



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

---

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**

Dissertação apresentada por *Janáína Lopes de Oliveira* ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

**MARINGÁ 2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação  
da quitosana como tratamento terciário destes  
efluentes**

***ORIENTADOR: JORGE NOZAKI  
MESTRANDA: JANAÍNA LOPES DE OLIVEIRA***

**MARINGÁ, 09 DE JUNHO DE 2006.**

## AGRADECIMENTOS

---

---

À **DEUS** que é fonte de Luz, inspiração, sabedoria, amor e proteção em todos os momentos da minha vida.

Aos **MEUS PAIS**, João e Clara pelo amor incondicional, incentivo e confiança.

Ao meu único **IRMÃO** Juliano que sempre me deu força e carinho.

Aos **AMIGOS** Daniel, Gustavo, Cristiano, Eliandro, Vinicius, Rômulo e Caio que fizeram parte da minha vida dando muita alegria em diversos momentos.

As **AMIGAS** Fernanda, Eliane e Andressa que sempre foram solidárias e adoráveis companheiras.

Às **COMPANHEIRAS DE REPÚBLICA** Giovana e Juliana pela amizade, carinho e compreensão.

Ao **AMIGO** e médico Dr. Roberto que sempre me incentivou e me apoiou nos estudos.

Ao **AMIGO** Júlio que sempre me ensinou muito sobre a química e desafios da vida.

Aos **AMIGOS** do laboratório, Edson, Vitor, Alexandre, Alexandro, Juliana, Marcela, Alessandra, Ângela e Solange pela amizade, companheirismo e ajuda no laboratório.

Ao **AMIGO** Adonilson e Bruno pela ajuda técnica dispensada a mim em todo momento que precisei.

Ao meu **ORIENTADOR** Jorge Nozaki pela dedicação, incentivo e compreensão.

À **MALHARIA** MR, por ter cedido gentilmente os corantes e efluentes estudados.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

À **CAPES**, pelo suporte financeiro concedido a realização desta pesquisa.

*Todo profundo pesquisador da natureza deve conceber uma espécie de  
sentimento religioso.*

*No universo, incompreensível como é, manifesta-se uma inteligência  
superior e ilimitada”.*

*(Albert Einstein)*

***Dedicatória:***

*Á minha avó Rosa que foi a pessoa  
mais importante da minha vida...  
Pois onde quer que ela esteja tenho a  
certeza que estará sempre comigo,  
me dando força e me ajudando a  
enfrentar todos os desafios que  
aparecerem no meu caminho.*

## SUMÁRIO

---

Lista de Figuras.....	<i>i</i>
Lista de Tabelas .....	<i>iii</i>
RESUMO .....	<i>iv</i>
ABSTRACT .....	<i>v</i>
1. INTRODUÇÃO .....	01
1.1 Indústria Têxtil .....	01
1.2. PROCEDIMENTO DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL .....	02
1.2.1. Indústria de tinturaria de malhas.....	06
1.3. CORANTES TÊXTEIS.....	09
1.3.1. Corantes básicos .....	09
1.3.2. Corantes ácidos .....	09
1.3.3. Corantes diretos .....	10
1.3.4. Mordentes .....	10
1.3.5. Corantes ao enxofre .....	10
1.3.6. Corantes azo .....	10
1.3.7. Corantes reativos .....	10
1.4. Efluentes de Indústria Têxtil.....	11
1.5. Tratamento de Efluentes.....	11
1.5.1 Métodos físicos.....	11
1.5.2 Métodos biológicos.....	11
1.5.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	12
1.5.3.1 Fotocatálise Homogênea.....	13
1.5.3.1.1. Radiação Eletromagnética .....	15
1.5.3.1.2. Características do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	15
1.5.3.1.3. pH.....	18
1.6. Parâmetros a serem analisados na comprovação da fotodegradação.....	18
1.6.1. Mineralização .....	18
1.6.2. Turbidez .....	19
1.6.3. Condutividade.....	19
1.7. Quitina e quitosana .....	19

1.7.1 Características físico-químicas.....	20
1.7.2. <i>Aplicações</i> .....	21
1.8. Objetivos.....	22
2. MATERIAS E MÉTODOS.....	22
2.1 Procedimentos de irradiação.....	22
2.1.1 Fotodegradação.....	22
2.1.1.1 Reator A.....	23
2.1.1.2 Reator B.....	23
2.2 Seleção do reator.....	24
2.3 Influência da temperatura .....	24
2.4 Irradiação das soluções de corantes padrão e efluentes reais.....	24
2.4.1 Experimentos de controle .....	24
2.4.2 Procedimentos de irradiação, coleta e tratamento das amostras .....	25
2.4.3. Procedimentos de radiação solar .....	26
2.5 Planejamento fatorial .....	26
2.6. Determinações analíticas.....	26
2.6.1. Degradação dos corantes.....	26
2.6.2. Medida de turbidez .....	27
2.6.3. Medida de condutividade.....	27
2.6.4. Análise de mineralização .....	27
2.7. Análises.....	27
2.7.1 Análise de DQO.....	27
2.7.2. Determinação de íons sulfato pelo método turbidimétrico.....	29
2.7.3 Determinação de nitrato pelo método de redução em coluna de cádmio...	30
2.7.4. Determinação de carbono orgânico total (COT).....	31
2.7.5. Determinação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual.....	32
2.8. Coluna preenchida com quitosana.....	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.1. Análise da influência da temperatura.....	36
3.2 Modelagem das condições de fotodegradação através de reações Fenton do corante azul HEGN .....	37

3.3. Planejamento fatorial $2^3$ para otimização do sistema Fenton, utilizando como parâmetro o corante vermelho HE7B $50 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 3.....	42
3.4. Estudos em efluentes reais com aplicação da melhor condição de degradação.....	47
3.4.1 Aplicação da melhor condição de degradação para cinco efluentes reais	49
4. Aplicação da radiação solar na fotodegradação.....	53
4.1. Análises de carbono orgânico total (COT).....	56
5. Aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes.....	58
6. CONCLUSÕES.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Fluxograma das etapas de uma indústria têxtil para a produção de tecido.....	07
Figura 2. Estruturas da quitina e da quitosana obtida através da reação de desacetilação.....	21
Figura 3. Reator fotoquímico (A) utilizado para o estudo de fotodegradação.....	23
Figura 4. Reator fotoquímico(B) utilizado para um estudo comparativo.....	23
Figura 5. Estrutura do corante azul procion HEGN (AP) utilizado no estudo de fotodegradação.....	25
Figura 6. Estrutura do corante vermelho procion HE7B (VP) utilizado no estudo de fotodegradação.....	25
Figura 7. Coluna de Cd-Cu utilizada na determinação de nitrato pela redução a nitrito.....	31
Figura 8. Procedimento adotado para avaliar a eficiência da remoção do corante no efluente, retido na coluna contendo quitosana. Em (A) efluente <i>in natura</i> e (B) efluente após a fotodegradação.....	33
Figura 9. Decaimento da absorvância em 280 nm do corante azul HEGN 50 mg L <sup>-1</sup> , com os reatores A e B .....	34
Figura 10. Eficiência da degradação do corante azul HEGN no reator (A), em tempos pré-determinados durante as 6 h de irradiação.....	35
Figura 11. Eficiência da degradação do corante azul HEGN no reator (B), em tempos pré-determinados durante as 6 h de irradiação.....	35
Figura 12. Comparação da fotólise, peróxido e foto-fenton, para o corante azul HEGN 50 mg L <sup>-1</sup> , avaliadas em 280 nm.....	36
Figura 13. Representa o estudo da influência da temperatura do processo de degradação.....	37
Figura 14. Degradação do peróxido ao final da reação em intervalos de tempo até 360 min.....	38
Figura 15. Variação no perfil do espectro do corante vermelho HE7B (50,0 mg L <sup>-1</sup> ) na melhor condição de degradação. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,0x10 <sup>-2</sup> molL <sup>-1</sup> e Fe 1,0 mg L <sup>-1</sup> )..	45
Figura 16. Representa uma característica visual dos cinco efluentes <i>in natura</i> coletados e avaliados.....	50

Figura 17. Eficiência do processo de fotodegradação para o Ef <sub>3</sub> após a otimização das condições (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,0x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> , Fe (II) 1,0 mg L <sup>-1</sup> em pH 3 após 6h de fotodegradação).....	52
Figura 18. Perfil do espectro do efluente (Ef <sub>3</sub> ) na melhor condição de degradação, em função do tempo de reação.....	53
Figura 19. Perfil do espectro do efluente (Ef <sub>3</sub> ) na melhor condição de degradação, fazendo uso da radiação solar como fonte de radiação.....	54
Figura 20. Redução de COT, em diferentes períodos de irradiação no reator artificial.....	57
Figura 21. Percentagem de redução de DQO em função do tempo de irradiação por um período de 6h.....	58
Figura 22. Espectro obtido através da aplicação da coluna de quitosana como pós-tratamento das amostras de efluente irradiadas por 2 h.....	59
Figura 23. Espectro obtido através da aplicação da coluna de quitosana sem tratamento prévio para a amostra de efluente.....	61

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1. Reagentes adicionados às etapas do processo têxtil. ....	07
Tabela 2. Condições pré-estabelecidas de concentração de $\text{Fe}^{2+}$ (Fe), $\text{H}_2\text{O}_2$ (H) e (t) Tempo, para o estudo do planejamento fatorial.....	38
Tabela 3. Condições pré-estabelecidas para oito experimentos realizados através da combinação de níveis altos e baixos de tempo, $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ .....	40
Tabela 4. Valores de mineralização para níveis máximos de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ para o corante azul HEGN ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	41
Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) obtida pelo design fatorial de $2^3$ e seu respectivo modelo.....	42
Tabela 6. Condições pré-estabelecidas para oito experimentos realizados para otimização de processos fotoquímicos pelo design fatorial $2^3$ na combinação de níveis altos e baixos de tempo, $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ .....	44
Tabela 7. Parâmetros cinéticos para os desaparecimentos das bandas do espectro.....	45
Tabela 8. Valores de mineralização para níveis máximos de $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ para o corante vermelho HE7B ( $50\text{mgL}^{-1}$ ). ....	46
Tabela 9. Degradação do efluente Ef* em diferentes condições de irradiação...	48
Tabela 10. Evolução da mineralização de um efluente real (EF*) durante 4 h de irradiação.....	49
Tabela 11. Características dos efluentes têxteis antes da degradação.....	50
Tabela 12. Características dos efluentes após 6h de fotodegradação.....	51
Tabela 13. Características dos efluentes têxteis após 6h de degradação.....	55
Tabela 14. Valores de COT encontrados para os cinco efluentes reais estudados.....	56
Tabela 15. Resultados obtidos a partir da adsorção de efluentes <i>in natura</i> .....	60
Tabela 16. Resultados obtidos a partir da adsorção de efluentes após a fotodegradação em quitosana .....	62

## RESUMO

---

As principais dificuldades para o tratamento de efluentes das indústrias têxteis são as presenças de substâncias biorrefratárias, como corantes e sais minerais, que não são adequadas para um tratamento biológico. Neste trabalho, demonstrou-se a eficiência do tratamento com reações Fenton, pelas comparações e análises do corante padrão e o efluente de uma indústria têxtil. Inicialmente, selecionou-se um reator para a degradação das amostras; o primeiro com lâmpadas de vapor de Hg, e o segundo com lâmpadas germicidas. O primeiro reator foi mais eficiente, sendo utilizado nos demais experimentos. Foram investigados os comportamentos de degradação via Foto-Fenton dos corantes azul HEGN e vermelho HE7B (classe das bis-aminotriclotriazinas), através das diminuições das absorvâncias nas regiões de absorções dos compostos aromáticos ( $\lambda = 280$  e  $310$  nm), e as regiões responsáveis pela coloração. Utilizou-se o planejamento fatorial, selecionando-se as condições ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{2+}$   $1,0$  mg  $\text{L}^{-1}$ , em pH 3,0) para ambos os corantes. Aplicando-se estas condições, alguns dos resultados obtidos para os corantes HEGN e HE7B foram: produção de  $\text{NO}_3^-$  ( $18,19$  mg  $\text{L}^{-1}$  e  $26,08$  mg  $\text{L}^{-1}$ ), produção de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $0,157$  mg  $\text{L}^{-1}$  e  $0,383$  mg  $\text{L}^{-1}$ ), e redução da DQO de ( $99,9$  % e  $93,9$  %), respectivamente. As mesmas condições foram utilizadas para a degradação de cinco efluentes reais com o primeiro reator e também no reator solar (erlenmeyers de  $500$  mL, com irradiação das 9h às 16h), com resultados reprodutíveis, porém, com variações para cada tipo de efluente. Alguns dos resultados foram: DQO remanescente ( $E_f^* = 7,89$  %), formação de  $\text{NO}_3^-$  ( $E_{f1} = 4,36$  mg  $\text{L}^{-1}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $E_{f4} = 173,3$  mg  $\text{L}^{-1}$ ), condutividade ( $E_{f4} = 7,34$  mS  $\text{cm}^{-1}$ ), e diminuição das absorvâncias em  $\sim 100\%$  nos  $\lambda_{\text{max}}$  da coloração do corante, e  $71$  % em  $\lambda = 280$  nm após  $4$  h de fotodegradação. Os resultados foram eficientes para a descoloração e formação de produtos mineralizados ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) diferentemente de outros tipos de tratamentos que além de não removerem eficientemente a cor ainda geram outros tipos de resíduos.

Palavras chave: fotodegradação, Fenton, efluentes, demanda química de oxigênio

## ABSTRACT

---

The main difficulties for the textile effluent treatment are the presences of biorefractory substances, as dyes and mineral salts, not suitable for a biological treatment. In this work, the efficiency of Fenton reactions was verified, by analysis of standard dyes and comparisons with the effluents of the textile industry. Firstly, one reactor was studied and selected for the samples degradation; the first reactor with Hg vapor lamps, and the second with germicidal lamps. The first reactor was more efficient, being used in the subsequent experiments. The photo Fenton degradation behaviors of the dye Blue-HEGN and Red HE7B (bis-aminetrichlorotriazine class), were investigated through absorbance decreases in the maximum absorption regions of the aromatic compounds ( $\lambda = 280$  and  $310$  nm), and the wavelengths responsible for the color. The factorial planning was used, selecting the best conditions of ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $1.0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> and  $\text{Fe}^{2+}$   $1.0$  mg L<sup>-1</sup>, at pH 3.0) for both dyes. Applying these conditions, some of the results obtained for the dye HEGN and HE7B were: production of  $\text{NO}_3^-$  ( $18.19$  mg L<sup>-1</sup> and  $26.08$  mg L<sup>-1</sup>), production of  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $0.157$  mg L<sup>-1</sup> and  $0.383$  mg L<sup>-1</sup>), and COD (chemical oxygen demand) reduction of  $99.9$  % and  $93.9$  %, respectively. The same conditions were applied to the degradation of five real effluents using the first reactor, and also the solar reactor (erlenmeyer of  $500$  mL), and irradiation time from  $9:00$  am until  $16:00$  pm, with reproducible results, but with small variations for each effluent. Some of the results were: remaining COD ( $E_f^* = 7.89$  %), formation of  $\text{NO}_3^-$  ( $E_{f1} = 4.36$  mg L<sup>-1</sup>),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $E_{f4} = 173.3$  mg L<sup>-1</sup>), conductivity ( $E_{f4} = 7.34$  mS cm<sup>-1</sup>), and absorbance decreases of  $\sim 100$  % at the  $\lambda_{\text{max}}$  of the dyes, and  $71$  % at  $\lambda = 280$  nm after  $4$  h of photodegradation. The results were efficient for the disappearance of color and production of mineralized products ( $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ), differently of other category of treatments, which besides less capable still generate other kinds of residues.

Key words: photodegradation, Fenton, effluent, chemical oxygen demand

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Com o aumento populacional, juntamente com o desenvolvimento de um modelo consumista, tem acontecido uma explosão comercial caracterizada por produtos de primeira necessidade. Dentre os segmentos industriais destaca-se o setor têxtil, responsável pela produção de tecidos e roupas, gerando um grande volume de despejos altamente poluidores, com elevada carga orgânica, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Sendo assim, esse fenômeno de contaminação passou a ser uma preocupação de cientistas e ambientalistas, o que se transformou num fator que evidencia toda a deteriorização de uma sociedade (ZAMORA *et al.*, 2002).

Os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização de azo-corantes, os quais são sintéticos e resistentes à degradação natural além de possuírem caráter mutagênico e carcinogênico (PINHEIRO *et al.*, 2004). A preocupação com a estética e a qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração, o que constitui um dos grandes desafios enfrentados nos dias de hoje. Os despejos gerados variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, maquinários, processos e técnicas, tudo isso aliado à demanda do consumidor e ditames da moda. Esses despejos e resíduos gerados são tóxicos à biota aquática, diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido, e modificam as propriedades e características dos cursos d' água (CISNEROS *et al.*, 2002).

Devido a esses inconvenientes, buscam-se alternativas que realmente possam degradar as espécies de interesse, como também implantar um processo viável de tratamento. Desse modo, métodos como a coagulação, floculação, adsorção em carbono ativado e osmose reversa podem somente transferir os contaminantes de uma fase à outra sem solucionar o problema (GEORGIU *et al.*, 2002; ALATON *et al.*, 2002; TORRADES *et al.*, 2004).

Dentro do setor industrial brasileiro as atividades têxteis estão em destaque, embora a sua importância econômica seja indiscutível, existem algumas peculiaridades que fazem com que o seu potencial poluente seja bastante significativo, principalmente em razão do elevado consumo de água e do baixo aproveitamento dos insumos. Em geral, estima-se que aproximadamente 90% das espécies químicas utilizadas no beneficiamento de fibras, incluindo os corantes, são eliminadas nos efluentes após cumprirem a sua função. Estes

fatores levam à geração de grandes volumes de efluentes, os quais se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica (CISNEROS *et al.*, 2002). Normalmente, a utilização de rotinas de tratamentos inadequadas, faz com que grande parte dos corantes presentes nos efluentes seja descartada no meio ambiente. Sendo assim, pesquisas referentes ao tratamento de efluente têxtil freqüentemente enfocam os corantes reativos, pois estes representam aproximadamente 30% de todos os corantes utilizados, onde grande parte é transformado em resíduo, devido à baixa fixação em fibras celulósicas e baixa remoção destes corantes por tratamentos biológicos convencionais. Além dos problemas relacionados com a liberação de substâncias tóxicas, ou com a descarga de espécies químicas que podem ser transformadas em compostos nocivos via processos naturais, os efluentes derivados do processo de tingimento apresentam coloração intensa. Nos efluentes líquidos o efeito do corante é de fácil percepção visual, mesmo em baixas concentrações de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , atraindo o público e também autoridades relacionadas à proteção ambiental. Os parâmetros relativos aos corantes e seus efluentes relacionam-se ao conteúdo de metais pesados, coloração, biodegradabilidade e toxicidade para organismos aquáticos. Vários contaminantes são adicionados acidentalmente ou deliberadamente à água, ar e alimentos, e a exposição a estes contaminantes ocorre freqüentemente e em altas concentrações, sendo necessária a realização de análises para diminuição destes riscos ambientais.

## **1.2 PROCEDIMENTO DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL**

As cargas poluidoras variam de acordo com o processo produtivo e podem ser avaliadas em termos de DQO (Demanda química de oxigênio). As maiores quantidades de cargas vêm da etapa de tingimento onde grande parte dos corantes não se fixam às fibras do tecido, contribuindo para as altas cargas poluidoras nos despejos têxteis.

As indústrias têxteis possuem características bem próximas que vão desde a matéria-prima até o produto final. Assim sendo, as etapas de trabalho para a produção do tecido seguem na Figura 1.

