



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

MIRA RAYA PAULA DE LIMA

**TRATAMENTO AVANÇADO DO AZO CORANTE *ACID RED 66* EM SOLUÇÃO
AQUOSA USANDO PROCESSOS UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ E UV/Fe²⁺/H₂O₂**

FORTALEZA – CE

2013



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

MIRA RAYA PAULA DE LIMA

**TRATAMENTO AVANÇADO DO AZO CORANTE *ACID RED 66* EM SOLUÇÃO
AQUOSA USANDO PROCESSOS UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ E UV/Fe²⁺/H₂O₂**

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

Co-Orientadora: Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade

FORTALEZA – CE

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L732t Lima, Mira Raya Paula de.
Tratamento avançado do azo corante acid red 66 em solução aquosa usando processos UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ e UV/Fe²⁺/H₂O₂ / Mira Raya Paula de Lima. - 2013.
80 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Tecnologia em Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2013.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.
Coorientação: Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade.
1. Tratamento Avançado. 2. AcidRed 66. 3. Descoloração. 4. Degradação. 5. Cinética. I. Título.
CDD 628
-

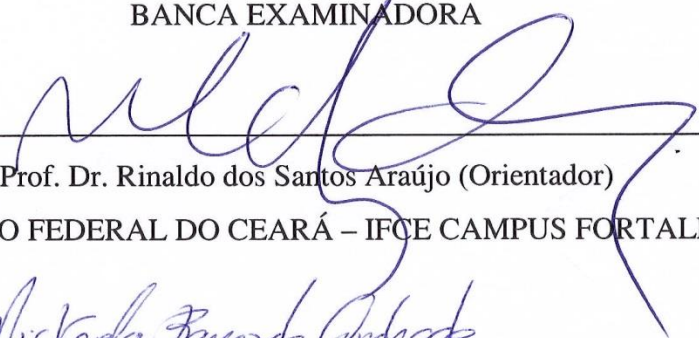
MIRA RAYA PAULA DE LIMA

**TRATAMENTO AVANÇADO DO AZO CORANTE ACID RED 66 EM SOLUÇÃO
AQUOSA USANDO PROCESSOS UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ E UV/Fe²⁺/H₂O₂**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 20/09/2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)

INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ – IFCE CAMPUS FORTALEZA



Prof. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade

INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE CAMPUS FORTALEZA



Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa

INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE CAMPUS CRATEÚS

*À minha mãe, Fernanda Maria;
Às minhas irmãs, Alla Ferdinanda e Amanda Farrah;
por terem sempre me apoiado.*

*“Desistir... eu já pensei seriamente nisso,
mas nunca me levei realmente a sério;
é que tem mais chão nos meus olhos
do que o cansaço nas minhas pernas,
mais esperança nos meus passos,
do que tristeza nos meus ombros,
mais estrada no meu coração
do que medo na minha cabeça.”*

Cora Coralina.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar na busca dos meus objetivos.

A minha mãe, Fernanda Maria Paula, por todo apoio, amor e dedicação para a realização de meus objetivos.

A todos os meus familiares, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por me ajudar sempre nos meus questionamentos, pela dedicação e amizade. Certamente um exemplo de profissionalismo e generosidade no qual desejo me pautar.

As professoras Rita Mickaela e Renata Silveira, pelo apoio em momentos difíceis da minha jornada, sendo marcante por seu carinho, determinação e zelo.

As professoras Glória Marinho e Rossana Barros, por todo o incentivo, apoio e conselhos que me foram de extrema valia.

A minha parceira de bancada e com quem divido os créditos desse trabalho, Carolina Oliveira.

Aos meus queridos amigos Alice Torres, Aline Colares, Cledina, Kelly Araújo, Mayara Torquato, Mirella Freire, Pablito Augusto, Raíza Frota, Robério Lopes e Thabata Melo pelas boas horas de conversa e por todo o apoio que me proporcionaram ao longo dessa jornada.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ): Alice Charmilene, Amanda, Barbara, Carine, Carlos Lima, Hermeson, Ivan, Julie, Mayara e Ygor, pelo apoio na execução do trabalho e pelos momentos de descontração.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM): Profa. Kelly Rodrigues, André Leite, Camila Moraes, Helisson Máximo, Jéssica Cavalcante, Luanna Loyola, Luciane, Marcus Vinícius e Sara Fátima pelo suporte com materiais e principalmente pelos momentos de descontração.

Aos professores do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal do Ceará, pela dedicação e por contribuir em minha formação acadêmica.

Aos queridos amigos do IFCE *Campus* Juazeiro do Norte: Raquel Oliveira, Ialuska Guerra, Andrea Samara, Regilene Alcântara, Roberta Rocha, Viviane Brito, Narcélio Vitor, Yannice Tatiane, Jefferson Queiroz, João Roberto, Antônio Adhermar e Wilson Cordeiro por todo apoio e suporte na fase final deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a descoloração oxidativa a temperatura ambiente do azo corante *AcidRed* 66 via tratamentos avançados do tipo fotolítico (UV), fotoquímico (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂). Os ensaios foram realizados para diferentes concentrações de corante (25, 50, 100 e 250 mg/L) variando-se a intensidade luminosa (17,7 e 31,2 mW/cm²), a concentração de peróxido de hidrogênio de 0,5 a 3 mmol/L e a concentração de íons Fe²⁺ (0,017 a 0,085 mmol/L). O acompanhamento reacional da descoloração foi feito a partir do monitoramento da absorbância das soluções a 508 nm. Os processos foram realizados a temperatura ambiente (27 °C) em um reator batelada com volume útil de 100 mL sob agitação magnética de 150 rpm. Uma lâmpada de vapor de mercúrio de 5W foi usada como fonte de radiação ultravioleta. Os resultados obtidos mostraram uma eficiência máxima de descoloração no processo UV de 21,6% na intensidade luminosa de 31,2 mW/cm² para uma concentração de 25 mg/L de azo corante. No tratamento UV/H₂O₂ usando 1,00 mmol/L de H₂O₂ e radiação de 31,2 mW/cm² foram alcançadas degradações superiores a 90% para concentrações até 100 mg/L do corante. No tratamentos Fenton e foto-Fenton foram alcançadas descolorações elevadas (~ 82%) para concentrações de 250 mg/L do corante, a qual se mostrou fortemente inibidora nos demais tratamentos. Do ponto de vista cinético os processos foram melhor descritos a partir do modelo de pseudo- primeira ordem de Behnajady, Modirshahla e Ghanbary. A caracterização dos co-produtos reacionais na região do ultravioleta-visível mostrou degradações entre a 40% e 70% nos processos investigados. Adicionalmente os íons acetato, formato, maleato, carbonato, nitrato e sulfato foram encontrados indicando a mineralização da molécula corante.

Palavras-Chave: Tratamento Avançado. *AcidRed* 66. Descoloração. Degradação. Cinética.

ABSTRACT

The oxidative decolorization of azo dye Acid Red 66 was studied by advanced treatments type photolytic (UV), photochemical (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) and photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂). The assays were performed for different dye concentrations (25 to 250 mg/L), different hydrogen peroxide concentration (0.5 to 3 mmol/L) and different Fe²⁺ concentration (0.017 to 0.085 mmol/L). The luminous intensity were of 17.7 and 31.2 mW/cm². The decolorization was conducted by monitoring the absorbance of the solutions at 508 nm. The procedures were performed at room temperature (27°C) in a batch reactor with a volume of 100 mL under magnetic stirring at 150 rpm. A mercury vapor lamp 5W was used as a source of ultraviolet radiation. The results showed a maximum decolorization efficiency of 21.6% in UV process under luminous intensity of 31.2 mW/cm² at a concentration of 25 mg/L of azo dye. In the treatment using UV/H₂O₂ with 1.00 mmol/L H₂O₂ and 31.2 mW/cm² were achieved degradations greater than 90% at concentrations of 100 mg/L of the azo dye. In Fenton treatment and photo-Fenton the decolorization were high (> 82%) for concentrations up to 250 mg/L of azo dye, which exhibited a strong inhibitory effect for the other treatments. The kinetic of oxidative processes were best described from the Behnadjy, Modirshahla and Ghanbary pseudo-first-order model. Characterization of reaction by-products in the ultraviolet-visible region showed degradations greater than 40% to 70% for the systems investigated. Additionally ions acetate, formate, maleate, carbonate, sulfate and nitrate were found indicating the mineralization of the dye molecule.

Key-words: Advanced treatment. *Acid Red 66*. Decolorization. Degradation. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processamento industrial têxtil do algodão e a natureza dos descartes de cada etapa.	20
Figura 2 – Estrutura molecular do corante <i>Acid Red 14</i>	21
Figura 3 - Estruturas químicas da antraquinona (a) e <i>Reactive Blue 5</i> (b).	22
Figura 4 - Estrutura molecular do corante <i>Reactive blue 21</i>	23
Figura 5 – Estrutura molecular do corante índigo carmim.	23
Figura 6 - Estrutura molecular do corante <i>Acid Violet 90</i>	24
Figura 7 - Estrutural molecular do corante <i>Reactive Red 120</i>	24
Figura 8 - Estrutura molecular do corante <i>Direct Black 168</i>	25
Figura 9 - Fluxograma com possíveis arranjos de execução dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).	28
Figura 10 - Estrutura Molecular do corante <i>Acid Red 66</i>	35
Figura 11 - Desenho esquemático do reator cilíndrico utilizado nos processos fotoassistidos.	36
Figura 12 - Interpretação gráfica para o modelo não linear de pseudo-primeira ordem.	38
Figura 13 – Descoloração fotolítica (UV) a 27 °C do corante <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso em diferentes valores da concentração inicial de corante e da intensidade luminosa aplicada. Tempo reacional 90 min.	40
Figura 14 – Descoloração/degradação do corante <i>Acid Red 66</i> segundo processo fotolítico (UV). T = 27 °C, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$; pH = 5.	41
Figura 15 - cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotolítico (UV). T = 27 °C.	41
Figura 16 – Cinética de pseudo primeira-ordem para o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotolítico (UV). T = 27 °C.	42
Figura 17 - Descoloração fotoquímica (UV/H ₂ O ₂) do corante <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso em diferentes valores da concentração inicial de corante e de oxidante. T = 27 °C, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$	44
Figura 18 – Otimização da descoloração da solução aquosa a 250 mg/L do corante <i>Acid Red 66</i> usando processo UV/H ₂ O ₂ . T = 27 °C, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$	44
Figura 19 - Descoloração/degradação do corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotoquímico (UV/H ₂ O ₂). T = 27 °C, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$	45

Figura 20 - Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e de oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotoquímico (UV/H ₂ O ₂). T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ²	46
Figura 21 – Cinética de pseudo-primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e de oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotoquímico (UV/H ₂ O ₂). T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ²	47
Figura 22 - Modelagem cinética de primeira ordem e pseudo primeira ordem para a otimização da concentração de oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> a 250 mg/L via processo UV/H ₂ O ₂ . T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ²	48
Figura 23 – Descoloração via processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) do <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso para diferentes concentrações de corante e oxidante. T = 27 °C, [Fe ²⁺] ₀ = 0,017 mM.	50
Figura 24 – Otimização da concentração de oxidante (H ₂ O ₂) e de íons Fe ²⁺ na descoloração a 27 °C do azo corante <i>Acid Red 66</i> a 100 e 250 mg/L via processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).	51
Figura 25 - Descoloração/degradação do corante <i>Acid Red 66</i> a 27 °C segundo processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).	52
Figura 26 - Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> segundo o processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). T = 27 °C, [Fe ²⁺] ₀ = 0,017 mM.	53
Figura 27 – Cinética de pseudo-primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> segundo o processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). T = 27 °C, [Fe ²⁺] ₀ = 0,017 mM.	54
Figura 28 - Modelagem cinética de primeira ordem e pseudo primeira ordem para a otimização da concentração de oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> a 250 mg/L via processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). T = 27 °C, [Fe ²⁺] ₀ = 0,085 mmol/L.	55
Figura 29 – Descoloração via processo foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) do <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso para diferentes concentrações de corante e oxidante. T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ² ; [Fe ²⁺] ₀ = 0,017 mmol/L.	57
Figura 30 – Otimização da concentração de oxidante (H ₂ O ₂) na descoloração a 27 °C do azo corante <i>Acid Red 66</i> a 250 mg/L via processo foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ²	58
Figura 31 - Descoloração/degradação do corante <i>Acid Red 66</i> a 27 °C segundo processo foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). C ₀ = 250 mg/L, I ₀ = 31,2 mW/cm ²	58

Figura 32 – Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> segundo o processo foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ² , [Fe ²⁺] ₀ = 0,017 mM.	60
Figura 33 – Cinética de pseudo primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do <i>Acid Red 66</i> segundo o processo foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂). T = 27 °C, I ₀ = 31,2 mW/cm ² , [Fe ²⁺] ₀ = 0,017 mM.	61
Figura 34 – Modelagem cinética para a otimização da concentração de oxidante (H ₂ O ₂) e de íons Fe ²⁺ na descoloração a 27 °C do azo corante <i>Acid Red 66</i> a 250 mg/L via processo foto-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺). I ₀ = 31,2 mW/cm ²	62
Figura 35 - Espectro de absorção no UV-Vis para a descoloração/degradação do azo corante <i>Acid Red 66</i> a 27 °C segundo os processo oxidativos avançados investigados.	64
Figura 36 - Cromatograma de íons das amostras após tratamento fotoquímico do azo corante <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso. C ₀ = 25 mg/L; I ₀ = 31,22 mW/cm ² ; [H ₂ O ₂] = 0,75 mM.	65
Figura 37 - Cromatograma de íons da amostra após tratamento Fenton do azo corante <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso. C ₀ = 25 mg/L; [H ₂ O ₂] = 0,75 mM H ₂ O ₂ ; [Fe ²⁺] = 0,017 mmol/L. ...	66
Figura 38 - Cromatograma de íons da amostra após tratamento Foto-Fenton do azo corante <i>Acid Red 66</i> em meio aquoso. C ₀ = 25 mg/L; I ₀ = 31,2 mW/cm ² ; [H ₂ O ₂] = 0,75 mM H ₂ O ₂ ; [Fe ²⁺] = 0,017 mmol/L.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração da solução aquosa do azo corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotolítico (UV).	43
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração da solução aquosa do azo corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo fotoquímico (UV/H ₂ O ₂).	49
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração da solução aquosa do azo corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).	56
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração/degradação da solução aquosa do azo corante <i>Acid Red 66</i> segundo o processo foto-Fenton.	63
Tabela 5 - Teor de Mineralização do azo corante <i>Acid Red 66</i> (C ₀ = 25 mg/L) após tratamento avançado.	67
Tabela 6 - Parâmetros de caracterização físico-química das soluções aquosas do azo corante <i>Acid Red 66</i> após a aplicação dos tratamentos avançados em estudo.	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Indústria têxtil e seu papel na economia nacional	18
3.2 Insumos e etapas do processo fabril têxtil	19
3.3 Corantes industriais têxteis	20
3.3.1 Corantes azo	21
3.3.2 Corantes antraquinônicos	22
3.3.3 Ftalocianinas	22
3.3.4 Indigóides	23
3.3.5 Ácidos	24
3.3.6 Básicos	24
3.3.7 Diretos	25
3.3.8 Dispersos	25
3.3.9 Sulfurosos	25
3.3.10 Reativos	26
3.3.11 Vat	26
3.4 Técnicas de tratamento de efluentes contendo corantes	26
3.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	27
3.4.1.1 O sistema UV	29
3.4.1.2 O sistema O_3/H_2O_2	29
3.4.1.3 O sistema UV/H_2O_2	29
3.4.1.4 O sistema H_2O_2/Fe^{2+}	30

3.4.1.5 O sistema $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$	30
3.4.1.6 O sistema $UV/H_2O_2/Semicondutor$	31
3.5 A degradação avançada de azo corantes	32
3.6 Padrões para lançamento de efluentes.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 Reagentes	35
4.2 Descoloração/degradação homogênea do azo corante <i>Acid Red 66</i>	35
4.3 Estudos cinéticos	37
4.3.1 Modelo de primeira ordem	37
4.3.2 Modelo de pseudo-primeira ordem	37
4.4 Caracterização dos produtos de degradação	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Estudos de descoloração do azo corante <i>Acid Red 66</i> (AR66)	40
5.1.1 Processo fotolítico (UV)	40
5.1.2 Processo fotoquímico (UV/H_2O_2)	43
5.1.2.1 Efeito da concentração de H_2O_2 e da concentração inicial de azo corante	43
5.1.3 Processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	50
5.1.3.1 Efeito da concentração de H_2O_2 e da concentração inicial de azo corante <i>Acid Red 66</i>	50
5.1.4 Processo foto-Fenton ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$)	57
5.1.4.1 Eficiência da concentração de oxidante e íons ferrosos no sistema $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$.	57
5.2 Caracterização dos co-produtos de degradação	64
5.2.1 Caracterização das soluções pós-tratamento via espectroscopia UV-Vis	64
5.2.2 Análise de co-produtos via cromatografia iônica	65
5.2.3 Caracterização físico-química dos efluentes aquosos	67
6 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O lançamento de corantes em corpos aquáticos assumiu uma posição de destaque dentre as questões ambientais. Essas espécies químicas são utilizadas em larga escala nas indústrias têxtil, papel, tintas, cosméticos e farmacêutica. Durante o processo industrial, algumas etapas descartam de 1 a 20% dos corantes empregados. Quando essas moléculas estão presentes na água, mesmo em baixas concentrações, acarretam uma coloração do corpo hídrico além de serem potencialmente tóxicas, recalcitrantes à biodegradação e carcinogênicas (MADHAVAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2008).

Os corantes são divididos em classes de acordo com aspectos estruturais. São elas: azo, antraquinona, ftalocianina e índigo. A classe azo é caracterizada por apresentar dupla ligação entre dois átomos de nitrogênio ($-N=N-$) e corresponde a 70% dos corantes empregados na indústria têxtil. Tais corantes são extensivamente utilizados por conta de sua versatilidade e estabilidade (HASSAN; HAMEED, 2011; TUNÇ; GÜRKAN; DUMAN, 2012).

O Ceará é quinto maior produtor nacional têxtil e confeccionados, representando 6% do setor (CEARÁ, 2013). Com isso o volume de efluentes com altas cargas de corantes originados de etapas como a lavagem e tingimento devem ser extensivamente tratados. Diversas empresas locais apresentam o sistema de tratamento de efluentes convencional, o qual é composto por etapas de gradeamento, peneiramento, equalização, coagulação, floculação, decantação e lagoas de estabilização (QIANG *et al.*, 2013).

Em geral, a correção e adequação do efluente contaminado é realizada através de processos físicos e biológicos. Os tratamentos físicos consistem em mecanismos de transferência de fase, sendo representados pelos processos de sedimentação, coagulação e adsorção. Já os processos biológicos envolvem a utilização de microrganismos para metabolização de moléculas orgânicas, principalmente pela técnica dos lodos ativados. As principais limitações dos processos físicos e biológicos dizem respeito a elevada produção de resíduos contaminados e a baixa biodegradabilidade das diversas moléculas orgânicas (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009). Contudo nos últimos anos, uma alternativa eficaz para o tratamento de moléculas orgânicas complexas vem se destacando, neste caso nos referimos aos chamados Processos Oxidativos Avançados- POAs (IDEL-AOUADA *et al.*, 2011). Os POAs apresentam baixa seletividade, aumentam a biodegradabilidade de contaminantes e oxidam um gama elevada de poluentes orgânicos hidrofílicos e hidrofóbicos (PRIETRO-RODRIGUEZ *et al.*, 2013).

Os processos oxidativos avançados tem como princípio a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que são espécies químicas com elevada reatividade, não seletivas e altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Tais substâncias são capazes de mineralizar moléculas orgânicas complexas, oxidando-as a dióxido de carbono (CO_2), íons inorgânicos e água (H_2O). Desta forma existem diversos arranjos para a execução desses tratamentos podendo apresentar-se de natureza homogênea ou heterogênea, com ou sem fonte de radiação. Os sistemas são ditos homogêneos quando não apresentam materiais em fase sólida, na presença de tais espécies são classificados como heterogêneos. Os processos oxidativos avançados utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e/ou ozônio (O_3) como fonte de radicais $\bullet\text{OH}$. Tais arranjos podem ser catalisados por íons ferrosos (Fe^{2+}) e nesse caso são chamados de reações Fenton (DEZOTTI, 2008).

Diante deste contexto, o presente trabalho se propõe avaliar a utilização de processos oxidativos homogêneos tipo UV, UV/ H_2O_2 , Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) na descoloração/degradação em meio aquoso do azo corante *AcidRed66*.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O trabalho visa avaliar a descoloração/degradação do corante *AcidRed66* em solução aquosa utilizando processos de oxidação avançada tipo UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Fe²⁺ como forma de tratamento ambiental de efluentes têxteis.

