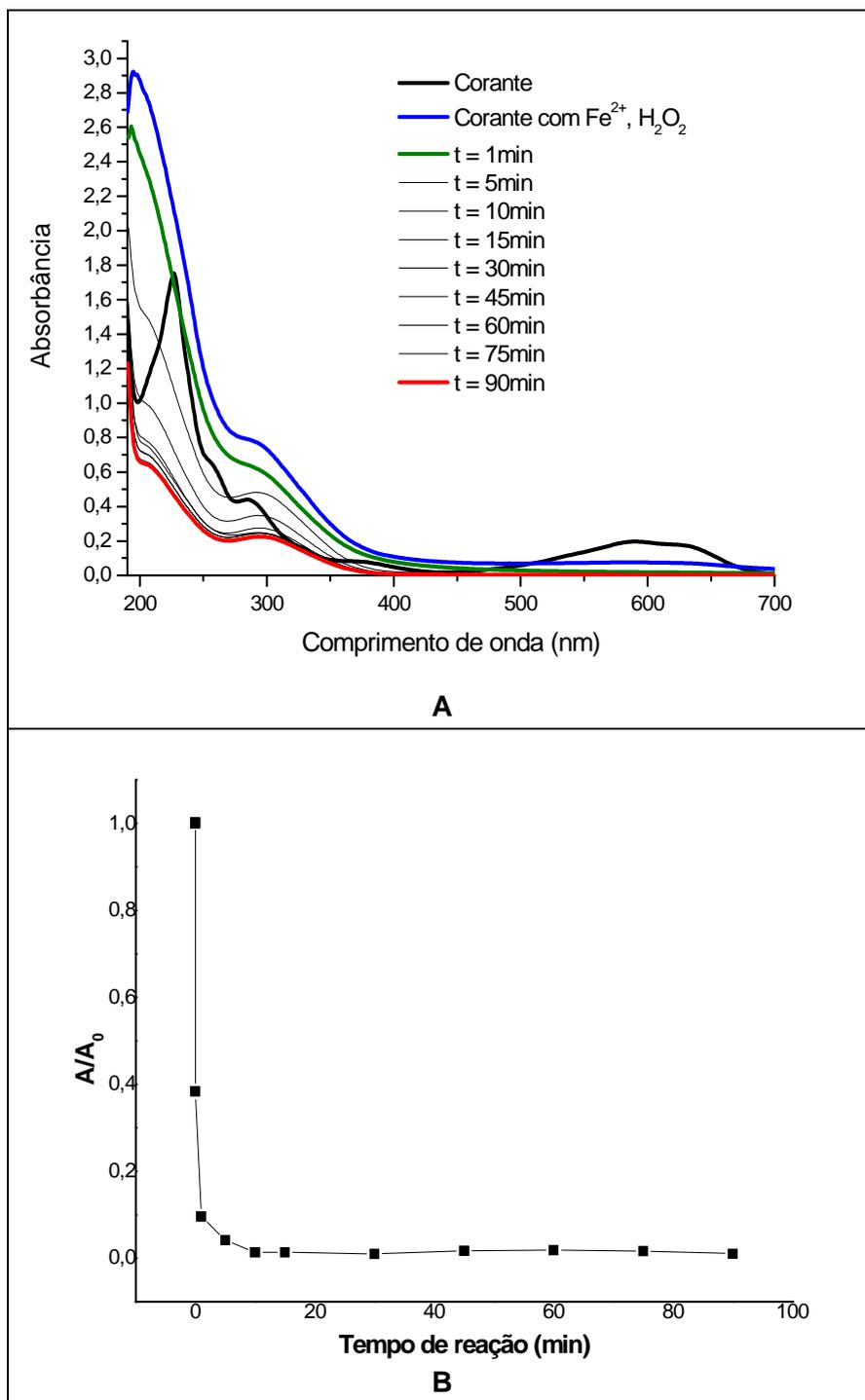


FIGURA 18. MODIFICAÇÃO DO SINAL ESPECTRAL (A) DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO FOTO-FENTON.

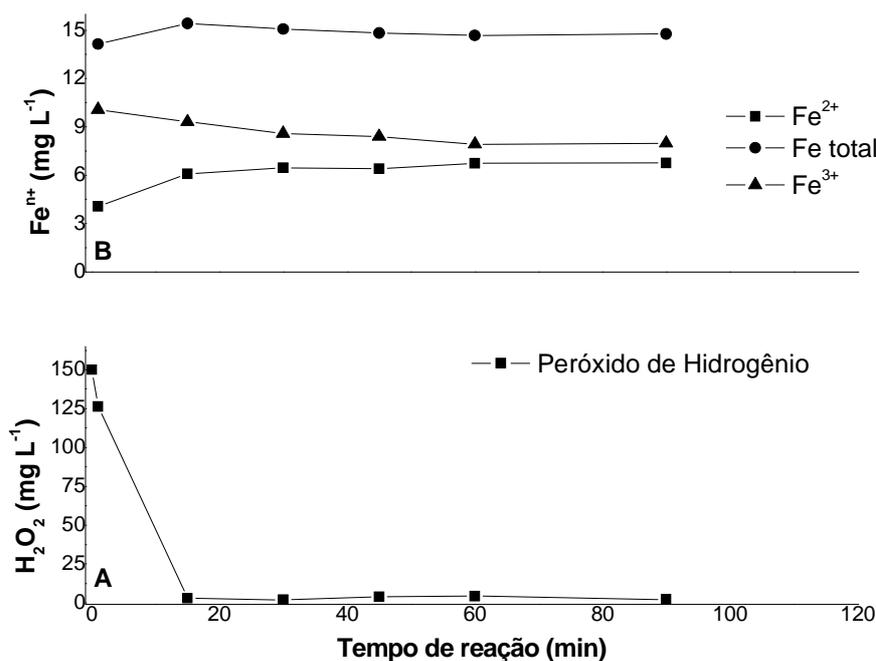


FIGURA 19. CONSUMO DE H₂O₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO FOTO-FENTON.

O processo foto-Fenton também foi aplicado em estudos de degradação do corante Laranja Reativo 16, nas mesmas condições operacionais do experimento anterior (20 mg L⁻¹ de corante, pH 3, 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺).

Ao analisar os espectros de absorvância (Figura 20A) é possível observar que, assim como em praticamente todos os estudos envolvendo a degradação de corantes, o grupo cromóforo é degradado com extrema facilidade, o que permite completa remoção da cor em tratamentos da ordem de 10 min (Figura 20B). Da mesma forma que ocorre na degradação do corante Azul QR-19, verifica-se um sensível aumento preliminar do sinal na região ultravioleta (200-300 nm), por conta da presença de elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, o sinal é sistematicamente reduzido, o que, além de indicar consumo de peróxido, implica em degradação de estruturas aromáticas transientes.

Estes resultados confirmam a maior eficiência de degradação apresentada pelos processos fotoassistidos, basicamente em razão da formação de mais um equivalente de radical [•]OH no processo de fotorredução dos íons férricos formados durante o processo Fenton tradicional.

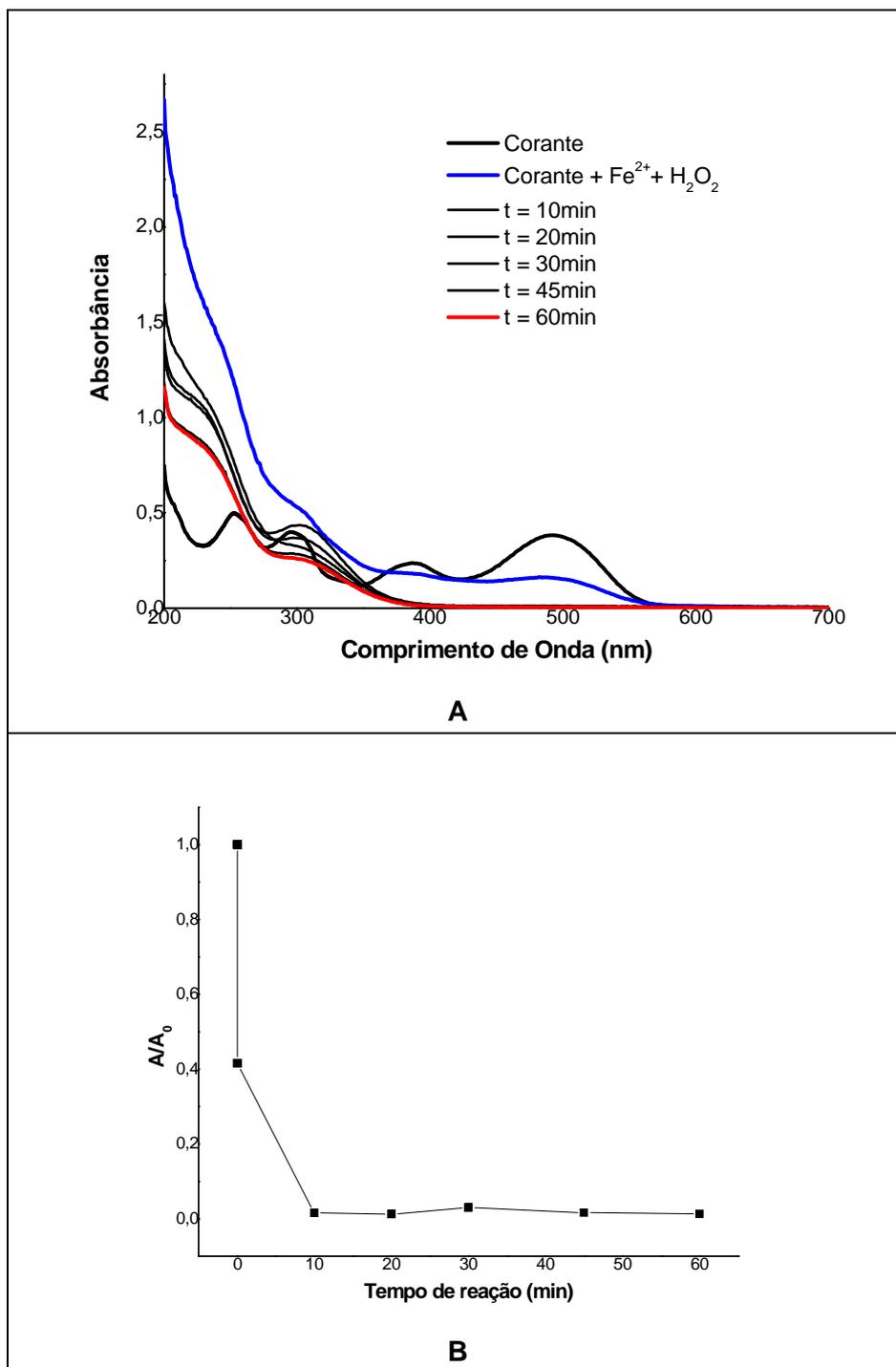


FIGURA 20. MODIFICAÇÃO DO SINAL ESPECTRAL (A) DO VALOR DE ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FOTO-FENTON.