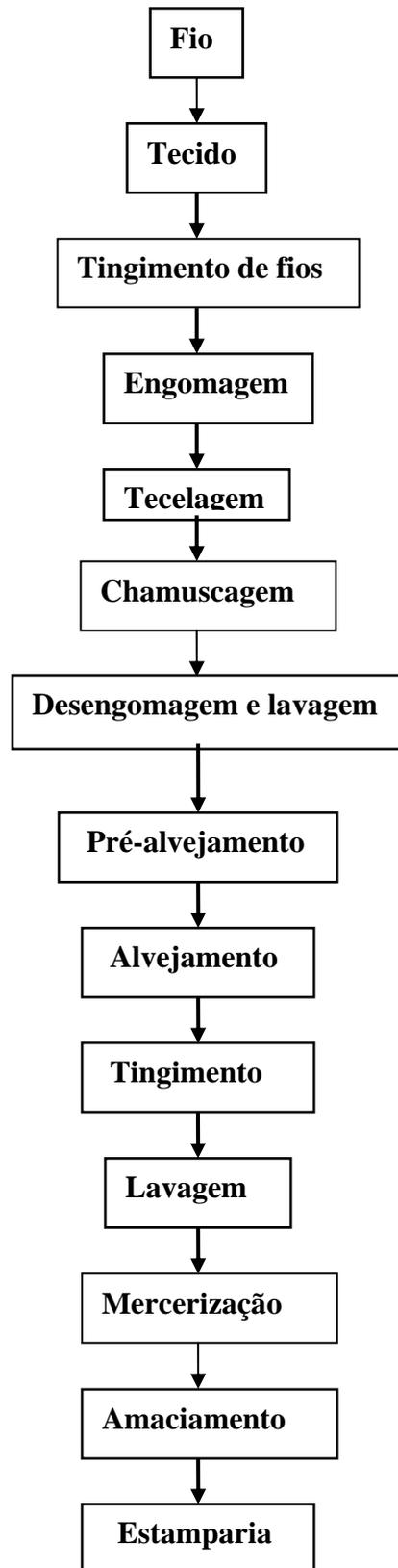


Figura 1: Fluxograma das etapas de uma indústria têxtil para a produção de tecido (PERES & ABRAHÃO, 1999).

#### **a) Fio**

O fio é produzido em máquinas especiais denominadas filatórios. O algodão na forma de fio é enrolado em rolos (urdume) ou cones (trama), para o tingimento ou tecelagem.

#### **b) Tecido**

O fio que já foi preparado em forma de tecido está pronto para ser utilizado ao natural ou tingido.

#### **c) Tingimento de fios**

Os fios seguem em rolos ou em bobinas para a tinturaria e são fervidos. Em seguida, são imersos em soluções de soda cáustica para a remoção das gorduras do algodão e detergentes; seguindo-se o tingimento e a lavagem em água corrente. Logo após é feita a imersão em bobinas nas autoclaves, e em banhos contendo corantes. O tempo de banho é determinado pela cor desejada, ou seja, tempo de reação com a fibra e o enxágüe. Os despejos gerados nessa etapa são principalmente corantes, soda cáustica e detergentes.

#### **d) Engomagem**

É o processo pelo qual passam os fios visando aumentar a sua resistência mecânica, para resistir aos esforços nos teares e resultando em um tecido mais incorporado na etapa da confecção. As gomas utilizadas são próprias para cada tipo de fio, se o objetivo é um tecido mais firme coloca-se uma solução de goma mais concentrada. Geralmente são utilizados dois tipos básicos de goma: a goma de fécula de mandioca; e gomas sintéticas, a base de poli-acrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (PVA).

#### **e) Tecelagem**

É o processo pelo qual os fios são transformados em tecido nos teares. Nesta etapa não há geração de resíduos.

#### **f) Chamuscagem**

É a queima da penugem do pano, obtida pela passagem do mesmo em contato com a chama direta.

### **g) Desengomagem e lavagem**

A desengomagem é a remoção, através do emprego de produtos químicos, da goma aplicada ao tecido antes da tecelagem. O tecido é embebido em banho com enzimas, detergentes alcalinos quentes ou sabões, e emolientes, dissolvidos em água com a função de eliminar as gomas. Outro processo de impregnação é a utilização do vapor que também auxilia no processo de alvejamento acelerando a oxidação, uma vez que remove os óleos orgânicos do algodão. Pelo processo de vaporização entende-se que é o cozimento feito por meio de vapor, soda cáustica e produtos químicos.

Essa operação de desengomagem é responsável por cerca de 50% de carga orgânica do despejo têxtil.

### **h) Pré-alvejamento**

É o processo de branqueamento inicial da malha, além da limpeza das mesmas, como retiradas de gorduras e outros componentes. Outro processo bastante usado também com essa finalidade é a purga, para uma melhor retirada das gorduras. É utilizada geralmente para tinturaria de cores escuras, pois estas exigem um tecido em condições adequadas para fixação dos corantes. O pré-alvejamento é um processo prévio para tintura do tecido.

### **i) Alvejamento**

O alvejamento consiste no branqueamento do pano, de forma mais apurada, para a obtenção de uma malha ou tecido com bastante nitidez e uniformidade. O hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio são alguns dos produtos químicos bastantes agressivos usados nesta etapa.

### **j) Tingimento**

O tingimento consiste em um processo de tinturas de tecidos, variando sobre uma infinidade de cores, muitas vezes semelhantes, com pouca diversidade no tom, mas que exigem uma especificação toda própria para sua confecção. Esta etapa é a principal responsável pela intensa coloração dos resíduos gerados.

## **k) Lavagem**

Os tecidos estampados, tingidos e os que se destinam direto ao corte, são lavados em ensaboadeiras. A lavagem pode ser feita nas próprias máquinas que fazem o tingimento, para depois seguirem direto para as secadoras. Pode ser usadas lavadoras com fluxo contracorrente, onde o tecido entra por um lado e a água limpa pelo outro (ponto de saída do tecido), de modo que o tecido na sua saída é enxaguado com água limpa, saindo livre de impurezas acumuladas na operação.

## **l) Mercerização**

Consiste na embebição do tecido em solução forte de soda cáustica, a 28° C. A mercerização visa aumentar o brilho e a resistência à tração, e melhorar a estabilidade dimensional do tecido. As sobras algumas vezes são bombeadas para os tanques de recuperação de soda, onde é feita nova diluição para reaproveitamento na máquina. Se o processo de recuperação de soda não existir, vai ocorrer o descarte de um efluente com elevada alcalinidade.

## **m) Amaciamento**

Este é o processo final na linha de produção úmida do beneficiamento. Ele pode ser executado em máquinas individuais para este fim, ou num último banho nas lavadoras. Também podem ser aplicadas gomas e resinas que são secadas sob temperaturas controladas, a fim de que o tecido receba o toque solicitado pelo cliente, o que é feito por meio de processos mecânicos ou químicos.

## **n) Estamparia**

Nesta etapa os tecidos já estão quase que acabados no seu beneficiamento. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física.

### **1.2.1. Indústria de tinturaria de malhas**

No caso da empresa escolhida para o desenvolvimento da pesquisa, o efluente é resultado do processo de tingimento de malhas, responsável pela alta concentração de

corantes nos efluentes reais estudados, ou seja, é uma tinturaria, não produzindo tecidos nem fios. Durante o processo, a malha crua chega à indústria e em seguida é submetida à adição de reagentes cujos grupos estão descritos na tabela 1, e o processo realizado conforme as etapas explicadas posteriormente de acordo com as técnicas empregadas na indústria em questão.

**Tabela1. Reagentes adicionados às etapas do processo têxtil.**

<b>Grupo A</b>	<b>Grupo B</b>	<b>Grupo C</b>	<b>Grupo D</b>	<b>Grupo E</b>	<b>Grupo F</b>	<b>Grupo G</b>	<b>Grupo H</b>
Jet DSE	Ácido acético	Ateblanc B SS	Corantes (HE7B, HE4R)	Sal refinado	Barrilha leve	Jet DSE	Ácido acético
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50%		Quimerol Ds conc.	Quimerol Ds conc.			Tebolan Buff	Atefty DRT
Barrilha leve							
Efectol							
Bio							

\* Dados fornecidos pela Malharia MR – Maringá-PR

#### **a) Pré – alveamento**

Esta etapa tem como principal objetivo o clareamento máximo da malha, pela adição dos reagentes pertencentes ao grupo A. Com a adição da soda, a amostra chega a pH 12 o qual propicia uma maior fixação do corante à fibra.

#### **b) Neutralização**

Na fase de neutralização ocorre a diminuição do valor de pH (6-6,5) com adição de ácido acético e demais reagentes contidos no grupo B.

#### **c) Tingimento**

Esta etapa é conhecida como a mais problemática do ponto de vista ambiental e visual pela intensa coloração apresentada devido ao descarte de corantes não fixados ao tecido. Para esta etapa são utilizados reagentes do grupo C.

#### **d) Dosagem de corantes**

A dosagem dos corantes é feita conforme a preferência da coloração desejada e são adicionados os reagentes pertencentes ao grupo D.

#### **e) Dosagem de sal**

A aplicação do sal nesta etapa do processo é devido à capacidade de abertura da fibra a fim de facilitar a migração do corante do tecido, aumentando conseqüentemente sua fixação.

#### **f) Equalização**

Esta etapa consiste em um aumento da temperatura do sistema a 85°C e uma rotação de 30 min, a fim de obter uma homogeneização da solução de tingimento do tecido.

#### **g) Dosagem álcali (mercerização)**

Nesta etapa são adicionados os reagentes do grupo F, além da barrilha a qual leva a solução de corante novamente a pH 12, que facilita e propicia melhor rendimento na fixação do corante. Em seguida, há uma rotação de 40 min, levando a completa homogeneização.

#### **h) Lavagem**

Na etapa de lavagem utiliza-se um volume de 5000 a 6000L de água até que haja um resfriamento da amostra de tecido tingida.

Em seguida é adicionado detergente para completar o processo de lavagem do tecido submetidos a uma temperatura de 95° C sob rotação por 20 min e ainda são adicionados reagentes contidos no grupo G.

#### **i) Resfriamento**

Esta etapa consiste no resfriamento da amostra de tecido tingido, seguida de uma neutralização do pH .

#### **j) Fixação**

Para a etapa de fixação e garantia da eficácia do processo, são adicionados os reagentes do grupo H, submetidos por um período de 10 min.

## **k) Dosagem de amaciante (amaciamiento)**

Com o intuito de se obter um tecido mais macio, são adicionados quantidades relativas de amaciante seguidos de uma rotação de 20 min, para garantia e melhoria da qualidade do tecido.

### **1.3 CORANTES TÊXTEIS**

Diversos tipos de corantes são usados na indústria têxtil, e grande parte de corante é perdida durante o processo de tingimento ocasionando com frequência certos problemas ambientais (TANAKA *et al.*, 2000).

A indústria têxtil utiliza aproximadamente 10000 diferentes tipos de corantes e cerca de 50% de todos corantes usados são do tipo azo, sendo que alguns desses são altamente perigosos. A cor nos corantes é devido às ligações azo e a presença de cromóforos. A fixação da cor ocorre primeiramente quando os corantes são adsorvidos dentro da celulose e posteriormente reagem com a fibra, por ligações covalentes a qual é muito resistente, favorecendo o interesse e aplicação dos mesmos (CISNEROS *et al.*, 2002).

Os corantes são caracterizados por dois grupamentos principais: um grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURÁN & ESPÓSITO, 2000). Os corantes são classificados quanto ao tipo de interação com as fibras do tecido, nas seguintes categorias (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

#### **1.3.1 Corantes básicos**

Estes corantes são empregados em fibras sintéticas como: seda e lã e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão. Apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes e seus despejos são de caráter alcalino.

#### **1.3.2 Corantes ácidos**

São conhecidos como corantes ácidos ou aniônicos devido à presença de grupos ácidos como o ácido sulfônico em suas moléculas e contribuem com a diminuição do pH do efluente.

### **1.3.3 Corantes diretos**

São corantes aniônicos solúveis em água e apresentam alta afinidade por fibras celulósicas diferentemente dos corantes ácidos e básicos.

### **1.3.4 Mordentes**

Neste grupo de corantes estão presentes muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica.

### **1.3.5 Corantes ao enxofre**

É caracterizado pela presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, porém solúveis em uma solução de sulfito de sódio o qual atua como agente redutor.

### **1.3.6 Corantes azo**

São caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presente na estrutura molecular do corante. A cor do corante é determinada pelas ligações tipo azo e estão associados aos grupos cromóforos (TANG & AN, 1995). Podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, e viscose. Aproximadamente 50% dos corantes comerciais (têxtil, papel, alimentos e cosméticos) são do tipo azo. Eles são de difícil biodegradabilidade, porém constituem a classe mais importante de corantes usados na indústria têxtil.

### **1.3.7 Corantes reativos**

São caracterizados pela presença de grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com grupos hidroxila e amino. São usados principalmente na etapa de tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Reagem quimicamente com o algodão, viscose, linho, lã e seda. Estes corantes são os mais utilizados na manufatura têxtil devido a rapidez na reação de tingimento, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. Estas espécies de corantes são conhecidas como os mais problemáticos em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade (LEE *et al.*, 1999). Existem espécies de corantes altamente solúveis em água que processos de tratamento não são capazes de remover a cor presente nos efluentes. Desse modo surge a necessidade de se implantar novas tecnologias capazes de minimizar ou até mesmo remover o problema (ROBINSON, *et al.*, 2001).

## **1.4 EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL**

Os efluentes provenientes de indústrias têxteis possuem como principal característica a presença de diversos tipos de corantes em sua composição, além de uma alta concentração de produtos químicos adicionados e uma elevada DQO.

Desse modo, o descarte destes efluentes no meio ambiente, oferecem sérios riscos de impacto ambiental, principalmente em função da interferência nos processos fotossintéticos naturais, além de contribuírem com a toxicidade no meio aquático, diminuem o oxigênio dissolvido e modificam todas as propriedades e características dos corpos d'água.

## **1.5. TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados nos efluentes é que surge uma preocupação constante em desenvolver processos direcionados a uma aplicação de tratamentos mais adequada. Em função deste fato, é que muitas alternativas têm sido estudadas (ZAMORA *et al.*, 2002). Os métodos convencionais empregados para o tratamento de efluentes líquidos podem ser classificados genericamente como primários ou mecânicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos.

### **1.5.1. Métodos Físicos**

Em geral, os processos físicos são representados por processos de separação de fases (decantação, filtração, centrifugação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), separação molecular (osmose reversa, ultrafiltração). Porém esses processos utilizados fundamentam-se apenas em separar substâncias de propriedades distintas, entretanto as espécies contaminantes presentes são apenas transferidas de uma fase à outra não sendo degradadas (TORRADES *et al.*, 2004).

### **1.5.2. Métodos biológicos**

Os processos biológicos fundamentam-se na utilização de microorganismos, os quais proliferam na presença de resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio.

Em rotinas de tratamento existem os processos de oxidação biológica aeróbia (lagoas de estabilização, sistemas de lodos ativados), anaeróbia (reatores anaeróbios), mista (fossas sépticas e digestão de lodo) (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Sendo assim, uma das preocupações relacionadas a este tipo de tratamento oxidativo convencional, está associado ao tipo de efluente o qual é de difícil degradação. Em virtude da presença de corantes, pigmentos, surfactantes entre outros, que comprometem a viabilidade da implantação deste tipo de tratamento por não serem biodegradáveis, e adicionalmente, as espécies contaminantes podem ficar adsorvidas no lodo gerado, fazendo com que o mesmo não possa ser reaproveitado (ZAMORA, *et al.*, 2002).

Nesse sentido, cresce o interesse em desenvolver novos tratamentos para degradarem, de maneira satisfatória e eficaz, os compostos tidos como tóxicos e biorrefratários. Devido a esses inconvenientes é que surgem, os processos oxidativos avançados que são uma das alternativas mais eficazes na degradação de substratos, sendo, portanto, uma forma de despoluir com qualidade, além de não gerarem resíduos secundários, visando uma tecnologia limpa (GEORGIU *et al.*, 2002).

### **1.5.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's)**

Dentre os avanços das tecnologias alternativas para a remediação de efluentes os processos oxidativos avançados, vêm contribuindo para o desenvolvimento do controle da poluição ambiental.

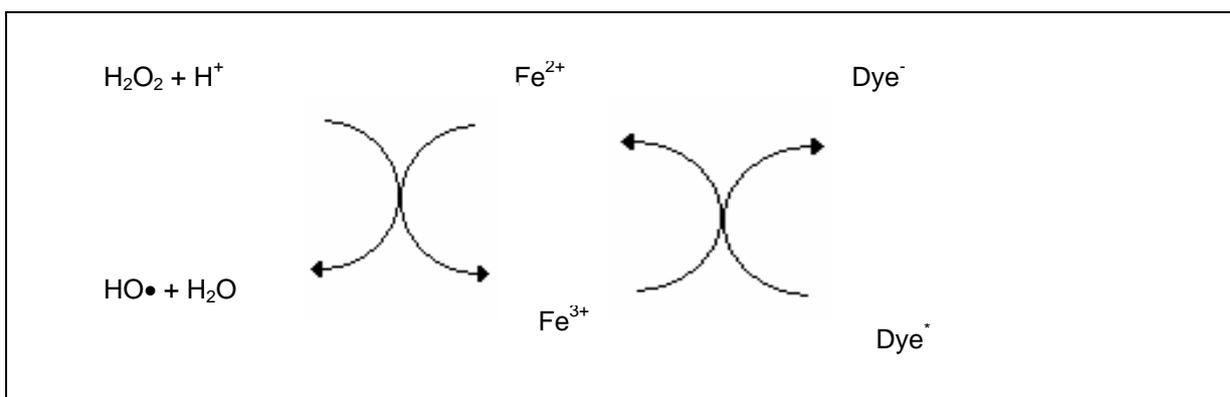
As vantagens mais significativas deste tipo de procedimentos estão representadas pela eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (ex.: corantes, compostos organoclorados), produzindo para o meio ambiente produtos minerais inofensivos, sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos mais energéticos e poluentes. (CISNEROS *et al.*, 2002; MALATO *et al.*, 2003). Os POA's mais utilizados incluem: oxidação fotocatalítica heterogênea (PÉREZ *et al.*, 2002), tratamento com ozônio combinado com  $H_2O_2$ , UVA e ambos (ARSLAN & BALCIOGLU, 2001), sistemas  $H_2O_2$ /UV (GEORGIU *et al.*, 2002; NEAMTU *et al.*, 2002), Fenton (PIGNATELLO, 1992; KUO, 1992; PÉREZ *et al.*, 2002) e reações foto-Fenton (TORRADES *et al.*, 2004, NEAMTU *et al.*, 2002).

O radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) possui alto poder oxidante e é capaz de remover diversos tipos de espécies contaminantes, seu alto potencial de oxidação ( $E^\circ = +2,8 \text{ V}$ ), que permite o ataque à substâncias orgânicas (KUO, 1992; BARROS, *et al.*, 2005). Desse modo, os processos oxidativos avançados têm merecido destaque por apresentarem um elevado potencial no processo de descoloração como também na redução da concentração de compostos biorefratários (LIN & PENG, 1995). Também são bastante eficazes na remoção de poluentes orgânicos e apresentam alto índice de mineralização (MALATO *et al.*, 2003).

### 1.5.3.1 Fotocatálise Homogênea

O processo Fenton, descrito primeiramente em 1894, é um processo atrativo para a descontaminação ambiental, pois pode degradar diversos poluentes orgânicos. O reagente Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tem um alto poder na destruição de contaminantes orgânicos biorefratários semelhantes aos clorofenóis (POTTER & ROTH, 1993), clorobenzenos (SEDLAK & ANDREN, 1999), nitrofenóis (KANG *et al.*, 2000) e outros poluentes (KUO, 1992; LIN & PENG, 1995) como mostra o esquema 1.

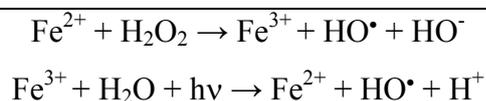
A reação Fenton é limitada pelo pH. O radical hidroxila é um oxidante predominantemente reativo somente em pH ácido, e o radical hidroperoxil não possui em pH alcalino um alto poder oxidante como o  $\text{HO}^\bullet$  (HSUEH *et al.*, 2005).



Esquema 1. Processo da reação Fenton (KOSITZI *et al.*, 2004).

Estes reagentes produzem hidroxilas, os quais são os principais responsáveis na degradação, sendo, portanto um sistema atrativo pelo fato de utilizar o ferro que é um elemento abundante e não tóxico e o peróxido de hidrogênio facilmente encontrado e seguro

ao meio ambiente. Entretanto essa reação pode ser realizada através de luz artificial ou natural, aumentando a produção de radicais hidroxilas e regenerando o catalisador. O esquema 2 representa as reações foto-Fenton (PIGNATELLO, 1992; KOSITZI *et al.*, 2004).



Esquema 2. Reações foto-Fenton (PIGNATELLO, 1992).

