

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

BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS VIA
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FENTON E FOTOASSISTIDOS

FORTALEZA – CEARÁ

2009



BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS VIA
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FENTON E FOTOASSISTIDOS

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

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Co-Orientadora: Prof. Dra. Mabel Calina de França Paz

FORTALEZA – CEARÁ
Setembro de 2009

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)

- S164d Salgado, Bruno César Barroso.
Descoloração de efluentes têxteis via processos oxidativos avançados fenton e fotoassistidos / Bruno César Barroso Salgado. - 2009.
164 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2009.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.
Coorientação: Profa. Dra. Mabel Calina de França Paz.
1. Gestão Ambiental - Dissertação. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Corantes Têxteis. 4. Efluente Têxtil. 5. Cinética de Descoloração. I. Título.

CDD 628

BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS VIA
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FENTON E FOTO-ASSISTIDOS

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

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Profa. Dra. Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa
Instituto Federal do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo – EESC/USP

Aos meus queridos pais, Rômulo César e Célia Maria;
ao meu irmão, Breno Augusto; e especialmente à minha nova família:
minha esposa, Nathalie Gondim e minha filha, Júlia Ester;
por terem sempre me apoiado e por suas palavras de esperança.

Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados,
capacita os escolhidos.

Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar em busca da concretização dos meus objetivos.

À minha mãe, Célia Maria, pela dedicação constante em busca de uma boa educação para seus filhos, Eu e Breno Augusto, e por todo amor e carinho.

Ao meu pai, Rômulo César, pelo exemplo de homem, mostrando-se um referencial a ser seguido e por todas as batalhas da vida que ganhou em prol de sua família.

À minha amada esposa, Nathalie Gondim, por se mostrar não apenas uma adorável companheira, mas também uma excelente amiga, confortando-me com palavras de esperança nos momentos mais difíceis. E mais, por ter concebido o melhor presente de toda minha vida, nossa filha Júlia Ester, que só nos tem trazido fatos positivos e muita felicidade.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos, pela dedicação, respeito, profissionalismo e amizade.

À prof. Dra. Mabel Calina, pela co-orientação, apoio e amizade, sendo marcante sua constante alegria.

Aos professores Marcelo Zaiat e Kelly Rodrigues por comporem a banca julgadora e pelas sugestões e recomendações feitas para aperfeiçoamento deste trabalho.

À minha querida amiga Ionete Nogueira, pelas boas horas de conversa, por toda sua colaboração, sugestões e recomendações, que foram de grande importância.

Ao Prof. João Osvaldo, pelas palavras de sabedoria e por toda sua experiência.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ): Suzana, Mayara, Ivan, Hermerson, Larissa, Ana Alice, Alice Charmilene, Mira Raya, Julie, Jéssica e Isabelle, pelo apoio na execução do trabalho e pelos momentos de descontração.

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

À CAPES, pelo suporte financeiro concedido.

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

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o tratamento de efluentes têxteis utilizando processos oxidativos avançados (POA) do tipo fotólise direta (UV), fotoquímico (UV/H₂O₂) e reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). Experimentalmente foram avaliados os níveis de eficiência dos POA empregados na descoloração/degradação de efluentes sintético e real. Para desenvolvimento do estudo foram preparadas soluções aquosas dos corantes vermelho congo (azo) e índigo carmim (indigóide) a uma concentração inicial de 20 mg/L, simulando um efluente têxtil. O efluente real, por sua vez, foi obtido de uma lavanderia industrial têxtil localizada na zona urbana do município de Fortaleza-CE. Os estudos de descoloração dos efluentes foram executados a temperatura ambiente (27 °C) em um reator horizontal de vidro com volume reacional de 300 mL, dotado de 3 lâmpadas UV de 8 W. Inicialmente foi investigada a influência dos parâmetros reacionais envolvidos em cada processo oxidativo empregado. Estudos de otimização revelaram uma concentração ótima de 0,1 mM em íons ferrosos e 0,2 mM de peróxido de hidrogênio na reação Fenton para as soluções aquosas dos corantes, enquanto que para o efluente industrial os valores foram de 1,0 e 5,0 mM, respectivamente para os íons Fe²⁺ e H₂O₂. Com relação aos processos foto-assistidos, a fotólise direta dos efluentes investigados processou-se melhor a uma intensidade luminosa (I₀) de 45 mW/cm², enquanto que para o processo fotoquímico (UV/H₂O₂) sob mesma I₀ operou-se a concentrações finais de 0,2 mM e 5,0 mM, respectivamente para os efluentes sintético e real. Os resultados de descoloração para a solução do corante indigóide mostraram total remoção de cor para todos os POA aplicados, ao passo que para o corante vermelho congo foram alcançadas remoções máximas de 96,8, 97,3 e 100%, respectivamente para os processos fotoquímico, de fotólise direta e reação Fenton. No efluente industrial, a eficiência de descoloração foi, na ordem, de 47,5%, 69,2% e 93,7% para os processos de fotólise direta, UV/H₂O₂ e reação Fenton. Paralelamente, estudos cinéticos revelaram que o modelo empírico de primeira-ordem adotado é o que melhor ajusta os dados experimentais obtidos. Finalmente, a análise por espectroscopia UV-Vis mostrou que não há formação de co-produtos em concentrações detectáveis para nenhum dos efluentes investigados ao fim de cada período de tratamento.