As concentrações de peróxido de hidrogênio e de espécies de ferro foram monitoradas, observando-se rápido consumo de H_2O_2 (Figura 21A), rápido consumo de íon ferroso (Figura 21B), com concomitante geração de formas férricas que fotorreduzem lentamente.

Embora a regeneração de formas ferrosas favoreça a manutenção da reação de Fenton, o rápido consumo de peróxido faz com que a cinética do processo se torne desfavorável a partir de 20 min de reação. Deste ponto de vista, a contínua reposição de H_2O_2 pode implicar em significativas melhoras na capacidade de degradação do sistema foto-Fenton, o que corresponde à principal proposta dos sistemas eletro-Fenton.

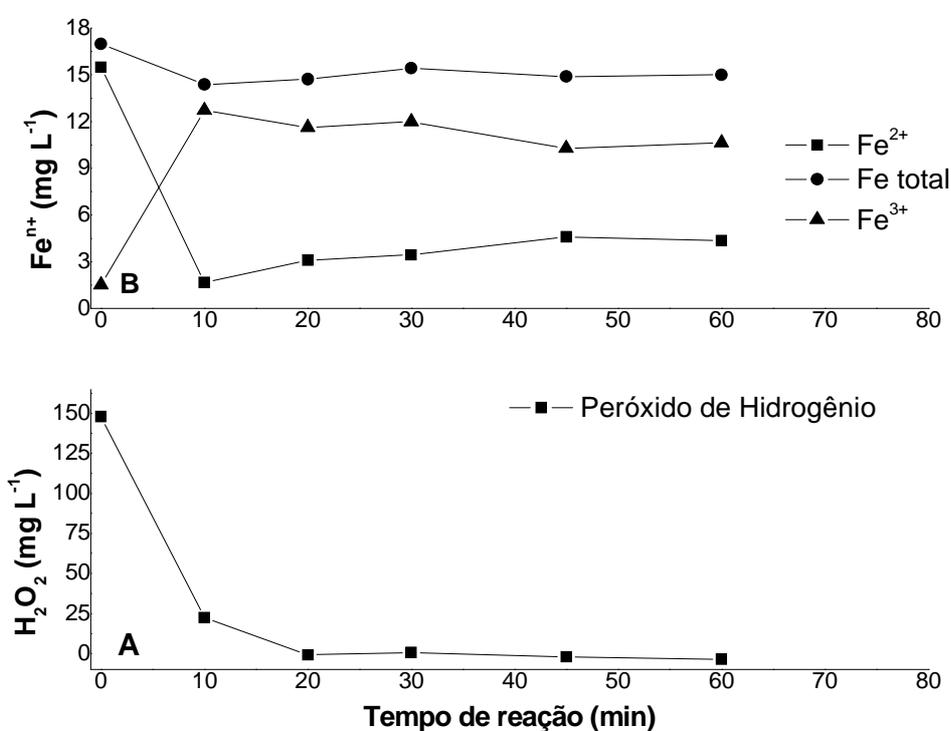


FIGURA 21. CONSUMO DE H_2O_2 (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO FOTO-FENTON.

5.3. PROCESSO ELETRO-FENTON

5.3.1. Estudos preliminares

Inicialmente, inúmeros testes foram realizados com a finalidade de identificar o melhor conjunto de materiais catódicos e anódicos, objetivando maximizar a geração eletroquímica de peróxido de hidrogênio. Os experimentos envolveram a combinação de diferentes materiais eletródicos na forma de placas (ver Figura 11A) e o monitoramento da produção de peróxido, utilizando-se condições previamente definidas em função de antecedentes da literatura (eletrólito: Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, densidade de corrente aplicada de 17 mA cm^{-2} , $I = 360 \text{ mA}$, soluções saturadas em oxigênio).

Os resultados, resumidamente apresentados na Tabela 4, indicam uma maior eficiência do sistema carbono-felt (cátodo) e aço inox (ânodo), com uma produção de aproximadamente 19 mg L^{-1} de peróxido em 60 min de reação. Os demais pares testados não apresentaram resultados satisfatórios quanto à produção de H_2O_2 no intervalo de tempo em que o estudo foi realizado (60 min), tornando os testes subsequentes inviáveis.

TABELA 4. EFEITO DOS MATERIAIS ELETRÓDICOS NA PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE H_2O_2 (TEMPO DE REAÇÃO: 60 min)

Cátodo	Ânodo	H_2O_2 (mg L^{-1})
Carbono-felt	Pt	9,0
Carbono-felt	Ti/TiO ₂ RuO ₂	7,4
Carbono-felt	Aço Inox	19,3
Ti/TiO ₂ RuO ₂	Ti/TiO ₂ RuO ₂	< LQ*
Ti/TiO ₂ RuO ₃	Pt	8,5
Ti/TiO ₂ RuO ₄	Aço Inox	< LQ
Aço Inox	Aço Inox	< LQ
Aço Inox	Pt	< LQ
Aço Inox	Ti/TiO ₂ RuO ₂	< LQ

*LQ = $2,5 \text{ mg L}^{-1}$

A utilização de produtos carbonáceos, como o carbono-felt (CF), é bastante descrita na literatura (GUIVARCH, 2003; OZCAN, 2008; SIRÉS, 2008; WANG, 2010) para a construção de eletrodos orientados à produção de H_2O_2 . De acordo com antecedentes da literatura, o emprego de eletrodos confeccionados com carbono-felt possibilita reações eletroquímicas efetivas, devido à particularidade de serem materiais tridimensionais e porosos. Estes materiais providenciam áreas eletronicamente ativas superiores aos eletrodos planos, sendo esta uma característica muito importante nas reações que envolvem gases dissolvidos em água. O gás move-se pela estrutura porosa,

dissolvendo-se e difundindo-se a partir do eletrólito, reagindo finalmente na interface trifásica (fases sólida, eletrólito e gasosa) (PIMENTEL, 2008).

Muitos autores referenciam que a utilização de ânodos de Pt e cátodos de carbono-felt permite uma elevada eficiência nos processos eletro-Fenton, em função do sistema proporcionar uma maior capacidade de regeneração do íon ferroso. Através da utilização de uma maior área do cátodo de carbono-felt e o menor poder de oxidação do ânodo de Pt, ocorre uma maior concentração de Fe^{2+} , o que aumenta a produção de radicais OH. No entanto, a construção desses sistemas eletroquímicos de degradação geralmente necessita de peças de Pt amplas para obter uma eficiente produção de H_2O_2 , o que eleva o custo da pesquisa. Um outro inconveniente da utilização da Pt como ânodo está representado pela atividade eletrocatalítica reduzida apresentada quando a oxidação de substâncias orgânicas acontece em potenciais anódicos constantes, pois ocorre a adsorção das moléculas orgânicas na superfície do eletrodo (PIMENTEL, 2008). Em contraste, foi possível observar que os testes realizados com o par CF-Pt permitiram uma eficiente produção de H_2O_2 , principalmente levando-se em consideração o pequeno tamanho do eletrodo (0,7 e 6 cm^2).

Em função dos resultados preliminares, estudos subseqüentes foram realizados utilizando-se o par CF-Aço inox, uma alternativa menos onerosa para os primeiros testes de bancada. Visando a otimização do processo, parâmetros de relevância foram avaliados por meio do planejamento fatorial de experimentos apresentado na Tabela 5. As variáveis, densidade de corrente (J), concentração de eletrólito e forma de oxigenação, foram estudadas em dois níveis, o que representa um planejamento 2^3 , acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata.

Como resposta, foi analisada a produção de H_2O_2 em 10, 20 e 30 min de reação (Tabela 5). Entretanto, a interpretação deste estudo foi realizada considerando-se os resultados obtidos em 20 min de reação, principalmente em função do menor número de ensaios com produção de H_2O_2 inferior ao LQ.

Levando-se em consideração os efeitos calculados (Tabela 5) e o valor de desvio observado na análise em triplicata (DPR=3,0), é possível considerar que nenhuma das variáveis operacionais avaliadas apresenta uma grande influência na resposta monitorada. Mesmo assim, pode ser observado um leve efeito negativo da concentração de eletrólito (-4,4), um pequeno efeito positivo da forma de oxigenação (3,3) e um efeito combinado das variáveis densidade de corrente e concentração de eletrólito (4,7). Este conjunto de observações sugere que as melhores condições de produção de peróxido estejam representadas pelas condições do experimento 5, que correspondem a uma menor densidade de corrente (7 mA cm^{-2}), menor concentração de eletrólito (0,025 mol

L⁻¹) e sistema com oxigenação contínua, condições estas que permitem a geração de 13,5 mg L⁻¹ de H₂O₂ em 20 min de reação.