Os corantes absorvem a luz visível e quando excitados, passam para um estado de maior energia. Em seguida, a molécula de corante encontra o íon férrico, um elétron da molécula do corante excitado é transferido ao íon férrico e este se reduz ao íon ferroso. O íon ferroso reage com o oxidante peróxido de hidrogênio e, portanto, o peróxido se decompõe ao mesmo tempo em que o radical hidroxila é gerado (YINDE *et al.*, 2000).

O efeito positivo da irradiação na velocidade de degradação é devido à fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$ , um passo que produz novos radicais hidroxila e regenera o  $\text{Fe}^{2+}$  que, posteriormente, possam reagir novamente com as moléculas de peróxido (TORRADES *et al.*, 2004). Em valores de pH maiores que 3, a eficiência na remoção de compostos orgânicos via oxidação diminui, não somente com a decomposição do peróxido de hidrogênio, mas também devido à desativação do catalisador ferroso pela formação do hidróxido de ferro. A baixa atividade em valores altos de pH pode ser explicada pela formação e precipitação do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (SCHRANK *et al.*, 2005).

O processo Fenton pode estar associado com as radiações UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400nm) e Vis (400 a 800 nm) (ALATON, 2002). Esta característica favorece a aplicação em grande escala, pois a utilização deste processo pode ser realizada sem necessariamente recorrer a fontes mais energéticas. Desse modo, o processo Fenton é considerado vantajoso quando realizado sob energia solar, pois grande parte do espectro pode ser aproveitada.

#### **1.5.3.1.1. Radiação Eletromagnética**

A radiação eletromagnética é transmitida na forma de ondas, contendo um campo elétrico e outro magnético. O espectro desta radiação engloba as ondas de rádio, as microondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, os raios X, e os raios gama. Essas diferenças estão no comprimento de onda, e na frequência da radiação, que fazem com que tenham diferenças características, como o poder de penetração dos raios X, ou o aquecimento do infravermelho.

Uma fonte de radiação como o Sol, pode emitir luz dentro de um espectro variado. Em termos de comprimento de onda ( $\lambda$ ), a radiação solar ocupa uma faixa espectral de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ . A radiação que chega à superfície sem ser absorvida ou difundida é chamada radiação direta e as que foram dispersas chama-se radiação difusa, ou seja, a radiação que produz sombra se um objeto bloquear seu caminho é a radiação direta. Em dias sem nuvens a radiação direta é máxima, porém em dias nublados é mínima.

Esse fato vem indicar que além de responsável pela manutenção da vida na Terra, a radiação solar constitui-se em uma inesgotável fonte energética, havendo enorme potencial de utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outra forma de energia.

A luz pode ter um grande efeito numa molécula porque quando esta absorve luz, sua habilidade de ganhar ou perder elétrons é suficientemente alterada.

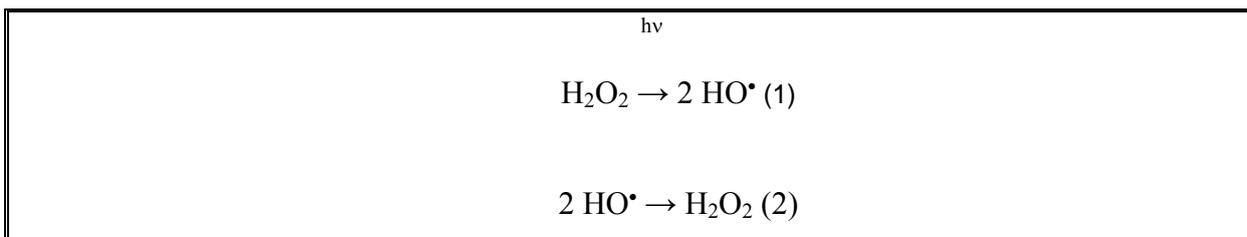
Um tratamento químico, aplicado neste caso, tem a finalidade de melhorar a qualidade da amostra tratada pela eliminação de compostos tóxicos, como também a formação de intermediários biodegradáveis. Os processos de transferência de elétrons podem gerar espécies altamente oxidantes ( $\text{HO}^\bullet$ ) que podem ser usados para decompor poluentes em produtos menos perigosos (ESPLUGAS *et al.*, 2002; GOI & TRAPIDO, 2002).

#### **1.5.3.1.2. Características do $\text{H}_2\text{O}_2$**

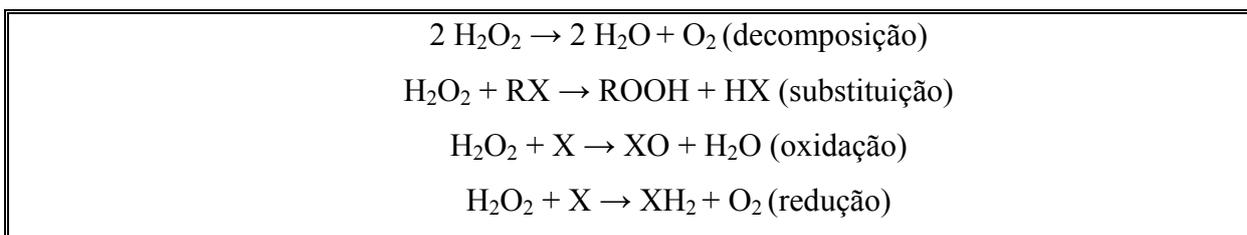
O peróxido de hidrogênio é bastante estável na escala de pH 3-4, mas a sua decomposição acelera rapidamente com o aumento no valor de pH, com isto o processo de degradação torna-se pouco eficaz (BENATTI *et al.*, 2005).

Devido a suas propriedades e características específicas além de ser altamente oxidante e uma fonte de radicais livres, possui uma variedade de aplicações, como por exemplo, a utilização para o branqueamento de tecidos e papéis, além de varias contribuições para uma

despoluição ambiental, como também o uso na manufatura de produtos orgânicos e inorgânicos (KANG *et al.*,2000). A combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com radiação UV é muito mais eficiente do que o uso destes separadamente. Para a fotólise do peróxido com radiação UV, o mecanismo mais aceito é através da quebra desta molécula em dois radicais hidroxila, propiciando um rendimento de duas moléculas de HO• para cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1), como também a possibilidade de recombinação destes radicais (2).



Por se tratar de um agente oxidante este apresenta algumas vantagens como: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade em água, estabilidade térmica, possibilidade de estoque no local, e ainda simples aplicação nos procedimentos. Entretanto, algumas desvantagens encontradas estão relacionadas com a taxa de oxidação química do poluente a qual, é extremamente dependente da quantidade de matéria orgânica presente como também da quantidade de oxidante adicionado ao sistema, lembrando que a taxa de formação de radicais hidroxila é limitada. Como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> funciona como acceptor de radicais hidroxila, se este estiver em excesso, conseqüentemente, ocorrerá uma diminuição da eficiência fotocatalítica (LEGRINI, *et al.*, 1993). Desse modo, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode apresentar quatro reações principais (SNELL & ETTRE, 1971):



Sendo assim, a determinação do peróxido de hidrogênio possui importância relevante, visto que apresenta interferência nas análises conduzindo a erros experimentais, como também sua presença ou não pode acelerar ou até mesmo não deixar que a reação se processe de maneira eficaz.

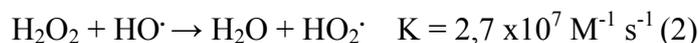
A aplicação do processo Fenton para decompor poluentes orgânicos tem atraído à atenção devido ao seu sucesso satisfatório (RIVAS *et al.* 2001). Esta reação além de gerar

radicais livres altamente oxidantes ( $\text{HO}\cdot$ ) a partir da combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fe, são capazes de decompor poluentes orgânicos (CHEN & PIGNATELLO, 1997). Entretanto, tem sido recomendado valores de pH em torno de 3, devido aos estudos realizados que comprovam o processo de mineralização (UTSET *et al.*, 2000).

Estudos prévios (LIN & LO, 1997) indicaram que alta concentração de íons  $\text{H}^+$  na solução (baixo valor de pH) podem reagir com o radical ( $\text{HO}\cdot$ ) resultando na formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , conforme a reação 1, dessa maneira encontrou-se em pH 3 uma condição ótima para dar continuidade às reações Fenton.



É importante salientar que o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduz a eficiência no processo de mineralização, pois o peróxido de hidrogênio pode competir com o corante para consumir o  $\text{HO}\cdot$  originando o  $\text{HO}_2\cdot$ ; de acordo com a equação 2.



Por outro lado, o excesso de Fe também prejudica a mineralização, visto que o ferro em solução pode consumir o  $\text{HO}\cdot$ , conforme a equação 3.



Este método é atrativo pela abundância e não toxicidade do ferro. Muitos trabalhos têm utilizado o processo Fenton devido à sua eficiência, a qual é capaz de levar à completa mineralização de muitos compostos orgânicos, convertendo-os a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (WADLY & WAITE, 2004).

A combinação de peróxido, radiação e íons ferrosos é chamada de foto-Fenton por envolver irradiação com luz o que faz com que aumente a razão de degradação de

contaminantes com a redução simultânea de Fe (III) a Fe (II) (CHEN & PIGNATELLO, 1997; LIPCZYNSKA & KOCHANY, 1991).

### **1.5.3.1.3. pH**

O pH do sistema tem sido um parâmetro importante, pois apresenta um feito significativo no processo de degradação de poluentes. O valor de pH = 3 para a maioria dos casos, é considerado ótimo, pois em pH < 2,5 ocorre a formação da espécie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , que reage fracamente com o peróxido de hidrogênio produzindo uma pequena quantidade de radicais hidroxila, diminuindo portanto a eficiência da degradação (KOSITZI *et al.*, 2004).

Desse modo, o efeito do radical HO<sup>•</sup>, passa a ser importante em baixos valores de pH, como também a reação de Fe<sup>2+</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (PIGNATELLO, 1992). Em pH >4 a eficiência da reação é reduzida, pois o número de espécies de ferro livre diminui devido à precipitação do hidróxido de ferro (Fe (OH)<sub>3</sub>) (LIN & LO, 1997), a qual inibe conseqüentemente a regeneração do íon ferroso, diminuindo também o potencial de oxidação com o aumento do valor de pH (KWON, *et al.*, 1999).

## **1.6. Parâmetros avaliados na comprovação da fotodegradação**

Alguns parâmetros são extremamente importantes de serem avaliados devido à extrema complexidade de substâncias que podem ser encontradas principalmente em efluentes. No entanto, muitas alternativas de análises como a mineralização, a turbidez e a condutividade, vêm sendo estudadas para comprovar o processo de degradação e a eficiência do mesmo.

### **1.6.1. Mineralização**

A confirmação do processo de mineralização ocorre após a fotodegradação catalítica das amostras, quando alguns íons inorgânicos são produzidos, como também CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, átomos de nitrogênio, enxofre, além de nitrato e sulfato que se encontram no estado mais oxidado, resultantes da degradação. A quantidade máxima desses íons ocorre à medida que a cor desaparece completamente (GEORGIU *et al.*, 2002).

A eficiência do processo de mineralização também pode ser comprovada pelo decaimento da concentração de carbono orgânico utilizando o analisador de carbono, sendo as determinações realizadas logo após a retirada das amostras para evitar reações posteriores (ZIELINSKA *et al.*, 2003).

### **1.6.2. Turbidez**

A turbidez é causada pela presença de material coloidal suspenso proveniente de matéria orgânica, inorgânica, lodo, plâncton, e outros organismos microscópicos. Desse modo, com a incidência de luz, pode se observar uma mudança nos valores de absorvância, como também um desvio da radiação incidente. Mesmo em baixas concentrações as partículas e outras substâncias coloridas presentes causam interferência.

### **1.6.3. Condutividade**

A condutividade elétrica é a medida da capacidade de uma solução aquosa conduzir a corrente elétrica, a qual depende da presença de íons, concentração e mobilidade dos mesmos. Soluções de compostos inorgânicos são realmente bons condutores, porém as moléculas de compostos orgânicos que não se dissociam em solução aquosa, apresentam condutividade relativamente baixa.

## **1.7. QUITINA E QUITOSANA**

A importância da quitina e quitosana têm aumentado significativamente nos últimos anos por serem fontes renováveis de materiais, que além de possuírem uma funcionalidade biológica apresentam aplicações médicas e biotecnológicas.

A quitina é o segundo polímero mais abundante presente na natureza, sendo encontrado somente em menores concentrações que a celulose. Seu derivado, a quitosana, representa um grande desafio potencial para a comunidade científica e industrial da área (MUZZARELLI & PETRARULO, 1994). Dessa maneira vale ressaltar as características desses compostos para validar sua aplicação para o tratamento de efluentes têxteis.

### 1.7.1 Características físico-químicas

A quitina é um polímero  $\beta$  (1,4) 2 acetamino- 2 deoxi D-glicopirranose, cuja estrutura deriva da celulose o que lhe proporciona uma boa estabilidade e rigidez estrutural aos organismos que a contém (CANELLA & GARCIA, 2001). A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina  $\beta$  (1,4) D-glucosamina e  $\beta$  (1,4) N- acetil - D-glucosamina, encontrada principalmente em crustáceos. Devido à presença de grupamentos amina, apresenta caráter básico e além de sua biodegradabilidade, muitas aplicações vêm sendo realizadas por cientistas, tecnólogos e, principalmente, na área biomédica (TENG, *et al.*, 2001). Para caracterizar qualquer processo de desacetilação da quitina é importante conhecer o teor de grupos N-desacetilados e grupos  $\text{NH}_2$  assim como qualquer modificação química (ZHANG *et al.*, 2000).

Geralmente, a quitosana é preparada através de soluções extremamente concentradas de NaOH (40-50 %), promovendo a degradação do polímero. Esta reação de hidrólise pode remover alguns ou todos os grupos acetila da quitina, liberando grupos amino que auxiliam a natureza catiônica da quitosana resultante, que consiste em uma mistura de polímeros de diferentes tamanhos (TOLAIMATE *et al.*, 2003). A proporção relativa nas cadeias de quitosana tem efeito marcante na sua solubilidade, que esta relacionada com a quantidade de grupos aminas protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) (RINAUDO, *et al.*, 1993). Vários parâmetros como: temperatura, tempo, concentração e demais condições atmosféricas empregadas na reação de desacetilação podem influenciar na distribuição da massa molar. Desse modo, dependendo dos grupos desacetilados, viscosidade e distribuição da massa molar, as amostras de quitosana podem apresentar características distintas (CHEN & HWA, 1994). A quitosana é uma alternativa viável no tratamento com adsorção, devido ao grande número de grupamentos funcionais amina e hidroxil, que possuem elevada afinidade com os corantes. Em altos valores de pH os grupos amina da quitosana são desprotonados e seu par de elétrons reagem com aldeídos, ácidos, anidridos, epóxidos que são reagentes eletrofilicos (CHAO, *et al.*, 2004). Como a quitina é o precursor direto da quitosana ( $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose), a Figura 2 representa a reação de desacetilação e a obtenção de seu produto desacetilado (PAULINO *et al.*, 2006).

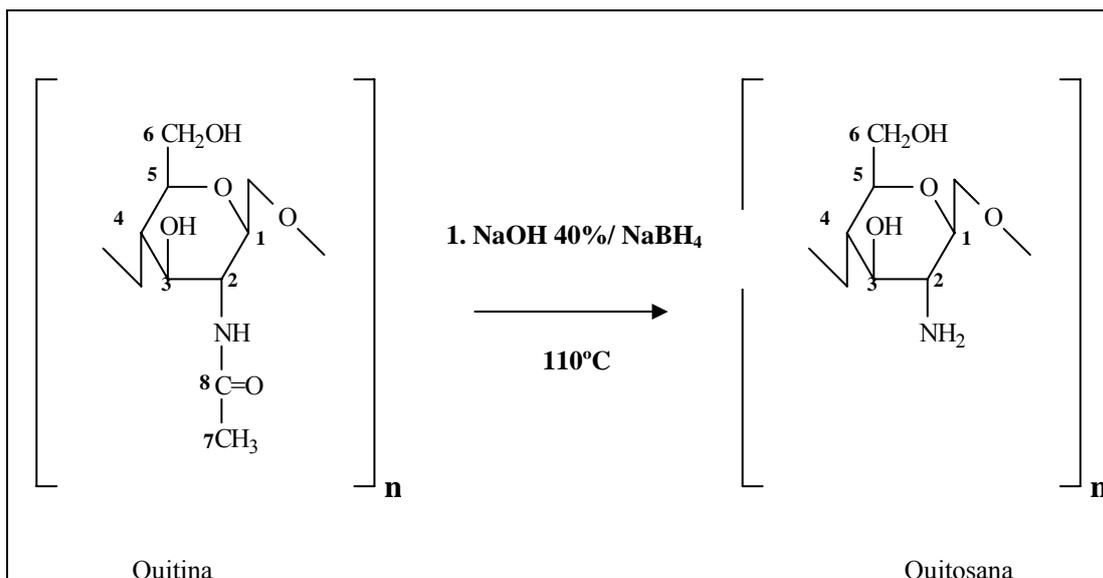


Figura 2. Estruturas da quitina e da quitosana obtida através da reação de desacetilação (PAULINO *et al.*, 2006).

### 1.7.2. Aplicações

A quitina e a quitosana são polissacarídeos naturais que possuem uma variedade de aplicações tanto nas áreas biomédicas, veterinária, preparação de cosméticos, tecidos, agricultura e alimentos como também no tratamento de efluentes, na remoção de metais pesados, corantes entre outros (SYNOWIECKI & AL-KHATEEB, 2003). Devido aos diversos problemas ambientais, a quitina e a quitosana podem ser utilizadas em tratamentos de efluentes industriais promovendo a redução de poluentes no meio ambiente, pois se trata de um polieletrólito de caráter catiônico diferentemente da maioria dos polieletrólitos que são de origem aniônica, sendo, portanto uma alternativa de se realizar sua aplicação de maneira efetiva (NG, *et al.*, 2003; SYNOWIECKI & AL-KHATEEB, 2003).

Como as crisálidas do bicho da seda são fontes de quitina e quitosana podem contribuir no tratamento de efluentes, visto que estas constituem um rejeito na indústria da seda. Desse modo, são processos até economicamente viáveis e apresentam alta eficiência (ROBINSON *et al.*, 2001).

## 1.8. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principais objetivos:

- Tratar cinco efluentes reais através de reações Fenton
- Estudar o corante padrão;
- Estudar a melhor condição de fotodegradação através do planejamento fatorial;
- Caracterizar efluentes reais;
- Confirmar a mineralização a fim de comprovar a eficiência no processo de degradação como: DQO (demanda química de oxigênio), remoção da cor, turbidez, formação de íons ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e COT (carbono orgânico total).
- Realizar a fotodegradação de efluentes reais utilizando a radiação solar
- Avaliar o processo de refinamento do tratamento de fotodegradação através da adsorção em quitosana obtida de crisálidas do bicho-da-seda.

## 2. MATERIAS E MÉTODOS

### 2.1 Procedimentos de irradiação

#### 2.1.1 Fotodegradação

Foram realizados estudos de fotodegradação em dois reatores distintos (A e B), para escolher o mais eficiente na degradação dos corantes estudados. Os reatores foram confeccionados em madeira e revestidos de papel alumínio para evitar a perda de radiação.

### 2.1.1.1 Reator A

Possui dimensões de 80 x 80 x 50 cm (Figura 3) composto por três lâmpadas de vapor de mercúrio (250 W) sem bulbo, equipado com ventiladores laterais para minimizar o efeito da temperatura interna.

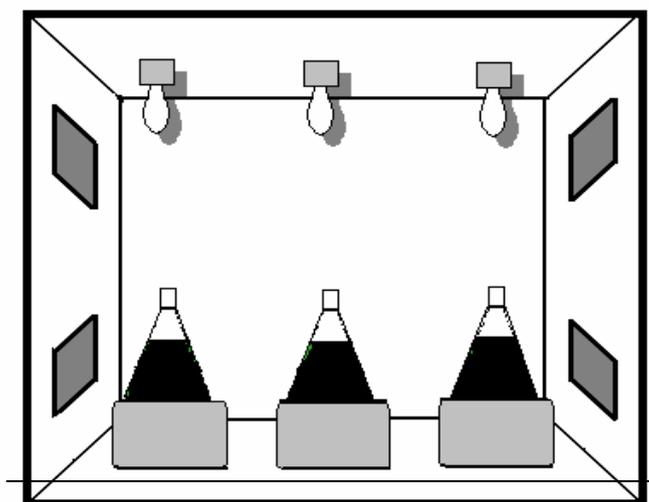


Figura 3. Reator fotoquímico (A) utilizado para o estudo de fotodegradação.