2.2 Específicos

- Avaliar a influência dos parâmetros de intensidade luminosa (luz UV), concentração do agente oxidante (H₂O₂) e do catalisador (Fe²⁺) na eficiência de descoloração/degradação avançada de soluções aquosas do azo corante *AcidRed 66*.
- Avaliar a cinética de degradação/descoloração das soluções aquosas após tratamento oxidativo.
- Realizar caracterização físico-química do efluente sintético (cor/absorbância, pH, DQO, nitrato e sulfato) após tratamento, a fim de avaliar a qualidade do efluente produzido e sua possível destinação.
- Investigar a formação de produtos de degradação originados a partir dos processos oxidativos segundo técnicas espectroscópicas e cromatográficas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria têxtil e seu papel na economia nacional

A indústria têxtil mundial ocupa uma parcela significativa na economia em países emergentes, tendo em vista a geração de capital, ampliação dos postos de trabalho e crescente demanda. O mercado têxtil está em expansão de acordo com o aumento da renda de alguns países, crescimento no número de consumidores e intensa comercialização entre nações produtoras e consumidoras, possibilitando crescimento econômico (MEDEIROS, 2011).

Alguns aspectos que também contribuem para o crescimento desse setor, são: os novos processos de acabamento e a utilização de novas matérias-primas, facilitando a aplicação de corantes e fibras artificiais. Sendo assim, a grande vantagem alcançada é a independência em relação às variáveis como clima e safra (MELO *et al.*, 2007). Até o final da década de 1980, o consumo de fibras sintéticas era inferior ao consumo de fibras naturais. A partir dos anos 1990 e 2000 a procura por fibras sintéticas aumentou mais rapidamente do que a procura por fibras naturais. Em 2006 as fibras sintéticas já representavam 62,2% do consumo mundial (COSTA; ROCHA, 2009).

Em 2011, o Brasil foi, a nível mundial, o quinto maior produtor têxtil com o quarto maior parque de produção de confecções. Existem cerca de trinta mil empresas formais no país gerando um faturamento de aproximadamente 67 bilhões de dólares. O ganho na economia torna esse setor das indústrias de transformação o 2º maior empregador, ficando atrás apenas da indústria alimentícia e de bebidas; a 2º maior gerador do primeiro emprego com 1,7 milhão de empregados diretos e 8 milhões indiretos, onde 75% são de mão de obra feminina. Esse setor gera cerca de 16,4% dos postos de trabalho e 5,5% do faturamento dentre as indústrias de transformação (ABIT, 2012).

A indústria têxtil brasileira cresceu no início dos anos 90 através de grandes investimentos em modernização tecnológica, expansão de capacidade produtiva, abertura do comércio internacional e desconcentração regional (GORINI, 2000). Com isso, ocorreu o deslocamento de diversas plantas industriais têxteis para região Nordeste buscando diminuição nos custos de produção através de incentivos fiscais e menor valor da mão de obra. Além disso, alguns estados dessa região realizaram programas de qualificação e treinamento da mão de obra, incentivando a formação de cooperativas de trabalhadores a serem contratadas pelas indústrias (ABREU *et al.*, 2008).

A região Nordeste foi responsável por 19,1% da produção têxtil nacional em 2007, ficando atrás da região Sudeste (47,2%) e região Sul (30%). O Nordeste alcançou essa posição por representar no país cerca 32,6% da produção de fios, 20,4% dos tecidos, 8,4% das malhas e 12,4% das confecções do mesmo ano (TAVARES, 2012).

O Ceará é o principal produtor nordestino desses produtos. Esse setor é composto em grande parte por indústrias de médio e grande porte, gerando cerca de 16,5% do PIB estadual. Além da produção artesanal de redes, característica dos municípios de Irauçuba e Jaguaruana, encontra-se no estado cerca de 15 indústrias gerando aproximadamente 18 mil empregos (VIANA; ROCHA; NUNES, 2008).

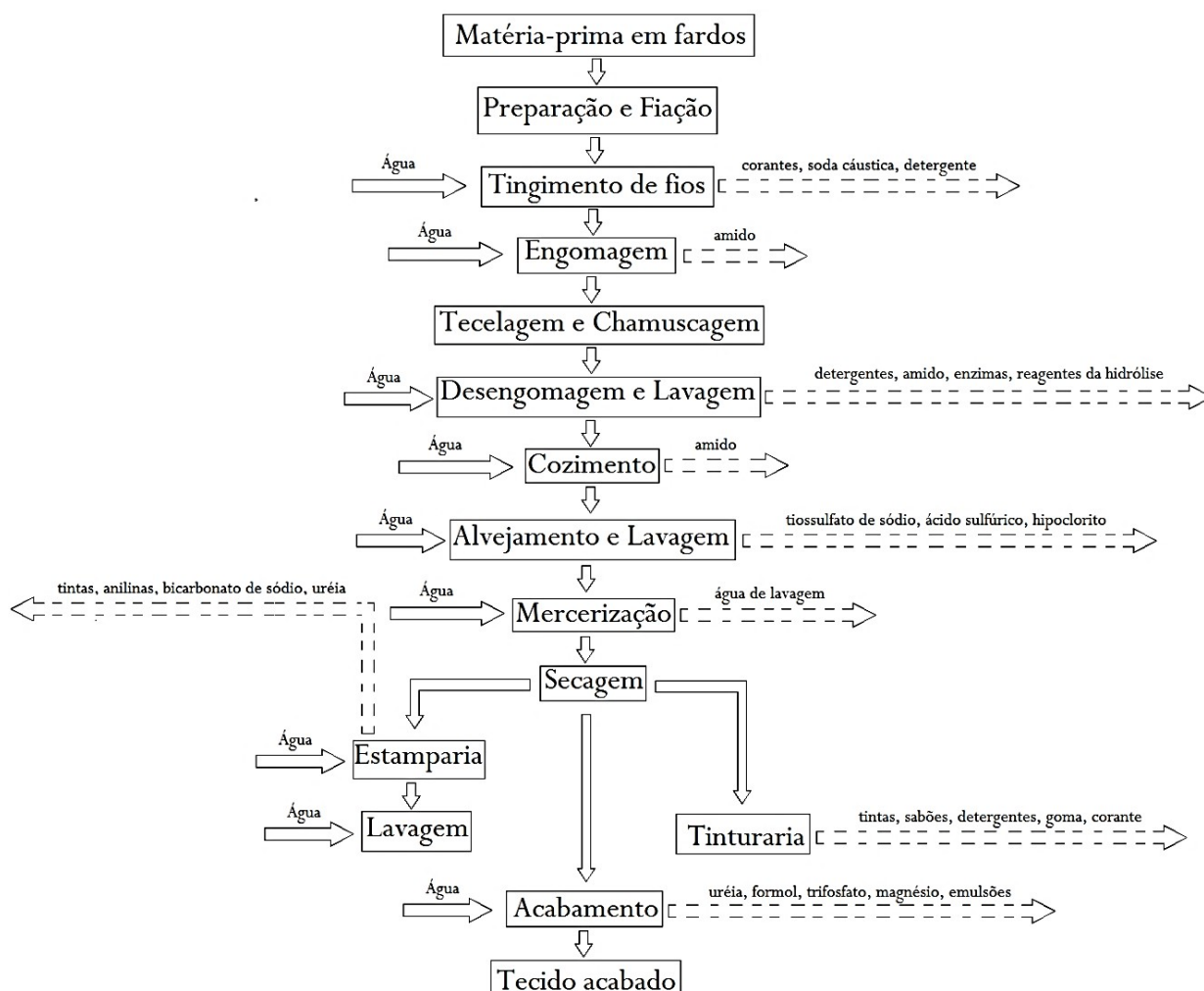
3.2 Insumos e etapas do processo fabril têxtil

A indústria têxtil utiliza de forma extensiva diversos tipos de corantes e fibras, sejam de origem natural ou sintética. Isso se deve ao fato desse setor industrial apresentar alta demanda por variedade e inovação em seus produtos. A aplicação de moléculas orgânicas sintéticas acarreta elevada toxicidade, caráter mutagênico e carcinogênico do efluente gerado tendo em vista que um percentual perdido ao longo a linha industrial (SILVA *et al.*, 2009).

O efluente produzido no processo fabril têxtil contém geralmente elevadas cargas de sólidos suspensos, metais, surfactantes halogenados e matéria orgânica. Além disso, pode-se carrear a partir do processo de fixação altas concentrações de sais, que comumente interferem nos processos de tratamento desses efluentes (CARLIELL *et al.*, 1998)

O processo de produção têxtil está compreendido em diversas etapas, onde cada uma delas contribui para o lançamento de compostos tóxicos e recalcitrantes. O descarte de corantes empregados nesse setor industrial perfaz 1 a 15% do total aplicado, gerando efluentes coloridos (ALEBOYEH; OLYA; ALEBOYEH, 2009). Segundo Salgado (2009), a produção têxtil algodoeira apresenta o conjunto de etapas com o descarte de substâncias altamente complexas e recalcitrantes em cada uma delas, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma do processamento industrial têxtil do algodão e a natureza dos descartes de cada etapa.



Fonte: Salgado(2009).

Tecnicamente, observa-se que o efluente têxtil apresenta uma complexa composição, tornando-se necessário definir características das moléculas presentes nesse efluente, como solubilidade e reatividade. Essa caracterização viabiliza o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para tratamento efetivo desses rejeitos.

3.3 Corantes industriais têxteis

Os corantes têxteis apresentam coloração mesmo a baixas concentrações no corpo receptor. As propriedades dessas moléculas são definidas de acordo com dois componentes estruturais: grupo cromóforo e grupo auxocrômico.

O grupo cromóforo é a porção responsável pela coloração e apresenta comumente uma ligação dupla. Quando essa parte da molécula é exposta a luz visível, sofre oscilações

estruturais, absorve a radiação e apresenta cor. Considerando o grupo cromóforo, tem-se as principais classes de corantes: azo, antraquinônicos, fitalocianinas, indigóides (AKBARI; REMIGY; APTEL, 2002).

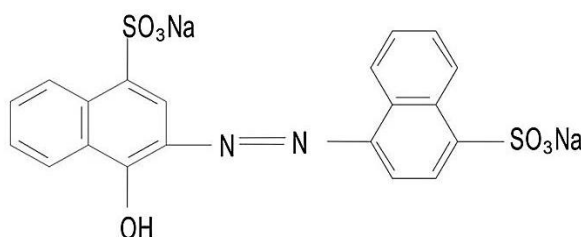
O grupo auxocrômico é responsável por atribuir a propriedade de dissociação eletrolítica a molécula do corante. Além disso, não absorvem expressiva quantidade de radiação ultravioleta mais ocasionam deslocamento dos máximos de absorção (efeito batocrômico). As espécies auxocrômicas mais comuns envolvem os grupos: -OH, -NH₂, -CH₂ e -NO₂ (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; SALGADO, 2009).

3.3.1 Corantes azo

A classe dos corantes azo é constituída por compostos aromáticos que apresentam pelo uma ligação dupla entre átomos de nitrogênio (-N=N-), podendo ser classificados em monoazo (uma ligação -N=N-), diazo (duas ligações -N=N-) ou poliazo (três ou mais ligações -N=N-). Essa classe de corantes corresponde a cerca de 60% dos corantes encontrados no mercado mundial, tendo como uma de suas aplicações a coloração de fibras sintéticas. As estruturas apresentam-se na maioria dos casos na conformação trans em relação a ligação azo (SOLANKI *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2010; SALGADO, 2009).

Dentre os azo corantes destaca-se o grupo *Acid Red*. Tais corantes se destacam por serem versáteis e são aplicados em indústrias de manufatura de couro, lã, nylon, seda, de papel e alimentícia. A desvantagem de sua aplicação é sua disposição final, pois o tratamento dessas podem gerar uma série de produtos carcinogênicos (AKAR; UYSAL, 2010). O produto comercial desse corantes geralmente não requer uma purificação antes de sua utilização (WANG *et al.*, 2005). Tem-se como exemplo de azo corante o *AcidRed 14*, apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular do corante *AcidRed 14*.

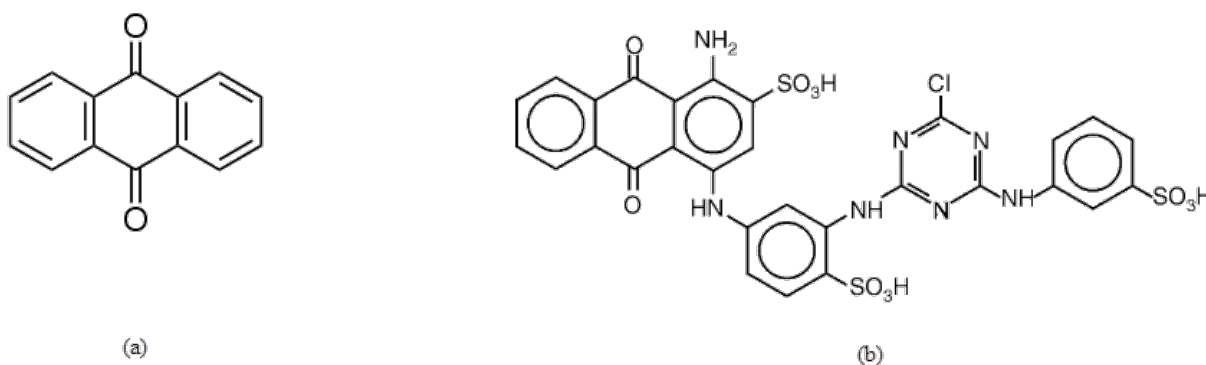


Fonte: Wang *et al.* (2005).

3.3.2 Corantes antraquinônicos

Os corantes antraquinônicos são formados por grupos $=C=O$ e $=C=C=$ baseando-se no complexo 9,10-antraquinona apresentado na Figura 2a. As derivações desse composto pode originar uma vasta série de corantes como por exemplo na Figura 2b o *Reactive Blue 5*. Essas moléculas alta resistência a processos redutores químicos, biodegradação e elevada toxicidade (JAMAL *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2005).

Figura 3 - Estruturas químicas da antraquinona (a) e *Reactive Blue5* (b).

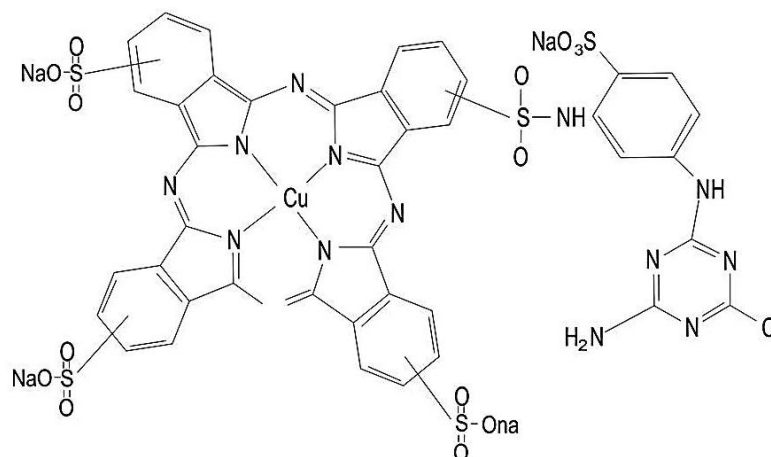


Fonte: Autor (2013).

3.3.3 Ftalocianinas

As ftalocianinas são corantes que produzem coloração entre azul e verde. Sua estrutura consiste em uma rede de elétrons em um arranjo quase plano, acarretando propriedades eletrônicas e óticas. As derivações das ftalocianinas são complexos metálicos na presença de cobre, zinco, entre outros metais (ÖZCEŞMECI *et al.*, 2012). Tais corantes apresentam elevada solidez de cor, alta solubilidade em água e extensa resistência a degradação biológica e/ou química (SILVA *et al.*, 2012). Uma molécula representante dessa classe é o *Reactive Blue 21*, cuja estrutura molecular está representada na Figura 4, a seguir.

Figura 4 - Estrutura molecular do corante *Reactive blue 21*.

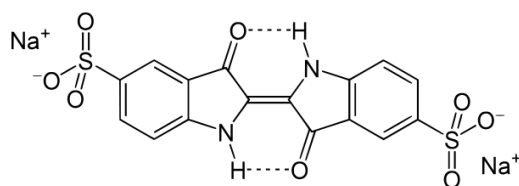


Fonte: SILVA *et al.* (2012).

3.3.4 Indigóides

O corante da classe índigo apresenta coloração azul e pode ser de origem natural ou sintética. A produção industrial (Figura 5) dessas moléculas ocorre com a fusão da N-fenilglicinacoma amida de sódio, sob condições alcalinas e temperatura de 200°C, formando o indoxil. Esse último é oxidado a índigo, em seguida, adiciona-se hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) formando-se o leucoíndigo. A última estrutura citada em contato com o ar sofre oxidação a corante índigo (SONG *et al.*, 2010).

Figura 5—Estrutura molecular do corante índigo carmim.



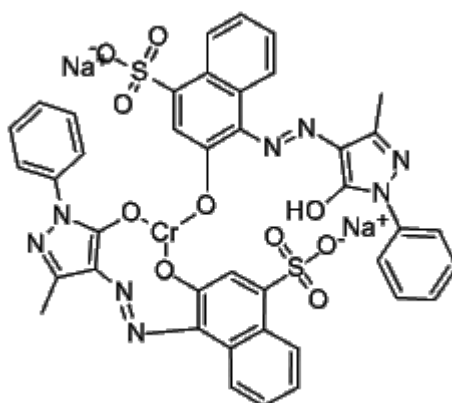
Fonte: Autor (2013).

De acordo com o grupo auxocrômico, que pode ser descrito como parte da estrutura molecular responsável pela reatividade e fixação das moléculas às fibras, pode-se dividir os corantes em sete classes: ácidos, básicos, diretos, dispersos, sulfurosos, reativos e vat (ou a cuba).

3.3.5 Ácidos

Os corantes ácidos são assim denominados devido a presença de grupos sulfônicos. A presença desses grupos propiciam a solubilidade de tais moléculas em água e diminuição do pH em efluentes. A fixação a lã ou sedas (fibras protéicas) ocorre através da troca iônica, sendo esses corantes neutralizados pelo par de elétrons presentes em grupos amino e carboxilatos (ALMEIDA, 2006). O corante *Acid Violet 90* é um interessante representante, cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura molecular do corante *Acid Violet 90*.

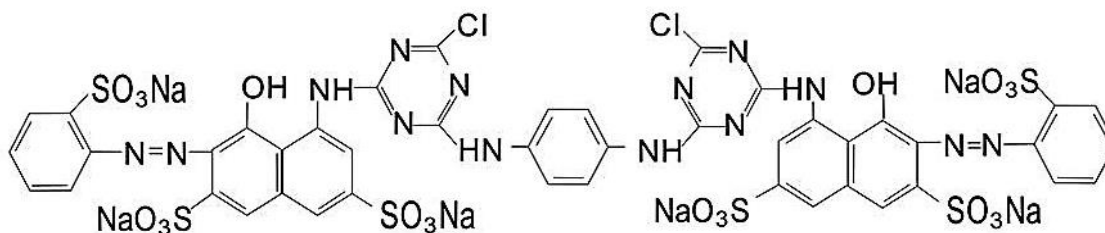


Fonte: Autor (2013).

3.3.6 Básicos

Os corantes básicos apresentam natureza catiônica que se fixa as fibras através de interações eletrostáticas. A natureza dessa interação acarreta uma maior estabilidade a essas espécies. As fibras compatíveis com esses corantes são principalmente as fibras sintéticas (ALMEIDA, 2006). Um exemplo de espécie química representante desse grupo é o corante *ReactiveRed 120*, cuja fórmula está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura molecular do corante *ReactiveRed 120*.

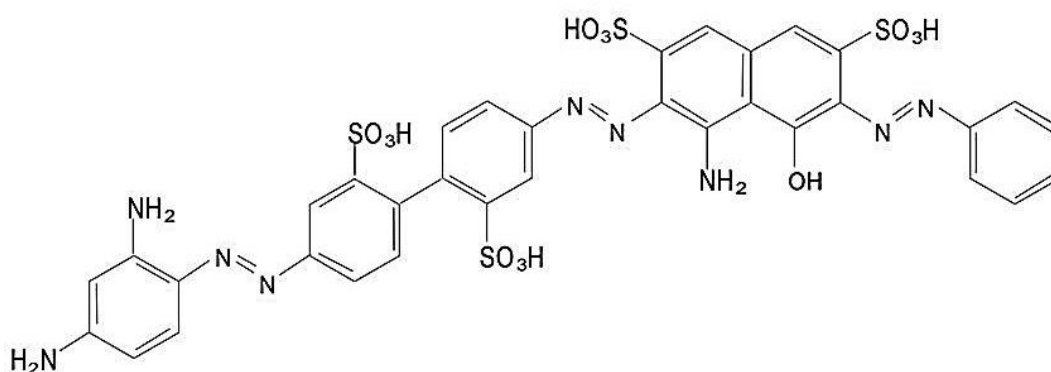


Fonte: Suganeet *al.* (2001).

3.3.7 Diretos

Essa classe de corantes apresenta um ou mais grupos azo, sendo suas moléculas solúveis em água, de caráter aniônico e com elevada afinidade por fibras celulósicas. O uso de eletrólitos aumenta a afinidade do corante pela fibras. Outros fatores que contribuem para a fixação é o caráter planar de sua estrutura e a presença de dupla ligação conjugada. Uma característica peculiar dessa classe é seu elevado rendimento na etapa de aplicação, diminuindo a concentração dessas espécies em efluente (FURLAN, 2008). A Figura 8 apresenta a fórmula estrutural do corante *Direct Black 168*.

Figura 8 - Estrutura molecular do corante *Direct Black 168*.



Fonte: Song e Li (2009).