TABELA 5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE H₂O₂ PELO SISTEMA ELETROQUÍMICO (ELETRODOS: CF-AÇO INOX, VOLUME: 500 mL; PH: 3)

Variáveis	Níveis		
	(-)	0	(+)
J (mA cm ⁻²)	7	17	27
Na ₂ SO ₄ (mol L ⁻¹)	0,025	0,05	0,075
Oxigenação	Sem oxigenação	Saturado com O ₂	Com oxigenação

Experimento	J	Na ₂ SO ₄	O ₂ (g)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)		
				10 min	20 min	30 min
1	-	-	-	4,2	8,3	5,1
2	+	-	-	5,9	5,3	5,2
3	-	+	-	< LQ*	0,8	< LQ
4	+	+	-	< LQ	< LQ	< LQ
5	-	-	+	7,2	13,5	13,4
6	+	-	+	9,9	2,7	< LQ
7	-	+	+	0,2	3,0	< LQ
8	+	+	+	7,9	8,6	3,2
9	0	0	0	5,9	5,1	3,7
10	0	0	0	5,7	10,5	1,7
11	0	0	0	7,8	10,2	2,4

*LQ = 2,5 mg L⁻¹

Efeitos calculados (20 min)	
J	-2,3+/-3,0
Na ₂ SO ₄	-4,4+/-3,0
O ₂	3,3+/-3,0
J x Na ₂ SO ₄	4,7+/-3,0
J x O ₂	-0,4+/-3,0
Na ₂ SO ₄ x O ₂	2,2+/-3,0
DPR (pp)	3,0

Com frequência, estima-se que uma maior corrente aplicada ao sistema eletroquímico resulte em um maior rendimento de produtos. Entretanto, em processos como o estudado neste trabalho, em que o oxigênio dissolvido é consumido por aplicação de corrente elétrica, existe um valor de corrente limite, a partir do qual o rendimento elétrico decai em razão da significativa diminuição da concentração de oxigênio dissolvido. A partir desta corrente limite, que é função da área dos eletrodos, pode-se promover a ocorrência de reações paralelas, as quais reduzem a produção de H_2O_2 (SANTOS, 2006). Por outro lado, ao aumentar a concentração de eletrólito no intuito de promover um aumento na densidade de corrente, também pode diminuir a eficiência dos processos eletroquímicos, em função de exigir uma maior energia para as reações oxidativas, o que, por sua vez, pode redundar em reações paralelas indesejáveis.

Quanto ao tipo de oxigenação, é importante salientar que nos meios em que ocorre uma redução da concentração de oxigênio dissolvido tendem a ocorrer reações competitivas no cátodo da célula (ex. produção de hidrogênio), reduzindo a produção de H_2O_2 . Desta forma, os processos continuamente oxigenados configuram sistemas excelentes para desenvolver os processos eletro-Fenton.

Outro fator de fundamental importância para o desenvolvimento de reações eletro-Fenton é o pH. Alguns autores afirmam que a transferência de oxigênio é a etapa limitante do processo de produção eletroquímica de H_2O_2 . Desta forma, a saturação e o consumo de oxigênio e a eletrocatalise do reativo de Fenton são bem evidenciados em pH 3. Uma redução na acidez dificulta a produção de H_2O_2 e o aumento facilita a formação de complexos de sulfato e de peróxido (PIMENTEL, 2008).

5.3.2. Elaboração do eletrodo de trabalho

Após os estudos preliminares, realizados com eletrodos em formato de placas de 21 cm^2 , foi construído um eletrodo cilíndrico de carbono-felt com área superficial resultante de 253 cm^2 (Figura 22B). Primeiramente, foi utilizado um cilindro de PVC perfurado ($h = 11 \text{ cm}$, $d = 4,5 \text{ cm}$) para funcionar como suporte para o material catódico, já que este possui baixa densidade, o que dificulta sua utilização nas soluções do corante quando não fixado corretamente. Uma membrana separadora de baterias de Pb (250 g m^{-2} , gentilmente cedida pelo LACTEC) envolvendo o cilindro de PVC foi utilizada, para que o material catódico não permanecesse em contato direto com o cilindro (Figura 22A). Em seguida, uma peça de carbono-felt ($11 \times 23 \times 1,0 \text{ cm}$) foi fixada no suporte com o auxílio de abraçadeiras de nylon, juntamente com duas lâminas de aço inox que fazem o contato elétrico (Figura 22B). Após a confecção do eletrodo, o sistema eletroquímico pode ser montado de maneira que o ânodo permanece inserido na cavidade central do cátodo (Figuras 22C e 22D).

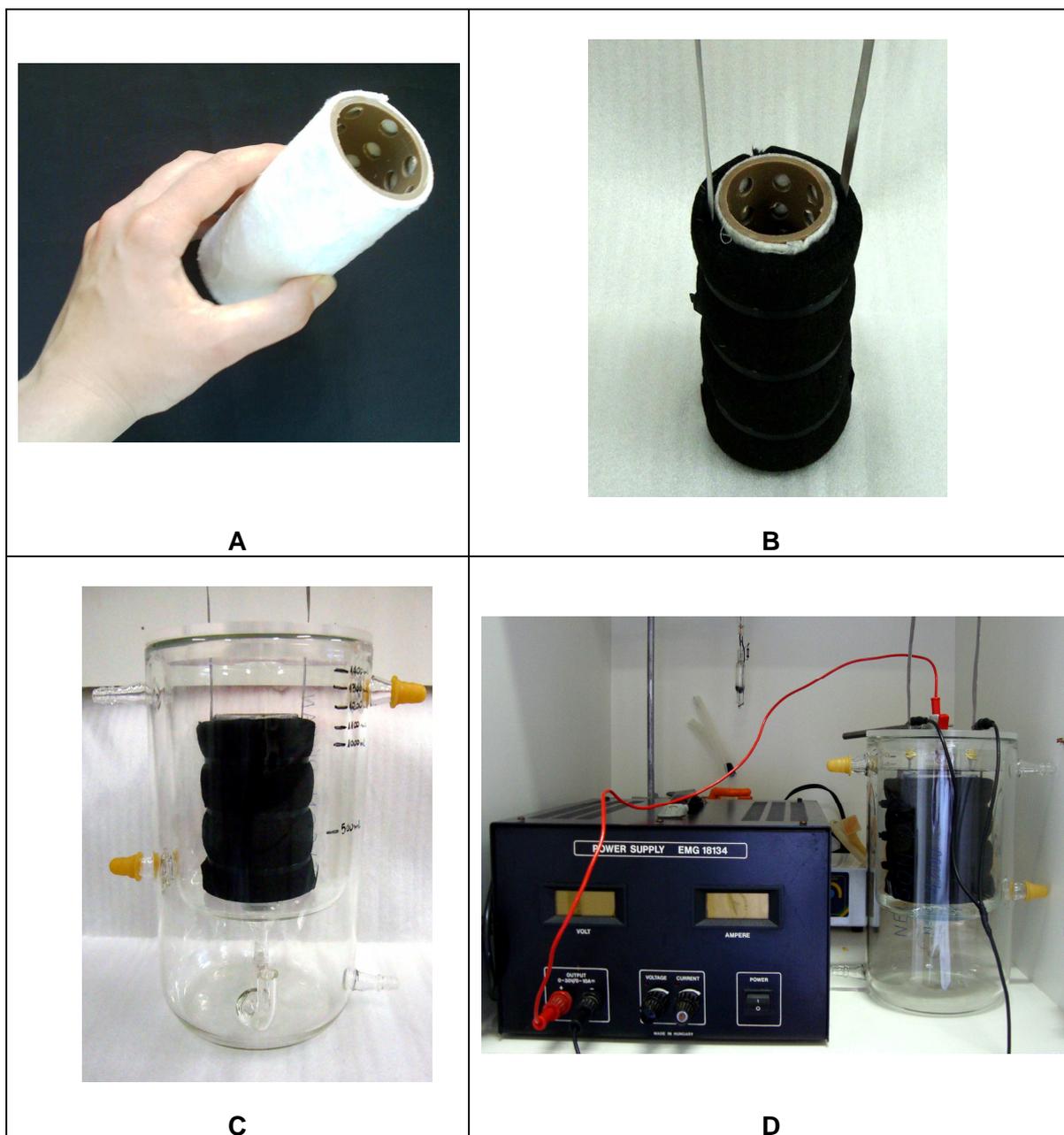


FIGURA 22. DETALHES DA CONSTRUÇÃO E DA APLICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBON-FELT EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS ELETRO-FENTON. (A) SUPORTE DE PVC PERFURADO RECOBERTO COM MEMBRANA SEPARADORA DE BATERIA DE Pb (B) PEÇA DE CARBONO-FELT ENVOLVENDO O SUPORTE DE PVC, COM DOIS CONTATOS ELÉTRICOS DE LÂMINAS DE AÇO INOX (C) CÁTODO NO INTERIOR DO REATOR COM CAPACIDADE DE 1000 mL (D) MONTAGEM DOS ELETRODOS DO SISTEMA ELETRO-FENTON LIGADOS À FONTE DE ENERGIA EXTERNA (ÂNODO NA CAVIDADE CENTRAL DO CÁTODO).

Inicialmente, a geração eletroquímica de H_2O_2 foi avaliada utilizando-se as condições previamente otimizadas, intensidade de corrente de 150 mA ($J = 0,6 \text{ mA cm}^{-2}$), concentração de eletrólito de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (Na_2SO_4), pH 3 e sistema oxigenado, desta vez utilizando-se um volume de trabalho de 1000 mL. Nestas condições, além de se verificar uma baixa geração de H_2O_2 , foi constatada importante corrosão do ânodo de aço inox e, conseqüentemente, liberação de Cr^{3+} em solução.

Em função desta constatação, novos experimentos foram realizados, utilizando-se os dois materiais anódicos que, nos estudos preliminares, proporcionaram eficiência comparável na produção de H_2O_2 (vide Tabela 4). isto é, uma placa de $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ de 21 cm^2 e fios de Pt de $0,7$ e $6,0 \text{ cm}^2$.

Os experimentos envolvendo o sistema $\text{CF/Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ foram conduzidos em 1,0 L de solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , em pH 3 e sistema oxigenado. Desta vez, a corrente foi variada, de maneira a se obter densidades de corrente de 1, 2 e 3 mA cm^{-2} , sem efetuar o controle do potencial aplicado. Nestas condições, concentrações de H_2O_2 de 10, 30 e 11 mg L^{-1} foram observadas, respectivamente, o que demonstra a inexistência de uma relação linear entre a produção de peróxido e a densidade de corrente aplicada. Nas condições em que o experimento foi realizado, a maior produção de peróxido (30 mg L^{-1}) foi constatada na densidade de 2 mA cm^{-2} .

Em geral, considera-se que a utilização de elevadas densidades de corrente implica em menores rendimentos na produção de H_2O_2 , em razão das maiores tensões envolvidas potencializarem reações paralelas indesejáveis (WANG, 2010; KAYAN, 2010).