Palavras-Chaves: Processos Oxidativos Avançados; Corantes Têxteis; Efluente Têxtil; Cinética de Descoloração.

ABSTRACT

In this work was studied the treatment of textile wastewater using advanced oxidative processes (AOP) type direct photolysis (UV), photochemical (UV/H₂O₂) and Fenton reaction (Fe²⁺/H₂O₂). Experimentally were evaluated the levels of efficiency of AOP in the decolorization/degradation of synthetic and real wastewaters. For development of the study were prepared aqueous solutions of dyes congo red (azo) and indigo carmine (indigoid) at an initial concentration of 20 mg/L, simulating a textile wastewater. The real effluent, in turn, was obtained from a textile industrial laundry located in the urban zone of Fortaleza-CE. The studies of decolorization of the effluents were performed at room temperature (27 °C) in a horizontal glass reactor with reaction volume of 300 mL, with 3 UV lamps of 8 W. Initially it was investigated the influence of reaction parameters involved in each oxidative process utilized. The optimization studies indicates concentration of ferrous ions at 0.1 mM and 0.2 mM of hydrogen peroxide in the Fenton reaction for the aqueous solutions of dyes, while for the industrial wastewater the values were 1.0 and 5.0 mM, respectively for the ions Fe²⁺ and H₂O₂. In the photooxidative processes, the direct photolysis of effluents investigated was optimized with a light intensity (I₀) of 45 mW/cm², while the photochemical process (UV/H₂O₂) operated under same I₀ at final concentrations of 0.2 mM and 5.0 mM, respectively, for synthetic and real wastewaters. The results of decolorization for solution of the indigoid dye showed total removal of color for all AOP applied, while for the dye congo red were achieved maximum removals of 96.8, 97.3 and 100%, respectively for the photochemical processes, direct photolysis and Fenton reaction. In the industrial wastewater, the efficiency of decolorization was, in order, of 47.5%, 69.2% and 93.7% for the processes of direct photolysis, UV/H₂O₂ and Fenton reaction. In addition, kinetic studies revealed that the empirical first-order model adopted is the best fit experimental from obtained data. Finally, analysis by UV-Vis spectroscopy suggests no formation of by-products in detectable concentrations in any of the wastewaters investigated.