### 2.1.1.2 Reator B

Dimensões de 105 x 30 x 42 cm, composto por quatro lâmpadas germicidas UVC (30 W) de acordo com a Figura 4, sem sistema de ventilação, já que para este reator a temperatura interna não variou significativamente.

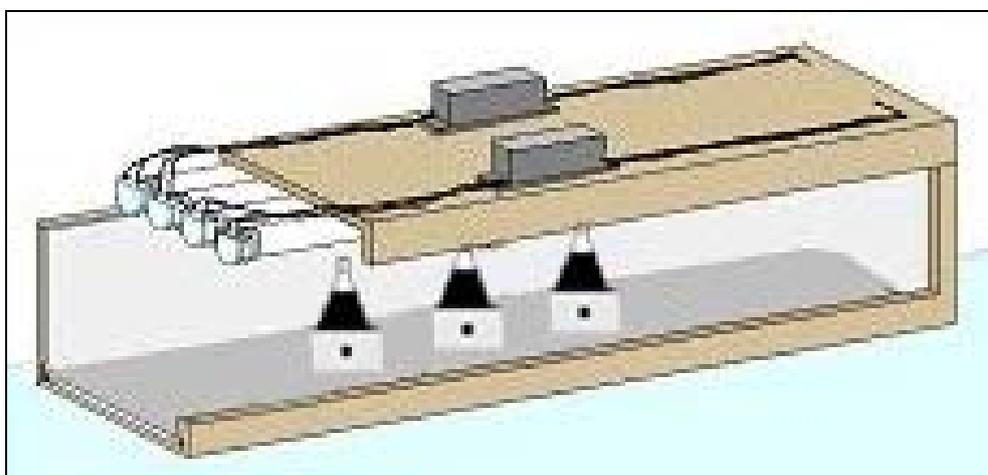


Figura 4. Reator fotoquímico (B) utilizado para um estudo comparativo.

## **2.2 Seleção do reator**

Neste estudo, procurou-se desenvolver um reator fotoquímico eficiente e de baixo custo operacional para a utilização das reações de foto-Fenton na degradação de corantes têxteis, usando como parâmetro o corante azul HEGN. Durante as 6 h de irradiação foram coletadas amostras e analisadas no espectrofotômetro UV/Vis nos picos de absorvância máxima do corante na região UV, já que a cor foi totalmente perdida em menos de 5 min de irradiação para ambos os reatores, na maioria das condições testadas. Foram levados em consideração os picos em 254 e 280 nm, pois são picos característicos de compostos aromáticos, indesejáveis como produtos finais da degradação.

## **2.3 Influência da temperatura**

A influência da temperatura no processo de degradação foi avaliada através da adição da amostra de corante em banho-maria, na ausência de luz. Foram retiradas alíquotas de 5,0 mL conforme o aumento nos valores de temperatura. Em seguida, com estas alíquotas foram realizadas as medidas de absorvância em  $\lambda = 600$  nm, sendo esta uma região caracterizada pela cor do corante azul HEGN, a fim de verificar os fatores responsáveis pela redução nos valores de absorvância.

## **2.4 Irradiação das soluções de corantes padrão e efluentes reais**

### *2.4.1 Experimentos de controle*

Foram realizados alguns experimentos com o objetivo de controlar os parâmetros envolvidos no processo. Foram utilizados os corantes azul procion HEGN 50,0 mg L<sup>-1</sup>; e corante vermelho procion HE7B 50,0 mg L<sup>-1</sup> (Figuras 5 e 6), e efluentes reais, os quais foram fotodegradados por dois processos e analisados separadamente. Os processos utilizados foram a fotólise direta (processo 1) e a adição de apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100,0 mg L<sup>-1</sup> (processo 2).

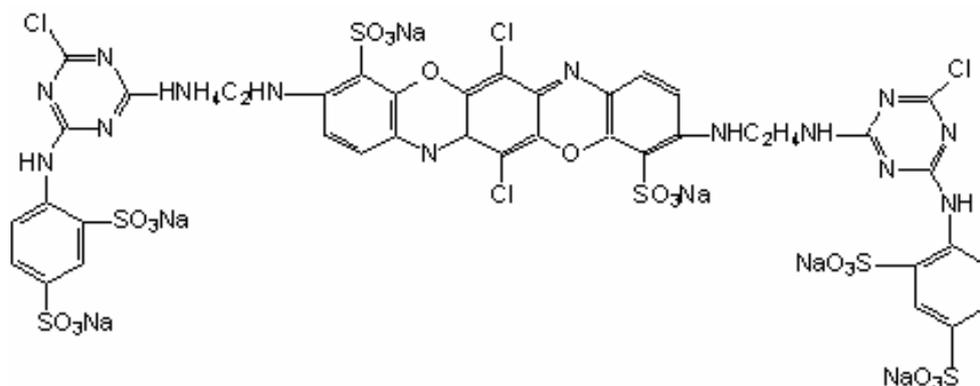


Figura 5. Estrutura do corante azul procion HEGN (AP) utilizado no estudo de fotodegradação.

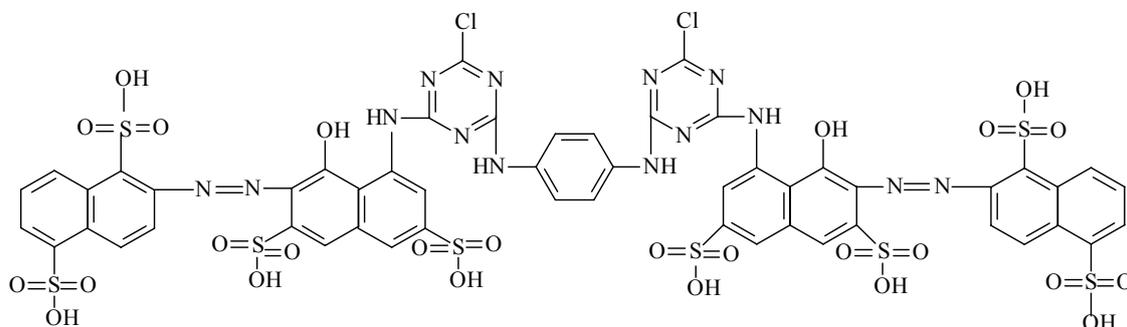


Figura 6. Estrutura do corante vermelho procion HE7B (VP) utilizado no estudo de fotodegradação.

#### 2.4.2 Procedimentos de irradiação, coleta e tratamento das amostras

Em erlenmeyers de 600 mL foram adicionadas 500 mL das soluções de corantes e dos efluentes. As amostras foram mantidas nos reatores A e B sob agitação magnética por 360 min. Em tempos pré-determinados de 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 min de irradiação, foram coletadas alíquotas de 5,0 mL de cada erlenmeyer, através de seringas ligadas aos reatores por mangueiras de silicone, evitando-se assim, a abertura da caixa do reator. Após a coleta, as amostras foram analisadas por espectrofotometria, com cubetas de quartzo (5mL e 1 cm de caminho óptico) e estocadas em frascos de polietileno sob refrigeração para as demais análises.

#### **2.4.2.1 Procedimentos de radiação solar**

Os efluentes a serem fotodegradados foram adicionados aos erlenmeyers de 600 mL, ajustados a pH 3 e colocados em agitação magnética contínua sob a luz solar por um período de 6h, ou seja, das 9 às 16h. As amostras dos efluentes foram avaliadas no espectrofotômetro em tempos pré-determinados de 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 min de acordo com o procedimento citado acima.

#### **2.5 Planejamento fatorial**

O planejamento fatorial é uma metodologia estatística para se encontrar as melhores condições de trabalho, possibilitando a aplicação das melhores condições para o desenvolvimento dos processos. Para este trabalho os níveis de concentração avaliados foram baseados em conhecimentos prévios, e obtiveram-se um planejamento de  $2^3$  o qual é constituído de dois níveis contendo três variáveis, obtendo oito experimentos distintos, que foram avaliados e escolhidos para dar continuidade ao estudo de fotodegradação. Neste processo foi utilizada uma combinação de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1-10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), variando-se o tempo de irradiação (1 – 6 h), mantendo as soluções dos corantes azul HEGN e vermelho HE7B em concentrações de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 3.

#### **2.6 Determinações Analíticas**

Os experimentos foram realizados através de um conjunto de medidas analíticas, apresentadas a seguir.

##### *2.6.1 Degradação dos corantes*

Todas as amostras dos corantes azul HEGN e vermelho HE7B foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, nos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 228, 254, 280, 310, 430, 500 e 600 nm, para verificar a diminuição de absorvância, através dos espectros obtidos.

### *2.6.2 Medida de Turbidez*

Para a medida de turbidez utilizou-se o Turbidímetro (Micronal modelo B250), tomando 20 mL da amostra sem tratamento prévio.

### *2.6.3. Medida de Condutividade*

Na determinação de condutividade utilizou-se um medidor de condutividade de bancada (Nova Técnica) modelo NT-CVM. A calibração do equipamento foi realizada com uma solução padrão de KCl ( $146 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Para a análise, 20 mL das amostras foram submetidas ao equipamento sem nenhum tipo de tratamento para a realização da medida.

### *2.6.4. Análise de Mineralização*

Para verificar a mineralização dos corantes foram testados alguns parâmetros característicos, como: a formação de íons nitrato, sulfato e remoção da matéria orgânica oxidada por dicromato de potássio em meio ácido, representada como DQO. As análises químicas foram conduzidas de acordo com os procedimentos do Standard Methods (APHA, 1995).

## **2.7 Análises**

### *2.7.1 Análise de DQO*

Trata-se de uma técnica utilizada para determinar a quantidade de matéria orgânica presente na amostra suscetível a oxidação por um forte agente químico. Diversos tipos de matéria orgânica podem ser oxidados em sistema de refluxo aberto, no qual a amostra é refluxada em solução fortemente ácida com excesso de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Após a digestão, o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  remanescente é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal para determinar a quantidade de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  consumida e a matéria orgânica oxidável.

Reagentes:

a) Solução de dicromato de potássio: Dissolveram-se 12,259 g de  $K_2Cr_2O_7$ , previamente seco a  $103^\circ C$  por 2 h, e completou-se o volume a 1000 mL com água desionizada.

b) Solução de catálise: Adicionaram-se 13,3 g de  $Ag_2SO_4$  a 1000 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Aguardou-se de 1 a 2 dias para total dissolução do  $Ag_2SO_4$ .

c) Solução indicadora ferroin: Solubilizaram-se 1,485 g de 1,10-molibdato de fenantrolina e 695,0 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  em água desionizada e diluiu-se a 100 mL.

d) Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$  (SFA): Dissolveram-se 49,0 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , e adicionaram-se 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, esperou-se esfriar e completou-se o volume a 1000 mL.

e) Sulfato de mercúrio: adicionaram-se uma pequena quantidade de  $HgSO_4$  para precipitar o cloreto presente nas amostras e minimizar a sua interferência.

f) Procedimento analítico: Adicionaram-se em balões de fundo chato 10,0 mL de amostra, 5,0 mL de solução de dicromato de potássio, e 15,0 mL solução de catálise.

Os balões foram levados ao sistema de refluxo aberto, a  $150^\circ C$  por duas horas. Esperou-se esfriar à temperatura ambiente, e, adicionaram-se 3 gotas de solução indicadora ferroin e titulou-se com a solução padrão de SFA. O ponto final da titulação ocorreu quando a solução passou de verde azulado a vermelho. Para a padronização desta solução, adicionaram-se as mesmas quantidades dos reagentes utilizados nas amostras, porém para a etapa de padronização da solução não foi necessário efetuar o processo de digestão. No entanto aguardou-se esfriar e adicionaram-se 3 gotas de solução indicadora ferroin e titulou-se com a solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (APHA, 1995).

Cálculo da concentração da solução:

$$M = \text{Volume de } K_2Cr_2O_7 \text{ (mL)} \times 0,125 / \text{Volume de SFA gasto na titulação}$$

- Cálculo

onde:

A = volume (mL) SFA usado para titular o branco

B = volume (mL) SFA usado para titular a amostra

M = concentração da solução de SFA

DQO ( $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ) =  $A - B \times M / 8000$

### 2.7.2 Determinação de íons sulfato pelo método turbidimétrico

Os íons sulfato foram determinados através do método turbidimétrico, com a adição de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ), obtendo o composto insolúvel  $\text{BaSO}_4$  que precipita em meio ácido. A partir dessa suspensão foram realizadas as leituras da absorvância no espectrofotômetro em  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , e a concentração foi determinada a partir da curva de calibração.

Reagentes:

a) Solução de  $\text{BaCl}_2$  5%: Em 200mL de água destilada foram solubilizadas 10,0 g de  $\text{BaCl}_2$

b) Solução padrão de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : A solução de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi preparada através da solubilização de 0,113 g deste sal em 100mL de água desionizada. Foram feitas várias diluições a partir desta solução obtendo-se uma curva de 1 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

c) Preparação da curva analítica: Adicionaram-se 20 mL dos padrões e algumas gotas de  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , em béqueres de 50 mL que foram levados à chapa de aquecimento até a fervura. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de  $\text{BaCl}_2$  e após o resfriamento a temperatura ambiente, estas soluções foram transferidas para balões de 25 mL.

Após realizadas as leituras de absorvâncias, foram alcançadas as seguintes equações da reta: ( $\text{ABS} = 0,0537 + 0,00308 [\text{SO}_4^{2-}]$ ;  $R = 0,9966$ ;  $S = 0,00626$ ). Para a determinação das amostras foi utilizado o mesmo procedimento da preparação da curva e as concentrações foram calculadas através da equação da reta.

### 2.7.3 Determinação de nitrato pelo método de redução em coluna de cádmio

Este método baseia-se na redução de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) na presença de cádmio metálico (Cd). Os grânulos de Cd são empacotados em uma coluna de vidro representada na Figura 7, e tratados com a solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ). O  $\text{NO}_2^-$  produzido é determinado após a adição de sulfanilamida e N (1-naftil etilenodiamina) originando uma coloração intensa medida por espectrofotometria em 543 nm. Os íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e outros diminuem a eficiência de redução do nitrato, a qual é eliminada através da adição de 5 mL de solução complexante  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{EDTA}$ , originando seus respectivos complexos metálicos. A limpeza da coluna foi feita com uma solução de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e a ativação da mesma com uma solução de  $\text{Cu SO}_4$  a 2 % (m/v).

a) Tratamento dos grânulos de cádmio/cobre: Primeiramente, preencheu-se a coluna com os grânulos de cádmio e pedaços de fios de cobre que foram tratados com  $\text{HCl}$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e lavados com água desionizada. Em seguida, adicionaram-se 100 mL de uma solução de  $\text{CuSO}_4$  2% . No entanto, os grânulos foram lavados suavemente com água desionizada e empacotados na coluna de maneira que os grânulos atingissem 18 cm do comprimento da coluna, sem bolhas de ar remanescentes.

b) Preparação do reagente de cor: Em 800 mL de água desionizada adicionaram-se 100 mL de ácido fosfórico 85 % e 10 g de sulfanilamida. Após a total dissolução adicionou-se 1,0 g de N-(naftil)-etilenodiamida dihidro clorídrico, então, completou-se o volume a 1000 mL com água desionizada.

c) Procedimento analítico: Em um balão volumétrico de 100 mL adicionaram-se 10 mL de amostra, 1 mL de solução tampão e completou-se o volume com água desionizada. Passou-se a amostra pela coluna com fluxo entre 7 e 10 mL por min. Descartaram-se os primeiros 25 mL do produto e foram coletados 50 mL seguintes, sendo descartados o restante. Posteriormente, adicionaram-se 2 mL do reagente de cor para efetuar as medidas da absorvância, que foram realizadas em 543 nm entre 10 min e 2 h, por espectrofotometria.

A curva analítica obtida apresentou a seguinte equação da reta ( $\text{ABS} = -0,00168 + 0,30335 [\text{NO}_3^-]$ ;  $R = 0,99985$ ).

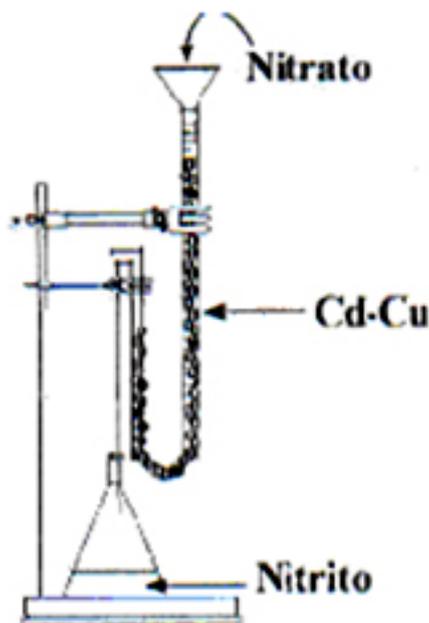


Figura 7. Coluna de Cd-Cu utilizada na determinação de nitrato pela sua redução a nitrito.

#### 2.7.4 Determinação de carbono orgânico total (COT)

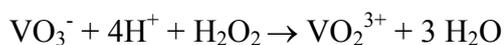
Este parâmetro é definido como a soma de todos os carbonos ligados a espécies orgânicas dissolvidas ou não. Desse modo, fornece informações quantitativas em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes, através da conversão de moléculas a  $\text{CO}_2$  podendo ser medida quantitativamente.

A quantidade de carbono orgânico foi determinada através do analisador de carbono orgânico total, empregando o equipamento TOC 5000-A Shimadzu. Para efetuar essa determinação, diluiu-se 1 mL do efluente em balão volumétrico de 50 mL utilizando-se para a diluição água ultra-pura ( Milli-Q® ). Posteriormente as soluções foram submetidas à análise, onde uma pequena alíquota das soluções preparadas foi aspirada pelo aparelho e determinado o carbono total (orgânico e inorgânico) através da sua queima. Novamente a amostra é aspirada, ocorrendo a adição de ácido fosfórico determinando-se o carbono inorgânico. O carbono foi calculado pela diferença entre o carbono medido pela queima da amostra e o carbono inorgânico. Para a realização destas análises foram obtidas as seguintes

curvas de calibração: Área = 253,42857 + 2920,78571 \* [IC] R= 0,9997 e SD = 93,14812 e Área = 5247,57143 + 2184,21429 \* [TC] R= 0,9977 e SD = 694,68235.

### 2.7.5 Determinação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método de adição de metavanadato de amônio 0,06 mol L<sup>-1</sup> em 0,360 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio com máximo de absorção em 452,5 nm, formado pela reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) (OLIVEIRA *et al*, 2001).



Para esta análise foram adicionados 4,0 mL de amostra a 1,6 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água destilada para 10 mL, e a absorvância foi medida no espectrofotômetro UV-Vis. A curva de calibração da determinação de peróxido obedece a Lei de Beer em um intervalo de 0,25 mg L<sup>-1</sup> a 2,5 mg L<sup>-1</sup> de concentração, com correlação de R = 0,99912 e S = 0,00496.

### 2.8 Coluna preenchida com quitosana

Para a realização deste experimento, foram tomadas colunas de vidro de 35,0 cm de comprimento e 8,0 mm de diâmetro, as quais foram preenchidas com 0,30 g de quitosana, extraída das crisálidas do bicho da seda, cuja metodologia de extração foi obtida através das técnicas descrita em Paulino *et al.*, (2006), a qual é aplicada pelo grupo de pesquisa do laboratório de Química Ambiental da Universidade Estadual de Maringá.

Dois ensaios foram desenvolvidos nestas colunas, os quais seguiram a seguinte metodologia:

As amostras passaram pela coluna através da força da gravidade, controlando-se a velocidade de fluxo em 1,0 mL min<sup>-1</sup>). Desta coluna, foram coletadas alíquotas em intervalos regulares de 10 min, nas quais foram determinadas as leituras das absorvâncias, para verificar a eficiência da quitosana, na remoção do corante, antes e após a fotodegradação.

1 - As soluções dos efluentes reais foram mantidas em pH 3. Antes do tratamento com a fotodegradação, foram adicionadas à coluna (A) representada pela Figura 8A.