Os experimentos envolvendo o sistema CF/Pt ($0,7 \text{ cm}^2$) foram conduzidos em condições idênticas às do ensaio anterior, utilizando-se densidades de corrente de 1, 2 e 3 e 7 mA cm^{-2} . Nestas condições, concentrações de H_2O_2 de 0, 42, 27 e 15 mg L^{-1} foram observadas, respectivamente. Mais uma vez, a maior produtividade do processo foi observada para densidades de corrente de 2 mA cm^{-2} , valor a partir do qual a geração de peróxido é sensivelmente diminuída. Neste caso, a diminuição na eficiência do processo pode ser devido às grandes diferenças entre a área do cátodo (253 cm^2) e do ânodo ($0,7 \text{ cm}^2$), fator que permite a geração de um elevado sobrepotencial e, conseqüentemente, a decomposição do H_2O_2 gerado.

Para minimizar o efeito antes comentado, novos estudos foram realizados utilizando-se uma espira de Pt de 6 cm^2 de área superficial. Desta vez, as densidades de corrente foram de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mA cm^{-2} , enquanto que a concentração de eletrólito foi $0,025$ e $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ (Na_2SO_4). Nesta oportunidade a diferença de potencial foi avaliada utilizando-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3 mol L^{-1}), o que permitiu verificar o valor real do potencial aplicado no cátodo, eliminando desta forma os eventos da decomposição do H_2O_2 , que ocorre em aproximadamente 1,8 V (RAGNINI, 2001).

Os resultados (Figuras 23 e 24) indicam que a utilização de um ânodo de Pt com maior área superficial ($6,0 \text{ cm}^2$) possibilita a produção de maiores quantidades de H_2O_2 , provavelmente em razão de permitir diferenças de potencial que, além de favorecer a geração de peróxido, evitam a decomposição do produto (WANG, 2008).

Adicionalmente, verifica-se uma maior produtividade do sistema eletroquímico trabalhando-se com a maior concentração de eletrólito ($0,075 \text{ mol L}^{-1}$) e uma densidade de corrente aplicada de $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (Figura 24). Nestas condições 63 mg L^{-1} de H_2O_2 são acumulados em 60 min de reação, produzindo-se diferenças de potencial de $1,195 \text{ V}$, contra eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Neste caso, a maior eficiência do sistema para maiores concentrações de eletrólito de suporte deve estar relacionada com a diminuição da resistência do meio e, conseqüentemente, com o favorecimento dos processos eletroquímicos associados à produção de H_2O_2 .

Convém salientar, finalmente, que o uso de ânodos de Pt apresenta alguns inconvenientes em aplicações que envolvam a oxidação de substâncias orgânicas em potenciais anódicos constantes, principalmente em função da redução da sua atividade electrocatalítica em razão da adsorção das moléculas orgânicas na superfície do eletrodo (PIMENTEL, 2008). Adicionalmente, a necessidade de elevadas áreas superficiais eleva o custo do tratamento, em função do elevado preço do material.

Em contraste, foi possível observar que o sistema CF-Pt permitiu eficiente produção de H_2O_2 , principalmente levando-se em consideração a pequena área superficial do eletrodo. Muitos trabalhos relatam elevada eficiência de processos eletro-Fenton aplicados na presença de sistemas constituídos por ânodos de Pt e cátodos de carbono-felt (PIMENTEL, 2008), não apenas em razão da eficiente produção de H_2O_2 , mas também em função do sistema proporcionar uma maior capacidade de regeneração do íon ferroso.

A concentração de H_2O_2 produzida é comparável à relatada na literatura, utilizando-se sistemas eletroquímicos similares (OZCAN *et al.*, 2008), o que se apresenta promissor para a aplicação em sistemas eletro-Fenton de degradação.

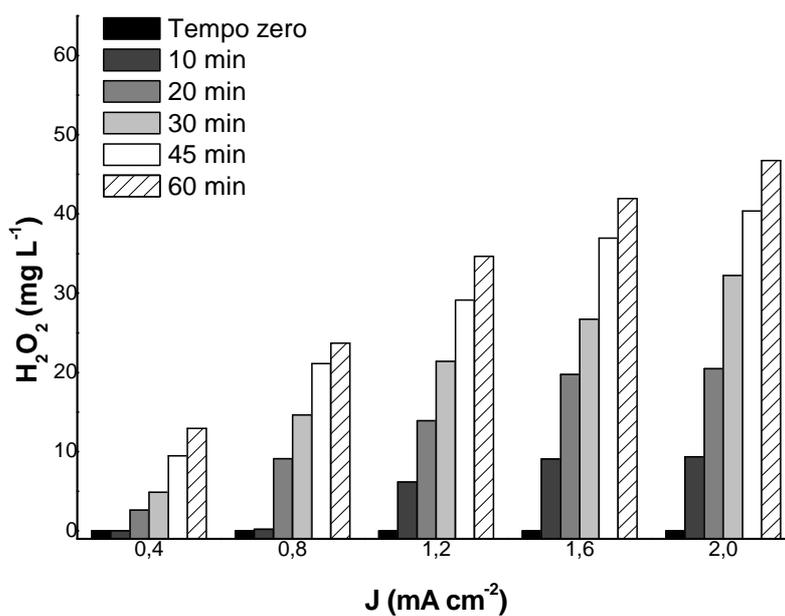


FIGURA 23. CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ ELETROQUIMICAMENTE GERADA UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO DE Na₂SO₄ 0,025 MOL L⁻¹, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (J).

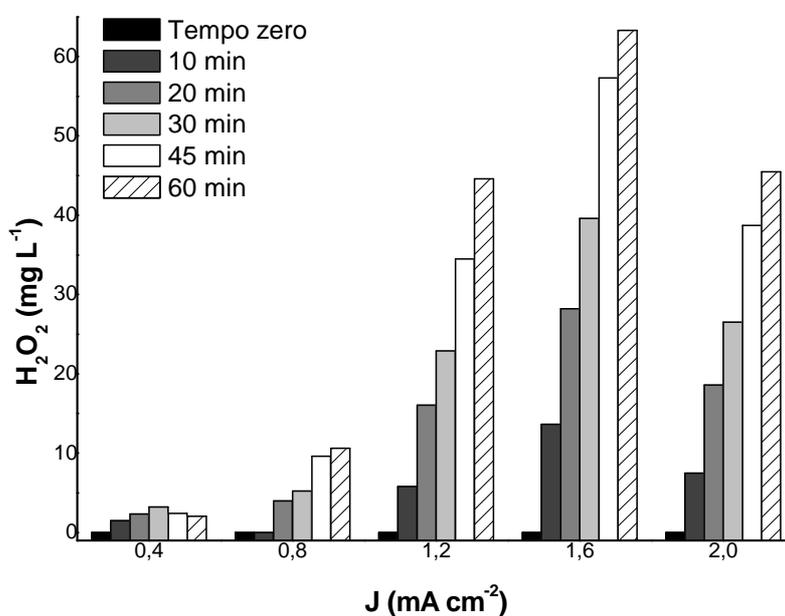


FIGURA 24. CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ ELETROQUIMICAMENTE GERADA UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO DE Na₂SO₄ 0,075 MOL L⁻¹, EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE (J).

5.3.3. Estudo de degradação de corantes modelo

Após a etapa de configuração e otimização do sistema eletroquímico, estudos de degradação foram realizados com soluções aquosas do corante modelo (Azul QR-19, 1000 mL, 20 mg L⁻¹), por processos eletro-Fenton. Todos os ensaios foram realizados nas condições de maior eficiência na produção de H₂O₂ (cátodo de CF de 253 cm², ânodo de Pt de 6,0 cm², densidade de corrente de 1,6 mA cm⁻² e oxigenação contínua), propiciando-se a reação de Fenton pela adição de Fe²⁺ em concentração de 15 mg L⁻¹.

A partir da seqüência de espectros apresentada na Figura 25A é possível observar uma rápida degradação do cromóforo, o que permite uma descoloração bastante avançada do corante em tempos de reação da ordem de 45 min (Figura 25B). Levando-se em consideração apenas o processo de descoloração, observa-se que o processo Fenton, aplicado em meio homogêneo convencional (vide Figura 13), provoca uma descoloração mais rápida do corante modelo, obviamente em função da maior concentração inicial de H₂O₂ (150 mg L⁻¹). Entretanto, diferenças que tornam favorável o processo eletro-Fenton podem ser observadas em maiores tempos de reação. Isto é, enquanto o processo Fenton convencional se processa lentamente na presença de elevadas concentrações de H₂O₂ residual e baixas concentrações de Fe²⁺, o processo eletro-Fenton se sustenta por mais tempo, permitindo uma significativa redução na área espectral (Figura 25A) o que, como comentado anteriormente, se correlaciona muito bem com a remoção da carga orgânica no sistema.

Nas condições em que o processo foi aplicado, concentrações crescentes de peróxido residual foram observadas (Tabela 6), o que permite supor a possibilidade de se estender a reação de Fenton por um tempo significativamente maior ao permitido pelo processo Fenton convencional. Entretanto, a evolução de formas ferrosas e férricas continua sendo desfavorável, principalmente em razão da rápida conversão verificada nos primeiros minutos de reação (Tabela 6). Levando-se em consideração que a conversão de espécies férricas em ferrosas pode ser viabilizada pela componente eletroquímica, a procura de condições que permitam esta conversão se apresenta extremamente importante, fazendo parte de estudo futuro.

De qualquer forma, o conjunto de resultados apresentado anteriormente confirma o adequado funcionamento da célula eletrolítica para produção *in situ* de H₂O₂, assim como a sua utilidade em processos de degradação por processos Fenton.