Keywords: Advanced Oxidative Processes; Textile Dyes; Textile Wastewater; Kinetics of Decolorization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais: (1.1) – celulose, (1.2) – proteína e sintéticas: (1.3) – poliéster, (1.4) – poliamida.	5
Figura 2 – Exemplo de interação de hidrogênio entre um corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.	6
Figura 3 – Exemplo de interação covalente entre um átomo contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.	6
Figura 4 – Estrutura molecular genérica dos corantes azóicos conjugados a dois grupos aromáticos (AR).	7
Figura 5 – Estrutura molecular da 9,10-Antraquinona (a) e do corante vermelho disperso 60 (b).	8
Figura 6 – Estrutura molecular do índigo sintetizada pelo isatin.	8
Figura 7 – Estruturas moleculares da ftalocianina (a) e de seus derivados metálicos (b).	9
Figura 8 – Fluxograma genérico da produção e natureza dos despejos gerados no processamento de tecidos de algodão e sintéticos.	12
Figura 9 – Diagrama simplificado dos processos fotocatalíticos heterogêneos que ocorrem em uma partícula irradiada de um semicondutor.	22
Figura 10 – Estrutura molecular do corante têxtil índigo carmim (AB74).	30
Figura 11 – Estrutura molecular do corante têxtil vermelho congo (DR28).	31
Figura 12 – Desenho esquemático do reator utilizado nos processos oxidativos de tratamento.	34
Figura 13 – Expressão do modelo empírico de primeira-ordem de Chan e Chu.	39
Figura 14 – Espectro de absorção UV-Vis do corante vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.	43
Figura 15 – Espectros de absorção UV-Vis da solução aquosa do corante vermelho congo em meio natural ($\text{pH} = 7,5$) e ácido ($\text{pH} = 3$). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.	44

Figura 16 – Espectro de absorção UV-Vis do corante índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.	45
Figura 17 – Espectro de absorção UV-Vis do efluente industrial têxtil. $\text{pH} = 8,2$, $T = 27^\circ\text{C}$.	47
Figura 18 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e de Fe^{2+} (b) na descoloração da solução aquosa do corante vermelho congo segundo tratamento Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.	49
Figura 19 – Descoloração % da solução aquosa do corante vermelho congo segundo o processo de fotólise direta. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.	51
Figura 20 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e da intensidade luminosa (b) na descoloração da solução aquosa do corante vermelho congo via processo UV/ H_2O_2 . $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.	52
Figura 21 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e de Fe^{2+} (b) na descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.	56
Figura 22 – Descoloração % da solução aquosa do índigo carmim através do processo de fotólise direta. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.	57
Figura 23 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e da intensidade luminosa (b) na descoloração da solução aquosa do índigo carmim via processo UV/ H_2O_2 . $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.	58
Figura 24 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e de Fe^{2+} (b) na descoloração do efluente industrial têxtil via reação Fenton. $\text{pH}_0 = 3,0$, $T = 27^\circ\text{C}$.	63
Figura 25 – Influência de Intensidade luminosa (I) na fotólise direta do efluente têxtil após 60 minutos de exposição à radiação UV. $\text{pH}_0 = 8,2$, $T = 27^\circ\text{C}$.	65
Figura 26 – Influência da concentração de H_2O_2 e da intensidade luminosa (I_0) na descoloração do efluente têxtil via processo UV/ H_2O_2 após 60 minutos de tratamento. $\text{pH}_0 = 8,2$, $T = 27^\circ\text{C}$.	66

Figura 27 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 70

Figura 28 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 71

Figura 29 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via sistema oxidativo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ nas diversas dosagens de agente oxidante (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 72

Figura 30 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 74

Figura 31 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 75

Figura 32 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ nas diversas dosagens de H_2O_2 (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 76

Figura 33 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 78

Figura 34 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 79

Figura 35 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo via sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ nas diversas dosagens de H_2O_2 (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$. 80

- Figura 36 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 83
- Figura 37 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 84
- Figura 38 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via sistema oxidativo UV/ H_2O_2 nas diversas dosagens de agente oxidante (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 85
- Figura 39 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 87
- Figura 40 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 88
- Figura 41 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via sistema UV/ H_2O_2 nas diversas dosagens de H_2O_2 (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$ 89
- Figura 42 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 91
- Figura 43 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 92
- Figura 44 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem dos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim via sistema UV/ H_2O_2 nas diversas dosagens de H_2O_2 (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$. 93