2 - Na segunda coluna (B), antes de passar pela coluna, o efluente foi submetido a um período de 2 h de fotodegradação, fazendo uso das otimizações das condições adquiridas pelo planejamento fatorial. A solução resultante da degradação do efluente pela fotodegradação foi, então, passado pela coluna.

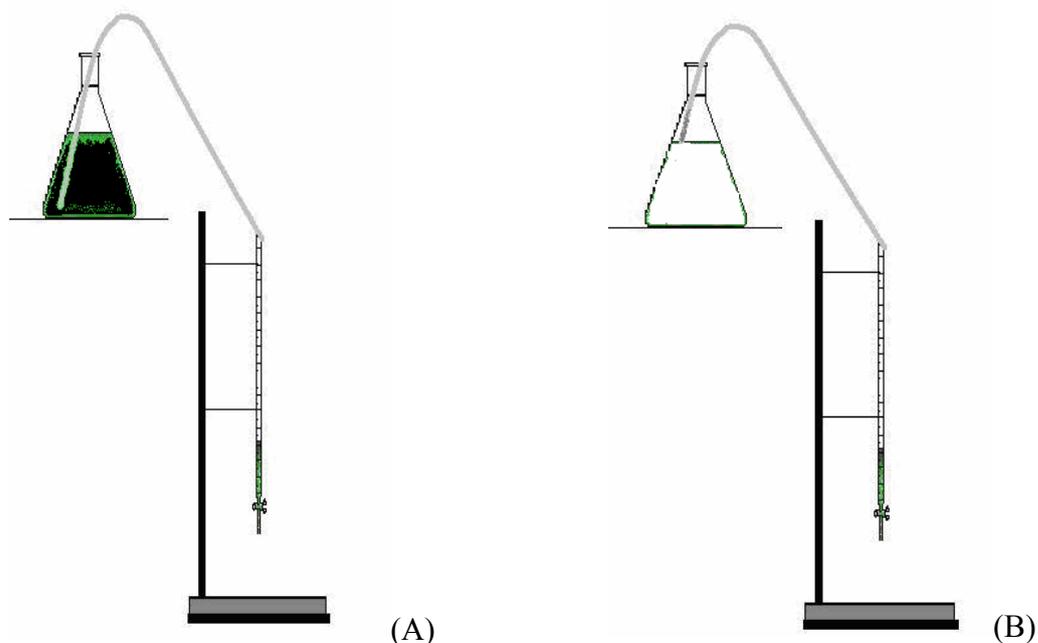


Figura 8. Procedimento adotado para avaliar a eficiência da remoção do corante no efluente retido na coluna contendo quitosana. Em (A) efluente *in natura* e (B) efluente após a fotodegradação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados alcançados nos ensaios, referentes aos tipos de reatores (A e B), sugerem que o reator com lâmpadas de vapor de mercúrio, reator A, é mais eficiente que o reator B, pois reduz os picos de absorvância em um menor período de irradiação, no caso da adição de mesma quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou ambos ao sistema. Este reator, quando foi realizada a fotodegradação com associações  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  alcançou cerca de 90 % da redução dos picos em 254 e 280 nm. Os picos em 228 nm também foram avaliados, porém, não tiveram resultados tão efetivos, pois o próprio peróxido adicionado contribuiu para o aumento das absorvâncias nesta região, com isto, as reduções ficaram em torno de 50 % dependendo das concentrações dos reagentes Fenton adicionadas à solução de corante HEGN.

O reator B, constituído de quatro lâmpadas germicidas, não apresentou uma degradação tão eficaz nas condições avaliadas, sendo necessário um maior tempo de radiação das amostras para a obtenção de resultados semelhantes ao reator A. Além disso, faz uso de lâmpadas que além de serem mais caras, atuam, principalmente, na região espectral de comprimento de onda próximo de 253,7 nm. Isto sugere, que se faça uso do reator A, pois este apresenta um espectro semelhante ao da radiação solar, é mais eficiente e pode apresentar uma redução nos custos.

Na Figura 9, comprova-se a eficiência do reator escolhido, constatando-se uma redução significativa nos valores de absorvâncias avaliados em 280 nm, sendo esta uma região caracterizada pela presença de compostos aromáticos e de difícil degradação.

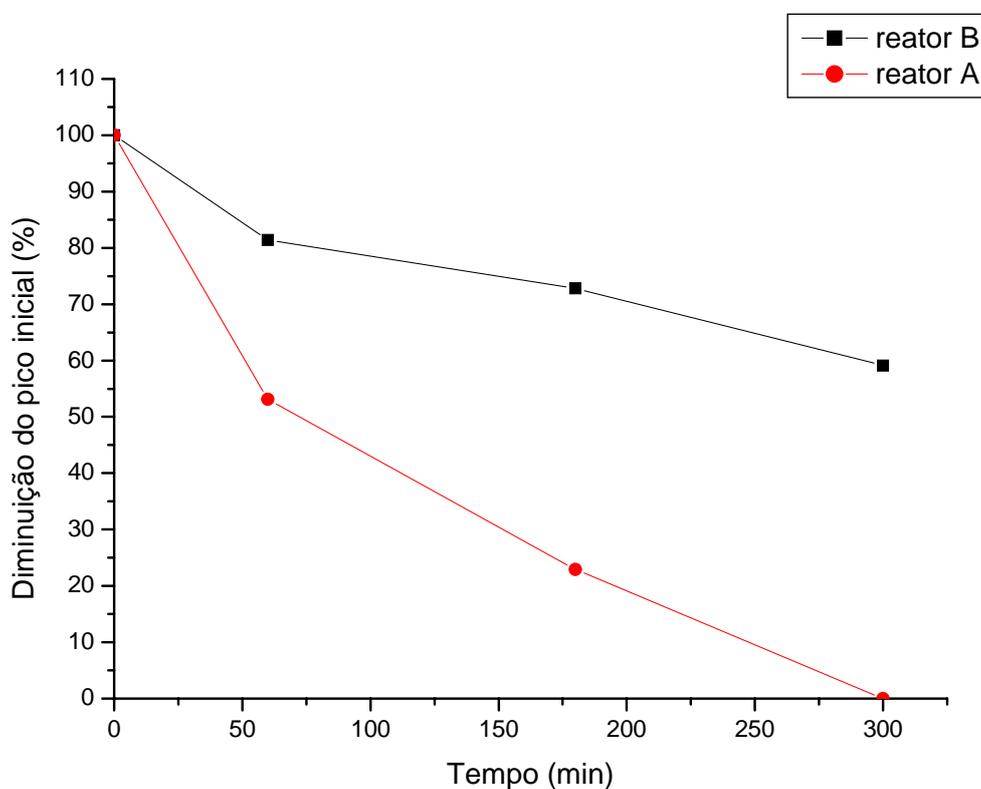


Figura 9. Decaimento da absorvância em 280 nm do corante azul HEGN  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , com os reatores A e B.

De acordo com os espectros representados nas Figuras 10 e 11, utilizando o sistema Fenton para a degradação, pode-se comprovar que o reator A é realmente mais eficiente, apresentando um decaimento das absorvâncias muito mais efetivo para as amostras do corante em estudo.

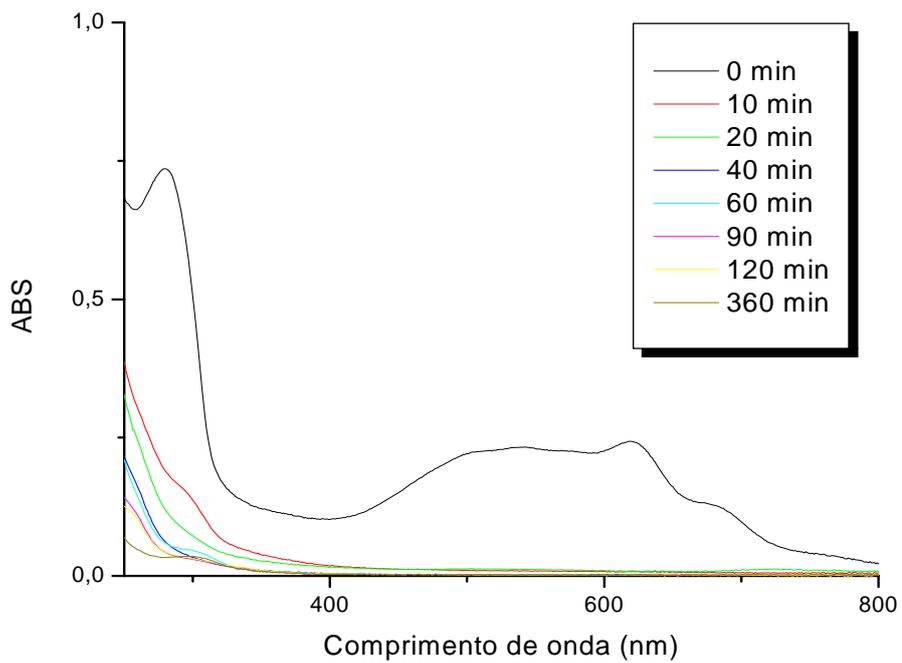


Figura 10. Eficiência da degradação do corante azul HEGN no reator (A), em tempos pré-determinados durante as 6 h de irradiação.

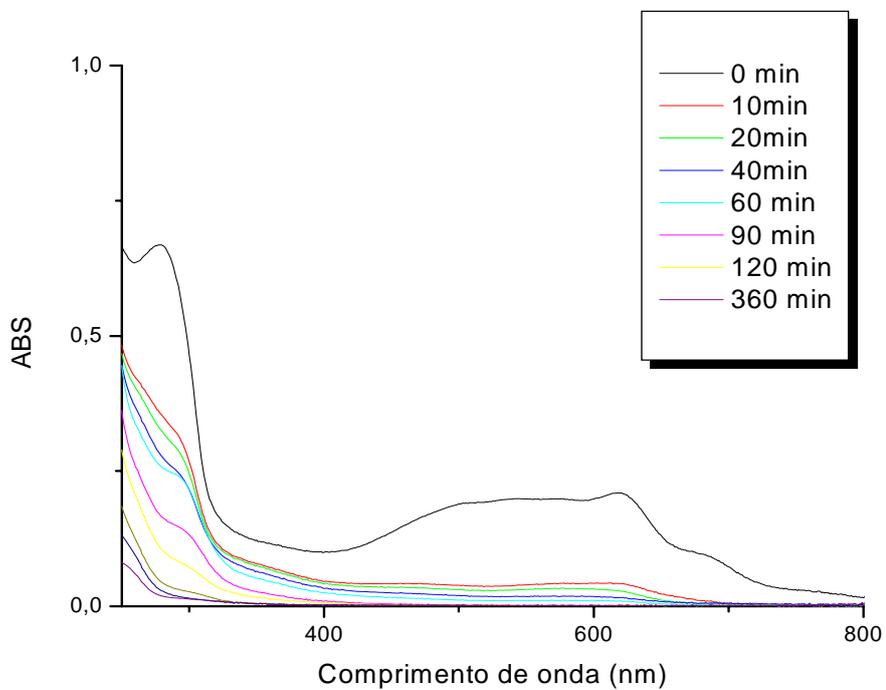


Figura 11. Eficiência da degradação do corante azul HEGN no reator (B), em tempos pré-determinados durante as 6 h de irradiação.

De acordo com a Figura 12, pode-se verificar a importância do processo Fenton na degradação de corantes. O aumento na eficiência do processo de degradação e a diminuição no período de irradiação requerem um aumento na concentração do catalisador, obtendo maior número de radicais hidroxilas, que podem ser formados na reação Fenton, aumentando assim a remoção da cor de maneira mais eficiente (BALI *et al.*, 2004). É importante salientar que com a adição de apenas  $H_2O_2$ , ocorre remoção da cor, porém com um grande período de irradiação, e com a adição do catalisador esta remoção ocorre em um tempo menor. (KANG *et al.*, 2000).

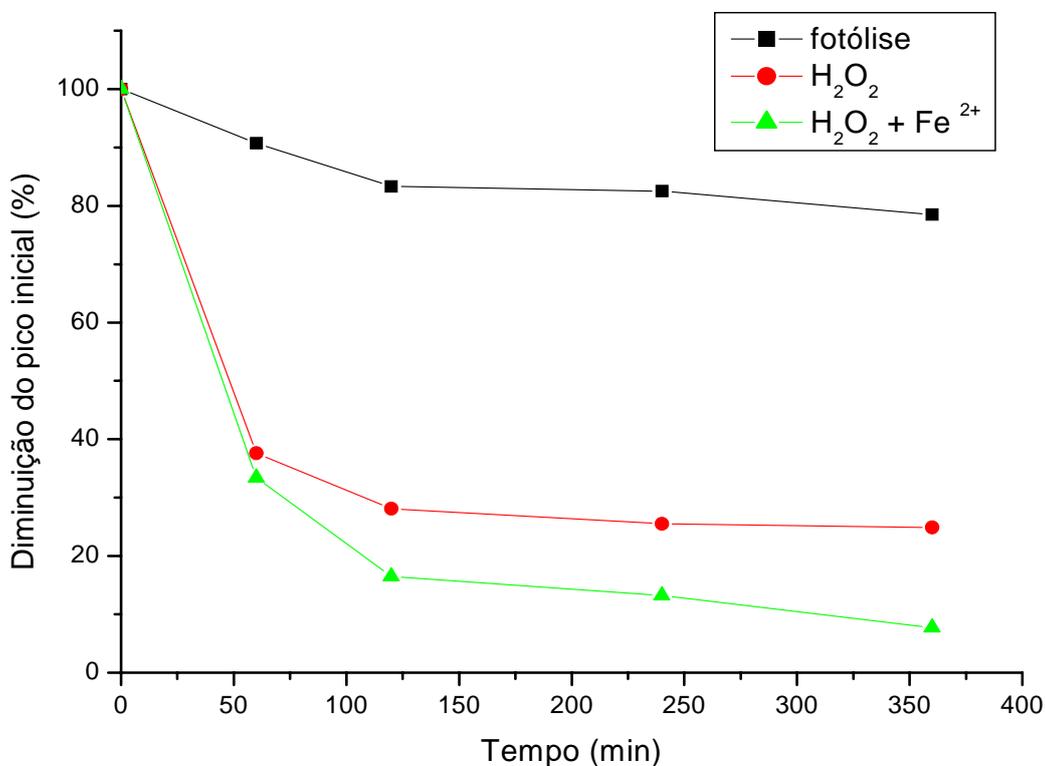


Figura 12. Comparação da fotodegradação por fotólise, com a adição de peróxido e pelo processo foto-fenton, para o corante azul HEGN  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , avaliadas em 280 nm.

### 3.1. Análise da influência da temperatura

De acordo com a Figura 13, podemos observar que a temperatura não é um parâmetro responsável pelo processo degradativo, pois os valores de absorvâncias apresentaram-se praticamente constantes mediante a variação da temperatura, indicando assim que outros fatores são os principais responsáveis na etapa de fotodegradação.

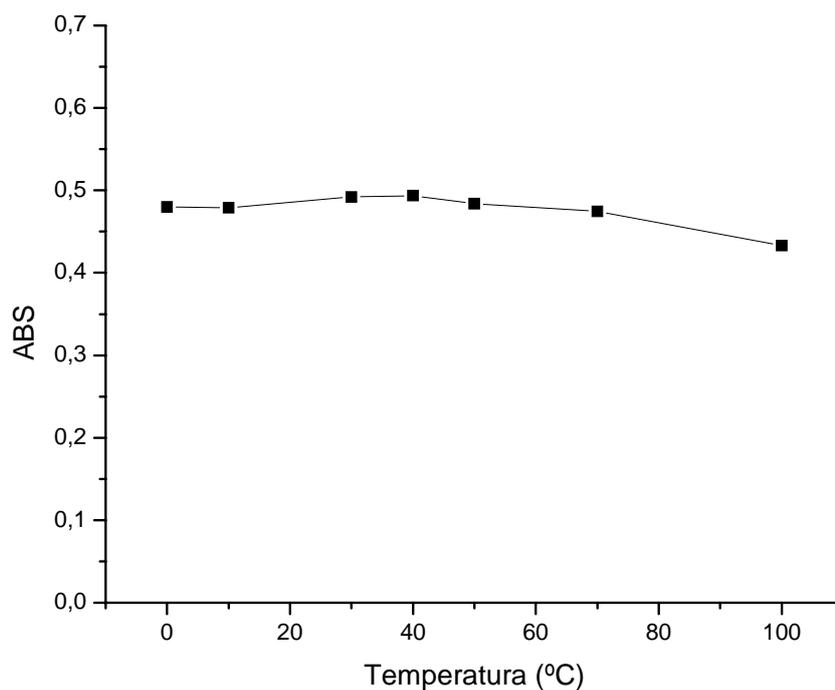


Figura 13. Estudo da influência da temperatura do processo de degradação.

### *3.2 Modelagem das condições de fotodegradação através de reações Fenton do corante azul HEGN*

O planejamento foi feito com o objetivo de analisar o efeito da concentração de ferro e peróxido no meio reacional, como também o melhor tempo para se verificar um decaimento das bandas de absorvância e a mineralização dos corantes com maior eficiência e rapidez.

Para a realização destes experimentos foram testadas soluções de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tempo de irradiação, empregando um nível alto e baixo (concentração) dos reagentes adicionados, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Condições pré-estabelecidas de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (Fe),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (H) e Tempo (t), para o estudo do planejamento fatorial.

Variável	Nível Baixo	Nível Alto
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,0	10,0
H ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$6,3 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$
t (min)	60	360

A partir das condições de fotodegradação, apresentadas na Tabela 2, foram realizados testes através do planejamento fatorial do tipo  $2^3$  (Tabela 3) para obter a melhor condição de fotodegradação e conhecer o comportamento dos corantes para posterior aplicação em efluentes reais.

O estudo mostra que a concentração do agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) apresenta um aumento de absorvância na região em torno de 228 nm, porém, este é consumido ao final da reação. Para isto, foi realizado um experimento para comprovar o real consumo do peróxido, como mostra a Figura 14.

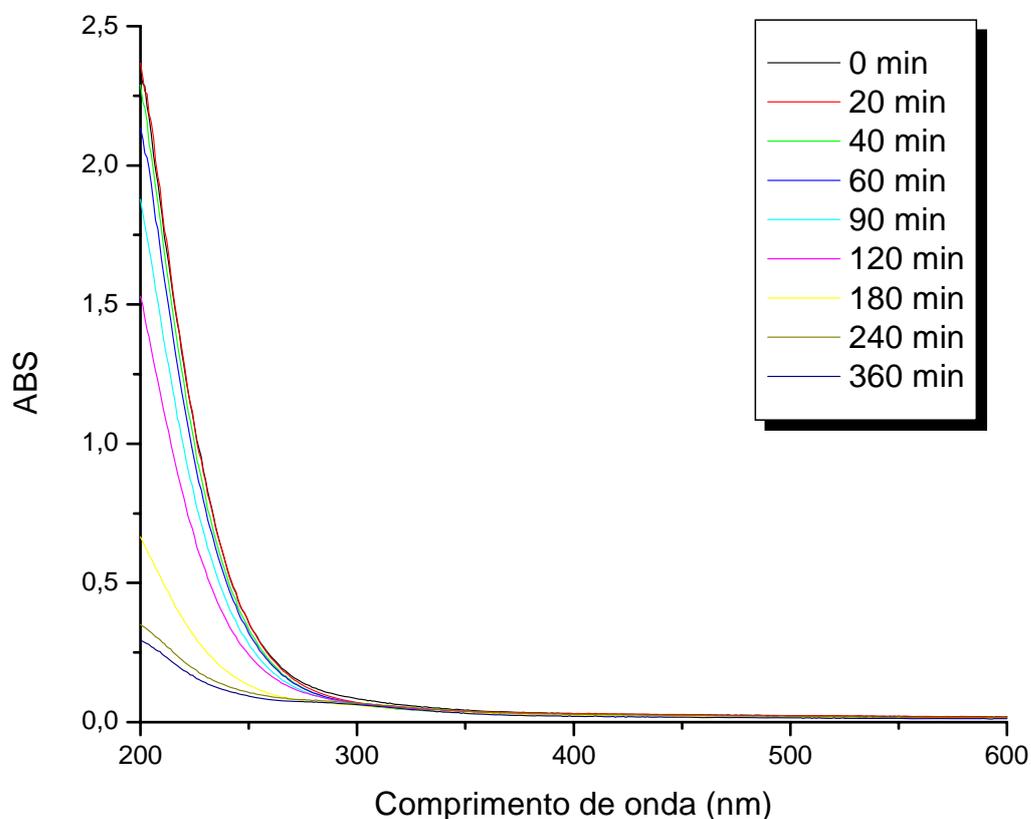


Figura 14. Degradação do peróxido ao final da reação em intervalos de tempo até 360 min.