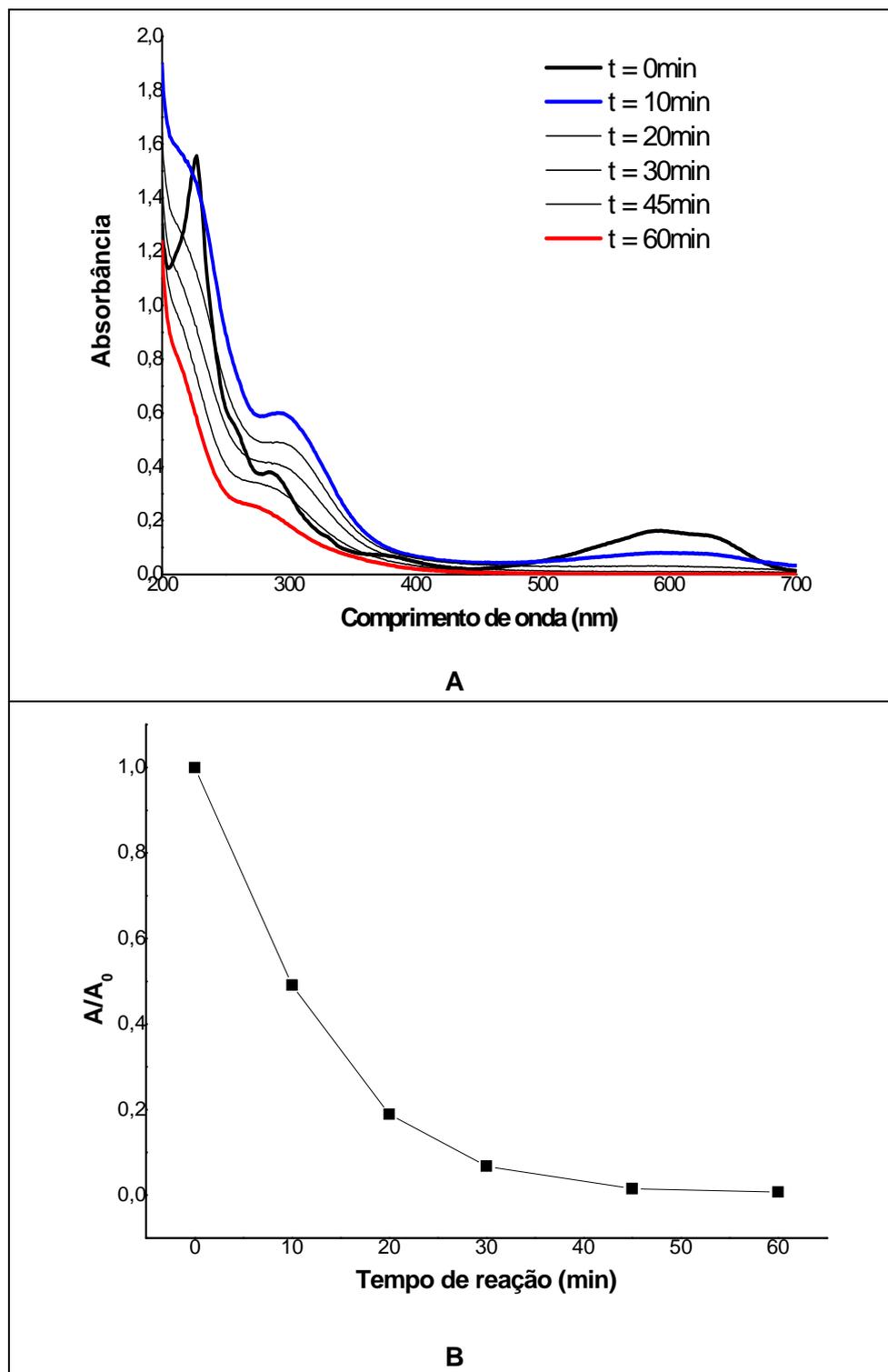


FIGURA 25. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 592 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON.

TABELA 6. CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ E DE FORMAS FERROSAS E FÉRRICAS (mg L⁻¹) DURANTE O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON.

Tempo (min)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe total	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0	0	13,15	12,83	0,31
10	4,71	10,43	5,24	5,19
20	7,33	8,78	4,49	4,28
30	5,75	7,67	3,81	3,86
45	12,05	5,13	1,50	3,63
60	15,49	2,821	0,79	2,02

Objetivando-se explorar a potencialidade do processo, novos estudos de degradação foram realizados nas mesmas condições anteriormente relatadas, desta vez adicionando-se íon ferroso e a amostra de corante após 30 min de reação eletroquímica.

Utilizando-se esta alternativa, concentrações de H₂O₂ da ordem de 30 mg L⁻¹ foram acumuladas em 30 min de reação (Tabela 7). Com a adição do íon ferroso e a amostra de corante inicia-se a reação de Fenton, o que, novamente, provoca rápida degradação do cromóforo (Figura 26). De maneira geral, esta segunda estratégia não induziu significativas melhoras no processo de degradação, observando-se praticamente o mesmo comportamento que nos estudos anteriores.

É importante salientar que a capacidade do sistema eletrolítico de acumular H₂O₂ não funciona linearmente em relação ao tempo de reação. Em geral, depois de alguns minutos de eletrólise a concentração de H₂O₂ atinge um estado estacionário, em função da ocorrência de mecanismos de decomposição, mesmo na ausência de Fe²⁺ (WANG, 2005).

TABELA 7. CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ E DE FORMAS FERROSAS E FÉRRICAS (mg L⁻¹) DURANTE O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON (ADIÇÃO DE CORANTE E Fe²⁺ APÓS 30 min DE REAÇÃO).

Tempo (min)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe total	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0	0	-	-	-
10	7,17	-	-	-
20	18,55	-	-	-
29	27,18	-	-	-
30	24,39	14,06	3,75	10,31
45	5,04	10,53	2,88	7,64
60	1,61	8,72	1,60	7,12

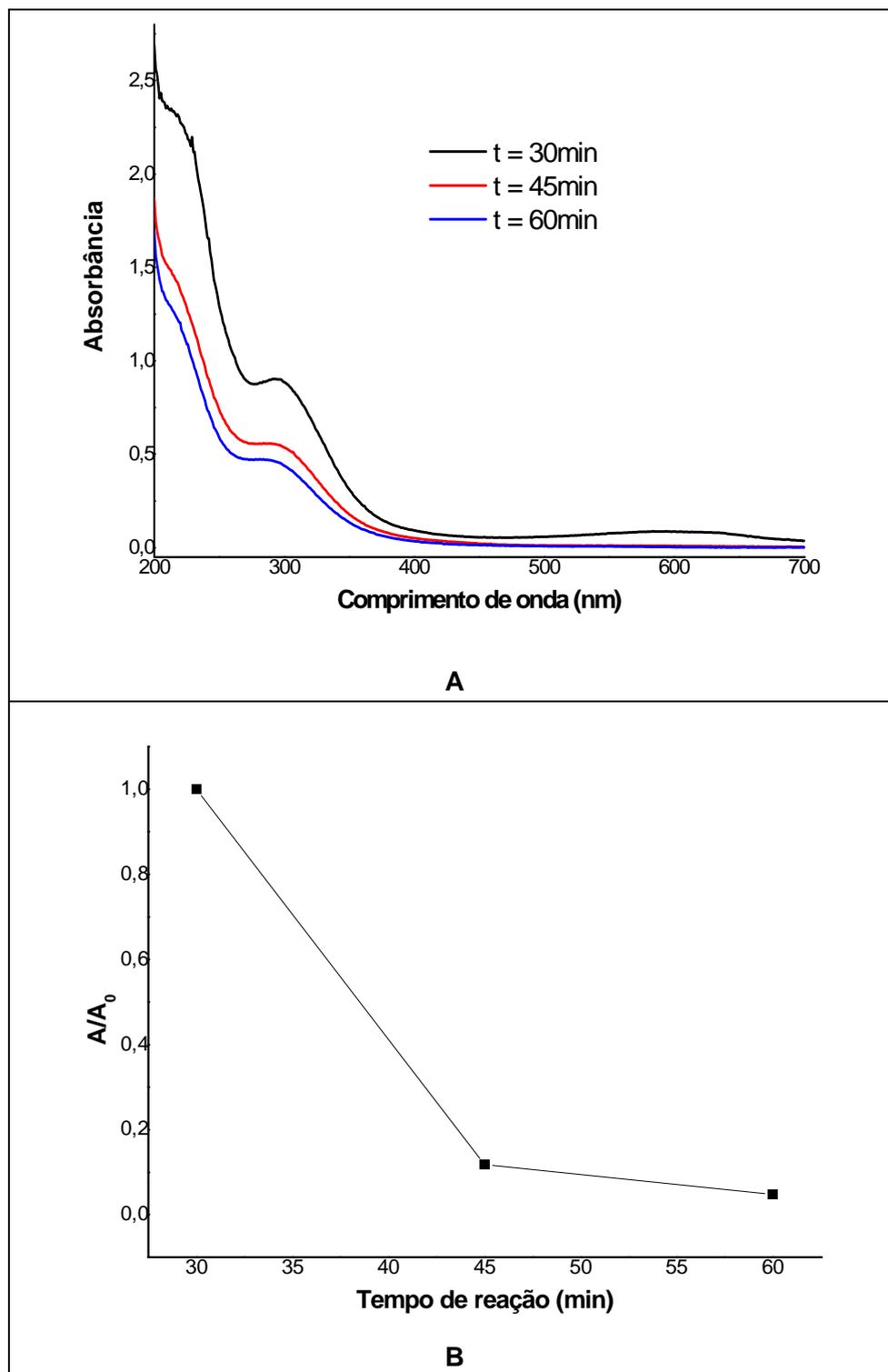


FIGURA 26. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 592 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR-19 POR PROCESSO ELETRO-FENTON (ADIÇÃO DE CORANTE E Fe²⁺ APÓS 30 min DE REAÇÃO).

Estudos envolvendo a degradação do corante Laranja Reativo 16 pelo processo eletro-Fenton também foram realizados, utilizando as mesmas condições reacionais anteriores ($0,075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 3, 20 mg L^{-1} Laranja Reativo 16, $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, oxigenação). De acordo com a Figura 27A, a cor associada ao grupo cromóforo (450-550 nm) é removida de forma mais lenta, tomando como referência os processos Fenton e foto-Fenton avaliados inicialmente. Estes últimos operam com elevadas concentrações iniciais de H_2O_2 , o que permite maior velocidade de reação nos primeiros minutos de tratamento.