3.3.8 Dispersos

Os corantes dispersos são compostos insolúveis em água e finamente partidos, formando assim uma suspensão. Tais substâncias apresentam boa resistência a lavagens, seja a úmido ou a seco e boa solidez. O tingimento ocorre através da hidrólise da forma insolúvel, acarretando a precipitação sobre o acetato de celulose fixando-se assim as fibras (ALMEIDA, 2006).

3.3.9 Sulfurosos

Os corantes neste caso são macromoléculas formadas por polissulfetos com elevada solubilidade em água. Esses corantes geram, principalmente, as cores azul marinho, verde e preto, sendo geralmente aplicados sobre fibras celulósicas (ALMEIDA, 2006).

3.3.10 Reativos

Os corantes reativos são substâncias formadas por um grupo eletrofílico capaz de formar uma ligação covalente. A existência desse grupo confere uma boa fixação a fibras protéicas e celulósicas, pois as fibras protéicas apresentam grupos amino, hidroxila e tióis, enquanto as fibras celulósicas apresentam predominantemente grupos hidroxilas. Esse grupo é formado principalmente por corantes azo e antraquinônicos (GARCIA, 2006).

3.3.11 Vat

Os corantes dessa classe são na sua maioria antraquinonas e indigóides. Na prática são compostos que apresentam boa resistência à lavagem, luz e boa solidez, sendo aplicados a materiais como algodão e fibras celulósicas. Apresentam baixa solubilidade em água, sendo essa característica corrigida por ação alcalina (hidróxido de sódio - NaOH) e redutora (hidrosulfito de Sódio - Na₂S₂O₄).

3.4 Técnicas de tratamento de efluentes contendo corantes

Os processos de tratamento de efluentes são realizados para a remoção de poluentes e consequente redução de demanda química de oxigênio. Tais processos podem ser classificados em primários ou mecânicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos. Quando o efluente a ser tratado é de têxtil, utiliza-se comumente processos biológicos como lodo ativado ou combinados com o tratamento físico-químico por coagulação.

O lodo ativado é uma metodologia utilizada extensivamente para o tratamento secundário de efluentes industriais. Esse processo ocorre pela metabolização da matéria orgânica pelos microrganismos presentes no efluente, acarretando a sedimentação desse material. A principal vantagem é o baixo custo de operação e eficiência sobre efluentes domésticos (VON SPERLING, 1997). Essa metodologia de tratamento é eficiente para mineralização de corantes azo a produtos como aminas apenas sob condições anaeróbias. Os azo corantes não sofre degradação nas condições citadas sendo necessária uma etapa aeróbia posterior (SOUZA; BONILLA; SOUZA, 2010). A principal desvantagem desse tratamento é o grande volume de lodo acumulado. O material residual apresenta quantidade elevada de corante adsorvido inviabilizando o reaproveitamento (KUNZ *et al.*, 2002).

O processo de coagulação é um processo físico-químico onde ocorre a aglomeração de partículas em suspensão e, em seguida, a sedimentação do material. Esse tratamento contribui para a remoção da matéria orgânica, tendo em vista que a mesma é encontrada em estado

coloidal nos efluentes. A adição de coagulantes, como sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), contribuem para desestabilização das partículas coloidais com o crescimento do tamanho da partícula em função das colisões sofridas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

3.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

As reações de oxidação consistem na retirada de elétrons de uma dada espécie química, consequentemente aumentando o seu número de oxidação. Os processos de oxidação que envolve agentes oxidantes, como H_2O_2 e O_3 , apresentam-se termodinamicamente espontâneos, mas são cineticamente lentos. A produção de radicais $\bullet\text{OH}$ é a etapa fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os radicais hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) são fortes agentes oxidantes aumentando em pelo menos 1 milhão de vezes a velocidade da reação quando comparada com oxidantes químicos tradicionais. Tais radicais apresenta baixa estabilidade e reduzida especificidade, por conta do alto potencial de oxidação (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

Radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam elevado potencial-padrão de redução (+2,77 V) ficando atrás apenas do flúor (F_2) com potencial de redução +3,03 V, e possuem elevada capacidade oxidativa e baixa seletividade (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Outras espécies químicas que podem ser geradas ao longo dos processos oxidativos ou reagir com as moléculas alvo, citando-se por exemplo, o e^-_{aq} , O_2^- e $\text{HO}_2^\bullet$ (DEZOTTI, 2008). Os radicais $\bullet\text{OH}$ oxidam grande parte dos contaminantes orgânicos transformando-os em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, sendo produzidos através de reações com oxidantes fortes como o ozônio (O_3); o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores, como o óxido de titânio (TiO_2), o óxido férrico (Fe_2O_3), o óxido de zinco (ZnO), óxido de alumínio (Al_2O_3), dentre outros.

Na presença de catalisadores sólidos, os POAs são comumente denominados de processos heterogêneos. Nos processos homogêneos (ausência de catalisadores sólidos) estão enquadrados os processos fotoquímicos e Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

No processo fotolítico, a luz UV é a única fonte degradativa existente no meio e sua eficiência é menor quando comparada aos demais processos (RIVAS *et al.*, 2008).

Os processos fotoquímicos ocorrem na presença de luz UV e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para degradar compostos químicos em água (sistema UV/ H_2O_2) (SAIEN *et al.*, 2011). A radiação ultravioleta produz uma fissão homolítica do peróxido de hidrogênio que pode resultar em radicais hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), conforme apresentado na Reação 1. Além disso,

segundo Yassumoto (2009), acarreta-se a oxidação de corantes do tipo azo de acordo com a Reação 2.

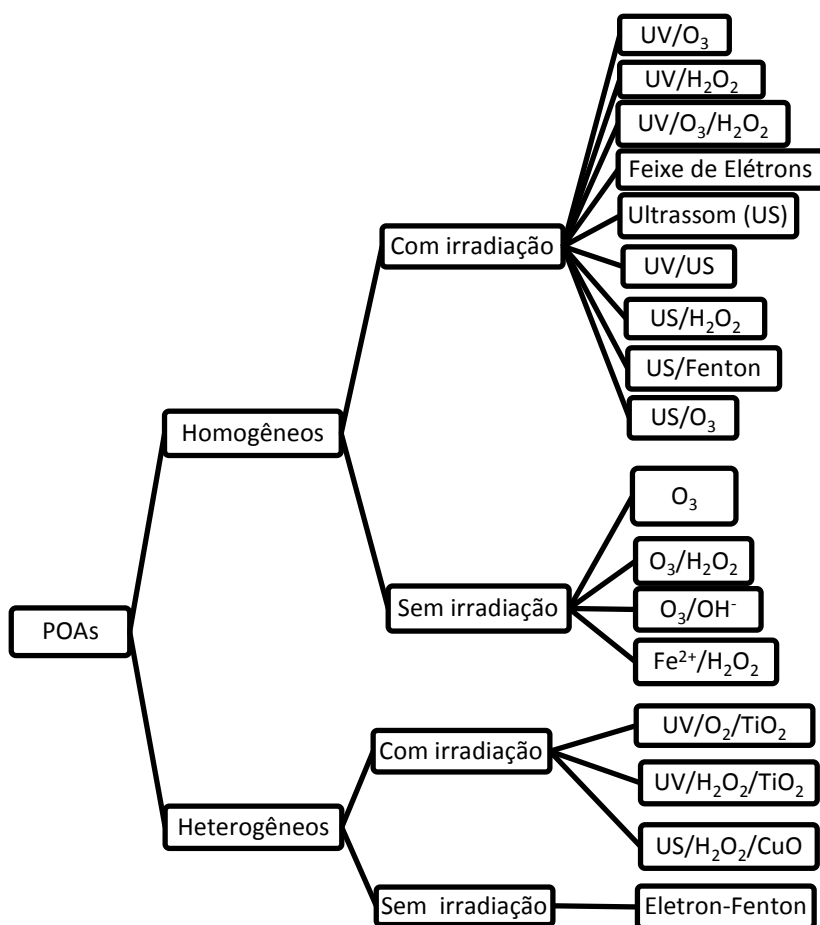
(1)

(2)

Na reação Fenton, a geração dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) ocorre pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon ferroso em meio ácido, geralmente a pH entre 2 e 3. A fonte de ferro comumente utilizada é o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Na Figura 9 está apresentado um fluxograma com os arranjos utilizados na aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Figura 9 - Fluxograma com possíveis arranjos de execução dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).



Os POAs apresentam diversas vantagens, entre elas: a mineralização de poluentes, a degradação de compostos refratários a outros tratamentos, a produção de compostos biodegradáveis, a elevada cinética reacional e ainda podem ser combinados a outros tratamentos (ALEKSIĆ *et al.*, 2010).

3.4.1.1 O sistema UV

A fotólise direta consiste na exposição do poluente à luz ultravioleta para sua degradação. Esse sistema apresenta uma baixa eficiência, quando comparado aos demais processos que envolve a formação de radicais $\bullet\text{OH}$. Embora não ocorra uma degradação completa da matéria orgânica pode-se observar uma desinfecção do efluente. Normalmente, realiza-se esse processo para avaliar a taxa de fotólise das moléculas orgânicas (SALGADO, 2009).

3.4.1.2 O sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

No sistema de ozonização na presença de O_3 e H_2O_2 , os radicais hidroxilos são produzidos a partir de interações entre essas duas espécies químicas. O ozônio é uma espécie química instável em água e sua decomposição apresenta como principal produto o radical $\bullet\text{OH}$. Vários fatores influenciam a decomposição do ozônio, destacando o pH do meio. O aumento do pH favorece a formação de radicais, como pode-se observar nas reações 3 e 4 (ALMEIDA *et al.*, 2004). A inserção de H_2O_2 contribui para a formação de radical $\bullet\text{OH}$, embora reaja com o O_3 apenas quando se apresenta no modo iônico (HO_2^-). A taxa de decomposição de H_2O_2 apresenta um valor elevado quando o pH do meio é maior que 4 (DEZOTTI, 2008).

(3)

(4)

3.4.1.3 O sistema UV/ H_2O_2

A oxidação avançada na presença da luz UV e peróxido de hidrogênio H_2O_2 apresenta-se bem mais eficiente do que a utilização desses elementos individualmente. O mecanismo reacional defendido por alguns autores para produção de radicais hidroxilos $\bullet\text{OH}$ é a fotólise do H_2O_2 pela radiação UV com o rendimento de dois radicais para cada molécula. Vale

salientar que existe a possibilidade de recombinação dos radicais formados. As reações citadas estão apresentadas pelas equações químicas 5 e 6 (HUANG; DONG; TANG, 1993).

(5)

6)

3.4.1.4 O sistema H_2O_2/Fe^{2+}

O sistema de tratamento oxidativo avançado onde os radicais hidroxilos são formados a partir do peróxido de hidrogênio e íon ferroso é denominado Fenton. Pode-se observar na literatura que esse processo tem sido amplamente estudado e apresenta mecanismo reacional relativamente simples. A reação fundamental do processo Fenton está apresentada na Reação 7 (XU *et al.*, 2012).

(7)

Embora seja um processo simples, o tratamento Fenton necessita de condições ótimas para um bom rendimento. O pH ótimo é próximo a 3, pois em maiores valores de pH ocorre a formação de complexos com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} que podem interferir nas reações de oxidação. As concentrações de íons ferrosos e H_2O_2 aumentam as porcentagens de degradação, mas um eventual excesso de H_2O_2 pode ocasionar a captura dos radicais $\bullet OH$ por essas espécies. É importante ressaltar outros fatores importantes como: a temperatura de operação e o tipo de tampão utilizado no ajuste de pH (DEZOTTI, 2008).

3.4.1.5 O sistema $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$

O processo foto-Fenton consiste de um arranjo entre a radiação UV e a reação Fenton. O processo torna-se mais veloz que o Fenton por conta da fotólise do peróxido de hidrogênio e pela regeneração de Fe^{2+} a partir dos hidróxidos formados durante o tratamento (DEZOTTI, 2008; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A reação química característica está apresentada na Reação 8.

(8)

3.4.1.6 O sistema UV/H₂O₂/Semicondutor

Processos que ocorrem na presença de luz UV, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e semicondutor (óxido inorgânico) podem ser denominados de fotocatalise heterogênea. Esse tratamento vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa devido a sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Tem-se como exemplo de materiais semicondutores: TiO₂, ZnO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Um semicondutor é caracterizado por apresentar bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) próximas sendo a região entre elas chamada de “*bandgap*”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5V quando medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. O potencial é suficientemente positivo para gerar radicais [•]OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (LINSEBIGLER *et al.*, 1995). Vale salientar que nos processos apresentados a principal fonte de radicais [•]OH é o peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

Dentre os materiais semicondutores aplicados no tratamento de efluentes se tem o óxido de ferro. Apesar de ter sido objeto de interesse nos últimos anos, esse material apresenta dois significativos obstáculos. Um deles envolve a recuperação do material pós-tratamento para utilização em ensaios subsequentes. Além disso, o retorno desse material para o processo acarreta custo elevado devido à mão de obra, tempo, produtos químicos auxiliares a centrifugação e decantação. Alguns estudos buscam a combinação de novas nano partículas metálicas aos arranjos já existentes e melhor transferência de carga interfacial objetivando uma melhoria de performance (XU *et al.*, 2012). Além do diâmetro da partícula é importante considerar a disposição atômica na estrutura (JAAFAR *et al.*, 2012).

3.5 A degradação avançada de azo corantes

A alta demanda pelo tratamento de efluentes industriais incentiva o desenvolvimento de técnicas como adsorção, floculação, coagulação, tratamento biológico e com destaque os processos oxidativo avançados (POAs) (FU; WANG; TANG, 2010).

Ruiz *et al.* (2011) investigaram a aplicação da luz solar em processos fotoeletro-Fenton para a degradação dos azo corantes *AcidRed* 88 e *AcidYellow* 9, sendo observado o efeito das variáveis: densidade de corrente ($25\text{-}150\text{ mA.cm}^{-2}$), concentração do corante ($50\text{ a }200\text{ mg L}^{-1}$ COT) e concentração de Fe^{2+} ($< 0,8\text{ mM}$) sobre a velocidade de degradação e nível de mineralização. Experimentalmente, foram encontradas como condições ótimas uma densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} na maior concentração de corante e na presença de $0,5\text{ mM}$ de Fe^{2+} . Neste caso foram observadas a maior eficiência e os menores custos de energia do processo.

A degradação do azo corante *Acid Yellow* 23 foi avaliada em processos do tipo Fenton e foto-Fenton por Modirshala, Behnajady e Ghanbary (2007). Os autores observaram maiores eficiências degradativas em meio ácido ($\text{pH} = 3$) para ambos processos. No processo foto-Fenton alcançou-se 90% de degradação das estruturas aromáticas em menos de 10 minutos de reação.

Gökçen e Özbelge (2005) estudaram a ozonização do *Acid Red* 151 visando aumento da biodegradabilidade dos efluentes gerados. O tratamento foi executado em reator contínuo, pH neutro, sob agitação e temperatura ambiente (25°C). Os resultados obtidos indicaram uma boa capacidade de conversão do corante após 120 min de processo, sendo observadas razões DBO_5/DQO entre 0,028-0,35 para concentrações do corante em intervalos de 100 a 1000 mg/L .

Yasar *et al.* (2007) investigaram a eficiência de POAs ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) na degradação do corante *Blue* CL-BR empregando efluentes contendo água sanitária como possível fonte de H_2O_2 . Os resultados indicaram que não há descoloração satisfatória utilizando-se apenas a radiação UV ou H_2O_2 . O processo Fenton alcançou 64% de descoloração a $\text{pH} = 3$ e razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 24. O processo fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e ozonização (O_3) apresentaram descolorações superiores a 95% a $\text{pH} = 9$. O tempo reacional encontrado foi de aproximadamente 30 minutos.

Cardoso (2010) realizou a otimização do tratamento de efluente têxtil sintético contendo o azo corante Preto de Diresul segundo tecnologias biológica, eletroquímica, Fenton e combinação entre elas. No tratamento Fenton com 1000 mg/L de H_2O_2 e 400 mg/L de Fe^{2+} em meio ácido alcançou de 69,11% de degradação e 79,45% de remoção de DQO. O

tratamento eletroquímico alcançou níveis de descoloração de 20,68% a 5000 mg/L de corante para um potencial de 5V. Os processos combinados alcançaram praticamente 100% de descoloração a exceção da combinação entre o processo biológico e eletroquímico, que só produziu descolorações de aproximadamente 65 %.

Nagel-Hassemer *et al.* (2012) estudaram o processo fotoquímico (UV/H₂O₂) como uma alternativa de polimento do efluente oriundo de processo biológico. A intensidade luminosa empregada foi de 0,20 mW/cm² e concentração de H₂O₂ de 250 mg/L para remoção de 96 % da cor de uma mistura de corante ácidos, reativos e dispersos.

Turhan *et al.* (2012) avaliou a eficiência do processo de ozonização para redução de demanda química de oxigênio (DQO) em efluentes contaminados com o corante azul de metileno. Os experimentos apresentaram redução da DQO em cerca de 99 % após 30 minutos de processo, sendo o meio alcalino (pH = 12) o mais indicado. Os estudos cinéticos mostraram que a descoloração é tipicamente de pseudo-primeira ordem. A constante cinética reacional aumentou com crescimento das dosagens de ozônio e de pH, diminuindo com o aumento da concentração inicial do corante.

O tratamento biológico também é utilizado para polimento de efluentes têxteis. Silveira *et al.* (2009) avaliou o potencial de *Pseudomonas* para a descoloração de efluentes sintéticos contendo o corante *Comassie Blue RL* (30 a 90 mg/L). Os autores observaram percentuais de descoloração maiores que 94% a 30 mg/L de corante e de 76% a 90 mg/L do corante.

Ainda por via biológica, Franciscon *et al.* (2010) avaliaram a descoloração do azo corantes *Direct Blue 71*, *Reactive Black 5*, *ReactiveRed 198* e *ReactiveYellow 107* por bactérias encontradas em efluentes têxteis. Os experimentos foram realizados sob agitação constante de 100 rpm, pH = 5 a temperatura de 45 °C durante 2 dias. A descoloração e remoção de DQO foram de aproximadamente 90% e 20%, respectivamente.

Módenes *et al.* (2012) estudaram a performance do processo foto-Fenton para o tratamento de efluente têxtil real em regime de batelada. As condições empregadas envolveram concentrações de H₂O₂ (1 a 7 g/L) e de Fe²⁺ (0,01 a 0,09 g/L). Os resultados mostraram reduções de DQO de 81,4% a pH = 3; na presença de 6,0 g/L H₂O₂ e 0,05 g/L Fe²⁺.

3.6 Padrões para lançamento de efluentes

As legislações ambientais vigentes apresentam alguns padrões para o lançamento de efluentes têxteis. Na Alemanha, o parâmetro utilizado é a cor de acordo com o coeficiente DFZ, do alemão *DurchsichFarbZahl* (SOUZA, 2006). Esse padrão é obtido de acordo com a

Equação 9 através da análise espectrofotométrica, podendo-se utilizar três comprimentos de onda (436 nm, 525 nm ou 620 nm).

-(9)

Onde: A é a absorbância da solução e b é o caminho ótico (m).

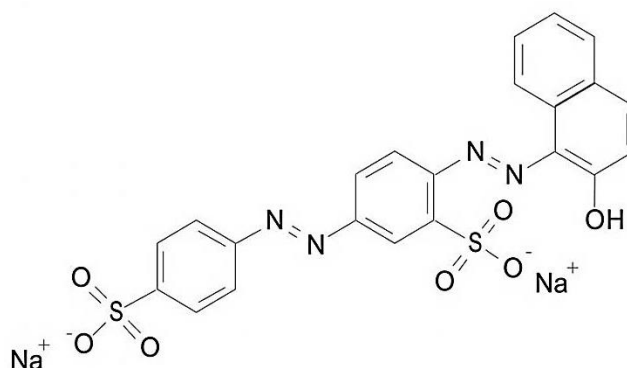
No Brasil, a legislação vigente sobre o parâmetros de lançamento de efluentes que contempla o descarte de corante é a resolução CONAMA nº 357/2005. Essa resolução define que, para o despejo de efluentes, os corantes proveniente de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

O azo corante *AcidRed66* ($C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$, Massa Molar = 556,49 g/mol) com alto grau de pureza, chamado comercialmente de *Ponceau BS* foi adquirido a partir da Sigma-Aldrich® e utilizado sem qualquer purificação adicional. A estrutura do *AcidRed 66* está apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura Molecular do corante *AcidRed 66*.



Fonte: Autor (2013).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , pureza = 30%) e o sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pureza = 99,9%) foram fornecidos pela ISO FAR e pela Dinâmica, respectivamente. Tais reagentes também foram utilizados sem purificação adicional.

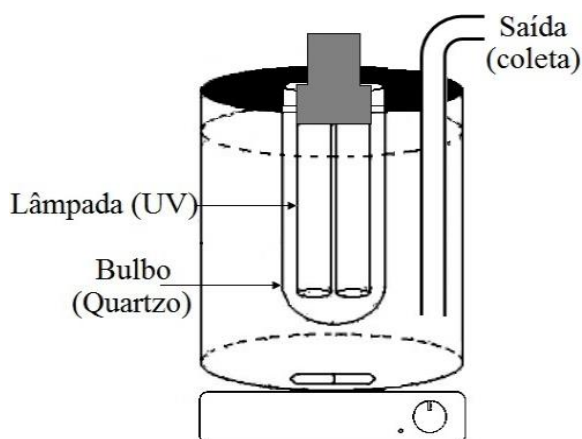
4.2 Descoloração/degradação homogênea do azo corante *AcidRed66*

Os experimentos de descoloração/degradação dos efluentes aquosos sintéticos foram realizados em regime de batelada à temperatura ambiente (27 °C) segundo os processos de fotólise direta (UV), oxidação fotoquímica (UV/ H_2O_2), reação Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) e tratamento foto-Fenton (UV/ Fe^{2+}/H_2O_2).