Com a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio reacional, há um aumento no número de radicais hidroxila que contribuem para uma maior eficiência, tanto na descoloração como na diminuição de bandas características de compostos aromáticos. Neste trabalho, todas as respostas de mineralização em termos da formação de íons sulfato, nitrato, diminuição da DQO e percentagens de decaimento das diferentes bandas do espectro foram analisadas como resposta pelo Programa Design Expert (NETO *et al.*, 2001) para a seleção de modelos fatoriais.

Para a análise do corante azul HEGN, foi encontrado um melhor ajuste para a avaliação da diminuição da absorvância em 600 nm, sendo esta a resposta escolhida para a predição do modelo de design fatorial.

Porém, é válido lembrar que outras respostas também apresentaram bons ajustes. Observa-se que as variáveis possuem importância significativa neste modelo, e vale ressaltar que o peróxido auxilia na degradação dos corantes devido ao seu alto poder oxidante, tendo em vista que a mineralização dos produtos é a principal ênfase do estudo.

Baseado nesta análise, através da equação  $(1 - T_{R600\text{nm}}) = 96,39 + 2,19*T + 2,94*H - 2,85T*H$ , os valores de  $(1 - T_{600\text{nm}})$ , podem ser descritos com 95% de confiança em função de Fe, H e T. Para a otimização dos processos fotoquímicos, foram realizados os experimentos que estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições pré-estabelecidas para oito experimentos realizados através da combinação de níveis altos e baixos de tempo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>.

Tempo (min)	Fe (mg L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	228 nm (%)	254 nm (%)	280 nm (%)	310 nm (%)	430 nm (%)	500 nm (%)	600 nm (%)
1	+	+	38,70	83,51	92,88	78,54	50,01	84,63	97,35
2	-	+	1,03	67,2	90,5	77,3	92,8	100	100
3	+	+	23,47	86,85	95,63	84,05	71,41	92,26	98,37
4	-	+	19,3	40,8	71,3	100	52,6	46,2	86,3
<b>5</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>43,72</b>	<b>88,41</b>	<b>95,69</b>	<b>86,24</b>	<b>79,28</b>	<b>92,37</b>	<b>100</b>
6	-	-	7,05	69,2	90,8	75,8	90,9	98,1	100
7	+	-	44,02	86,29	94,69	82,93	47,05	76,66	90,62
8	-	-	29,1	77,4	94,0	83,3	89,8	73,3	98,6

- Os valores em negrito indicam a melhor condição encontrada para dar continuidade aos estudos de fotodegradação.
- (%) indica a porcentagem de decaimento da absorvância em relação ao t = 0.

A confirmação da mineralização dos corantes não é possível apenas analisando-se as absorvâncias nos picos máximos, por isso, faz-se necessário um estudo mais aprofundado dos produtos formados no processo. Nestes estudos foram realizados testes de remoção de DQO e formação de íons sulfato e nitrato para verificar os valores de mineralização. Como mostra a Tabela 4, para sistemas no qual se empregou o Fe<sup>2+</sup> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ao final de 6 h de irradiação para o corante azul HEGN (50 mg L<sup>-1</sup>), apresentaram diversos valores para formação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>), redução de DQO para encontrar a melhor condição de fotodegradação.

Tabela 4. Valores de mineralização para níveis máximos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  para o corante azul HEGN ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	↓DQO (%)
+	+	10,55	0,316	88,49
+	-	3,29	0,017	85,51
-	+	<b>18,19</b>	<b>0,157</b>	<b>99,9</b>
-	-	2,87	0,018	96,74

\* Os valores em negrito, indicam a melhor condição encontrada que comprovam a mineralização.

(%) redução de DQO =  $(\text{DQO}_f/\text{DQO}_i * 100)$

$\text{SO}_4^{2-}$  = sulfato produzido pela fotodegradação.

$\text{NO}_3^-$  = nitrato produzido pela fotodegradação.

N = 3

Com o aumento da concentração de peróxido, juntamente com a mínima quantidade de ferro adicionado ao processo, e ainda submetendo a amostra a um maior período de irradiação, obtém-se uma maior percentagem de degradação nos comprimentos de onda avaliados. Sendo assim, observa-se que em  $\lambda = 228 \text{ nm}$ , apresentou uma degradação significativa quando comparada às demais condições estudadas para este mesmo  $\lambda$ . É importante salientar que esta é uma região caracterizada pela presença de peróxido, sendo este encontrado em  $\lambda < 300 \text{ nm}$ , o qual acaba sendo consumido na reação.

Observa-se também que na condição 5, os demais  $\lambda$  apresentaram uma melhor resposta em termos de porcentagem de degradação tanto na região caracterizada por compostos aromáticos (254 e 280 nm) como também as regiões responsáveis pela cor. Para as diferentes condições, os experimentos se tornam mais eficientes à medida que um maior número de produtos mineralizados são formados ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), confirmando que maiores concentrações de oxidante aliados ao ferro aumentam a eficiência do processo neste tipo de experimento.

3.3. Planejamento fatorial  $2^3$  para otimização do sistema Fenton, utilizando como parâmetro o corante vermelho HE7B  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 3.

Para dar maior credibilidade e importância à aplicação do planejamento fatorial, foi escolhido um outro tipo de corante o HE7B, também pertencente à classe dos corantes reativos, no entanto, foram repetidos os mesmos ensaios do corante anterior HEGN para uma possível reprodutibilidade e continuidade da aplicação do estudo.

O melhor ajuste foi encontrado para o decaimento em 228 nm sendo esta a resposta escolhida para a predição do design fatorial, porém vale ressaltar que outras respostas, como a formação de nitrato e diminuição de DQO, também apresentaram bons ajustes.

A Tabela 5 apresenta a análise realizada pelo modelo fatorial  $2^3$  pelo programa ANOVA e seu respectivo modelo.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) obtida pelo design fatorial de  $2^3$  e seu respectivo modelo.

Variáveis	Contribuição (%)	Significância
T	0,247	insignificante
Fe	65,7	significante
H	1,64	insignificante
T X Fe	13,5	significante
T X H	18,6	significante
Fe X H	0,179	insignificante
TX Fe X H	0,024	insignificante

significante quando a % de contribuição for maior do que 5%.

insignificante quando a % de contribuição for menor do que 5%.

N=3

Devido à importância destas variáveis, utilizou-se o planejamento fatorial para obter uma otimização dos resultados e predizer a melhor quantidade de ferro e peróxido visando um máximo de eficiência com menor consumo dos reagentes. No entanto, vale conhecer a importância desses parâmetros encontrados na Tabela 5, visto que cada um deles apresenta uma contribuição significativa para a análise deste modelo. Sendo assim, um efeito só é

considerado estatisticamente significativo com 95% de confiança cujo valor absoluto for superior a 5%.

De acordo com os dados contidos na tabela 5, observa-se que o ferro apresenta significância negativa no desenvolvimento do processo, ou seja, o aumento da concentração do ferro diminui a eficiência da reação.

As interações entre as variáveis T x Fe e T x H também apresentaram significância. Baseado nesta análise os valores de  $(1 - T_{228nm})$  como função de Fe, H e T, podem ser descritos com 95% de confiança de acordo com a equação (2):  $(1-T_{R228nm})=35,64+0.94*T-15.35*F-6.95T*F+8.17T*H$  (2).

De acordo com os resultados realizados, observa-se pela Tabela 6, que houve uma reprodutibilidade da melhor condição estudada para o processo de fotodegradação. A condição 5 sugere a combinação da mínima quantidade de ferro e a máxima de peróxido, confirmando a importância da presença de um catalisador na reação combinada com a máxima produção de radicais hidroxila. Assim sendo, tanto para o corante HEGN como o HE7B a eficiência dessa combinação de reagentes, pode ser confirmada.

Analisando-se a Tabela 6, nota-se que o aumento da concentração de peróxido juntamente com a mínima quantidade de ferro adicionado ao processo e, submetendo a amostra a um maior período de irradiação, obtém-se uma maior porcentagem de degradação nos comprimentos de onda avaliados. Sendo assim é importante observar que em 228 nm, houve uma degradação mais significativa do que as demais condições estudadas para este mesmo comprimento de onda. É importante salientar que esta é uma região caracterizada pela absorção de diversos compostos presentes no meio reacional. Também se observa que na condição 5, os demais comprimentos de onda apresentaram uma melhor resposta, em termos de porcentagem de degradação, tanto na região caracterizada por compostos aromáticos (254 e 280 nm) como as regiões responsáveis pela cor.

Tabela 6. Condições pré-estabelecidas para oito experimentos realizados para otimização de processos fotoquímicos pelo design fatorial  $2^3$  na combinação de níveis altos e baixos de tempo,  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ .

	Tempo (min)	Fe (II) (mg L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	228 nm (%)	254 nm (%)	280 nm (%)	310 nm (%)	430 nm (%)	500 nm (%)	600 nm (%)
1	+	+	+	20,5	91,2	95,9	96,1	100	100	100
2	-	+	+	16,8	53,4	74,4	77,8	81,3	97,7	84,3
3	+	+	-	8,03	89,8	94,9	94,9	98,9	99,7	100
4	-	+	-	35,8	60,2	75,1	76,7	79,8	97,5	82,0
<b>5</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>64,1</b>	<b>96,6</b>	<b>99,1</b>	<b>99,4</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
6	-	-	+	31,4	73,0	90,9	94,2	98,6	99,5	97,5
7	+	-	-	53,6	83,5	90,4	92,3	77,1	95,6	28,6
8	-	-	-	54,8	77,3	88,9	90,8	79,6	96,0	30,8

- Os valores em negrito indicam a melhor condição encontrada para dar continuidade aos estudos de fotodegradação.
- (%) indica a porcentagem de decaimento da absorvância em relação ao  $t = 0$ .

A maior taxa de formação de produtos mineralizados ocorreu com a utilização de maior concentração do oxidante e menor concentração do catalisador. A Figura 15 mostra a diminuição das bandas do espectro do corante na melhor condição encontrada (+  $H_2O_2$  / - Fe) durante os períodos de irradiação. Nos primeiros 10 minutos, há um aumento nas bandas mais próximas a 200 nm devido ao aumento da concentração de peróxido no meio e ainda pela maior presença de intermediários fotoproduzidos (anéis não conjugados). Porém, com 1 h de irradiação já houve a diminuição de aproximadamente 50 % deste total. Em 2 h cerca de 90% da banda em 228 nm desapareceu o que confirma os dados de diminuição de DQO. A Figura 15 mostra o perfil do corante HE7B após a aplicação da melhor condição encontrada para a realização da fotodegradação.

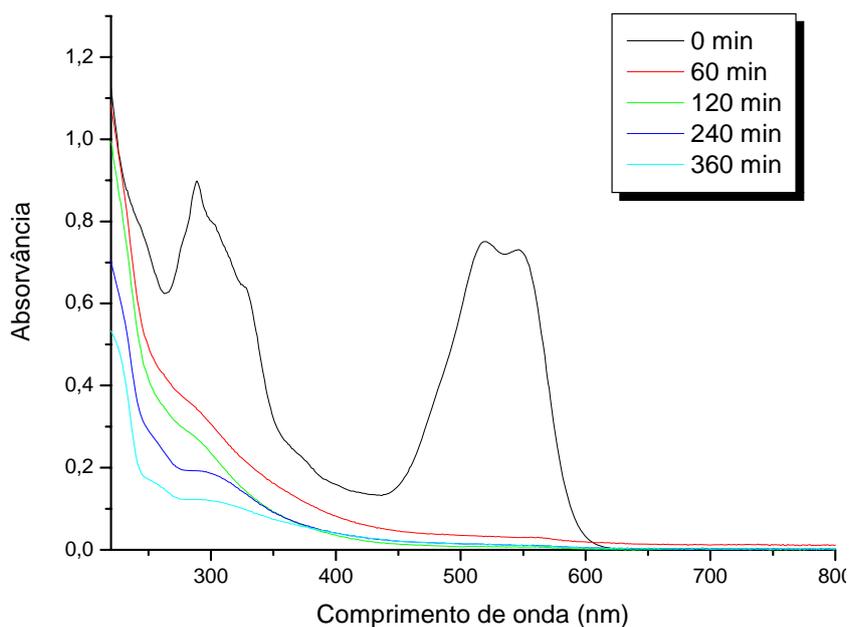


Figura 15. Variação no perfil do espectro do corante vermelho HE7B (50,0 mg. L<sup>-1</sup>) na melhor condição de degradação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> e Fe 1,0 mg L<sup>-1</sup>).

De acordo com a Figura 15, é possível verificar que houve um aumento inicial da banda em 228 nm e posteriormente um decaimento da mesma, o que pode ser devido à formação de diversos compostos absorventes nesta mesma região, o qual pode ser minimizado com a incidência de irradiação em um maior intervalo de tempo. Porém, as demais bandas da região visível do espectro decaem tão rapidamente, que nos primeiros 10 min de irradiação já não é mais possível detectar cor na solução. A Tabela 7 esboça os parâmetros cinéticos envolvidos na fotodegradação do corante HE7B.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos para os desaparecimentos das bandas do espectro.

$\lambda$ (nm)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
228	5,4210 <sup>-3</sup>	127,8	0,9482
254	5,0410 <sup>-3</sup>	137,5	0,9812
280	5,8710 <sup>-3</sup>	118,05	0,9787
310	5,2910 <sup>-3</sup>	131,0	0,9876
500	7,5610 <sup>-3</sup>	91,67	0,9606
600	1,1010 <sup>-2</sup>	61,33	0,9798

\* Os parâmetros cinéticos foram obtidos através de cálculos onde: K obtém-se plotando-se  $\ln [ABS] \times \text{tempo de irradiação}$ , o  $t_{1/2} = \ln 2/K$ , visto que trata-se de uma reação de primeira ordem.

Através dos parâmetros presentes na Tabela 7, foi possível observar que são necessários maiores tempos de meia-vida para a degradação de regiões de menores comprimentos de onda, as quais sugerem que nos primeiros minutos de irradiação haja o rompimento dos grupamentos cromóforos mais suscetíveis à oxidação como é o caso dos grupamentos azo, originando intermediários fotoproduzidos que continuam absorvendo em comprimentos de onda menores. Desse modo, os intermediários obtidos que contém anéis aromáticos são mais difíceis de degradar e por isso conferem à porção UV do espectro uma menor velocidade de sua degradação.

Para comprovar o processo de mineralização do corante HE7B, foram realizadas as mesmas determinações analíticas que o corante HEGN, para confirmar a otimização do planejamento fatorial, através da formação de íons e remoção da DQO em 93,9%, comprovando a eficiência do processo utilizado, cujos resultados estão representados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de mineralização para níveis máximos de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  para o corante vermelho HE7B ( $50\text{ mg L}^{-1}$ ).

Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$H_2O_2$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$SO_4^{2-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$NO_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	DQO (%)
+	+	19,7	0,539	92,37
-	+	<b>26,08</b>	<b>0,383</b>	<b>93,89</b>
+	-	3,61	0,0039	93,47
-	-	4,12	0,047	93,47

\* Os valores em negrito, indicam a melhor condição encontrada que comprovam a mineralização.

$$\downarrow DQO = (DQO_f / DQO_i * 100)$$

$SO_4^{2-}$  = sulfato produzido pela fotodegradação.

$NO_3^-$  = nitrato produzido pela fotodegradação.

N = 3

Pela Tabela 8, através dos resultados da formação de ( $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ ), aos quais caracterizam melhor eficiência de degradação, confirmando que maiores concentrações de oxidante aliado a menores concentrações de ferro, aumentam a eficiência do processo, tanto para o corante azul HEGN como para o corante vermelho HE7B.

A determinação destes parâmetros leva a uma melhor comprovação da ocorrência do processo de mineralização decorrente da aplicação da fotodegradação na melhor condição encontrada.

#### *3.4. Estudos em Efluentes Reais com aplicação da melhor condição de degradação*

Estudos realizados com padrões de corantes são necessários para otimizar a metodologia em efluentes têxteis reais. Esses efluentes reais são caracterizados pela presença de espécies orgânicas e inorgânicas que levam a complexação de intermediários e também à redução da eficiência na degradação. Portanto, vale conhecer o comportamento deste tipo de amostra para complementar os estudos realizados com o corante padrão.

Os efluentes analisados foram coletados após a neutralização do pH e, antes de qualquer tipo de tratamento durante seis dias. Estes efluentes apresentaram coloração forte, com valores de condutividade bastante semelhantes e em torno de  $4,0 \text{ mS cm}^{-1}$ . Porém, os valores de DQO e turbidez se apresentaram distintos para cada efluente analisado. Sendo assim, procurou-se realizar os estudos de fotodegradação desses efluentes para minimizar os prováveis impactos causados ao meio ambiente.

Um dos efluentes coletados (Ef\*) foi escolhido para testar três diferentes condições de irradiação com a finalidade de avaliar a eficiência de cada processo na destruição do grupo cromóforo e também na remoção de compostos aromáticos presentes.

Os resultados apresentados na Tabela 9 indicam as diminuições das absorvâncias nos comprimentos de onda avaliados para o efluente Ef\*, em função de cada condição estudada.

Tabela 9. Degradação do efluente Ef\* em diferentes condições de irradiação.

Condição	500 nm		254 nm		228 nm	
	(%)		(%)		(%)	
Tempo	1h	6h	1h	6h	1h	6h
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> )	73,9	77,0	57,6	61,7	54,5	56,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> ) + Fe <sup>2+</sup> (1 mg L <sup>-1</sup> )	97,9	98,3	62,6	71,3	57,1	64,8
Fotólise direta	45,7	58,4	44,5	54,8	44,8	55,4

(%) redução das absorvâncias ( $ABS_f/ABS_i * 100$ )

Ef\* efluente coletado para os ensaios preliminares no dia 23/06/05

Dentre os comprimentos de onda avaliados, encontram-se as regiões características de benzenos e outros fragmentos (280 nm), naftalenos (310 nm) entre outros, além de regiões responsáveis pela coloração dos efluentes. Ao final do experimento, foram realizadas as análises do peróxido residual, e não foi detectada a presença do mesmo. O peróxido de hidrogênio residual é um parâmetro importante no processo de fotodegradação, visto que uma vez consumido, a reação de fotodegradação pode se tornar mais lenta. Vale ressaltar, que para a preparação do efluente para o tratamento biológico, não é interessante a utilização de peróxido, pois estas espécies são tóxicas para as bactérias, e nem a diminuição intensa da DQO, já que para alimentar os microorganismos seria necessária uma carga orgânica maior, mas livre de anéis aromáticos.

Os sistemas utilizando Fe (II) mostraram-se eficientes, já que baixaram intensamente a DQO, mas não totalmente o pico em 280 nm e 310 nm, característicos de espécies aromáticas e os demais fragmentos.

Para uma melhor complementação dos dados, foi feito um estudo da evolução da degradação e mineralização do Ef\* através da remoção de DQO, aumento da condutividade e a formação gradual de sulfato e nitrato. Estes ensaios foram realizados na melhor condição testada (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), como indica a Tabela 10. No efluente Ef\* os valores de DQO

encontrados durante o processo, indicam que a matéria orgânica foi oxidada durante a irradiação, chegando ao final das 6 h com uma redução de DQO de 92,3 %. Em termos de condutividade, o valor encontrado inicialmente para este efluente foi de 4,06 mS cm<sup>-1</sup>, a qual apresentou um aumento significativo após o período de irradiação de 6h, chegando ao valor de 7,67 mS cm<sup>-1</sup>.

Os resultados destes testes mostraram que a associação de (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi também eficiente na degradação de efluentes, assim, como para o corante HEGN e o HE7B. Com base nesta evidência, os demais efluentes (Ef<sub>1</sub>, Ef<sub>2</sub>, Ef<sub>3</sub>, Ef<sub>4</sub> e Ef<sub>5</sub>) foram degradados apenas nesta condição.

Tabela 10. Evolução da mineralização de um efluente real (EF\*) durante 6 h de irradiação.