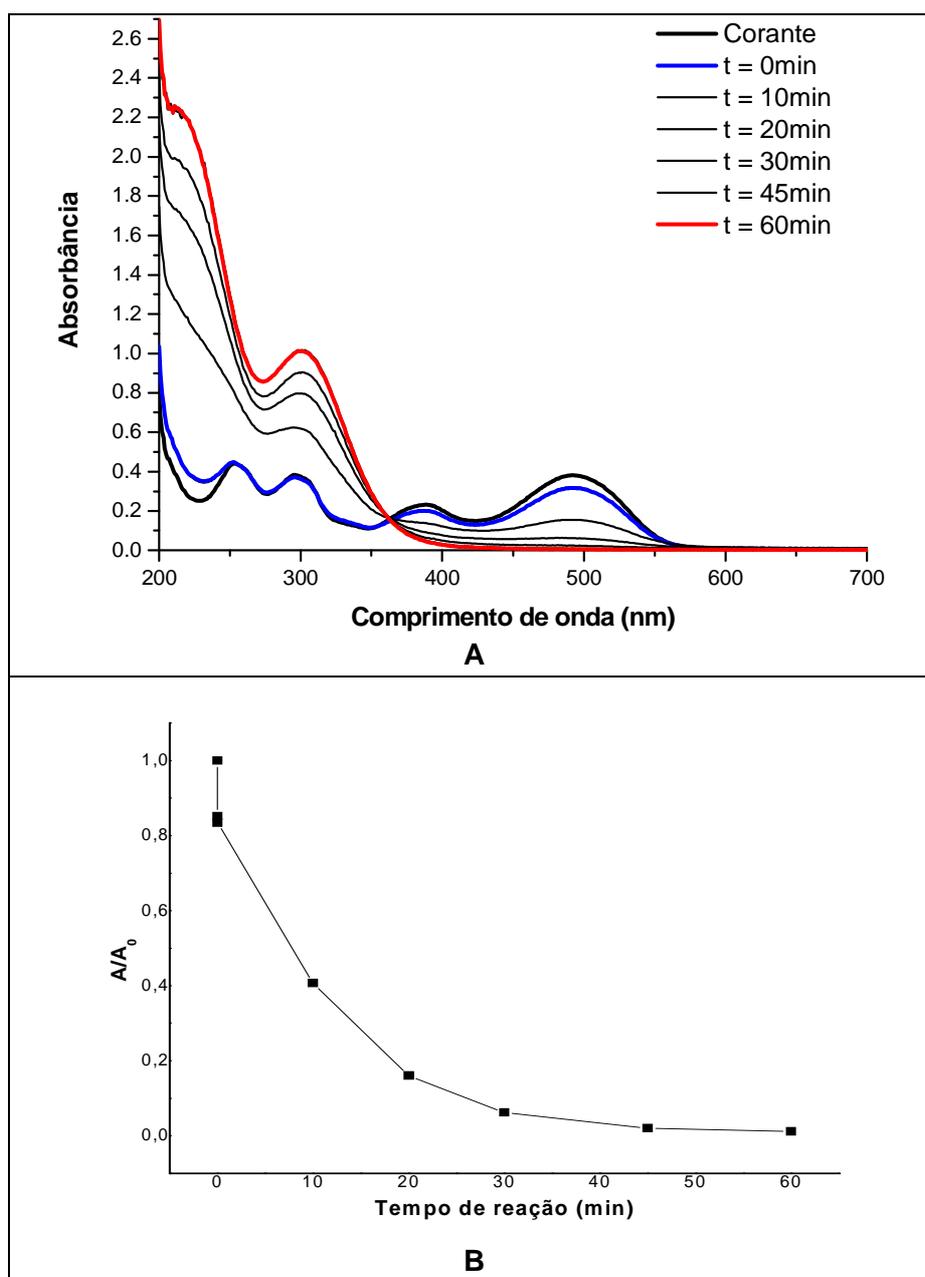


FIGURA 27. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 494 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO ELETRO-FENTON.

Normalmente, o monitoramento da região ultravioleta (200-300 nm) permite uma avaliação preliminar sobre o processo de mineralização, uma vez que os fragmentos aromáticos formados em estágios iniciais do processo de degradação absorvem fortemente nesta região. Assim, referida região espectral costuma decair lentamente, principalmente em avançados estágios de degradação. Desta vez, a concomitante produção de peróxido (Figura 28A), que também absorve fortemente nesta região, impede a visualização do processo de degradação, fazendo com que o sinal aumente sistematicamente (Figura 27A).

De acordo com os resultados do monitoramento do peróxido de hidrogênio e das formas solúveis de ferro (Figura 28), H_2O_2 é produzido ao mesmo tempo em que as formas ferrosas são consumidas, o que atesta a ocorrência de reações Fenton.

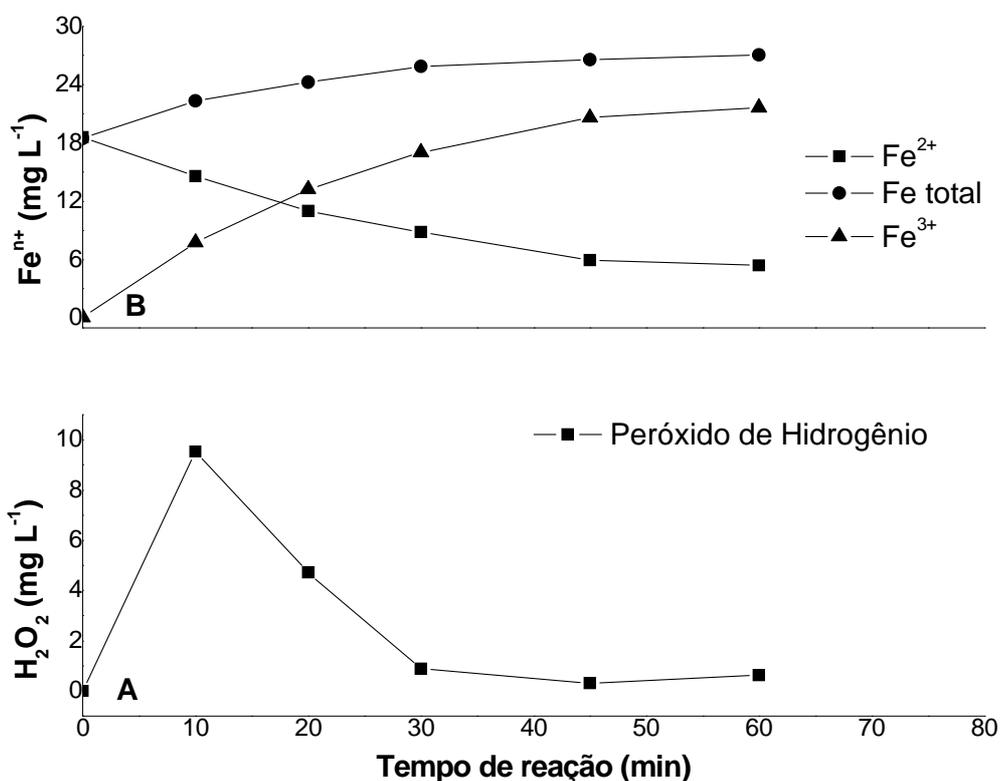


FIGURA 28. CONSUMO DE H_2O_2 (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 16 POR PROCESSO ELETRO-FENTON.

5.3.4. Estudo de degradação de resíduos de tingimento

Os estudos de remediação de efluentes têxteis envolveram o uso de resíduos aquosos gentilmente cedidos por uma empresa de tinturaria localizada na região de Curitiba. Proveniente de operações de tingimento de fibras de algodão, o resíduo apresenta pH 6, forte coloração azul e presença de material particulado.

Primeiramente, as partículas presentes no resíduo foram retiradas por filtração e o pH ajustado em 3,0. O processo eletro-Fenton foi aplicado seguindo as mesmas condições utilizadas na degradação dos substratos modelos ($0,075 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} , sistema oxigenado, densidade de corrente de $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$, cátodo de CF de 253 cm^2 e ânodo de Pt de $6,0 \text{ cm}^2$), utilizando 1000 mL do resíduo.

O perfil espectral e os valores do consumo de peróxido de hidrogênio e de formas solúveis de ferro foram monitoradas, encontrando-se os resultados apresentados nas Figuras 29 e 30.

Verifica-se através do perfil espectral (Figura 29A) que nos primeiros minutos de tratamento há um aumento do sinal na região do ultravioleta (200-300 nm), principalmente até 30 min de reação. Em função deste aumento de sinal acontecer nos primeiros minutos de reação, a possibilidade de se tratar de intermediários com maior absorvidade na região é pouco provável. Desta forma, referido aumento de sinal deve ser uma função da presença do peróxido de hidrogênio eletrogerado, que também absorve fortemente nesta região. Após 30 min de reação é possível observar que o sinal começa decair, sugerindo consumo de peróxido e eficiente degradação das estruturas aromáticas que caracterizam a mistura de corantes presentes no resíduo.

A cor do resíduo é lentamente removida, alcançando valores da ordem de 80% em tratamentos de 45 min.

Na Figura 30A é possível verificar a geração e o consumo do H_2O_2 durante a reação, observando-se um pico de concentração em 10 min de tratamento (aproximadamente $7,5 \text{ mg L}^{-1}$). Como o peróxido produzido é rapidamente consumido através da reação Fenton convencional, não é possível verificar altas concentrações do produto durante a reação eletro-Fenton. Observa-se que em 60 min a concentração de H_2O_2 começa a aumentar, provavelmente devido à ausência de íons ferrosos, que em 30 min já estão em quantidades não detectáveis (Figura 30B).