Em todos os ensaios fotoassistidos UV, UV/ H_2O_2 e UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 empregou-se como fonte geradora de radiação UV-C uma lâmpada Philips de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda de 254 nm), a qual foi localizada no interior de um bulbo de quartzo (Diâmetro = 3,6 cm, Comprimento = 7,8 cm) no centro do reator cilíndrico (Figura 11). As intensidades luminosas (I_0) testadas foram de 17,7 e 31,2 mW/cm². No processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) foram utilizados Erlenmeyeres de 125 mL recobertos com papel laminado para evitar exposição à luz ambiente e o pH foi ajustado a 3,0 com H_2SO_4 1 mol/L. O volume

reacional útil em todos os sistemas oxidativos foi de 100 mL. As reações foram executadas sob moderada agitação (150 rpm). Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% foi usado como fonte de radicais hidroxilos e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como fonte de íons ferrosos.

Figura 11 - Desenho esquemático do reator cilíndrico utilizado nos processos fotoassistidos.



Fonte: Autor (2013).

Particularmente, nos sistemas reacionais fotoquímicos e Fenton, as concentrações de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 empregadas estiveram no intervalo de 0,017 a 0,085 mmol/L (1 a 5 mg/L de íons Fe^{2+}) e 0,5 a 3 mmol/L de H_2O_2 (17 a 102 mg/L) de oxidante.

Para avaliação do efeito da concentração inicial de corante sobre a eficiência e cinética de degradação, as soluções sintéticas de *AcidRed 66* foram submetidas a tratamentos em valores de 25, 50, 100 e 250 mg/L do azo corante. No acompanhamento reacional alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 90 min e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular com varredura na faixa de 200 a 1000 nm, sendo 508 nm o máximo comprimento de absorção do corante. A concentração residual de peróxido ao fim dos processos oxidativos foi estimada pelo método iodométrico clássico, sendo observado nos níveis mais altos de oxidante quantidades remanescentes mínimas de 2 a 3% da quantidade inicial de H_2O_2 .

A descoloração dos efluentes sintéticos foi monitorada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda máximo (508 nm) do corante *AcidRed 66*.

As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a Equação 10:

$$\left(\quad - \right)$$

Onde: a_0 é a absorbância inicial das soluções de *AcidRed 66* e a_t a absorbância das mesmas em um tempo reacional (t) pré-definido.

4.3 Estudos cinéticos

Os perfis cinéticos de descoloração das soluções aquosas de azo corantes para os tratamentos aplicados foram realizados para os modelos cinéticos de primeira ordem e de pseudo-primeira ordem.

4.3.1 Modelo de primeira ordem

O modelo cinético de primeira ordem está apresentado na Equação 11.

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (11)$$

Onde: C é a concentração da molécula-alvo na amostra a um dado tempo t (mg/L), C_0 é a concentração inicial da molécula-alvo e k_1 (min^{-1}) é a constante cinética do modelo de primeira ordem.

A linearização da Equação 11 permite a obtenção direta do valor de k_1 , de acordo com a Equação 12.

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (12)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial da molécula-alvo.

4.3.2 Modelo de pseudo-primeira ordem

Para descrição cinética dos processos oxidativos também foi utilizado o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem descrito por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), o qual está apresentado na Equação 13:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_0 - C_t} \right) = \frac{1}{b} + k_2 t \quad (13)$$

Onde: C_t corresponde à concentração (mg/L) da solução remanescente após tratamento oxidativo no tempo reacional t (min), C_0 é a concentração inicial (mg/L) do corante, $1/b$ é uma constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema e k_2 (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

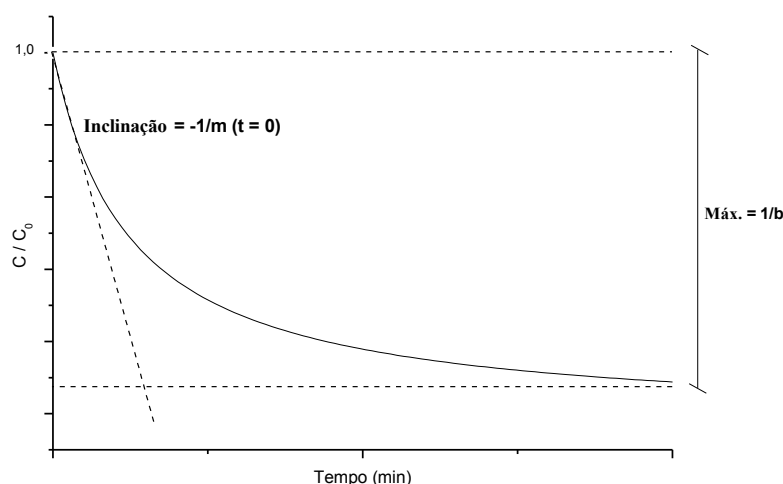
A obtenção dos valores de m e b é realizada após linearização da Equação 13, sendo obtida a Equação 14.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{t}{b}} \quad (14)$$

A partir do gráfico $t/(1-C/C_0)$ *versus* t , o valor da constante cinética ($1/m$) é estimado (intercepto da reta obtida), enquanto que a inclinação da reta obtida fornece o valor da capacidade oxidativa ($1/b$) do sistema.

A expressão geral do modelo em sua forma linear e não linear está apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Interpretação gráfica para o modelo não linear de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007).

4.4 Caracterização dos produtos de degradação

As análises físico-químicas (DQO, pH, absorbância/cor) para caracterização das soluções aquosas dos azo corantes foram realizadas através das metodologias oficiais do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), via espectrofotometria UV/Vis e por cromatografia iônica para NO_3^- e SO_4^{2-} .

Para a caracterização dos co-produtos reacionais realizou-se varredura na faixa espectral do UV-Vis (200 – 800 nm) em um espectrofotômetro modelo ThermoGenesys 10 UV utilizando cubeta de quartzo retangular com caminho ótico de 1 cm. Experimentalmente foram analisadas as bandas características do corante a 226 nm (banda benzênica), 352 nm (banda naftalênica) e 508 nm (banda cromófora). Tecnicamente as duas primeiras bandas

referem-se ao processo de degradação enquanto a última refere-se ao fenômeno de descoloração.

A análise por cromatografia iônica foi realizada em cromatógrafo Thermo-Dionex modelo ICS 2100, usando uma coluna Dionex IonPac AS11-HC (2 x 250 mm) à temperatura de 30 °C, com um fluxo de 0,38 mL/min, corrente de 33 mA e tendo como eluente uma solução de KOH, com gradiente de eluição de 0 min – 1 mM; 5 min – 15 mM; 20 min – 35 mM; 27 min – 1 mM.

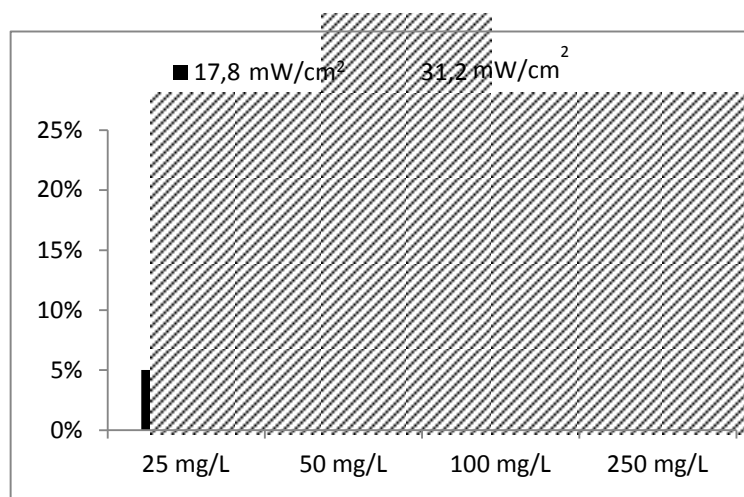
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudos de descoloração do azo corante *AcidRed 66* (AR66)

5.1.1 Processo fotolítico (UV)

Os resultados para a degradação fotolítica do azo corante AR66 nos dois níveis de intensidade luminosa selecionadas para as diferentes concentrações iniciais do corante estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Descoloração fotolítica (UV) a 27 °C do corante *AcidRed 66* em meio aquoso em diferentes valores da concentração inicial de corante e da intensidade luminosa aplicada. Tempo reacional 90 min.

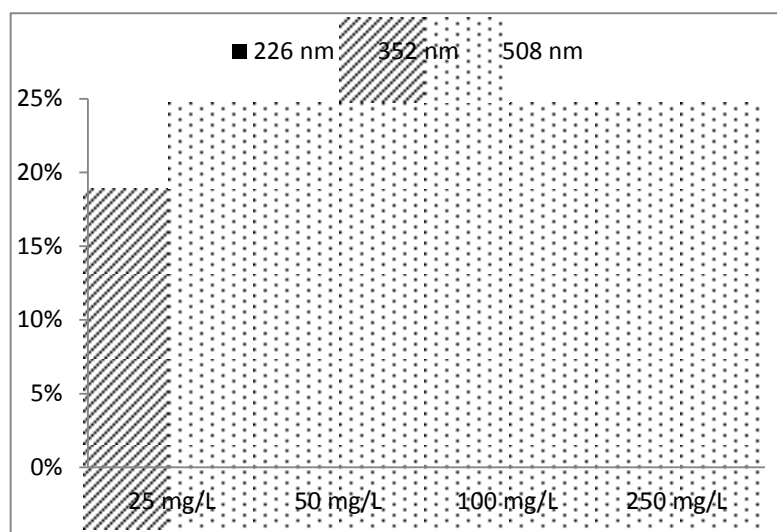


Fonte: Autor (2013).

Os processos fotolíticos apresentaram baixos percentuais de descoloração do grupo cromóforo como verificado por Oliveira Júnior (2012), observando-se valores de descoloração entre 2,74 e 21,6 %. Dentre as intensidades luminosas estudadas, a mais eficiente para descoloração do azo corante foi a de 31,2 mW/cm². Baseado nestes resultados tornam-se necessário a utilização de outros agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para o aumento das eficiências de descoloração e degradação do corante. Esse comportamento é semelhante ao relatado por Yassumoto, Monezi e Takashima (2009), osquais observaram descoloração de 6,1 e 22,1 % do azo corante *Direct Orange 34* via processo de fotólise direta em reator fechado (sem oxigênio) e aberto (com oxigênio), respectivamente.

Adicionalmente na intensidade luminosa ($I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$) também foram avaliados os níveis de mineralização do substrato orgânico, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Descoloração/degradação do corante *AcidRed* 66 segundo processo fotolítico (UV). $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 31,2\text{ mW/cm}^2$; $\text{pH} = 5$.

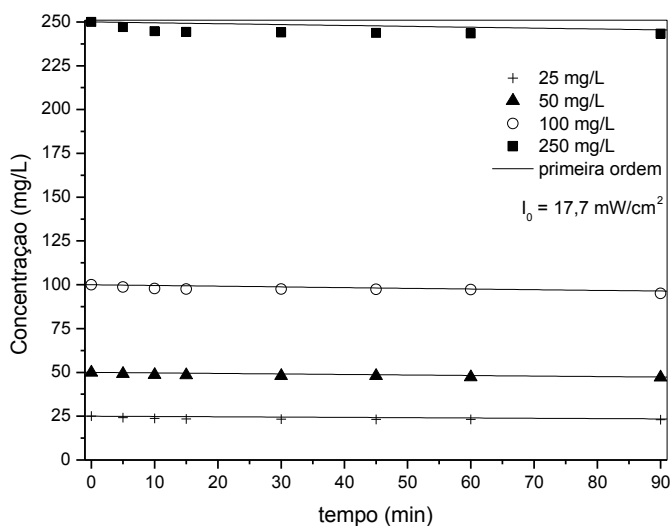


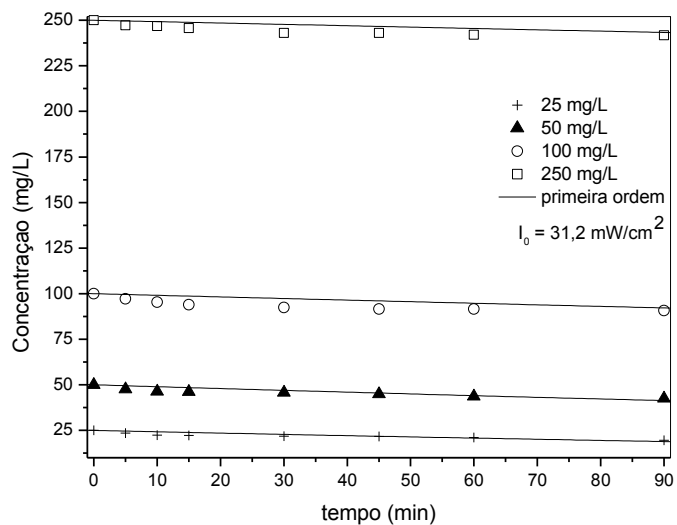
Fonte: Autor (2013).

Na Figura 14 pode-se observar baixos valores de degradação/mineralização a partir das intensidade das bandas a 226 nm (oxidação/quebra do anel benzênico) e 352 nm (oxidação/quebra naftalênica), os quais são inferiores a 15% e corroboram os resultados de descoloração a 508 nm ($< 25\%$). Estes resultados confirmam a elevada recalcitrância do azo corante nas condições aplicadas.

Os perfis cinéticos de primeira ordem e pseudo primeira ordem obtidos estão apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente, enquanto os valores das constantes cinéticas estão dispostos na Tabela 1.

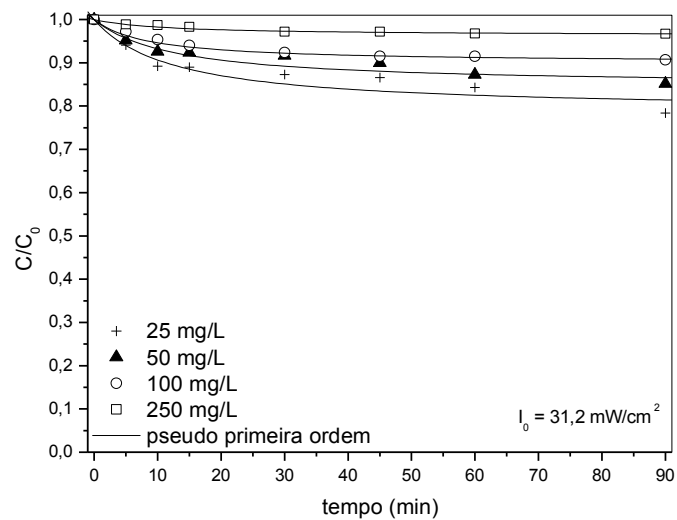
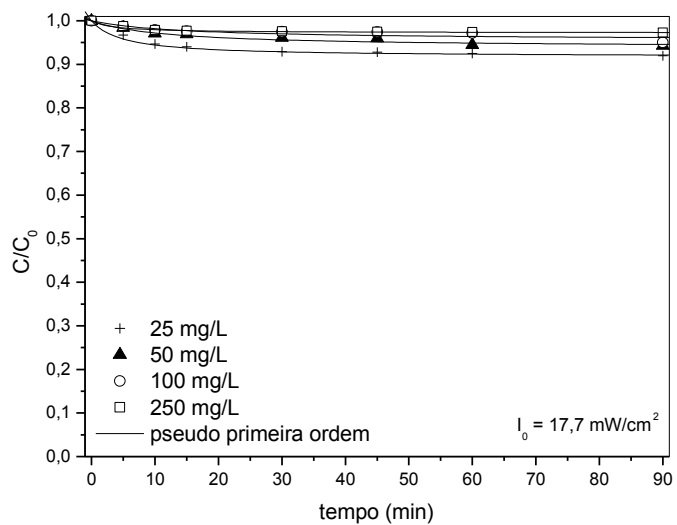
Figura 15 - Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante *AcidRed* 66 segundo o processo fotolítico (UV). $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$.





Fonte: Autor (2013).

Figura 16 – Cinética de pseudo primeira-ordem para o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante *AcidRed 66* segundo o processo fotolítico (UV). $T = 27^\circ \text{C}$.



Fonte: Autor (2013).

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração da solução aquosa do azo corante *AcidRed 66* segundo o processo fotolítico (UV).

Processo		Descoloração	Primeira Ordem		PseudoPrimeira Ordem		
I_0 (mW/cm ²)	C_0 (mg/L)	%	k_1 (min ⁻¹)	R ²	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
17,7	25	5,01	0,0007	0,9921	0,0168	0,0826	0,9942
	50	3,98	0,0006	0,9094	0,0051	0,0612	0,9473
	100	2,97	0,0004	0,9073	0,0031	0,0445	0,9065
	250	2,74	0,0002	0,9895	0,0078	0,0277	0,9962
31,2	25	21,6	0,0031	0,9263	0,0166	0,2118	0,9093
	50	14,8	0,0021	0,9098	0,0121	0,1529	0,9256
	100	9,35	0,0009	0,9195	0,0116	0,0999	0,9839
	250	3,28	0,0003	0,9688	0,0033	0,0367	0,9672

Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 1 observa-se que a descoloração do corante *AcidRed 66* alcança maiores valores sob a intensidade luminosa de 31,2 mW/cm², sendo esta a intensidade mais efetiva a descoloração. Na modelagem cinética de pseudo primeira ordem, os fatores de correlação (R²) encontrados variaram entre 0,9065 e 0,9962, indicando um bom ajuste experimental dos dados. O modelo de primeira ordem também apresenta elevados valores de R², embora inferiores aos encontrados no modelo de pseudo-primeira ordem.

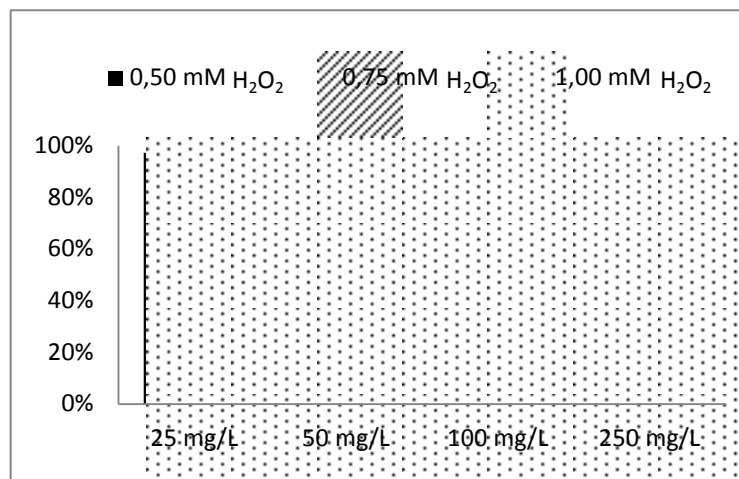
Os valores das constantes cinéticas encontrados mostra uma diminuição da eficiência descolorativa com o aumento da concentração, o que é explicado em termos do efeito de menor transparência da solução que impede a penetração da radiação no meio e diminui a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (CHANG *et al.*, 2010). Estes contextos indicam o uso de intensidades mais elevadas de radiação ou a co-participação de uma outra espécie oxidante no sistema (H₂O₂, por exemplo) visando futuras aplicações ambientais.

5.1.2 Processo fotoquímico (UV/H₂O₂)

5.1.2.1 Efeito da concentração de H₂O₂ e da concentração inicial de azo corante

Os valores de descoloração obtidos segundo o processo UV/H₂O₂ estão ilustrados na Figura 17.

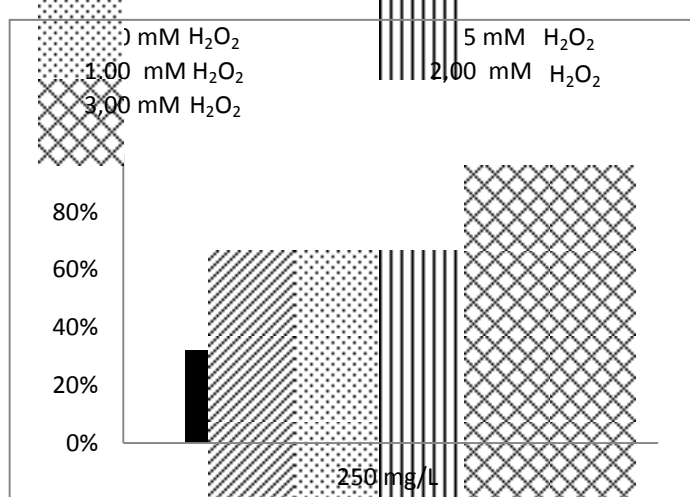
Figura 17 - Descoloração fotoquímica (UV/H₂O₂) do corante *AcidRed* 66 em meio aquoso em diferentes valores da concentração inicial de corante e de oxidante. T = 27 °C, I₀ = 31,2 mW/cm².



Fonte: Autor (2013).