Tempo (min)	DQO		Condutividade	
	(%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	(mS cm <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
60	30,8	286,51	5,58	0,0037
120	61,6	293,05	5,71	0,0821
180	80,8	343,20	6,92	0,1192
240	85,6	368,72	7,12	0,3046
360	92,3	395,51	7,67	1,3651

$$\downarrow \text{DQO} = (\text{DQO}_f / \text{DQO}_i * 100)$$

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = sulfato produzido pela fotodegradação.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = nitrato produzido pela fotodegradação.

N = 3

A eficiência do processo Fenton pode ser confirmada pelos testes de mineralização, até mesmo para os efluentes reais, onde não se conhece a composição da amostra. Pode-se verificar também a diminuição de matéria orgânica, formação de íons (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), e comprovar esse aumento de produtos originados na mineralização, dos corantes, pelo aumento nos valores de condutividade.

#### 3.4.1 Aplicação da melhor condição de degradação para cinco efluentes reais

Com o objetivo de verificar a aplicabilidade das reações Fenton para a degradação de efluentes têxteis reais, fez-se necessário o estudo da oxidação de vários efluentes com

características diferentes, ou seja, o processo deve atender as necessidades das indústrias uma vez que a cada dia os efluentes apresentam um perfil diferenciado, como mostra a Figura 16, nas 5 amostras de efluentes coletados.



Figura 16. Representa uma característica visual dos cinco efluentes *in natura*, coletados e avaliados.

Para se obter um conhecimento prévio, das características dos efluentes estudados, foram feitas algumas determinações analíticas tendo como parâmetros avaliados as análises de DQO, turbidez e a condutividade cujos resultados estão representados na Tabela 11.

Tabela 11. Características dos efluentes têxteis antes da degradação.

Efluentes	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Turbidez (F.T.U)	Condutividade. (mS cm <sup>-1</sup> )
Ef <sub>1</sub>	205,8 <sup>a</sup> ± 9,8	1,8	2,00
Ef <sub>2</sub>	460,6 <sup>b</sup> ± 9,8	7,7	3,69
Ef <sub>3</sub>	362,6 <sup>c</sup> ± 9,8	2,4	4,21
Ef <sub>4</sub>	245,0 <sup>d</sup> ± 9,7	5,2	4,24
Ef <sub>5</sub>	872,2 <sup>e</sup> ± 9,8	0,9	4,58

\* Resultados expressos como média ± desvio padrão (N = 3), onde as letras na mesma coluna indicam diferenças (P < 0,05) pelo Teste de Tuckey.

Como os resultados de degradação para os efluentes reais se apresentaram eficazes, e ainda reproduziram os resultados das degradações dos corantes padrões HEGN, HE7B além do EF\*, torna-se possível a sua aplicação, tendo em vista, que uma considerável diminuição da absorvância foi observada nas regiões responsáveis pelos compostos aromáticos. Podemos também avaliar o aumento de condutividade após a irradiação, devido a um aumento do número de íons presentes, comprovando o processo de mineralização, de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12. Características dos efluentes após 6h de fotodegradação.

Efluente	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	↓DQO (%)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
Ef <sub>1</sub>	4,36 <sup>a</sup> ± 0,07	56,5 <sup>a</sup> ± 1,19	42,8	3,52
Ef <sub>2</sub>	0,305 <sup>b</sup> ± 0,006	84,8 <sup>b</sup> ± 0,439	57,5	3,96
Ef <sub>3</sub>	0,119 <sup>b</sup> ± 0,03	91,2 <sup>b</sup> ± 1,22	54,1	4,42
Ef <sub>4</sub>	0,082 <sup>b</sup> ± 0,006	173,3 <sup>c</sup> ± 3,59	36,0	7,35
Ef <sub>5</sub>	n.d	140,7 <sup>d</sup> ± 4,28	66,3	5,95

\* Resultados expressos como média ± desvio padrão (N = 3), onde as letras na mesma coluna indicam diferenças (P < 0,05) pelo Teste de Tuckey.

$$\downarrow\text{DQO} = (\text{DQO}_f / \text{DQO}_i * 100_i)$$

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = sulfato produzido pela fotodegradação.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = nitrato produzido pela fotodegradação.

É importante notar que uma remoção de DQO, indica que além de uma ruptura do grupamento cromóforo, observada através da redução de cor das soluções, o sistema (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV) pode reduzir os corantes reativos em intermediários facilmente degradados a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, e sais inorgânicos (GEORGIU *et al.*, 2002).

A Figura 17 mostra a eficiência do processo de degradação através da adição dos reagentes, cujas concentrações foram otimizadas pelo planejamento fatorial.



Figura 17. Eficiência do processo de fotodegradação para o Ef<sub>3</sub> após a otimização das condições ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , Fe (II)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 3 após 6h de fotodegradação)

Também foram realizadas as leituras de absorvâncias em diversos comprimentos de onda, conforme o espectro da Figura 18, em diferentes períodos de irradiação, de uma das amostras do efluente real estudado (Ef<sub>3</sub>).

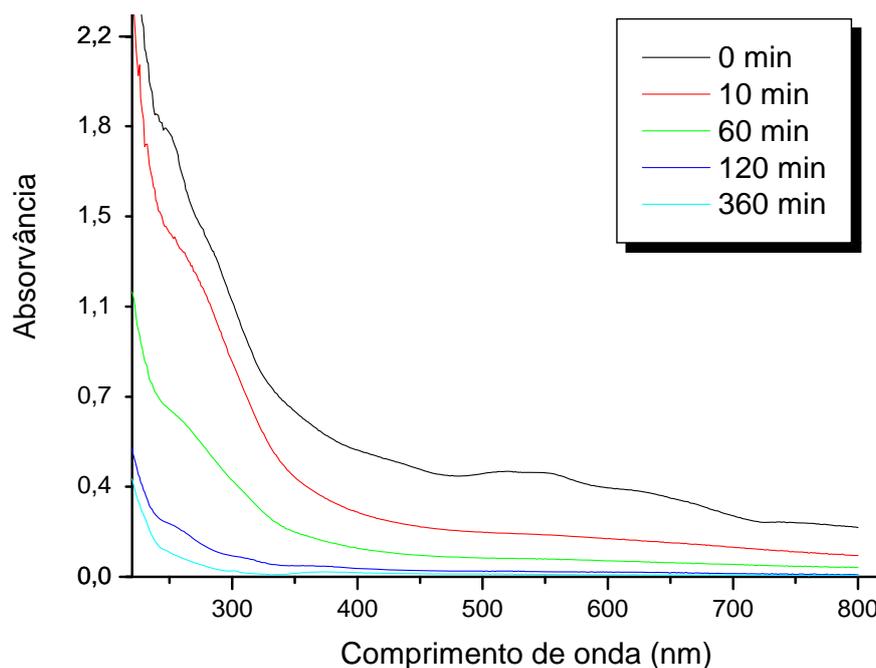


Figura 18. Perfil do espectro do efluente (Ef<sub>3</sub>) na melhor condição de degradação, em função do tempo de reação.

Todos os efluentes estudados apresentaram comportamentos de degradação semelhantes, para ilustração foi escolhido o Ef<sub>3</sub>. Por esta figura, nota-se que o efluente real respondeu bem à diminuição dos valores de absorvâncias em diversas regiões avaliadas, até mesmo das responsáveis por estruturas orgânicas de difícil degradação. Observa-se também que as absorvâncias em  $\lambda < 300$  nm diminuem com menos intensidade no início da irradiação. Este fato pode ser devido a um rompimento das estruturas orgânicas complexas dos corantes e a possível formação de intermediários, como foi observado por outros autores através da decomposição fotocatalítica de outros compostos (PÉREZ *et al.*, 2002; TORRADES *et al.*, 2003).

#### 4. Aplicação da radiação solar na fotodegradação

Como foi visto anteriormente, o processo Fenton se apresentou bastante vantajoso de acordo com os resultados mencionados até o momento, porém as análises tornam-se ainda mais relevantes ao se minimizar os custos, promovendo resultados significantes. Foram realizados também estudos com os efluentes reais mantendo as mesmas condições de fotodegradação adquiridas pelo planejamento fatorial, porém, utilizando-se como fonte de

radiação a luz solar, tendo em vista que no Brasil grande parte dessa radiação pode ser aproveitada. A Figura 19 representa a degradação de efluentes reais fazendo uso da luz solar como fonte de radiação.

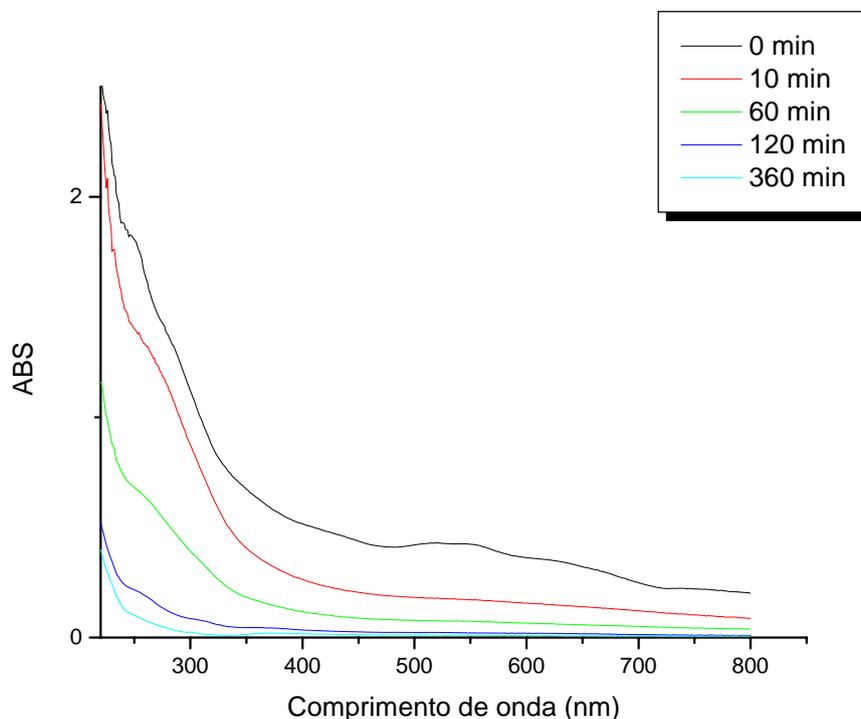


Figura 19. Perfil do espectro do efluente ( $Ef_3$ ) na melhor condição de degradação, fazendo uso da radiação solar como fonte de radiação.

De acordo com o perfil do efluente fotodegradado através da radiação solar, podemos observar que não houve uma redução da absorvância tão eficaz para a região de compostos aromáticos, com a exposição da amostra em maiores períodos de irradiação. Observa-se neste caso, que o perfil do espectro obtido não apresentaram um decaimento tão efetivo como o obtido através da radiação artificial, não promovendo as rupturas de ligações que correspondem aos compostos aromáticos presentes no efluente, ( $\lambda < 300\text{nm}$ ).

Tendo em vista que o uso da radiação solar seria um fator importante, principalmente pela diminuição dos custos no tratamento deste efluente, mas devido aos resultados obtidos na degradação de compostos refratários (absorvem na região do ultravioleta) o mesmo não poderia ser aplicado, considerando a otimização anterior em termos de absorvância.

Para uma melhor comprovação dos resultados obtidos pela realização do estudo com a radiação solar, foram realizadas as análises de DQO,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  produzidos com a finalidade de verificar eficiência do processo e comprovar a mineralização dos efluentes.

A diminuição da concentração de matéria orgânica (DQO), o aumento da condutividade, a formação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , para os cinco efluentes, após 6h de irradiação solar, está representada na Tabela 13.

Tabela 13. Características dos efluentes têxteis após 6h de degradação.

Efluentes	↓DQO (%)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	$\text{NO}_3^-$ (mg L <sup>-1</sup> )	Turbidez (F.T.U)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg L <sup>-1</sup> )
Ef <sub>1</sub>	65,8	6,60	2,83 <sup>a</sup>	1,80	71,4 <sup>a</sup>
Ef <sub>2</sub>	60,2	4,73	14,1 <sup>a</sup>	0,22	45,4 <sup>b</sup>
Ef <sub>3</sub>	68,5	5,58	2,94 <sup>a</sup>	0,28	65,7 <sup>a</sup>
Ef <sub>4</sub>	59,5	6,20	3,69 <sup>a</sup>	0,25	66,1 <sup>a</sup>
Ef <sub>5</sub>	78,4	7,44	2,03 <sup>a</sup>	0,25	61,3 <sup>a</sup>

\*Resultados expressos como média +/- desvio padrão (N = 3), onde as letras na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

↓DQO =  $(\text{DQO}_f / \text{DQO}_i * 100)$

$\text{SO}_4^{2-}$  = sulfato produzido pela fotodegradação.

$\text{NO}_3^-$  = nitrato produzido pela fotodegradação.

De acordo com a Tabela 13, podemos observar que a amostra de efluente, submetida a melhores condições de fotodegradação, fazendo uso da radiação solar, apresentou um aumento nos valores de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , condutividade e redução de DQO o que justifica a ocorrência da mineralização, ou seja, a obtenção de produtos em seu maior estado de oxidação e redução da matéria orgânica presente nos efluentes.

Foi possível verificar que o tipo de radiação é um fator importante, além das concentrações dos reagentes adicionados ao processo. Como se procurou evidenciar a fotodegradação, comprovada pela mineralização, o uso da radiação solar foi mais eficaz sendo portanto uma maneira alternativa para dar continuidade aos estudos de fotodegradação. Sua

eficiência e credibilidade quanto à mineralização fazem que o problema de menor redução de absorvância seja minimizada favorecendo sua implantação para a realização do trabalho proposto.

#### 4.1. Análises de carbono orgânico total (COT)

Foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) a fim de comprovar os testes realizados até o momento e certificar-se da ocorrência da etapa de mineralização. De acordo com a Tabela 14, pode-se verificar os resultados de COT, antes e após a fotodegradação com luz artificial e luz solar.

Tabela 14. Valores de COT encontrados para os cinco efluentes reais estudados.

Efluentes	COT (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	↓ COT (reator) (%)	↓ COT (solar) (%)
Ef <sub>1</sub>	98,0	73,0	52,3
Ef <sub>2</sub>	94,0	81,0	65,8
Ef <sub>3</sub>	174,0	71,9	48,8
Ef <sub>4</sub>	110,0	86,4	70,5
Ef <sub>5</sub>	102,0	88,1	72,2

$$\downarrow \text{COT} = (\text{COT}_f / \text{COT}_i * 100)$$

$$N = 3$$

Com os dados representados na tabela 14, pode-se verificar que a redução dos valores da matéria orgânica se deu principalmente pelo uso da radiação artificial, a qual até o momento tem se mostrado mais eficiente quanto à redução de absorvância para o tratamento destes efluentes. A evolução do COT foi verificada em intervalos pré-determinados até 6h de irradiação das amostras do efluente 3, expostas à radiação artificial.

De acordo com a Figura 20, pode-se observar que a remoção de carbono aumenta à medida que a amostra é submetida a um maior período de irradiação. Sendo assim, também

podemos comprovar o processo de mineralização pela análise de remoção de COT, após 6h de irradiação.

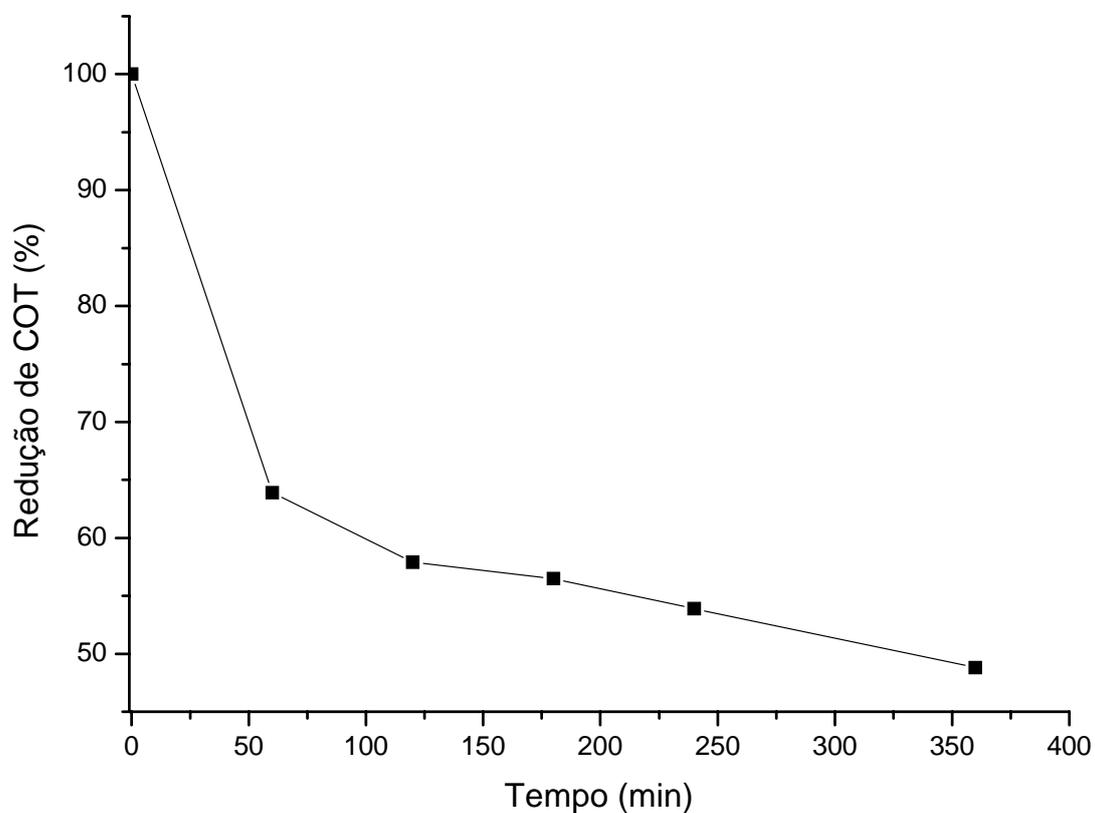


Figura 20. Redução de COT, em diferentes períodos de irradiação no reator artificial.

Para confirmar a redução da quantidade de matéria orgânica presente no efluente 3, foram feitas também as análises de DQO, em períodos distintos de irradiação após a escolha da melhor condição de fotodegradação, cuja representação gráfica desta redução consta na Figura 21.

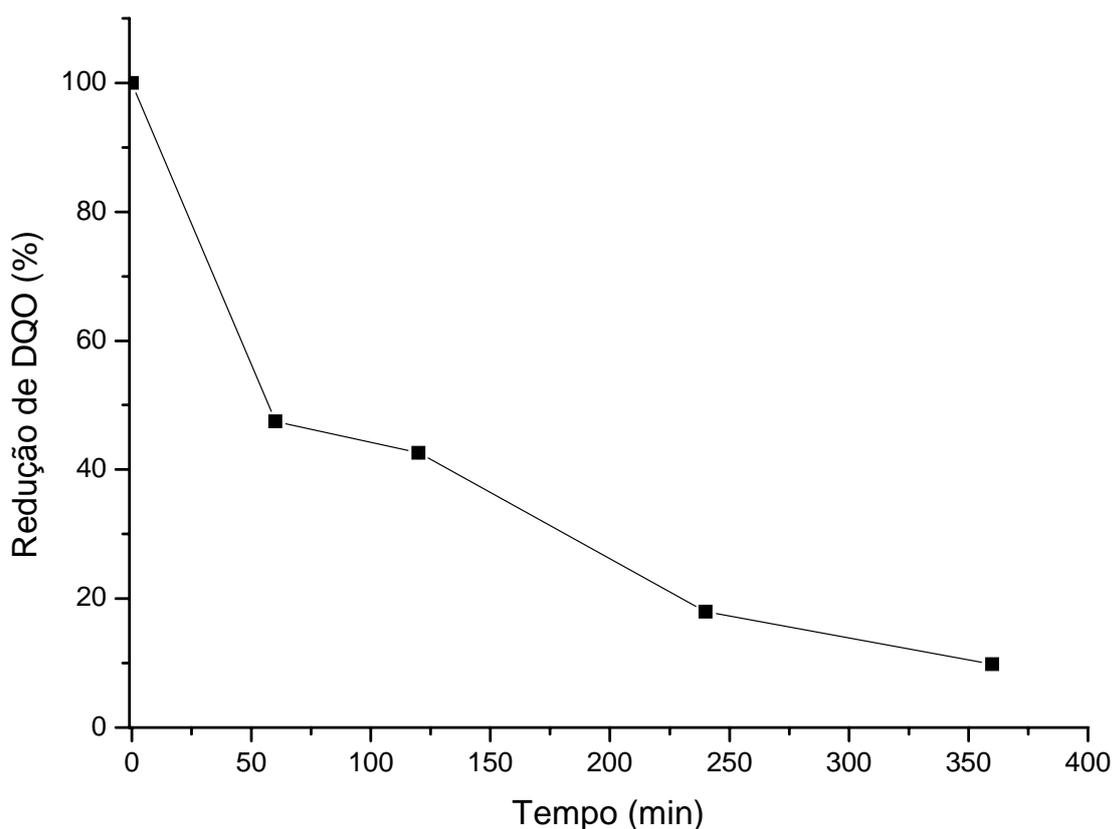


Figura 21. Percentagem de redução de DQO em função do tempo de irradiação por um período de 6h.