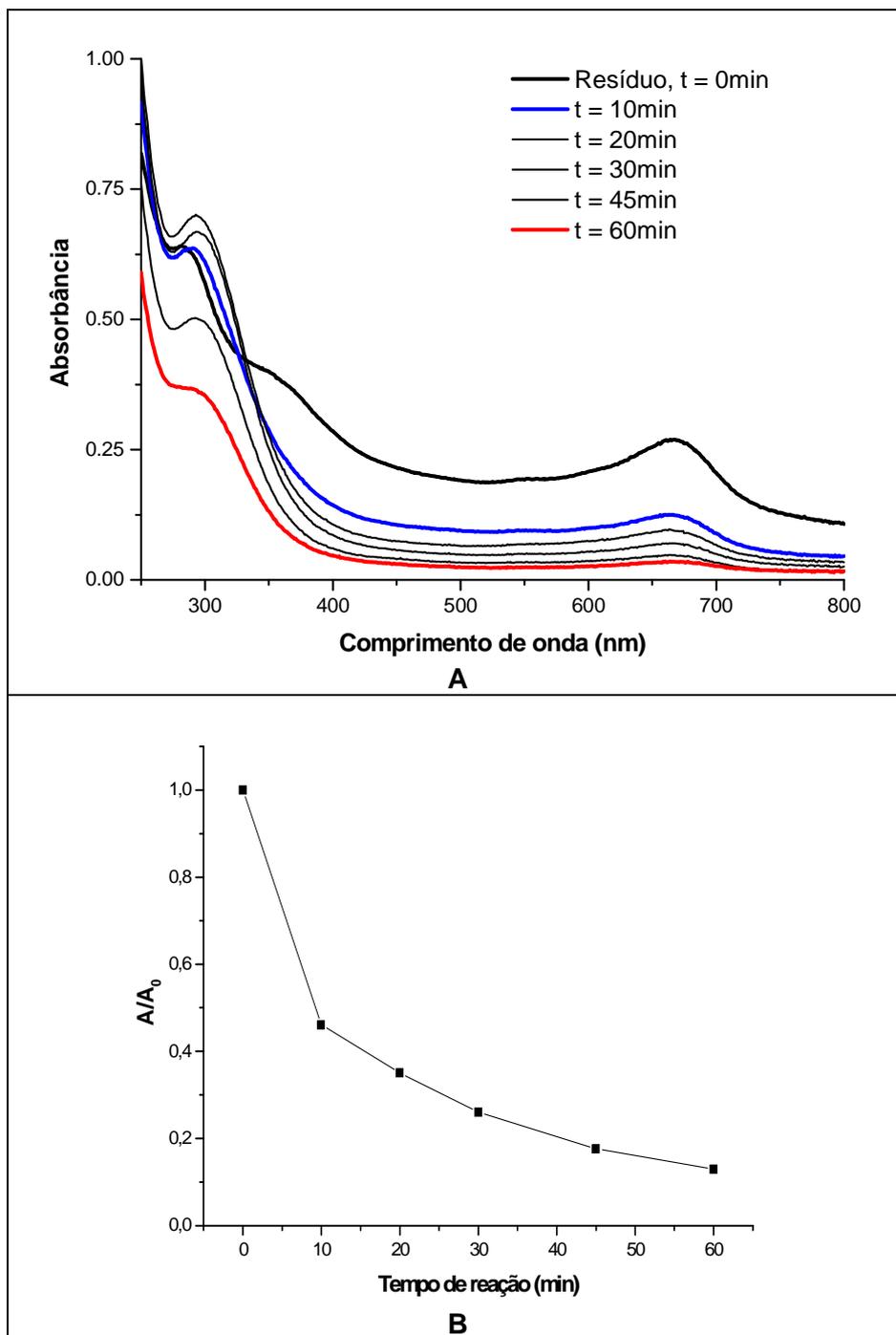


FIGURA 29. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO (A) E DA ABSORBÂNCIA EM 667 nm (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO ELETRO-FENTON.

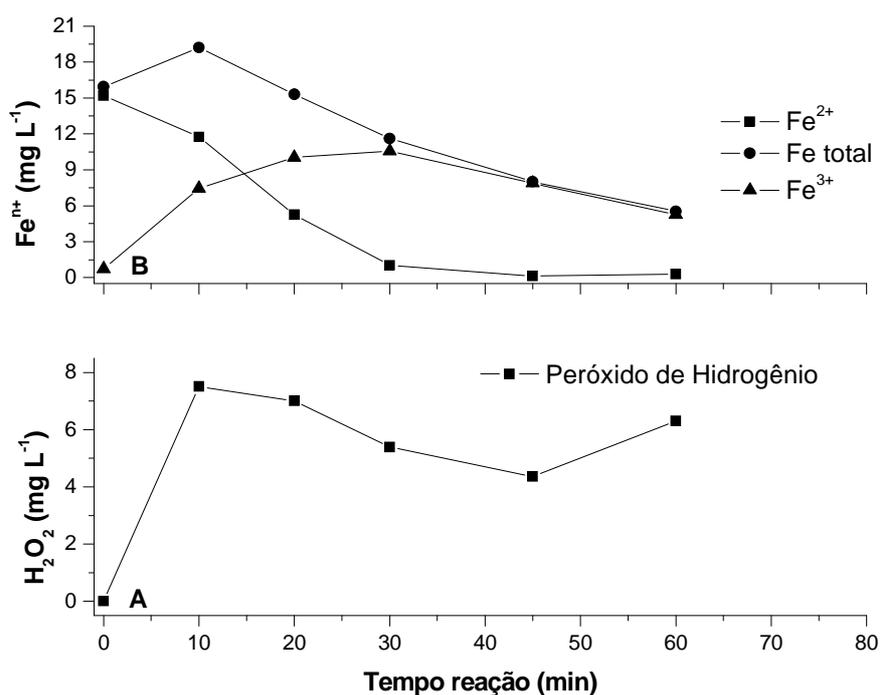


FIGURA 30. CONSUMO DE H₂O₂ (A) E EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES FERROSAS E FÉRRICAS (B) DURANTE A DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL POR PROCESSO ELETRO-FENTON.

5.3.5. Cálculo do consumo energético

De maneira geral, grande parte do custo do processo eletro-Fenton está associado à produção eletroquímica do peróxido de hidrogênio. Assim, uma avaliação preliminar de custos necessariamente deve envolver o cálculo do gasto energético em questão.

Para realizar o cálculo da demanda energética, a potência elétrica (P) foi preliminarmente calculada a partir da Equação 23:

$$P = E_{\text{cel}} (\text{V}) \times i (\text{A}) \quad (23)$$

Onde: E_{cel} corresponde ao valor do potencial da célula e i à corrente aplicada durante os ensaios.

Posteriormente foi calculado o valor da energia consumida (E), utilizando-se a Equação 24 (BEATI *et. al*, 2009):

$$E = \frac{P (\text{KWh}^{-1})}{m(\text{Kg})} \quad (24)$$

Onde: mm corresponde à quantidade de H₂O₂ produzida durante a eletrólise.

De acordo com estas expressões, a energia consumida durante a aplicação do sistema eletro-Fenton corresponde a $2,16 \text{ KW h}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$, nas condições experimentais otimizadas ($i=0,40 \text{ A}$, $J=1,6 \text{ mA cm}^{-2}$, $E_{\text{cel}}= 3,4 \text{ V}$).

Levando em consideração o custo do KWh (aproximadamente R\$ 0,40) é possível calcular em R\$ 0,86 o gasto para produção de 1,0 kg de peróxido de hidrogênio, utilizando-se o sistema eletroquímico desenvolvido neste estudo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nos estudos preliminares, envolvendo a degradação de corantes modelo (Azul QR-19 e Laranja Reativo 16) ficou demonstrada a elevada capacidade de degradação dos processos Fenton e foto-Fenton. Aplicados em condições experimentais otimizadas (pH: 3; H_2O_2 : 150 mg L^{-1} ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1}), ambos os processos permitem a rápida degradação dos grupos cromóforos, o que se acompanha de remoção praticamente completa da cor em tempos de reação da ordem de 15 min. De maneira geral, a presença de elevadas quantidades de peróxido de hidrogênio em solução impede uma adequada visualização das modificações espectrais na região ultravioleta. Entretanto, nos processos assistidos por radiação, em que o consumo de peróxido se dá mais rapidamente, é possível verificar ausência de sinais na região compreendida entre 200 e 300 nm, o que implica em completa degradação dos intermediários aromáticos característicos.

Nos processos Fenton, o lento consumo de H_2O_2 poderia garantir a ocorrência de reações por tempo de até 60 min. Entretanto, o rápido consumo de Fe^{2+} inviabiliza a reação por tempos prolongados, o que representa uma das maiores limitações do processo. Por sua vez, a presença de radiação poderia estender o tempo de aplicação do processo foto-Fenton, em virtude da regeneração contínua de espécies ferrosas. Infelizmente, a presença de radiação induz um rápido consumo de peróxido, o que torna o processo de degradação desfavorável a partir de tempos de reação da ordem de 20 min. Deste ponto de vista, a contínua geração de peróxido representa uma boa alternativa para se aumentar o tempo de ação dos processos Fenton, o que justifica o desenvolvimento de processos eletro-Fenton.

Inúmeros testes preliminares envolvendo a produção eletroquímica de peróxido de hidrogênio permitiram selecionar os materiais eletródicos de melhor desempenho (carbono-felt e aço inox), assim como estudar o efeito das principais variáveis operacionais do sistema. Infelizmente, a corrosão do ânodo de aço inox levou à liberação de espécies iônicas em solução (Cr^{3+}), o que obrigou à sua substituição por platina.