Na Figura 17 pode-se observar que os valores de decoloração elevados (> 90 %) para as soluções a 25 e 50 mg/L de *AcidRed* 66 nos três níveis de peróxido de hidrogênio investigados. A partir de 250 mg/L de *AcidRed* 66 observam-se perdas significativas de eficiência (< 50%) sugerindo uma menor disponibilidade de radicais $\cdot\text{OH}$ e um menor efeito de transparência da solução que bloqueia a absorção da radiação pela molécula poluente (MAEZONO, 2011; MOZIA, 2005). Estes fatos sugerem a realização de outros ensaios com maiores concentrações de oxidante. Os resultados obtidos nesta condição experimental: 2 e 3 mM de H₂O₂ estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Otimização da decoloração da solução aquosa a 250 mg/L do corante *AcidRed* 66 usando processo UV/H₂O₂. T = 27 °C, I₀ = 31,2 mW/cm².

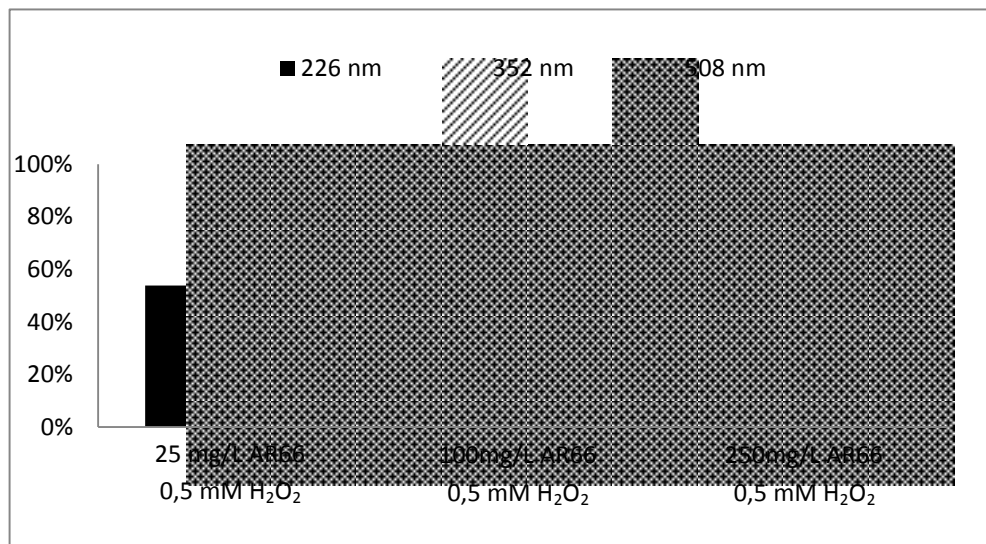


Fonte: Autor (2013).

A despeito do aumento da concentração de H_2O_2 na faixa de valores empregados os aumentos de eficiência de descoloração foram apenas moderados, de 42,3 a 68,1%; sugerindo elevada resistência do corante a altas concentrações (≥ 250 mg/L). Daneshvaret *al.* (2005) avaliaram a degradação do corante *AcidRed 27* (150 mg/L) sob concentração de H_2O_2 de 4,4 mM e intensidade de radiação de 4,3 mW/cm² e encontraram uma degradação de aproximadamente 40,2 % deste azo corante de estrutura bastante similar ao *AcidRed 66*.

Na Figura 19 estão apresentados os níveis de degradação/mineralização (226 e 352 nm) e descoloração (508 nm) do azo corante AR66 nos diferentes comprimentos de onda monitorados durante o processo oxidativo.

Figura 19 - Descoloração/degradação do corante *AcidRed 66* segundo o processo fotoquímico (UV/ H_2O_2). T = 27 °C, I_0 = 31,2 mW/cm².

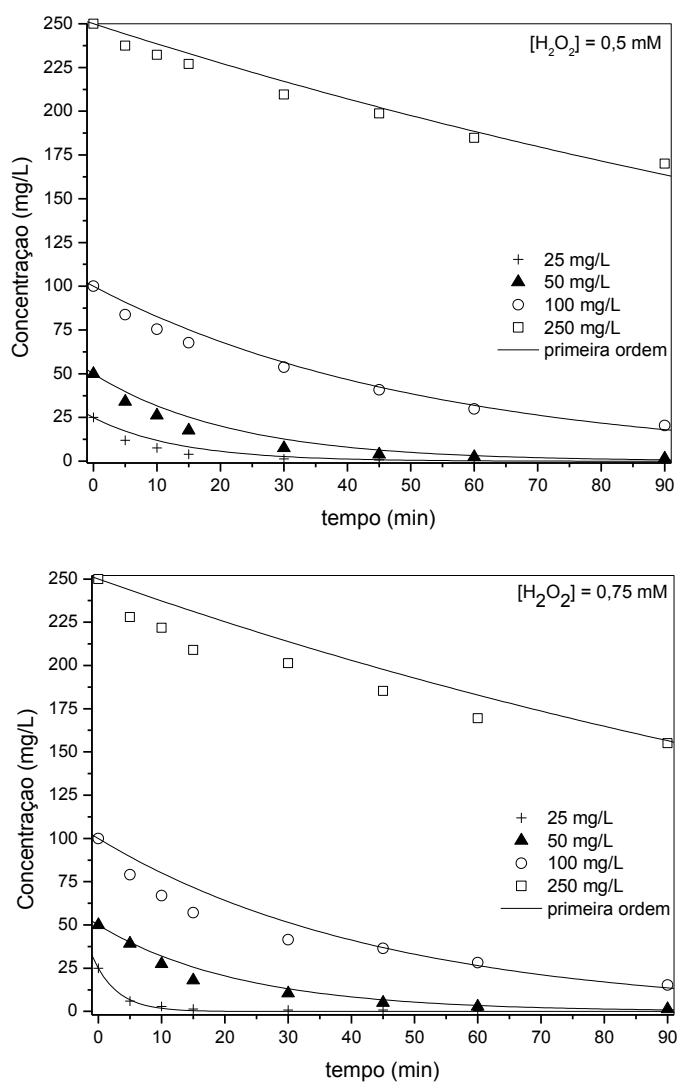


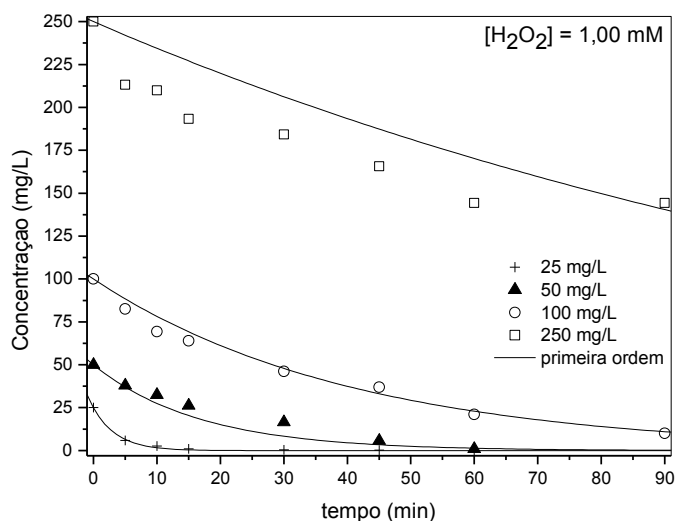
Fonte: Autor (2013).

Na Figura 19 os valores de degradação obtidos nos processos fotoquímicos foram superiores aos encontrados nos processos fotolíticos (< 21%). Nas concentrações de 25 e 100 mg/L os valores de degradação do anel benzênico (a 226 nm) variaram entre 52 e 55%, enquanto que a degradação naftalênica (a 352 nm) se situou entre 65 e 72%. No nível mais recalcitrante (250 mg/L) os valores correspondentes a 226 e 352 nm variaram entre 25 e 30%, os quais também podem ser considerados baixos dentro do ponto de vista ambiental. De forma semelhante, Behnajady, Modirshahla e Fathi (2006) avaliaram a descoloração e degradação do corante *AcidRed 27* (C_0 = 30 mg/L) via processo fotoquímico (19,1 mM de H_2O_2 e 4,4 mW/cm²) e encontraram percentuais de mineralização entre 50 e 85%.

Os perfis cinéticos para os modelos de primeira ordem e pseudo primeira ordem encontrados para a descoloração segundo o processo UV/H₂O₂ estão apresentados nas Figuras 20 a 22.

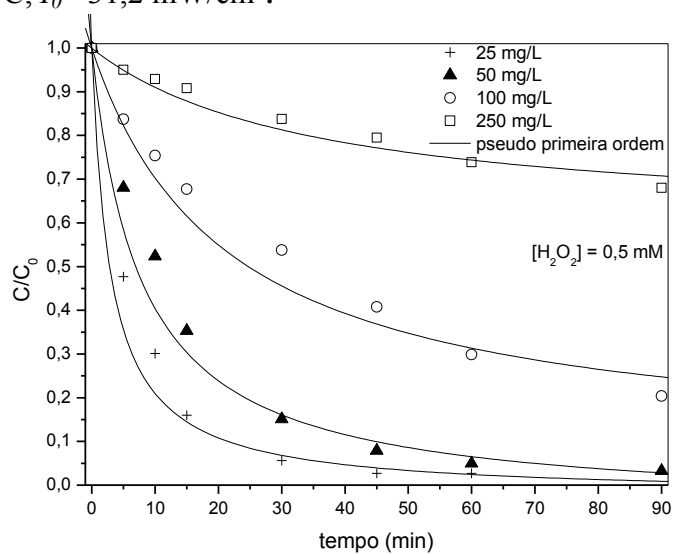
Figura 20 - Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e de oxidante na descoloração do *AcidRed* 66 segundo o processo fotoquímico (UV/H₂O₂). T = 27 °C, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$.

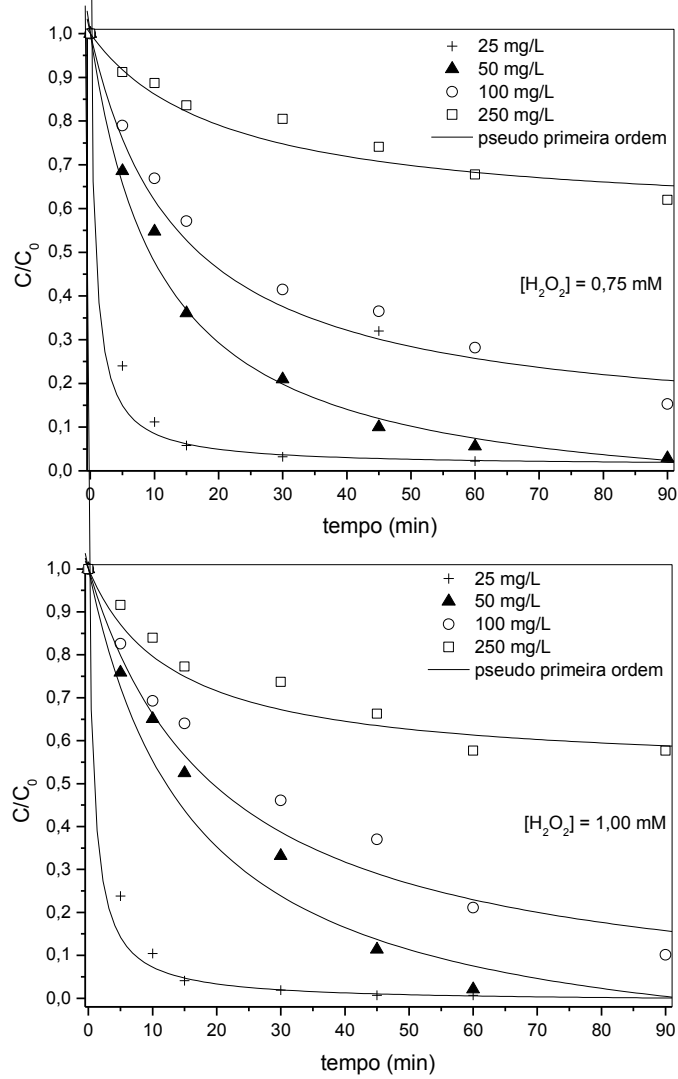




Fonte: Autor (2013).

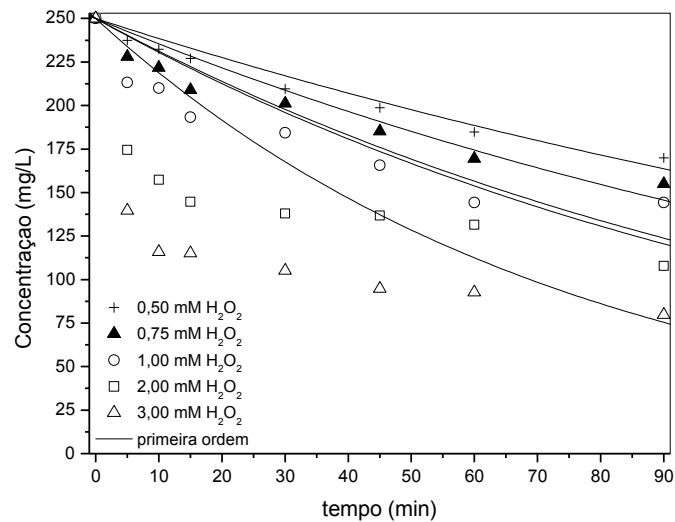
Figura 21 – Cinética pseudo-primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e de oxidante na descoloração do *AcidRed 66* segundo o processo fotoquímico (UV/ H_2O_2). $T = 27^\circ \text{C}$, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$.

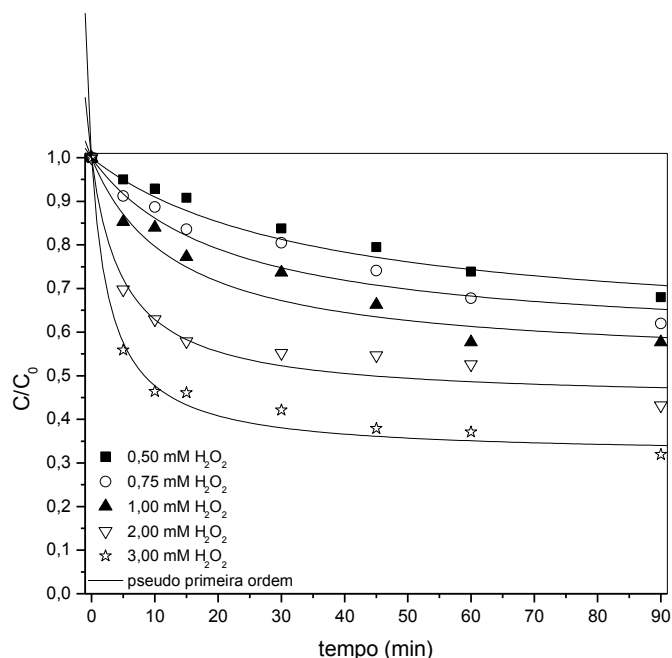




Fonte: Autor (2013).

Figura 22 - Modelagem cinética de primeira ordem e pseudo primeira ordem para a otimização da concentração de oxidante na descoloração do *AcidRed 66* a 250 mg/L via processo UV/ H_2O_2 . $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$.





Fonte: Autor (2013).

Os parâmetros referentes aos perfis cinéticos para o processo fotoquímico estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração da solução aquosa do azo corante *AcidRed 66* segundo o processo fotoquímico (UV/H₂O₂).

Processo		Descoloração	Primeira Ordem		Pseudo Primeira Ordem		
[H ₂ O ₂], mM	C ₀ (mg/L)	%	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
0,50	25	97,3	0,0741	0,9948	0,3462	1,0235	0,9948
	50	96,7	0,0455	0,9856	0,1365	1,0552	0,9856
	100	79,6	0,0191	0,9082	0,0436	0,9306	0,9082
	250	32,1	0,0047	0,7782	0,0115	0,4069	0,7782
0,75	25	97,8	0,2612	0,8901	1,2101	0,9893	0,9996
	50	97,1	0,0444	0,9526	0,0996	1,0952	0,9678
	100	89,9	0,0221	0,9371	0,0651	0,9167	0,9551
	250	42,4	0,0052	0,9403	0,0204	0,4281	0,8854
1,00	25	99,5	0,2677	0,9957	1,1411	1,0091	0,9995
	50	97,9	0,0596	0,9427	0,0719	1,1765	0,9413
	100	91,5	0,0245	0,9912	0,0499	1,0369	0,9095
	250	57,8	0,0064	0,8546	0,0356	0,4723	0,9434
2,00	250	56,8	0,0081	0,5451	0,1111	0,5564	0,9806
3,00	250	68,1	0,0133	0,4601	0,2231	0,6822	0,9956

Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 2 observa-se que o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta melhor ajuste dos dados experimentais apresentando fatores de correlação R^2 entre 0,8854 e 0,9996. O modelo de primeira ordem apresenta fatores de correlação (R^2) próximos a 1 para concentrações de peróxido até 1 mmol/L de H_2O_2 e 100mg/L de corante, enquanto que para níveis de concentrações entre 2,00 e 3,00 mmol/L de H_2O_2 e 250 mg/L de AR66 os valores de R^2 são de 0,5451 e 0,4601, não justificando a aplicação do modelo.

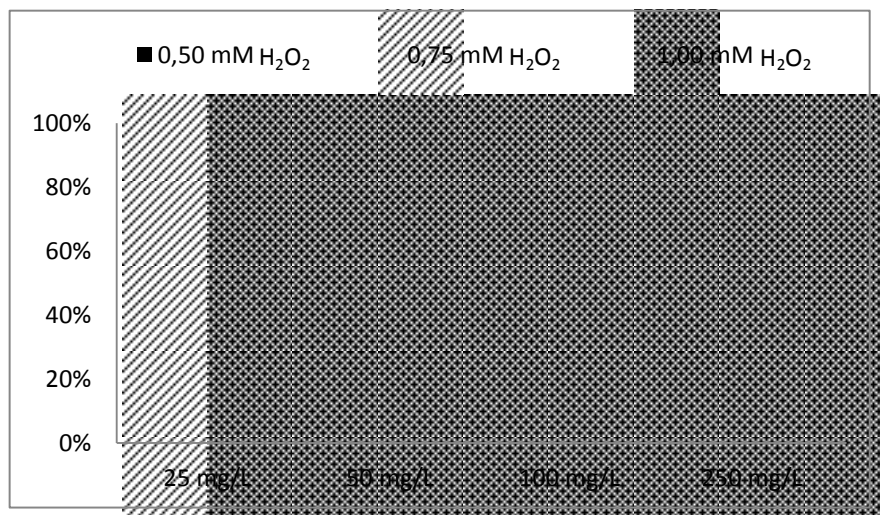
Os valores da constante cinética ($1/m$) em geral crescem com o aumento da concentração do H_2O_2 até 1mmol/L (dosagem ótima) para concentrações entre 25 e 100 mg/L do corante, mostrando a partir daí um efeito inibidor devido ao excesso de radical hidroperóxil ($HO_2^\bullet$) no meio, conforme verificado por Changet *al.* (2010) e Neamtu(2002). Em relação a concentração um forte efeito inibidor é observado a 250 mg/L para concentrações de oxidante entre 0,5 e 1 mmol/L, o que justifica o uso de concentrações mais elevadas de H_2O_2 . Nesta condição de excesso de substrato a otimização da concentração de oxidante foi obtida para um nível de 3mM de H_2O_2 , correspondente a uma eficiência de descoloração apenas moderada de 68%. Estes resultados suscitam o uso de um sistema oxidativo mais poderoso.

5.1.3 Processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

5.1.3.1 Efeito da concentração de H_2O_2 e da concentração inicial de azo corante AcidRed 66

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentados os valores de descoloração encontrados nos tratamentos do corante *AcidRed 66* via processo Fenton.

Figura 23 – Descoloração via processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) do *AcidRed 66* em meio aquoso para diferentes concentrações de corante e oxidante. $T = 27^\circ C$, $[Fe^{2+}]_0 = 0,017\text{ mM}$.

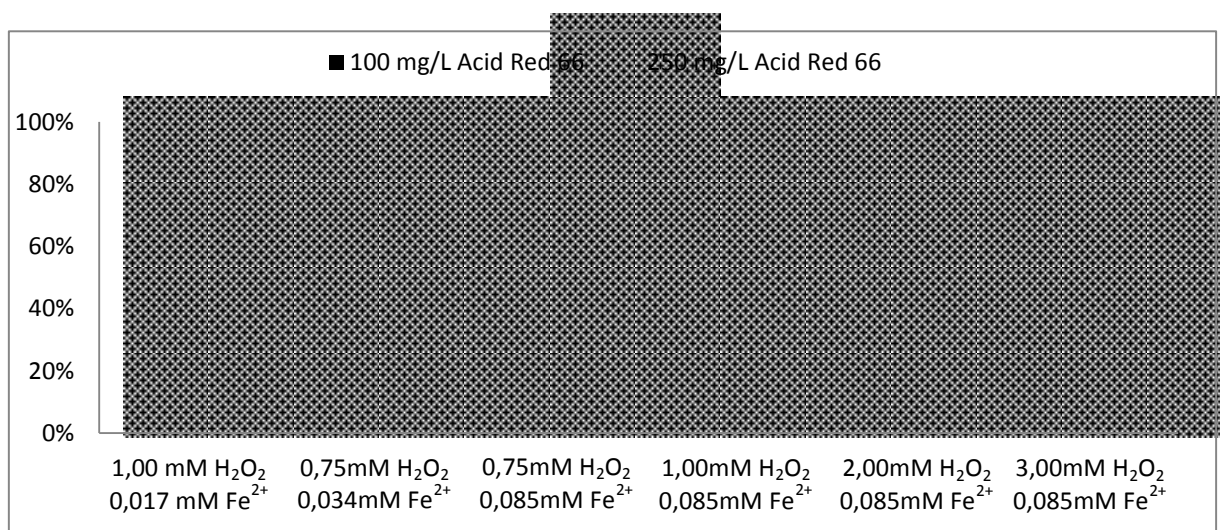


Fonte: Autor (2013).