Com estes dados, pode-se inferir que na primeira hora de irradiação, algumas moléculas de corante presente no efluente 3, estejam sendo totalmente fragmentadas, pois as bandas do espectro sofrem redução muito intensa, como também alguns intermediários orgânicos que são responsáveis pela DQO.

##### 5. Aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes

A quitosana é um polímero biodegradável que apresenta uma variedade de aplicações, dentre elas a adsorção de uma variedade de corantes, incluindo os efluentes provenientes de indústrias têxteis.

Assim sendo, podemos dizer que a quitosana é um material alternativo para a remoção de cor de efluentes têxteis, com efeitos positivos sobre outros parâmetros de controle ambiental, além de constituir matéria orgânica biodegradável.

As amostras foram retiradas em intervalos de tempos de 10 min, e após as leituras de absorvância foram obtidos os espectros representados pelas Figuras 22 e 23.

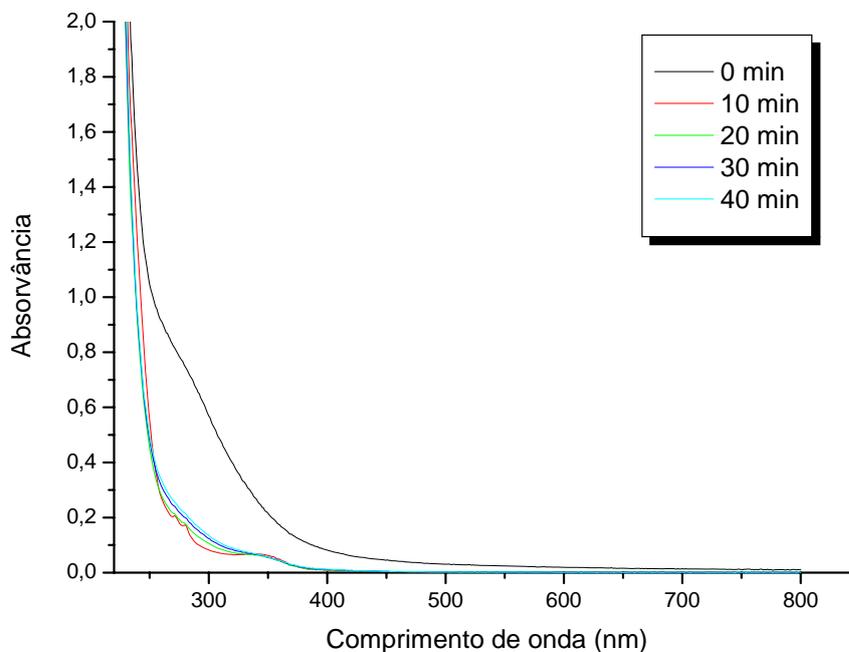


Figura 22. Espectro obtido através da aplicação da coluna de quitosana como pós-tratamento das amostras de efluente irradiadas por 2 h.

Para uma melhor interpretação dos dados, foram realizados cálculos de redução da absorvância a partir do efluente inicial, em diversos comprimentos de onda, cujos resultados estão representados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados obtidos a partir da adsorção de efluentes *in natura*.

Tempo (min)	228 nm (%)	254 nm (%)	280 nm (%)	310 nm (%)	430 nm (%)	500 nm (%)	600 nm (%)
0	100	100	100	100	100	100	100
10	71,5	38,3	23,1	14,7	9,98	5,96	3,35
20	67,5	35,8	23,7	17,8	10,4	6,30	4,84
30	72,3	39,1	26,7	20,7	11,5	6,86	5,12
40	74,6	41,1	28,8	22,5	12,9	7,13	6,38

$$(\%) = (ABS_f / ABS_i * 100)$$

N = 3

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15, foi possível observar que a medida que as amostras de efluentes são adicionadas à coluna, esta vai perdendo a sua eficiência devido à saturação de seus sítios ativos, diminuindo a interação entre a quitosana e as substâncias presentes nos efluentes, e conseqüentemente, o processo de adsorção vai se tornando ineficaz para todos os comprimentos de onda avaliados.

Com a Figura 23, podemos verificar que este tipo de tratamento utilizado como etapa de refinamento de um efluente têxtil, não apresentou resultados satisfatórios no decréscimo dos valores de absorvância. Porém a presença de íons devido a adição do NaCl na etapa de tingimento, gera um efluente com caráter altamente salino, o qual promove uma agregação das moléculas de corante via efeito do íon comum, conseqüentemente, esse efeito de agregação pode influenciar no espectro eletromagnético dos corantes reativos (HAMLIN *et al.*, 1999). Desse modo, a adsorção em quitosana torna-se ineficiente, pois os sítios ativos dos corantes não estão disponíveis para a interação e adsorção com a mesma.

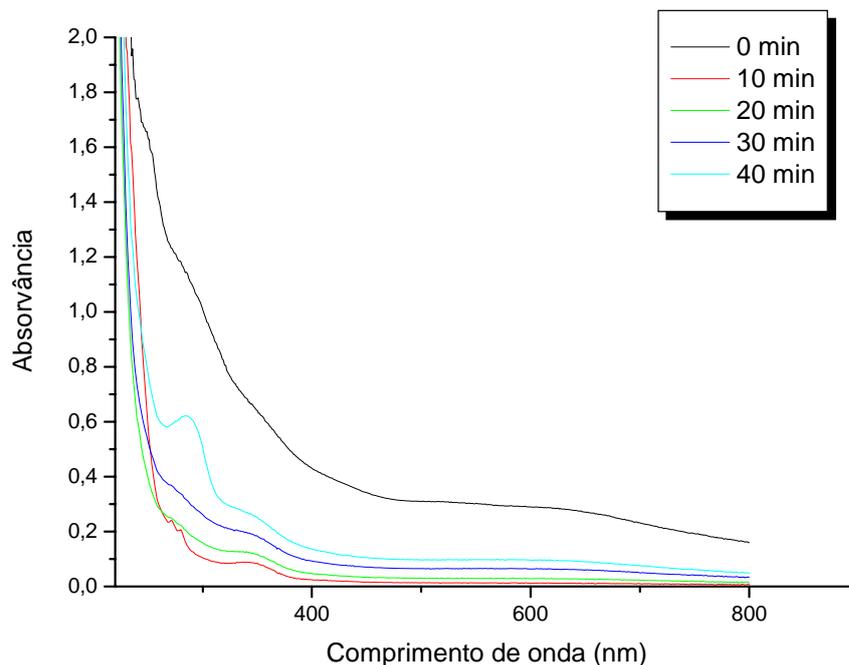


Figura 23. Espectro obtido através da aplicação da coluna de quitosana sem tratamento prévio para a amostra de efluente.

De acordo com a Figura 23, não houve uma redução dos valores de absorvâncias, o que pode ser justificado pela ausência de grupamentos que pudessem interagir ou até mesmo ficarem retidos na quitosana. Devido ao grande número de ramificações presentes nas amostras, as interações entre efluente e a quitosana não se mostraram muito eficazes. Para uma melhor interpretação dos dados na Figura 23, os valores encontrados para as absorvâncias após a passagem do efluente pela coluna da quitosana, estão representados na Tabela 16, onde se observa a ineficiência da adsorção em colunas de quitosana, para o tratamento destes efluentes.

Tabela 16. Resultados obtidos a partir da adsorção de efluentes após a fotodegradação em quitosana.

Tempo (min)	228 nm (%)	254 nm (%)	280 nm (%)	310 nm (%)	430 nm (%)	500 nm (%)	600 nm (%)
0	100	100	100	100	100	100	100
10	80,4	25,7	17,4	9,95	5,04	4,56	4,00
20	52,5	21,2	18,8	15,4	10,1	9,93	9,94
30	58,4	29,8	28,6	25,6	20,5	21,4	21,9
40	71,7	43,5	51,8	39,1	30,5	31,7	33,2

$$(\%) = (ABS_f / ABS_i * 100)$$

N= 3

De acordo com dados na Tabela 16, pode-se observar que houve uma degradação mais intensa principalmente na região onde os grupos cromóforos, responsáveis pela coloração do efluente, quando comparada com a Tabela 15. A utilização da quitosana no processo de adsorção é capaz de reter melhor os compostos existentes nos efluentes reais quando estes se encontram no estado *in natura*.

Provavelmente, há uma maior interação entre a quitosana e outras substâncias presentes nos efluentes que auxiliam o processo de adsorção, quando este ainda não foi submetido a um tratamento prévio. Após a fotodegradação, ocorre uma provável alteração molecular, principalmente de grupos que são adsorvidos pela quitosana. Sendo assim, quando se pretende empregar em conjunto a fotodegradação e adsorção por quitosana, para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis, esta deve ser utilizada como um pré-tratamento.

O processo de degradação via reações Fenton, apresentou resultados mais eficientes para a redução dos valores de absorvâncias. A aplicação da quitosana, não apresentou aplicação vantajosa, pois, há a necessidade de reagentes caros utilizados no processo de extração da quitosana não possibilitando a minimização de custos e, além disso, trata-se de um processo mais trabalhoso o que o torna inadmissível e inviável este tipo de complementação para o tratamento destes efluentes.

O mais provável mecanismo de interação entre o corante e a quitosana é devido à interação iônica dos íons presentes no corante com os grupos amino da quitosana. Em pH ácido, os grupos sulfonados das moléculas de corante dissociados são convertidos a  $D-SO_3^-$  já em valores altos de pH, este processo é impossível, pois existem um grande número de moléculas, em solução, não dissociadas ( $D-SO_3^- -Na$ ). Outras combinações são possíveis, dependendo do pH, o qual afeta o grau de protonação dos grupos amino, bem como, os demais grupamentos presentes nas estruturas dos corantes. Dessa maneira, em soluções ácidas, a quitosana apresenta caráter de polieletrólito catiônico devido à protonação dos grupos amino, sendo que em pH maiores esse caráter catiônico é reduzido. Um aumento no valor de pH faz com que a força eletrostática diminua, devido a pouca interação da quitosana com o corante, inibindo o processo de adsorção.

Devido a isto, os estudos de adsorção em quitosana foram com os efluentes ajustados em pH 3, tendo em vista que de acordo com o intervalo de pH, de 2,0 a 6,0, as interações são de natureza eletrostática entre os sítios adsorventes de  $NH_3^+$  e grupos aniônicos dos corantes. Porém, acima de pH 6,0 a adsorção é praticamente independente do pH, sendo, portanto, o processo difusional o responsável. A acidez do meio é um fator importante devido às interações eletrostáticas, pois, em meio ácido há uma intensa repulsão entre as cadeias da quitosana, que estão carregadas positivamente, favorecendo uma maior adsorção. Por outro lado, em meio alcalino, há uma redução dos grupamentos  $NH_3^+$  da quitosana diminuindo, portanto, estas interações entre os grupos  $SO_3^-$  presentes nos corantes. Um aumento nos valores de pH torna o processo de adsorção cada vez mais deficiente, sendo altamente efetivo na dessorção destes.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pela mineralização e a aplicação do tratamento realizado por oxidação fotocatalítica associando-se  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , mostrou-se eficaz para o corante azul HEGN e vermelho HE7B estudados, como também com os efluentes avaliados.

A modelagem das condições de degradação através do planejamento fatorial respondeu bem às expectativas, pois se mostrou eficiente, mesmo devido à grande quantidade de substâncias desconhecida presente nos efluentes.

A radiação artificial e solar não apresentaram diferenças significativas suficientes para afirmar que uma técnica seja melhor que a outra, pois ambas apresentaram bons desempenhos, porém em parâmetros distintos.

A aplicação da quitosana como um tratamento terciário destes efluentes não apresentou resultados satisfatórios que favorecessem a sua aplicação, devido à saturação da coluna, provavelmente pelos íons dos sais minerais que estão em grandes quantidades nos efluentes.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA – American Public Health Association, (1995). Standard methods for the examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup> ed. AWWA, WPCF Washington, D.C.
- Alaton, A. I.; Akmehmet Balcioglu I., Bahnemann D.W.(2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A process. *Water Res* **36**, 1143-1154.
- Arslan, I., Balcioglu, I.A.(2001). Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and their sequential application. *J. Chem.Technol. Biotechnol.* **76**, 53-60.
- Bali,U; Çatalkaya, E.; Senguil, F.; (2004). Photodegradation of reactive black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup>: a comparative study. *J. Hazard Mater B* **114**, 159-166.
- Barros, A.L. Pizzolato, T.M.; Carissimi, E.; schneider, I.A.H.; (2005). Decolorizing dye wastewater from agate industry with Fenton oxidation process. *Minerals Engineering* 1-4 (IN PRESS).
- Benatti, C.T.; Tavares, C.R.G.; Guedes, T.A.; (2005). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters the response surface methodology. *J. Environ. Manage.* 1-9 (IN PRESS).
- Braile, P.M.; Cavalcanti, J.E.W.A.; (1993) Manual de tratamento de águas residuárias industriais. CETESB.
- Canella, K.M.N.C.; Garcia, R.B.; (2001) Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel- influência do método de preparação do solvente. *Quím. Nova*, **24**, 13-17.
- Chao, A.C.; Shyu, S.S.; Lin, Y.C.; Mi, F.L.(2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on chitosan to confer the property of a cationic dye absorbent. *Bioresour. Technol*, **91**, 157-162.

- Chen, R. H.; Hwa, H-D. (1994). Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohidr. Polym.* **29**, 353.
- Chen, R.; Pignatello, J.J. (1997). Role questions intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds. *Environ Sci. Technol.* 1014-1022.
- Cisneros, R. L.; Espinoza, A.G.; Litter, M.I. (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere* **48**, 393-399.
- Durán, N.; Espósito, E.; (2000). Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Appl. Catal. B: Environ*, **28**, 83-89.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. *Water Res.***36**, 1034-1042.
- Gergiou,D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K. (2002). Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigments* **52**, 69-78.
- Goi, A., Trapido, M. (2002). Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere* **46**, 913-922.
- Hamlin, J.D.; Philips, D.A.S.; Whiting, A. (1999). UV/visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. *Dyes Pigments* **41**, 137-142.
- Hsueh C.L., Huang, .H., Wang, C.C., Chen, C. Y. (2005). Degradation of azo dyes by low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere* **58**, 1409-1414.
- Kang, S.F., Liao, C.H.; Pó, S.T. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere* **41**, 1287.
- Kositzki, M.; Antoniadis, A.; Poullos I.; Malato,S. (2004). Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Solar Energy* **77**, 591-600.

- Kuo, W.G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* **26**, 881-889.
- Kwon, B.G.; Lee, D.S.; Kang, N.; Yoon, I. (1999). Characteristics of p. chloro phenol-oxidation by Fenton's reagent. *Water Res* **33**, 2110-2118.
- Lee, M.B.; Kim, S.H.; Han, S.H.; Kang, S.W.; Koh K.N.; (1999) A self-assembled squarylium dye monolayer for the detection of metal ions by surface plasmon resonances. *Dyes Pigments*, **44**, 55-61.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M.; (1993). Photochemical process for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671.
- Lin, S.H.; Peng, C.F. (1995). Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ Sci Health A.* **30**, 89-101.
- Lipczynska E., Kochany. (1991). Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction. *Chemosphere* 529-536.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcón, D., Maldonado, M.I., Cáceres, J., Gernjak, W. (2003). Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy* **75**, 329-336.
- Muzarelli, R. A.A., Petrarulo, M. (1994). Solubility and structure of N-carboximethylchitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* **164**, 177-180.
- Neamtu, M., Simiceanu, I., Yediler, A., Kettrup, A., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Dyes Pigments* **53**, 93-99.
- Neto, B. de B.; Scarmino, I., S.; Bruns R. E. (2001). Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Editora da UNICAMP Campinas, SP.
- Ng, J.C.Y.; Cheung, W.H.; Mackay, G. (2003). Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere* **52**, 1021-1030.

- Oliveira, M.C.; Nogueira, R.F.P.; Neto, J.A.G.; Jardim, W.F.; Rohwedder, J.J.R. (2001). Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Quím. Nova* **24**, 188-192.
- Paulino, A.T.; Simionato, J.I.; Garcia, J.C.; Nozaki, J.(2006). Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohidr. Polym.***64**, (1), 98-103.
- Peres, C. S e Abrahão A. J. (1999). Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. *Tecnologia do Meio Ambiente*.
- Pérez, M., Torrades,F., Domenèch, X., Peral, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.* **36**, 2703-2710.
- Pignatello, J. (1992). Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ.Sci.Technol.* **26**, 944-951.
- Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O. (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. *Dyes pigments* **61**, 121 – 139.
- Potter, F.J., Roth, J.A. (1993). Oxidation of Chlorinated phenols using Fenton's reagent. *Hazard Waste Mater.* **10**, 151-159.
- Rinaudo, M.; Milas, M.; Dung, P.L.(1993). Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int.J. Biol.Macromol.*, **15**, 281-285.
- Rivas, J.F.; Beltrán, F.J.; Frades J.; Buxeda, P.; (2001) Oxidation of p- Hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res.* **35**, 387-396.
- Robinson, T.; Mc Mullan. G.; Marchant, R.; Nigam, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.***77**, 247-255.
- Schrank, S.G., José, H.J.; Moreira, R.F.P.M.; Schoder, H.Fr. (2005). Applicability of Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* **60**, 644-655.

- Sedlak, D.L., Andren, A.W. (1999). Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Health A*. **34**, 935-50.
- Snell F.D. and Etre L.S. (1971). Encyclopedia of industrial Chemical Analysis *Interscience*. New York, **14**, 427.
- Synowiecki, J. Al-Khateeb, N.A. (2003). Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **42**: 145-171.
- Tanaka, S.; Yuzaki, K.; Ito, S.; Uetsuda, H.; Kameoka, S.; Kunimori, K. (2000). Mechanism of N<sub>2</sub>O decomposition over a Rh black catalyst studied by a tracer method: the reaction of N<sub>2</sub>O with <sup>18</sup>O. *Catal. Today*, **63**, 413-418.
- Tang, W.Z.; An, H. (1995). UV/ TiO<sub>2</sub> Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere* **31**, 4157-4170.
- Teng, W.L.; Khor, E.; Tan, T.K.; Lin, L.Y.; Tan, S.C.; (2001) Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydr. Res.* **332**, 305-316.
- Tolaimate, A.; Desbriers, J.; Rhazi, M.; Alagui, A. (2003) Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer* **44**, 7939-7952.
- Torrades, F., Montaña, J.C., Hortal, J.A.C., Domenèch, X. Peral, J. (2004). Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy* **77**, 573-581.
- Utset, B.; Garcia, J.; Casado, J.; Domenèch, X.; Peral, J. (2000). Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* **41**, 1187-1192.
- Wadly S.; Waite T.D. (2004). Fenton process in S. Parsons (Ed); Advanced oxidation process for water and wastewater treatment, IWA publishing London, UK. 117-117.
- Yinde Xie., Feng Chen., Jianjun He., Jincai Zhao., Hui Wang. (2000). Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible irradiation. *J.Photochem. Photobiol. A: Chem* **136**, 235-240.

- Zamora, P., Kunz, A. P.; Moraes, S.G.; Duran, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova* **25**, 78 – 82.
- Zanoni , M.V.B.; Carneiro, P.A.(2001).“O descarte dos corantes têxteis”. *Ciência Hoje*. **29**, 62-63.
- Zhang, M.; Haga, A.; Sekiguchi, H; Hirano, S.(2000). Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticule and silkworm (*Bombix mori*) pupa exuvia. *Int. J. Biol. Macromol*, **27**,99-150.
- Zielinska, B.; Grzechulska, J.; Kalenczuk, R.J.; Morawski, A.W. (2003). The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ*, **45**, 293-300.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)