O sistema eletroquímico de trabalho foi configurado com um cátodo cilíndrico de carbono-felt com área superficial de 253 cm^2 , juntamente com um ânodo de Pt de $6,0 \text{ cm}^2$. Nestas condições a geração de H_2O_2 foi maximizada (63 mg L^{-1}) trabalhando-se em meio oxigenado (1000 mL), com aplicação de densidade de corrente de $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$ e concentração de eletrólito (Na_2SO_4) de $0,075 \text{ mol L}^{-1}$. Nos estudos de degradação de corantes modelo foi constatada eficiente degradação dos grupos cromóforos, com remoção completa da cor em tempos de reação da ordem de 30 min. Embora o processo de degradação se dê de forma mais lenta, em relação aos processos Fenton

convencionais, o processo eletro-Fenton se sustenta por mais tempo, graças à contínua geração de peróxido.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÜÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J.M., Preparation and characterization of a new design of carbon-felt electrode for phenolic endocrine disruptors, *Electrochimica Acta*, V. 51, **2006**, p. 2565–2571.
- AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ, J., Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, *Química Nova*, V. 30, N. 3, **2007**, p. 623-628.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, V. 53, **1999**, p. 51-59.
- APHA, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edição, 5220, **1995**.
- ARSLAN, I., BALCIOGLU, I.A., Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent, *Chemosphere*, V. 39, N. 15, **1999**, p. 2767-2783.
- AY, F., CATALKAYA, E.C., KARGI, F., A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials*, V. 162, **2009**, p. 230-236.
- BALI, U., KARAGOZOGLU, B., Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133, *Dyes and Pigments*, V. 74, **2007**, p. 73 – 80.
- BEATI, A.A.G.F., ROCHA, R.S., OLIVEIRA, J.G., LANZA, M.R.V., Estudo da degradação deranitidina via H₂O₂ eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos dedifusão gasosa, *Química Nova*, V. 32, N. 1, **2009**, p. 125-130.
- BRACELPA, Setor de Celulose e Papel, Fevereiro, **2009**.
- BRASIL ATUAL, A Indústria Têxtil Nacional. Disponível em <http://brasilatual.com.br/sistema>. Acesso em 13/03/2009.
- CHANG, S., CHUANG, S., LI, H., LIANG, H., HUANG, L., Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, **2009**, p. 1279-1288.
- DA POZZO, A., DI PALMA, L., MERLI, C., PETRUCCI, E., An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide, *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 35, **2005**, p. 413–419.

- DALLA VILLA, R., SILVA, M., R. A., NOGUEIRA, R., F., P., Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios, *Química Nova*, V. 30, N. 8, **2007**, p. 1799-1803.
- DANESHVAR, N., ABER, S., VATANPOUR, V., RASOULIFARD, M.H., Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 615, **2008**, p. 165–174.
- EFLUENTE TÊXTIL, Banco do Planeta. Disponível em <http://bradescobancodoplaneta.ning.com>. Acesso em 05/04/2009.
- FAN, H., HUANG, S., CHUNG, W., JAN, J., LIN, W., CHEN, C., Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification, *Journal of Hazardous Materials*, V. 171, N. 1-3, **2009**, p. 1032-1044.
- FONSECA, J., A., V., BARBOSA M., PINTO, M., N., O., SALAN, R. S., SOBRINHO, G., D., BRITO, N., N., CONEGLIAN, C., M., R., TONSO, S., PELEGRINI, R., Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose, III Fórum de Estudos Contábeis **2003**, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, SP.
- GIORDANO, G., Tratamento e controle de efluentes industriais, Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, UERJ, **2004**.
- GÖZMEN, B., KAYAN, B., GIZIR, A.M., HESENOV, A., Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, *Journal of Hazardous Materials*, V. 168, **2009**, p. 129-136.
- GROMBONI, C., F., FERREIRA, A., G., KAMOGAWA, M., Y., NOGUEIRA, A., R., A., Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida, *Química Nova*, V. 30, N. 2, **2007**, p. 264-267.
- GUARATINI, C.C. I.; ZANONI, M.V.B., Corantes Têxteis, *Química Nova*, V. 23, N. 2, **2000**, p. 71-78.
- GUIVARCH, E., TREVIN, S., LAHITTE, C., OTURAN, M.A., Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, *Environ Chemical Lett*, V. 1, **2003**, p. 38–44.
- GULYAS, H., Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, V. 39, **1997**, p. 1487-1496.
- GUMY, D., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALATO, S., PULGARIN, C., ENEA, O., KIWI, J., Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation, *Catalysis Today*, V. 101, **2005**, p. 375–382.

- GUTOWSKA, A., KALUZNA-CZAPLINSKA, J., JOZWIAK, W.K., Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and ozone in aqueous solution, *Dyes and Pigments*, V. 74, N. 1, **2007**, p. 41-46.
- HAMEED, B.H. , LEE, T.W., Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, **2009**, p. 468-472.
- KAYAN, B., GÖZMEN, B., DEMIREL, M., GIZIR, A.M., Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques, *Journal of Hazardous Materials*, V. 177, **2010**, p. 95–102.
- KANG, S., LIAO, C., HUNG, H., Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, *Journal of Hazardous Materials B*, V. 65, **1999**, p. 317–333.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURAN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, V. 25, N. 1, **2002**, p. 78-82.
- LEI, H., LI, H., LI, Z., LI, Z., CHEN, K., ZHANG, X., WANG, H., Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode, *Process Safety and Environmental Protection*, V. 88, N. 6, **2010**, p. 431-438.
- LUCAS, M.S., DIAS, A.A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERESA, J.A., Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast, *Water Research*, V. 41, **2007**, p. 1103 – 1109.
- MARTINEZ-HUITLE, C., A., BRILLAS, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, p. 1-41.
- MATTOS, R., L., VALENÇA, G., A., C., V., A reestruturação do setor de papel e celulose, BNDES Setorial, N. 10, p. 253-268, Rio de Janeiro - RJ, **1999**.
- MONTEAGUDO, J.M., DURÁN, A., SAN MARTÍN , I., AGUIRRE , M., Effect of continuous addition of H_2O_2 and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange I, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**.
- MUNTER, R., Advanced oxidation processes – current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, V. 50, N. 2, **2001**, p. 59–80.
- NETO, G. E., Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea; Tese de dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Depto de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis - SC; **2002**.

- NÚÑEZ, L., GARCÍA-HORTAL, A., TORRADES, F., Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, V. 75, **2007**, p. 647- 652.
- OLIVEIRA, M.C., NOGUEIRA, R.F.P., NETO, J.A.G., Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton, *Química Nova*, V. 24, N. 2, **2001**, p. 188-190.
- OTURAN, M. A., GUIVARCH, E., OTURAN, N., SIRÉS, I., Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} -catalyzed electro-Fenton process, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 82, **2008**, p. 244–254.
- OTURAN, M. A., PIMENTEL, M., OTURAN, N., SIRÉS, I., Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment, *Electrochimica Acta*, V. 54, **2008**, p. 173–182.
- ÖZCAN, A., OTURAN, M. A., OTURAN, N., ŞAHİN , Y., Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, V.163, **2009**, p.1213-1220.
- PANIZZA, M., CERISOLA, G., Electro-Fenton degradation of synthetic dyes *Water Research*, V. 43, **2009**, p. 339-344.
- PAPIC, S., VUJEVIC, D., KOPRIVANAC, N., SINKO, D., Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, **2009**, p. 1137–1145.
- PIMENTEL, M.A.S., Remoção de fenol e cresóis pelo processo eletro-fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Depto de Ciências e Eng. Química, Setembro, **2008**.
- PIMENTEL, M., OTURAN, N., DEZOTTI, M., OTURAN, M. A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 83, **2008**, p. 140–149.
- PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M., MEAS-VONG, Y., RODRÍGUEZ, F. J., CHAPMAN, T.W., MALDONADO, M.I., GODÍNEZ, L. A., Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution; *Dyes and Pigments*, V. 76, **2008**, p. 656-662.
- PEREIRA, L.C.O., A utilização do reativo de fenton na desinfecção de esgotos domésticos com fins de reuso na irrigação de culturas, Dissertação de mestrado,

- Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Mestrado em Engenharia Ambiental, Junho, **2006**.
- PEREIRA, W.S., FREIRE, R.S., Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, *Quim. Nova*, V. 28, N. 1, **2005**, p. 130-136.
- RAGNINI, C.A.R., Desenvolvimento e otimização de reatores com eletrodos tridimensionais para eletrogeração de H₂O₂, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Depto de Engenharia de Materiais, Doutorado em Engenharia Mecânica, Novembro, **2001**.
- RODRIGUES, C.S.D., MADEIRA, L.S.M., BOAVENTURA, R.A.R., Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, **2009**, p. 987-994.
- RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARIN, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 151, **2002**, p. 129–135.
- SANTOS, A.C., Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produzida de petróleo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Dezembro, **2006**.
- SILVA, M.R.A., OLIVEIRA, M.C., NOGUEIRA, R.F.P., Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes na indústria de tintas, *Eclética química*, V.29, N. 2, **2004**, p. 19-25.
- SIRÉS, I., ARIAS, C., CABOT, P. L., CENTELLAS, F., GARRIDO, J. A., RODRÍGUEZ, R. M., BRILLAS, E., Degradation of clofibric acid in acidic aqueous médium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Chemosphere*, V. 66, **2007**, p. 1660-1669.
- SIRÉS, I., GUIVARCH, E., OTURAN, N., OTURAN, M. A., Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode, *Chemosphere*, V. 72, **2008**, p. 592–600.
- SOUZA, K.V., PERALTA-ZAMORA, P., ZAWADZKI, S.F., Imobilização de ferro (ii) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton, *Química Nova*, V. 31, N. 5, **2008**, p. 1145-1149.
- SOUZA, K.V., Desenvolvimento de espécie de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais, Tese de Doutorado,

- Universidade Federal do Paraná, Depto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, **2009**.
- TING, W., LU, M., HUANG, Y., Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, V. 161, **2009**, p. 1484–1490.
- TING, W., LU, M., HUANG, Y., The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA), *Journal of Hazardous Materials*, V. 156, **2008**, p. 421–427.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J., Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere*, V. 53, N. 10, **2003**, p. 1211-1220.
- UEDA, A.C., Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Depto de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Fevereiro, **2006**.
- VIEIRA, D., P., Facilitadores no processo de inovação tecnológica, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Depto de Engenharia de Produção, Programa de Doutorado, Outubro, **1995**.
- WANG, A., QU, J., RU, J., LIU, H., GE, J., Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode *Dyes and Pigments*, V. 65, **2005**, p. 227-233.
- WANG, A., QU, J., LIU, H., RU, J., Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 84, **2008**, p. 393-399.
- WANG, C., CHOU, W., CHUNG, M., KUO, Y., COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination*, V. 253, **2010**, p. 129–134.
- XU, X., LI, H., WANG, W., GU, J., Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, *Chemosphere*, V. 57, **2004**, p. 595–600.
- ZANONI, M.V., CARNEIRO, P.A., O descarte dos corantes têxteis, *Ciência Hoje*, V. 29, **2001**, p. 61-64.
- ZHENG, H., PAN, Y., XIANG, X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, V. 141, p. 457-464.