Na Figura 23 observa-se que a degradação do corante *AcidRed 66* é superior a 90 % em faixas de concentração mais baixas do corante (25 e 50 mg/L) independentemente da concentração de peróxido de hidrogênio utilizada. A mais elevadas concentrações, 100 e 250 mg/L a descoloração é prejudicada devido ao efeito inibidor de excesso de concentração do corante, apresentando remoções de cor entre 30 e 65%. Daud e Hameed (2011) alcançaram valores elevados (>90%) de descoloração de efluente contaminados com *AcidRed 1* ($C_0 = 50$ mg/L), 8 mmol/L de H_2O_2 e 2 g/L Fe^{2+} . Tunç, Gürkan e Duman (2012) observaram percentuais de descoloração/degradação de 99,6% para o corante *AcidRed 66* ($C_0 = 16$ mg/L), usando 1 mmol/L H_2O_2 e 1,4 mg/L Fe^{2+} .

Assim para a sequência dos experimentos realizou-se ensaios com concentrações maiores do oxidante (2,0 e 3,0 mM H_2O_2) e doses mais elevadas do catalisador Fe^{2+} (0,034 e 0,085 mM) visando otimização da descoloração do azo corante em estudo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Otimização da concentração de oxidante (H_2O_2) e de íons Fe^{2+} na descoloração a 27 °C do azo corante *AcidRed 66* a 100 e 250 mg/L via processo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).



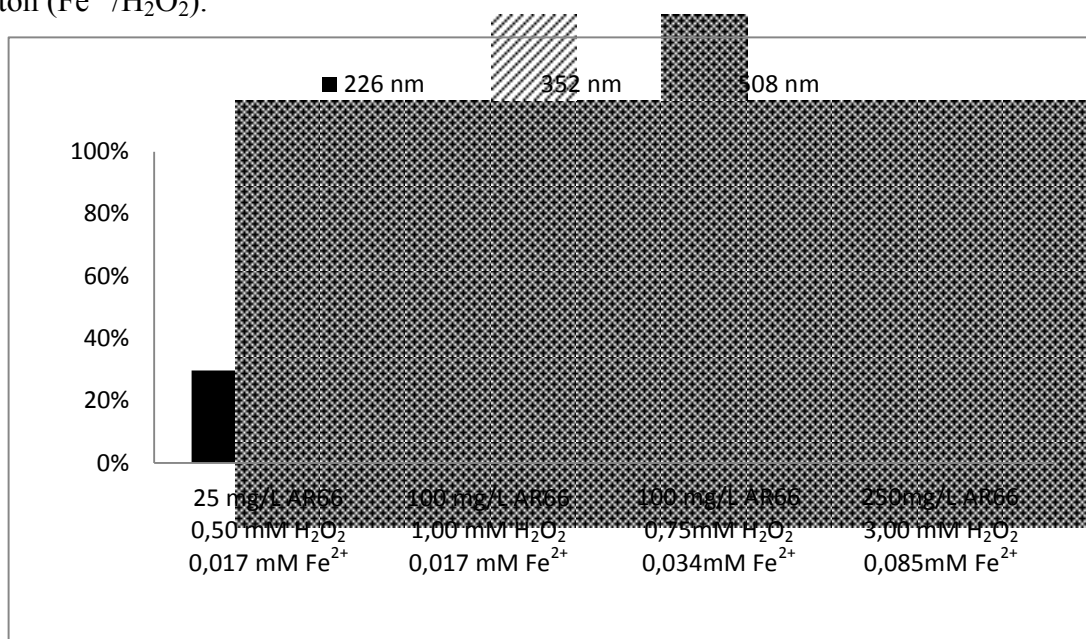
Fonte: Autor (2013).

A descoloração do azo corante *AcidRed 66* na faixa de 100 mg/L apresentou-se elevada (> 90 %) com o aumento da concentração de íons Fe^{2+} de 0,017 para 0,034 mM mostrando que nessa concentração do corante o reagente limitante ao processo são os íons metálicos. Já para a concentração de 250 mg/L do azo corante a descoloração foi efetiva (> 90 %) somente nos maiores níveis empregados do sistema oxidante, notadamente para valores ótimos de H_2O_2 de 3,00 mM e de Fe^{2+} de 0,085 mM. Essa redução de eficiência com o aumento da concentração

inicial do corante também foi observada por Linet *al.* (2008) realizando a degradação do *AcidRed 14* via processos Fenton combinado ao sonoquímico. Obteve-se, para as concentrações 25 e 250 mg/L do corante, descoloração máxima de 92,4 e 78,24 % respectivamente.

A Figura 25 apresenta os níveis de degradação/mineralização e descoloração do azo corante AR66 nos diferentes comprimentos de onda monitorados.

Figura 25 - Descoloração/degradação do corante *AcidRed 66* a 27° C segundo processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

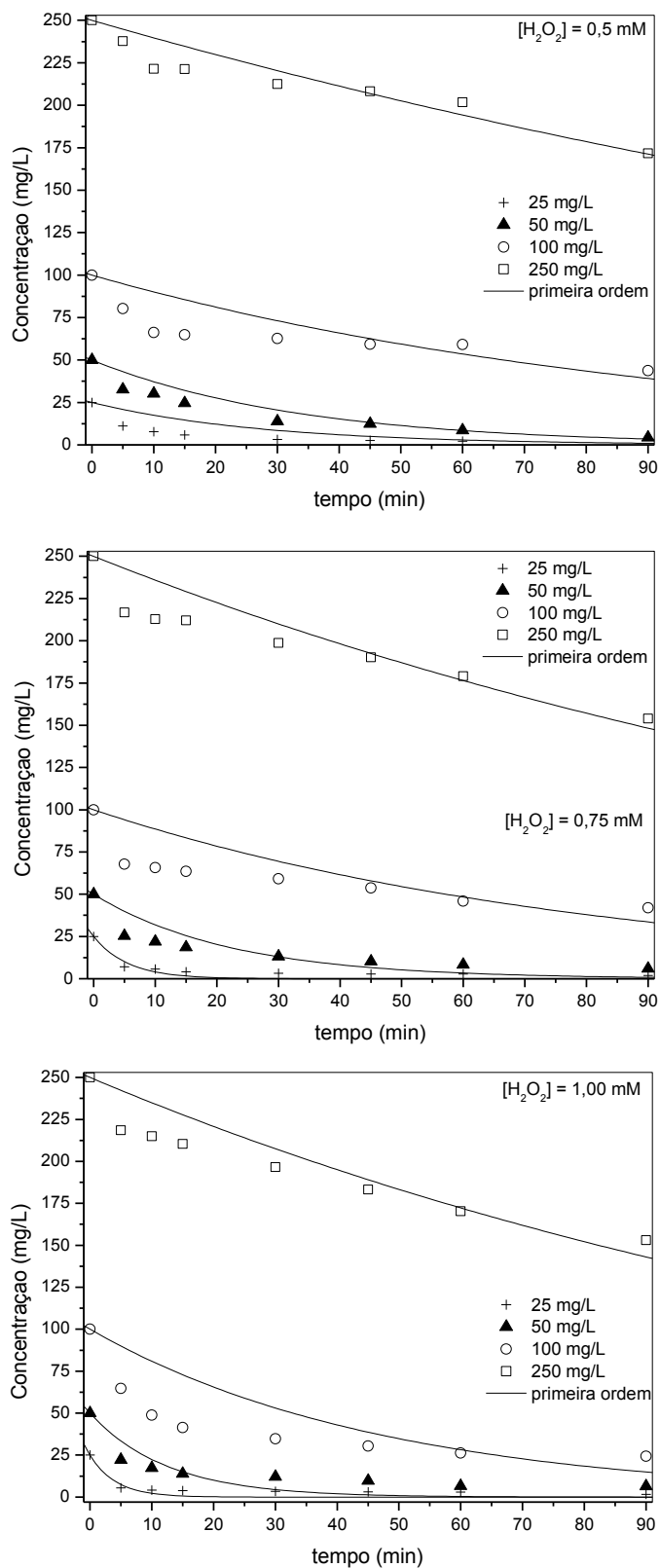


Fonte: Autor (2013).

Conforme apresentado na Figura 25 a degradação se dá de forma semelhante a observada no processo fotoquímico (entre 44 e 62%) para os maiores níveis de corante, peróxido de hidrogênio e íons ferrosos adotados, sendo a descoloração satisfatória (91 a 93%) em todas as condições investigadas. Em geral, o anel benzênico se mostra mais recalcitrante ao ataque pelos radicais $\bullet\text{OH}$ enquanto a conjugação naftênica, mais ativa do ponto eletrônico ($10e^- \pi$), se mostra mais suscetível às reações oxidativas.

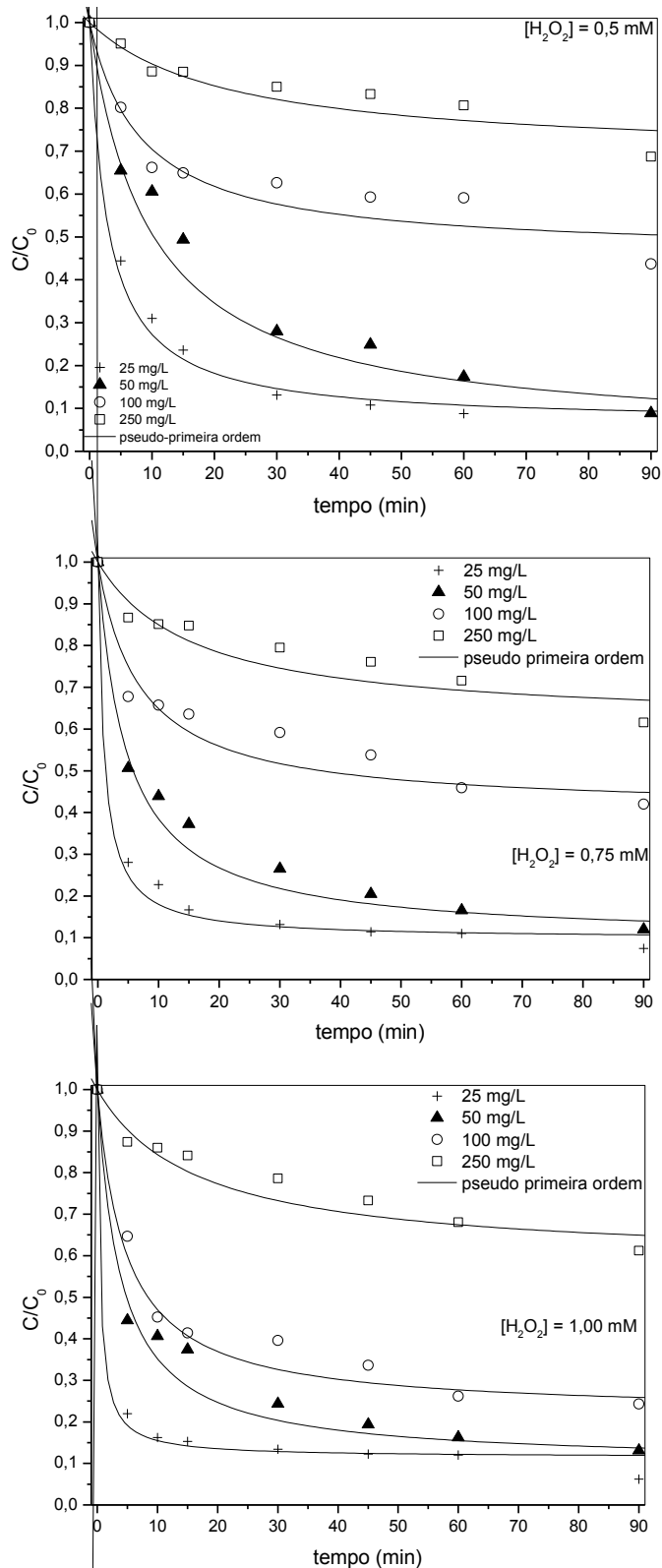
Os perfis cinéticos encontrados para a descoloração/degradação do azo corante AR66 segundo o processo Fenton estão apresentados nas Figuras 26 a 28.

Figura 26 - Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do *AcidRed 66* segundo o processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). $T = 27^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,017\text{ mM}$.



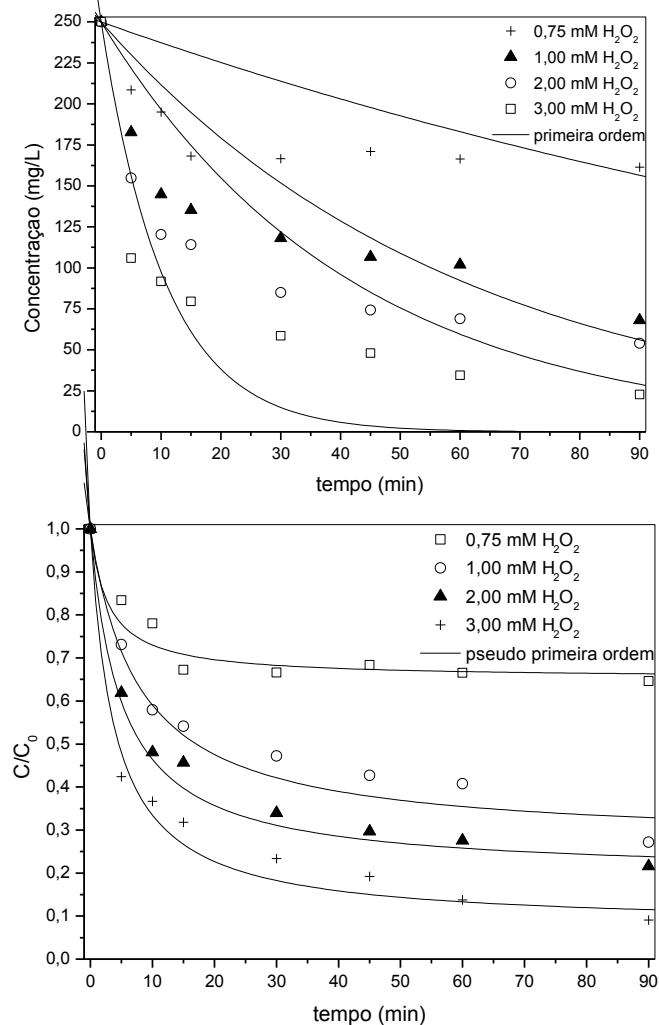
Fonte: Autor (2013).

Figura 27 – Cinética de pseudo-primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do *AcidRed 66* segundo o processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). $T = 27^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,017\text{ mM}$.



Fonte: Autor (2013).

Figura 28 - Modelagem cinética de primeira ordem e pseudo primeira ordem para a otimização da concentração de oxidante na descoloração do *AcidRed 66* a 250 mg/L via processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). $T = 27^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,085 \text{ mmol/L}$.



Fonte: Autor (2013).

As constantes cinéticas obtidas para a modelagem cinética nas diferentes condições experimentais para o processo Fenton estão apresentadas na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração da solução aquosa do azo corante *AcidRed* 66 segundo o processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Processo		C_0 (mg/L)	Descoloração %	Primeira Ordem		Pseudo Primeira Ordem		
$[\text{Fe}^{2+}]$ mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM			$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$1/m(\text{min}^{-1})$	$1/b$	R^2
0,017	0,50	25	91,2	0,0355	0,8374	0,3718	0,9425	0,9967
		50	91,1	0,0295	0,9105	0,0999	0,9714	0,9767
		100	56,3	0,0104	0,3887	0,0651	0,5403	0,9443
		250	31,3	0,0042	0,8531	0,0139	0,3147	0,8019
	0,75	25	93,8	0,1804	0,8652	0,8885	0,9428	0,9994
		50	91,4	0,0449	0,7947	0,1914	0,9946	0,9941
		100	58,1	0,0121	0,2897	0,0857	0,5939	0,9765
		250	38,4	0,0058	0,7669	0,0251	0,3886	0,8865
	1,00	25	93,8	0,2384	0,8618	1,8615	0,8851	0,9999
		50	92,2	0,0802	0,7402	0,2305	0,8998	0,9952
		100	62,4	0,0211	0,2846	0,1645	0,7799	0,9919
		250	38,8	0,0062	0,8039	0,0244	0,4151	0,9092
	0,75	100	96,3	0,0351	0,8523	0,9314	0,0789	0,9421
		250	55,3	0,0066	0,0861	0,0231	0,0527	0,9772
	0,085	250	57,1	0,0052	0,5531	0,0208	0,3473	0,9892
		1,00	72,8	0,0166	0,5842	0,0898	0,6932	0,9443
		2,00	78,4	0,0239	0,7274	0,1602	0,8039	0,9935
		3,00	90,9	0,0938	0,7678	0,2382	0,9229	0,9947

Fonte: Autor(2013).

Na Tabela 3 observa-se uma eficiência elevada e praticamente independente da concentração de peróxido (entre 0,5 e 1 mM) para concentrações até 50 mg/L quando adotada uma dosagem de Fe^{2+} de 0,017 mM. Por outro lado os ganhos cinéticos são significativos com o aumento da concentração de oxidante. Para as concentrações mais elevadas (100 e 250 mg/L) do azo corante as eficiências de degradação são inferiores (38 a 62%). No estudo observa-se que e níveis de 0,75 mM de H_2O_2 e 0,034 mM de Fe^{2+} são suficientes (> 90% de eficiência) para o tratamento de soluções até 100 mg/L, enquanto que para soluções a 250 mg/L de AR66 a otimização só pode ser alcançada para níveis de 3,0 mM de H_2O_2 e de 0,085 mM de Fe^{2+} . Porém, neste último caso a cinética reacional é bem mais lenta ($1/m = 0,2382 \text{ min}^{-1}$) que a observada para o nível de 100 mg/L ($1/m = 0,9314 \text{ min}^{-1}$). De forma semelhante Fu, Wang e Tang (2010) observaram uma redução significativa das constantes cinéticas, de $0,1571 \text{ min}^{-1}$ a $0,0765 \text{ min}^{-1}$, com o aumento da concentração inicial do *AcidRed*

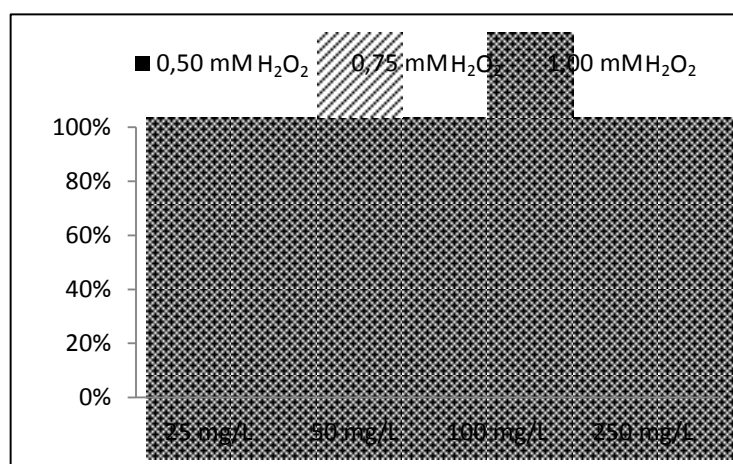
73 (100 a 300 mg/L) no processo Fenton. As concentrações de H_2O_2 e íons Fe^{2+} empregadas foram de 2,00 mmol/L e 0,3 g/L, respectivamente.

5.1.4 Processo foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

5.1.4.1 Eficiência da concentração de oxidante e íons ferrosos no sistema $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Na Figura 29 estão apresentados os resultados de descoloração das soluções de AR66 segundo o processo foto-Fenton.

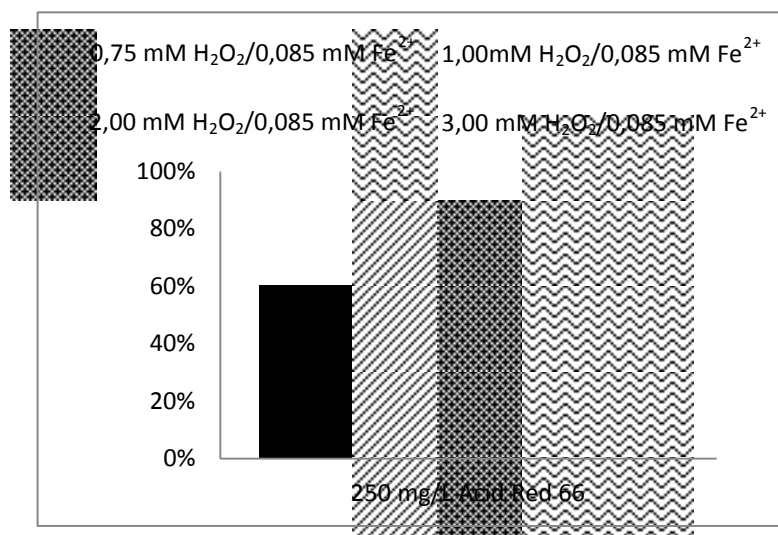
Figura 29 –Descoloração via processo foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) do *AcidRed 66* em meio aquoso para diferentes concentrações de corante e oxidante. $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,017 \text{ mmol/L}$.



Fonte: Autor (2013).

Na Figura 29 pode-se observar que o processo foto-Fenton, assim como o Fenton, não se mostrou eficiente somente a 250 mg/L de *AcidRed 66* alcançando níveis insatisfatórios de degradação (< 65%) nesta concentração mais elevada. Esse resultado pode ser relacionado a maior absorção da radiação UV pela molécula corante, o que não favorece a formação de radicais hidroxilas (MAEZONO, 2011). Assim experimentos adicionais em maiores níveis de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) são necessários visando otimização. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Otimização da concentração de oxidante (H_2O_2) na descoloração a 27°C do azo corante *AcidRed 66* a 250 mg/L via processo foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 31,2\text{ mW/cm}^2$.

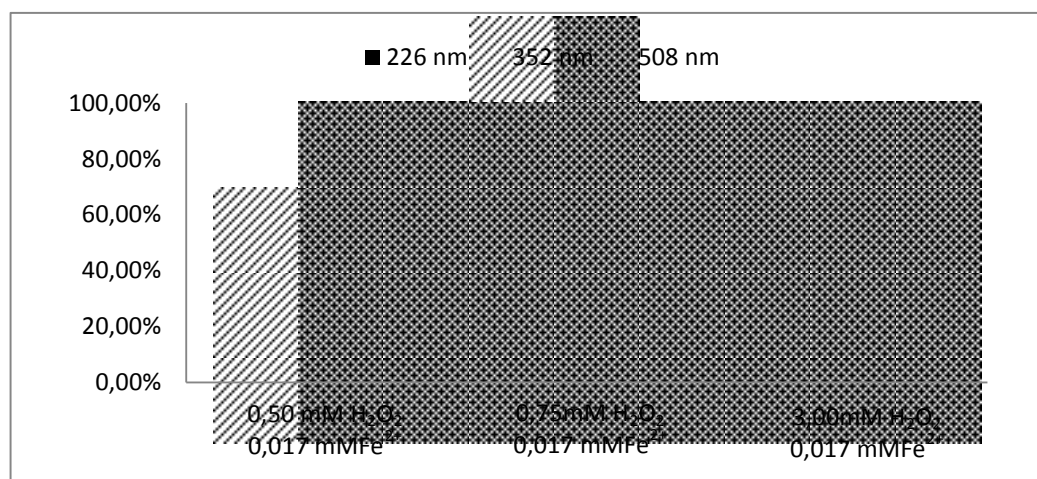


Fonte: Autor (2013).

Os percentuais de descoloração do azo corante sob maiores concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} aumentaram de 60% para valores entre 83 e 91%. Em relação ao processo Fenton na concentração de 250 mg/L as eficiências de descoloração foram muito semelhantes, tornando desnecessário o uso da radiação nesse nível de aplicação.

A Figura 31 apresenta os níveis de degradação/mineralização e descoloração do azo corante AR66 nos diferentes comprimentos de onda monitorados.

Figura 31 - Descoloração/degradação do corante *AcidRed 66* a 27°C segundo processo foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). $C_0 = 250\text{ mg/L}$, $I_0 = 31,2\text{ mW/cm}^2$.

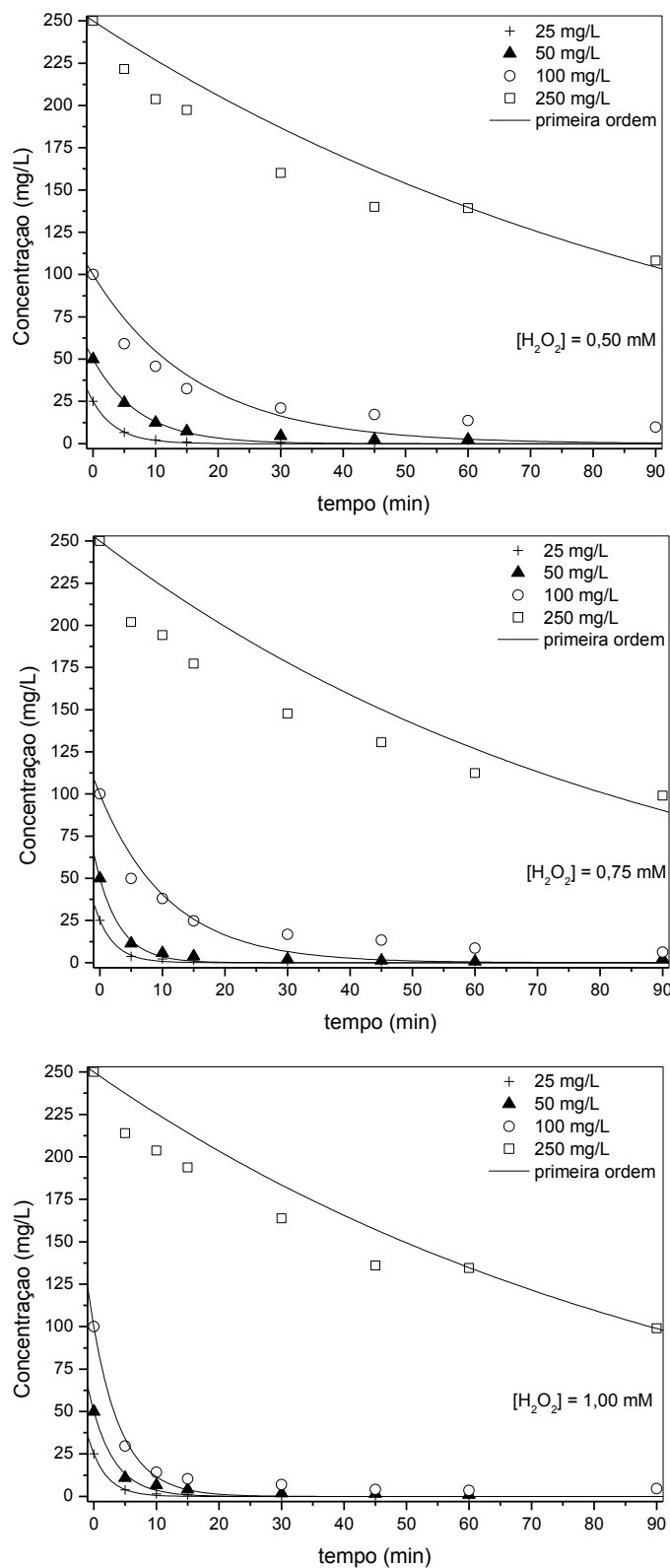


Fonte: Autor (2013).

Na Figura 31 observa-se que a degradação segundo o processo foto-Fenton é inferior a encontrada nos processos Fenton e fotoquímico, com valores entre 30 e 45% para a maior concentração de corante testada. Por outro lado a eficiência de descoloração permanece elevada (~ 85%). Estes resultados sugerem a formação de intermediários moleculares mais complexos durante a reação foto-Fenton (DESOKY; GHONEIM; ZIDAN, 2010; DU; ZHOU; LEI, 2006).

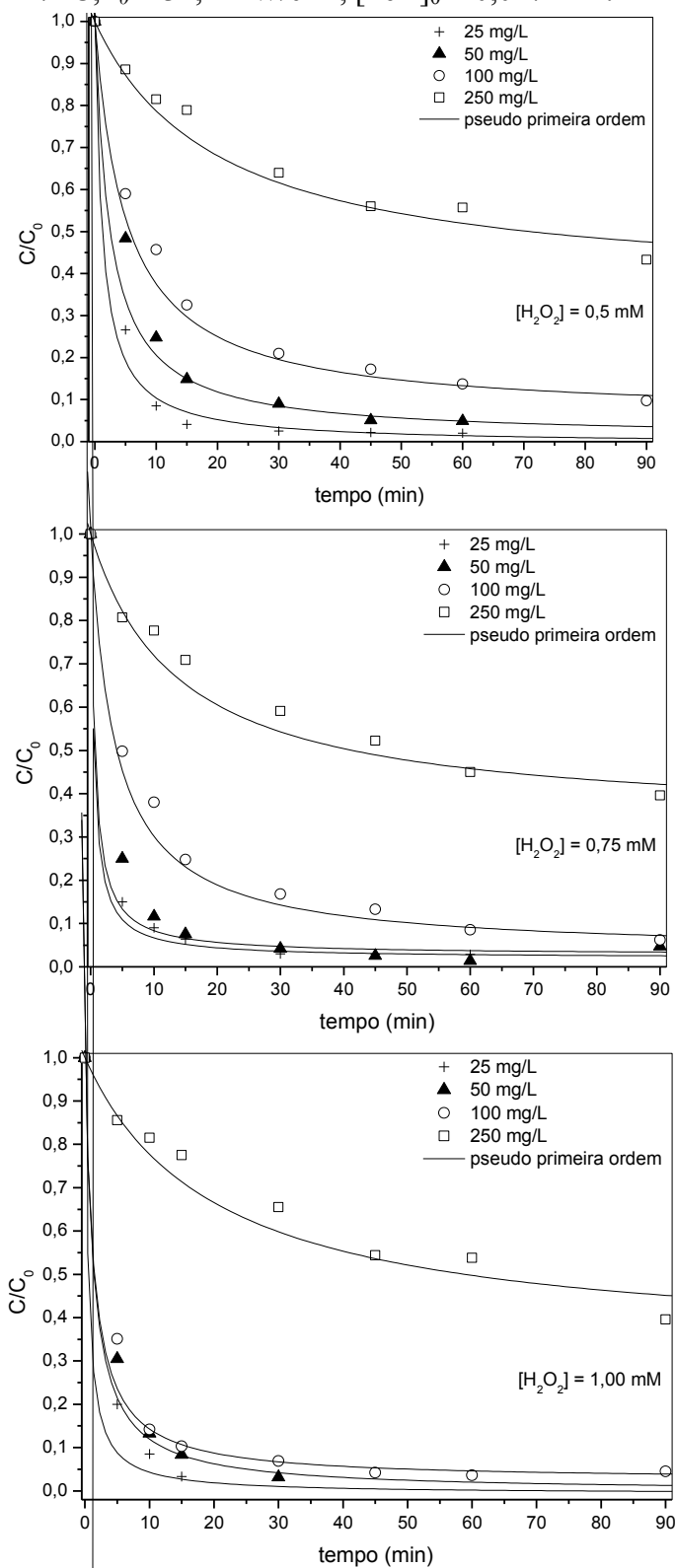
Os perfis cinéticos de primeira ordem e pseudo primeira ordem para a descoloração do *AcidRed 66* segundo o processo foto-Fenton estão ilustrados nas Figuras 32, 33 e 34.

Figura 32 – Cinética de primeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do *AcidRed 66* segundo o processo foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂). T= 27 °C, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,017 \text{ mM}$.



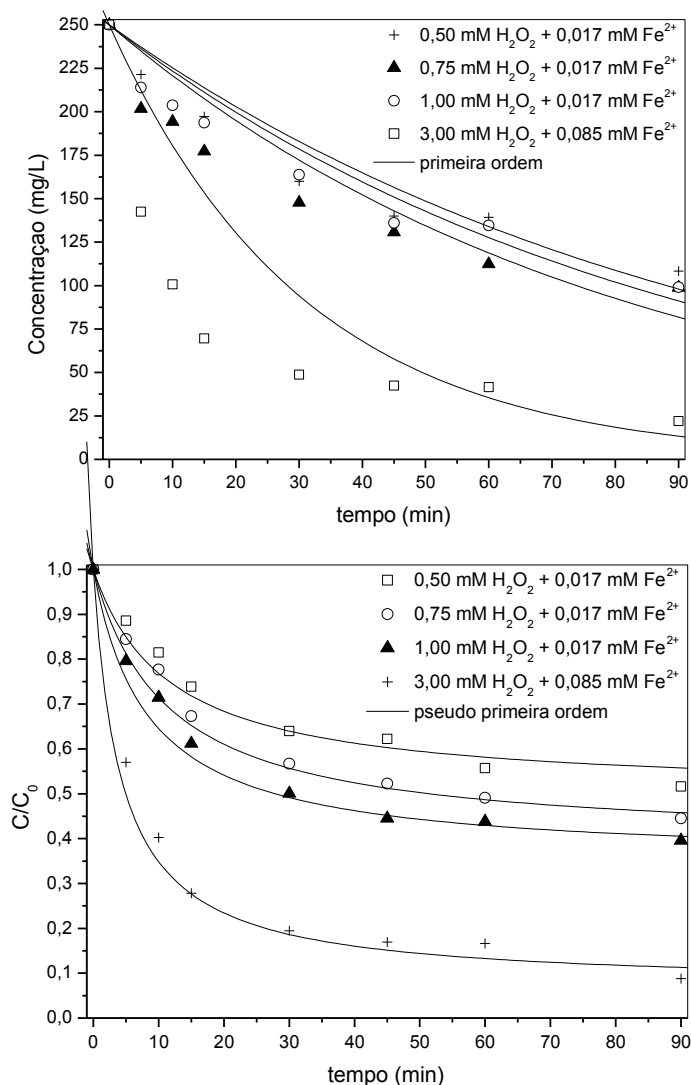
Fonte: Autor (2013).

Figura 33 – Cinética de pseudoprimeira ordem para o efeito da concentração inicial de corante e oxidante na descoloração do *AcidRed66* segundo o processo foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,017 \text{ mM}$.



Fonte: Autor (2013).

Figura 34—Modelagem cinética para a otimização da concentração de oxidante (H_2O_2) e de íons Fe^{2+} na descoloração a 27°C do azo corante *AcidRed 66* a 250 mg/L via processo foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). $I_0 = 31,2\text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

As constantes cinéticas encontradas segundo os modelos em estudo para a degradação corante AR66 segundo o processo foto-Fenton estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos a 27 °C para a descoloração/degradação da solução aquosa do azo corante *AcidRed* 66 segundo o processo foto-Fenton.

Processo		C_0 (mg/L)	Descoloração %	Primeira Ordem		Pseudo Primeira Ordem		
[Fe ²⁺], mM	[H ₂ O ₂], mM			k_1 (min ⁻¹)	R ²	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
0,017	0,50	25	95,8	0,2574	0,9882	0,8183	1,0058	0,9567
		50	94,9	0,1347	0,9817	0,4001	0,8906	0,9921
		100	87,3	0,0601	0,8992	0,1859	0,9399	0,9956
		250	56,7	0,0097	0,9361	0,0432	0,4993	0,9314
	0,75	25	97,1	0,3468	0,9839	1,8491	1,0199	0,9998
		50	99,3	0,2626	0,9826	1,1825	0,9723	0,9986
		100	92,8	0,0903	0,9164	0,2506	0,9672	0,9968
		250	60,4	0,0103	0,9081	0,0539	0,6099	0,9314
	1,00	25	96,7	0,3616	0,9971	1,9268	1,0067	0,9932
		50	96,8	0,2647	0,9787	1,2334	0,9759	0,9977
		100	97,5	0,2151	0,9748	0,9614	0,9701	0,9996
		250	64,4	0,0113	0,9527	0,0778	0,6498	0,9851
	2,00	250	83,2	0,0229	0,9258	0,0829	0,8574	0,9431
0,085	2,00	250	84,4	0,0161	0,5721	0,3954	0,8475	0,9193
	3,00	250	84,7	0,0325	0,5458	0,4181	0,9289	0,9947

Fonte: Autor (2013).

O modelo de pseudo primeira ordem mostrou um bom ajuste aos dados experimentais, apresentando valores de R² entre 0,9314 a 0,9996. Já o modelo de primeira ordem apresentou um bom ajuste apenas nos processos com 0,017 mmol/L Fe²⁺ enquanto em concentrações iguais a 0,085 mmol/L de Fe²⁺ apresentou um R² menor que 0,60.

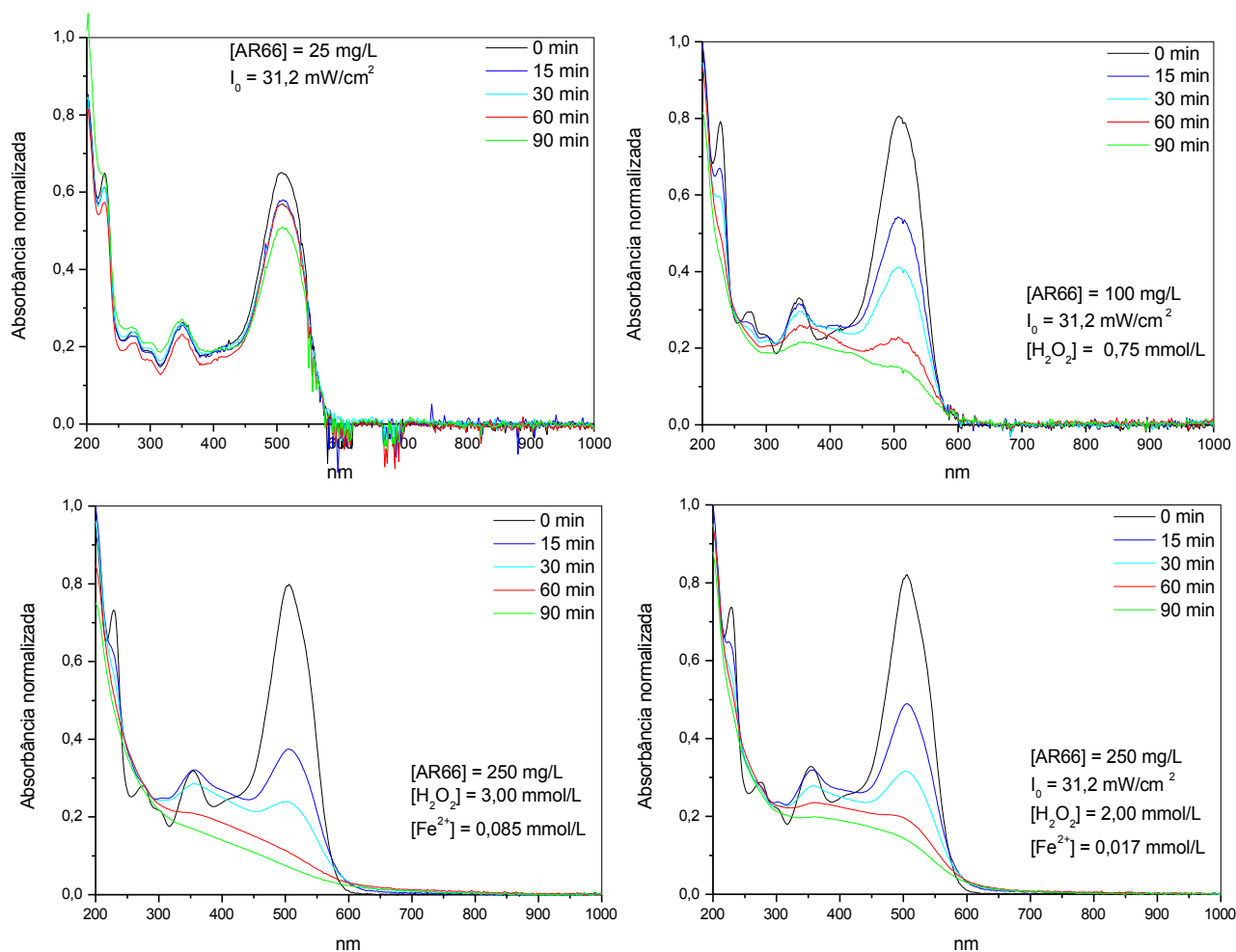
De modo semelhantes aos demais processos oxidativos, o processo foto-Fenton apresenta elevados valores da capacidade oxidativa e da constante cinética a baixas concentrações iniciais até o limite de 100 mg/L, sendo a concentração de 250 mg/L de corante um fator limitante a oxidação. Neste casos as eficiências de degradação e a cinética reacional foram otimizadas (~84,4% e 0,3954 min⁻¹) somente para níveis de 2,0 mM de oxidante e de 0,085 mM de íons Fe²⁺. Lucas e Peres (2006) avaliaram a descoloração do *Reactive Black5* através dos processos Fenton e foto-Fenton e observaram o mesmo efeito na redução da descoloração do efluente de 98% para 88% com o aumento da concentração inicial do corante.

5.2 Caracterização dos co-produtos de degradação

5.2.1 Caracterização das soluções pós-tratamento via espectroscopia UV-Vis

A caracterização inicial dos co-produtos reacionais da descoloração para os processos estudados: UV; UV/H₂O₂; Fe²⁺/H₂O₂ e UV/Fe²⁺/H₂O₂ foi realizada através de varreduras na região do UV-Vis. Os espectros de absorção molecular obtidos estão mostrados na Figura 35.

Figura 35 - Espectro de absorção no UV-Vis para a descoloração/degradação do azo corante *AcidRed 66* a 27 °C segundo os processo oxidativos avançados investigados.



Fonte: Autor (2013).

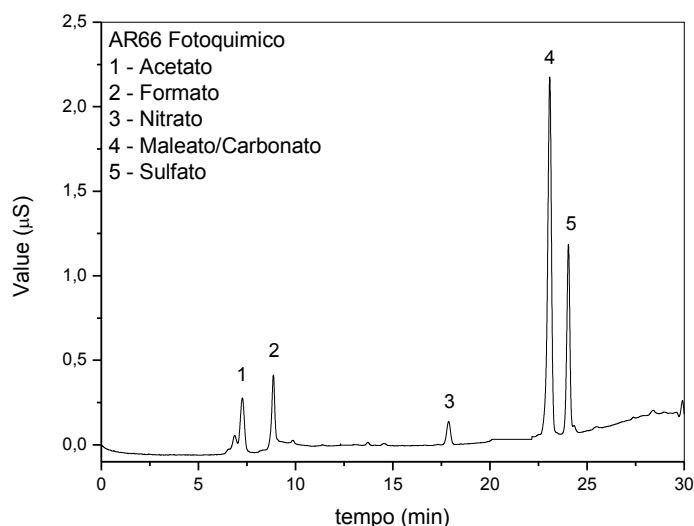
Na Figura 35 pode-se observar espectros de absorção molecular muito semelhantes em todos os processos caracterizando um processo homogêneo quanto ao mecanismo de oxidação da molécula corante. Em geral para todos os sistemas observa-se uma intensa redução da banda cromófora a 508 nm característica da quebra da ligação azo do composto e do anel naftênico a 352 nm caracterizando uma degradação parcial da estrutura naftalênica e um provável acúmulo de subprodutos com configuração aromática mais simples, haja visto a

intensidade ainda elevada de absorção na região espectral entre 200 e 250 nm (banda benzênica), conforme observado por (GAO *et al.*, 2012).

5.2.2 Análise de co-produtos via cromatografia iônica

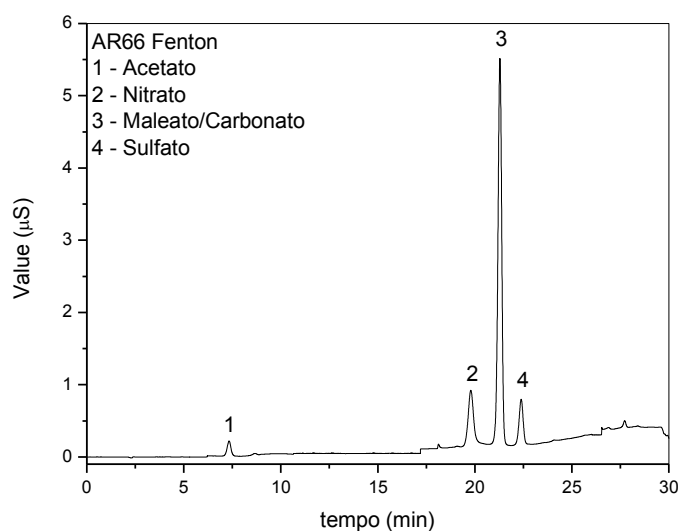
As soluções remanescentes dos tratamentos foram também analisadas via cromatografia iônica para determinação dos teores de nitrato e sulfato visando avaliar a extensão da mineralização ocorrida. Oportunamente foram identificados também a presença dos íons de acetato, formato, maleato e carbonato, oxalato, que caracterizam a degradação da molécula alvo com formação de substâncias menos complexas e menos tóxicas (HUA; MA; ZHANG, 2013). As Figuras 36, 37 e 38 mostram os perfis cromatográficos obtidos. O processo UV não foi investigado devido a sua baixa eficiência degradativa.

Figura 36 - Cromatograma de íons das amostras após tratamento fotoquímico do azo corante *AcidRed 66* em meio aquoso. $C_0 = 25$ mg/L; $I_0 = 31,22$ mW/cm²; [H₂O₂] = 0,75 mM.



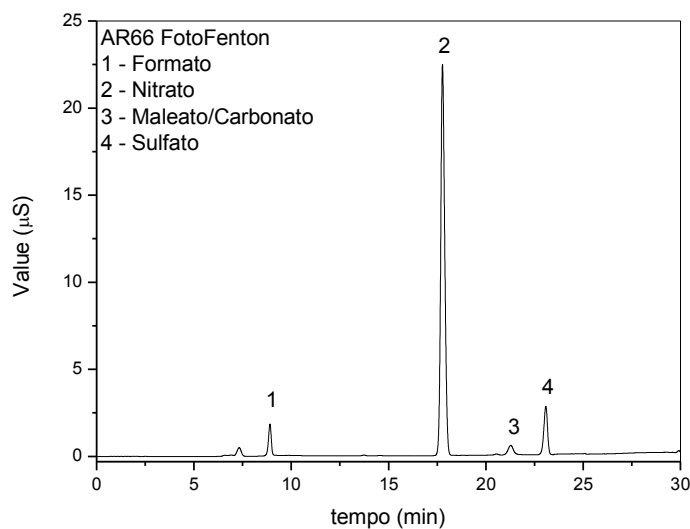
Fonte: Autor (2013).

Figura 37 - Cromatograma de íons da amostra após tratamento Fenton do azo corante *AcidRed* 66 em meio aquoso. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75 \text{ mM H}_2\text{O}_2$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,017 \text{ mmol/L}$.



Fonte: Autor (2013).

Figura 38 - Cromatograma de íons da amostra após tratamento Foto-Fenton do azo corante *AcidRed* 66 em meio aquoso. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$; $I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75 \text{ mM H}_2\text{O}_2$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,017 \text{ mmol/L}$.



Fonte: Autor (2013).

O teor de mineralização obtido é baseado na oxidação total de cada azo corante que produz como principais espécies inorgânicas os ânions sulfato e nitrato. Assim na Tabela 5 estão apresentados os valores obtidos do teor de mineralização a partir dos experimentos realizados tomando como base, para fins de comparação, concentrações de 25 mg/L do azo corante *AcidRed* 66.

Tabela 5 - Teor de Mineralização do azo corante *AcidRed* 66 ($C_0 = 25$ mg/L) após tratamento avançado.

Processo	Condições	Teor de Mineralização	
		% NO_3^-	% SO_4^{2-}
UV	31,2 mW/cm ²	1,68	2,26
UV/H ₂ O ₂	0,75 mM H ₂ O ₂ /31,2 mW/cm ²	1,72	6,26
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,75 mM H ₂ O ₂ /0,017 mM Fe ²⁺	21,7	8,65
UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,75 mM H ₂ O ₂ /0,017 mM Fe ²⁺ /31,2 mW/cm ²	22,7	9,09

Os percentuais de mineralização encontrados ao final de cada tratamento mostram uma degradação apreciável do azo corante *AcidRed* 66 apenas nos processos Fenton e foto-Fenton. Karkmazet *al.* (2004) observou comportamento semelhante na oxidação do *AcidRed* 27, onde foram observados níveis de mineralização a nitrato e sulfato entre 15 e 20 %, sendo também identificados ânions orgânicos como acetato e formato. Os resultados também mostram a maior suscetibilidade do grupo azo (-N=N-) quando comparada com o grupo sulfônico (-SO₃⁻) ao ataque pelos radicais $\bullet\text{OH}$. Esse comportamento pode estar associado à elevada densidade eletrônica na região do grupo azo por conta da ligação π e o par de elétrons não-ligantes presente no átomo de nitrogênio. Já no grupo sulfônico, o enxofre apresenta os seus pares eletrônicos da camada de valência em ligação coordenada com átomos de oxigênio sugerindo assim uma maior resistência a ataques eletrofílicos (SOLOMONS; FRYHLE, 2011).

5.2.3 Caracterização físico-química dos efluentes aquosos

Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros físico-químicos das soluções aquosas de *AcidRed* 66 após os tratamentos fotolítico, fotoquímico, Fenton e foto-Fenton.

Tabela 6 - Parâmetros de caracterização físico-química das soluções aquosas do azo corante *AcidRed 66* após a aplicação dos tratamentos avançados em estudo.

Processo	C_0 (mg/L)	Descoloração %	Redução DQO %	pH_{final}
UV ($I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2$)	250	3,28	2,51	5,78
$I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2/1 \text{ mM H}_2\text{O}_2$	250	57,8	27,6	4,33
$3\text{mM H}_2\text{O}_2/0,085 \text{ mM Fe}^{2+}$	250	90,9	55,2	3,06
$I_0 = 31,2 \text{ mW/cm}^2/2 \text{ mM H}_2\text{O}_2/$ $0,085 \text{ mM Fe}^{2+}$	250	84,4	38,2	3,46

Na Tabela 6 observa-se que para os tratamentos avançados em estudo os valores de remoção de DQO a 250 mg/L variaram entre 2,51 e 55,2%, os quais são relativamente baixos para aplicações ambientais. Este fato evidencia a maior recalcitrância da molécula corante nesta condição elevada de concentração, independente do processo oxidativo aplicado. De forma semelhante, Gutowska, Kaluzna-Czaplinska, Józwiak (2007) avaliaram a degradação do *Reactive Orange 113* e observaram remoção de 70% somente após 5 horas de experimentos.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos foi possível concluir que:

- a) A intensidade luminosa de $31,2 \text{ mW/cm}^2$ mostrou-se a mais eficiente para a descoloração fotolítica (UV) do corante. Assim processos fotoquímicos (UV/ H_2O_2) nesta intensidade de radiação na presença de concentrações de oxidante entre 0,5 e 1,0 mM produziram descolorações efetivas ($> 90\%$) das soluções aquosas para concentrações até 100 mg/L do corante. Na concentração de 250 mg/L observa-se um efeito inibidor da ação dos radicais hidroxilos.
- b) Nos processos Fenton e foto-Fenton a concentrações de 250 mg/L do azo corante *AcidRed* 66 alcançaram-se percentuais de descoloração próximo a 90 % quando as maiores quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+} foram aplicadas, respectivamente de 3,0 mM e 0,085 mM, o que possibilita uma degradação mais quantitativa da molécula corante. Oportunamente os níveis de degradação são praticamente totais (100%) para concentrações até 100 mg/L do AR66 segundo estes processos.
- c) Comparativamente diante dos processos apresentados pode-se inferir uma ordem de eficiência de descoloração/degradação do corante AR66 em meio aquosos e a temperatura ambiente do tipo: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (91%) $\geq$ UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (85%) $>$ UV/ H_2O_2 (69%) $>>>>$ UV (3%).
- d) Quanto a cinética reacional, os maiores valores da constante de pseudo-primeira ordem obtidas nas condições ótimas de cada processo foram de: $0,0166 \text{ min}^{-1}$ para o processo UV; $1,1411 \text{ min}^{-1}$ para o processo UV/ H_2O_2 ; $1,8615$ para o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $1,9268$ para o UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Em geral pode-se observar que os processos na presença de oxidante forte (H_2O_2) são pelo 100 vezes mais rápidos que o processo unicamente ativado por radiação.
- e) As análises por absorção molecular no UV-Vis não indicaram formação significativa de co-produtos orgânicos ao final dos processos estudados indicando um moderado grau de degradação para os sistemas oxidativos investigados. Os teores de nitrato, sulfato e a presença de íons como acetato, formato, maleato, carbonato evidencia a mineralização da molécula.

f) Os processos de tratamento desenvolvidos no presente trabalho se mostraram eficientes na descoloração das soluções aquosas do azo corante, constituindo uma boa alternativa para aplicações futuras de tratamento de efluentes industriais.

Como sugestões para trabalhos futuros a partir deste estudo destaca-se:

- Avaliar a aplicabilidade dos processos estudados para outras moléculas corantes de interesse ambiental.
- Investigar a aplicação de processos heterogêneos (fotocatalítico, eletroquímico, etc) na degradação de moléculas de azo corantes *AcidRede* de outras classes químicas de interesse.
- Investigar a formação de co-produtos de degradação usando técnicas de espectrofotometria de massa (HPLC/MS) para avaliação mecanística das rotas oxidativas aplicadas.
- Avaliar a toxicidade dos efluentes gerados usando ensaios biológicos ou enzimáticos padronizados.
- Realizar estudos econômicos e de *scale-up* das operações visando futuras aplicações em campo.

REFERÊNCIAS

ABIT. Perfil do Setor com dados referentes a 2011. Disponível:

<http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=1&id_sub=4&idioma=PT>. Acesso em: 01 junho 2012.

ABREU, M. C. S.; SILVA FILHO, J. C. L.; OLIVEIRA, B. C.; HOLANDA JÚNIOR, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. **Gestão de Produção**, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 159-172, 2008.

AKAR, S. T.; UYSAL, R. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 162, p. 591-598, 2010.

AKBARI, A.; REMIGY, J. C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 601-609, 2002.

ALEBOYEH, A.; OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H. Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1530-1535, 2009.

ALEKSIĆ, M.; KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYŃSKA, D.; BOŽIĆ, A. L. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs. **Desalination**, v. 257, p. 22-29, 2010.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, V. C. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais**. 2006. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n.5, p. 543-550, 2009.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; FATHI, H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 816-821, 2006.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 98-102, 2007.

BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação das águas quanto ao seu uso e parâmetros de qualidade da água. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 053, p. 58-63. março. 2005.

CARDOSO, G. B. **Avaliação de diferentes tratamentos de efluente têxtil simulado contendo o azo corante preto de Diresul**. 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010.

CARLIELL, C. M.; BARCLAY, S. J.; SHAW, C.; WHEATLEY, A. D.; BUCKLEY, C. A. The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive azo dye. **Environmental Technology**, v. 19, p. 1133-1137, 1998.

CEARÁ é o 5º maior produtor têxtil do País em 2012. **Jornal o Povo**, Fortaleza, 22 agosto 2013. Disponível em: <<http://www.opovo.com.br/app/opovo/economia/2013/08/22/noticias/jornaleconomia,3115057/ceara-e-o-5-maior-produtor-textil-do-pais-em-2012.shtml>>. Acesso em: 08 setembro 2013.

ÇENTIN, D.; DÖNMEZ, G. Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 926-930, 2006.

CHANG, M-W; CHUNG, C.C.; CHERN, J.M.; CHEN, T.S. Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. **Chemical Engineering Science**. v. 65, n.1, p.135-140, 2010.

COSTA, A. C. R.; ROCHA, E. R. P. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, n. 29, p. 159-202, 2009.

DANESHVAR, N; RABBANI, M.; MORDIRSHAHLA, BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p. 155-160, 2005.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. **Desalination**, v. 269, p. 291-293, 2011.

DEZOTTI, M. C. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto de Engenharia Química).

DESOKY, H. S.; GHONEIM, M. M.; ZIDAN, N. M. Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation. **Desalination**, v. 264, p. 143-150, 2010.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 859-865, 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2 ed. São Carlos, RiMa. 2005. 1565 p.

FRANCISCON, E.; PIUBELI, F.; FANTINATTI-GARBOGGINI, F.; MENEZES, C. R.; SILVA, I. S.; CAVACO-PAULA, A.; GROSSMAN, M. J.; DURRANT, L. R.

Polymerization study of the aromatic amines generated by the biodegradation of azo dyes using the laccase enzyme. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 46, p. 360-365, 2010.

FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 17-22, 2010.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J.; SHAO, L. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. **Chemosphere**, v. 89, p. 190-197, 2012.

GARCIA, J. C. **Degradação Fotocatalítica Artificial E Solar De Efluentes Têxteis Por Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO₂**. 2006. 205 p. Tese (Doutorado em Ciências)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

GÖKÇEN, F.; ÖZBELGE, T. A. Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red-151 solutions and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 114, p. 99-104, 2005.

GORINI, A. P. F. Panorama do setor têxtil no Brasil e no mundo: reestruturação e Perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 12, p. 17-50, 2000.

GUTOWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; JOZWIAK, W. K. Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 41-46, 2007.

HASSAN, H.; HAMEED, B.H. Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe-zeolite Y type catalyst. **Desalination**, v. 276, p. 45-52, 2011.

HUA, L.; MA, H.; ZHANG, L. Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/γ-Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 90, p. 143-149, 2013.

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

IDEL-AOUAD, R.; VALIENTE, M.; YAACOUBI, A.; BOUMEDIENE, T.; LÓPEZ-MESAS, M. Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 745-750, 2011.

JAAFAR, N. F.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; MUHID, M. N. M.; SAPAWE, N.; SATAR, M. A. H.; ASAARI, H. Photodecolorization of methyl orange over α -Fe₂O₃-supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 112-122, 2012.

JAMAL, F.; QIDWAI, T.; PANDEY, P. K.; SINGH, R.; SINGH, S. Azo and anthraquinone dye decolorization in relation to its molecular structure using soluble *Trichosanthes dioica* peroxidase supplemented with redox mediator. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1218-1223, 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms e selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LIN, J.; ZHAO, X.; LIU, D.; YU, Z.; ZHANG, Y.; XU, H. The decoloration and mineralization of azo dye C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 541-546, 2008.

LIU, W. J.; ZENG, F. X.; JIANG, H.; ZHANG, X.S.; LI, W. W. Composite Fe₂O₃ and ZrO₂/Al₂O₃ photocatalyst: Preparation, characterization, and studies on the photocatalytic activity and chemical stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 9-18, 2012.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236-244, 2006.

MADHAVAN, J.; KUMAR, P.S.S.; ANANDAN, S.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of acid red 88 the combination of sonolysis and photocatalysis. **Separation Science and Technology**, v. 74, p. 336-341, 2010.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 990-1003, 2010.

MEDEIROS, A. G. **Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis**. 2011. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)- Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2011.

MELO, M. O. B. C. ; CAVALCANTI, G. A.; GONÇALVES, H. S.; DUARTE, S. T. V. G. Inovações Tecnológicas Na Cadeia Produtiva Têxtil: Análise E Estudo De Caso Em Indústria No Nordeste Do Brasil. **Revista Produção**, v. 7, n.2, p 99-117, 2007.

MODIRSHALA, N; BEHNAJADY, M. A.; GHANBARY, F. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, v.73, p. 305-310, 2007.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H. PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 1-8, 2012.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. **Desalination**, v. 185, p. 449-456, 2005.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P.

Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n.5, p. 900-904, 2012.

NEAMTU, M; SIMINICEANU, I; YEDILER, A; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, n. 2, p. 93-99, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA JÚNIOR, I. B. **Fotodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) em solução aquosa usando processos UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂/Ti-MCM-41**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental)- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2012.

ÖZCEŞMECI, I.; GELIR, A.; GÜL, A. Synthesis and photophysical properties phthalocyaninepyrene dyads. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 954-960, 2012.

PRIETRO-RODRIGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGÜERA, A. RODRIGUEZ, E. M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, p. 1521-1528, 2013.

QIANG, Z.; DONG, H.; ZHU, B.; QU, J.; NIE, Y. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). **Chemosphere**, v. 92, p. 986-992, 2013.

RIVAS, F.J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 407-414, 2008.

RUIZ, E. J.; HERNÁNDEZ-RAMIREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes

mineralization: Effect of current density, Fe^{2+} and dye concentrations.

Chemical Engineering Journal, v. 171, p. 385-392, 2011.

SAIEN, J.; OJAGHLOO, Z.; SOLEYMANI, A. R.; RASOULIFARD, M. H. Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nanotitania hydrogen peroxide and potassium persulfate.

Chemical Engineering Journal, v. 167, p. 172-182, 2011.

SALGADO, B. C. B. **Descoloração de efluentes têxteis via processos oxidativos avançados fenton e fotoassistidos**. 2009. 157 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental)- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2009.

SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments. **Journal of Biotechnology**, v. 115, p. 345-353, 2005.

SILVA, A. C.; PIC, J. S.; SANT'ANNA JÚNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 965-971, 2009.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; AMORIM, M. T. S. P.; PARPOT, P.; TORRES, J. A.; CHAGAS, P. M. B. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, p. 9-14, 2012.

SILVEIRA, E.; MARQUES, P. P.; SILVA, S. S.; LIMA-FILHO, J. L.; PORTO, A. L. F.; TAMBOURGI, E. B. Selection of *Pseudomonas* for industrial textile dyes decolourization. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 230-235, 2009.

SOLANKI, K.; SUBRAMANIAN, S.; BASU, S. Microbial fuel cells for azo dye treatment with electricity generation: A review. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 564-571, 2013.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Organic Chemistry**. 10^a ed. Danver: John Wiley & Sons, 2011, 1277p.

SONG, Y.; LI, J. Degradation of C.I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/H₂O₂ combining ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 440-444, 2009.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro**. 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, S. M. A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 35-42, 2010.

SUGANE, A.; WATANABE, A.; OKADA, Y.; MORITA, Z. The stability of monochlorotriazinyl reactive dyes on cellulose films in aqueous alkaline solutions containing peroxide bleaching agents. **Dyes and Pigments**, v. 50, p. 223-241, 2001.

TAVARES, D. A. C. **Desconcentração produtiva regional e a cadeia têxtil no nordeste do Brasil pós-1990**. 2011. 191 p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento Econômico)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. Campinas: Ed. UNICAMP, 2004.

TUNÇ, S.; GÜRKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the Determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 431-442, 2012.

TURHAN, K.; DURUKAN, I.; OZTURKCAN, A.; TURGUT, Z. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 897-901, 2012.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VIANA, F. L. E.; ROCHA, R. E. V.; NUNES, F. R. M. A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios. **Revista Produção**, Santa Catarina, v. 8, n. 3, 2008.

VON SPERLING, M. Lodos ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997. 416 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

WANG, A.; QU, J.; LIU, H.; RU, J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. **Applied Catalysis, A: General**, v. 84, p. 393-399, 2008.

WANG, A.; QU, J.; RU, J.; LIU, H.; GE, J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 227-223, 2005.

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; HUANG, C.; XIE, X. G.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012.

YASAR, A.; AHMAD, N.; KHAN, A. A. I. YOUSAF, A. Decolorization of Blue CL-BR dye by AOPs using bleach wastewater as source of H_2O_2 . **Journal of Environment Science**, v. 19, p. 1183-1188, 2007.

YASSUMOTO, L.; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H_2O_2 /UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 30, n. 2, p. 117-124, 2009.