Figura 45 – Modelagem cinética de primeira-ordem dos dados de descoloração do efluente industrial têxtil via reação Fenton ($\text{pH} = 3,0$), fotólise direta e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{pH}_0 = 8,2$). $T = 27^\circ\text{C}$.	96
Figura 46 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração do efluente industrial têxtil via reação Fenton ($\text{pH}_0 = 3,0$), fotólise direta e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{pH}_0 = 8,2$). $T = 27^\circ\text{C}$.	98
Figura 47 – Análise comparativa da variação espectral do vermelho congo frente aos processos oxidativos empregados.	101
Figura 48 – Análise comparativa da variação espectral do índigo carmim frente aos processos oxidativos empregados.	102
Figura 49 – Análise comparativa da variação espectral do efluente industrial têxtil frente aos processos oxidativos empregados.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados – POA.	14
Tabela 2 – Potencial de oxidação eletroquímica para vários sistemas oxidantes.	14
Tabela 3 – Condições experimentais dos processos oxidativos empregados no tratamento das soluções aquosas de índigo carmim e vermelho congo e do efluente industrial de lavanderia.	37
Tabela 4 – Caracterização físico-química da solução aquosa do corante vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.	43
Tabela 5 – Caracterização físico-química da solução aquosa do corante índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.	45
Tabela 6 – Caracterização físico-química do efluente industrial têxtil. $T = 27^\circ\text{C}$.	46
Tabela 7 – Descoloração % da solução aquosa do vermelho congo após tratamento via reação Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.	48
Tabela 8 – Descoloração % da solução aquosa do vermelho congo via processos foto-assistidos. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.	50
Tabela 9 – Caracterização da solução aquosa do vermelho congo pós-tratamento segundo os diversos processos oxidativos avançados estudados. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.	53
Tabela 10 – Descoloração % da solução aquosa do índigo carmim segundo tratamento via reação Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.	55
Tabela 11 – Descoloração % da solução aquosa do índigo carmim via processos foto-assistidos. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.	59
Tabela 12 – Caracterização da solução aquosa do índigo carmim pós-tratamento via diversos processos oxidativos avançados. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.	61
Tabela 13 – Descoloração % do efluente industrial após 60 minutos de tratamento via reação Fenton. $\text{pH}_0 = 3,0$, $T = 27^\circ\text{C}$.	63
Tabela 14 – Descoloração % do efluente industrial após uma hora de tratamento via processos foto-assistidos. $\text{pH}_0 = 8,2$, $T = 27^\circ\text{C}$.	65

Tabela 15 – Caracterização do efluente industrial têxtil pós-tratamento segundo os diversos processos oxidativos avançados estudados.	68
Tabela 16 – Valores da constante cinética segundo o modelo de primeira-ordem para os diferentes POA aplicados na descoloração do vermelho congo. $G_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.	73
Tabela 17 – Valores das constantes do modelo de Chan e Chu (2003) relacionadas à cinética dos processos oxidativos aplicados na descoloração da solução aquosa do vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.	77
Tabela 18 – Valores das constantes cinéticas e das ordens de reação do modelo de pseudo-primeira-ordem obtidos para os processos empregados na descoloração do corante vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.	81
Tabela 19 – Valores da constante cinética segundo o modelo de primeira-ordem para os diferentes POA aplicados na descoloração do índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.	86
Tabela 20 – Valores das constantes do modelo de Chan e Chu (2003) para os diferentes processos oxidativos aplicados na descoloração da solução aquosa do corante índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.	90
Tabela 21 – Valores das constantes cinéticas e das ordens de reação do modelo de pseudo-primeira-ordem obtidos para os processos empregados na descoloração do corante índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.	94
Tabela 22 – Valores da constante cinética k e avaliação do modelo de primeira-ordem para os diferentes POA aplicados na descoloração efluente industrial têxtil.	97
Tabela 23 – Valores das constantes relacionadas à cinética reacional segundo o modelo de Chan e Chu (2003) para os diferentes POA aplicados na descoloração do efluente industrial têxtil.	98
Tabela 24 – Valores das constantes segundo a modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração dos efluentes real e sintético através dos POA investigados.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Espécies aceptoras
a_0	Absorbância inicial
a_1	Absorbância em um tempo reacional pré-definido
$a_1/a_{0,teor}$	Taxa de remoção de cor obtida a partir dos modelos cinéticos
AB74	Acid Blue 74
AO10	Acid Orange 10
AO12	Acid Orange 12
AO8	Acid Orange 8
AR	Aromáticos
b	Ordem de reação para a luz ultravioleta na fotólise direta
C	Concentração residual ou remanescente
C_0	Concentração inicial
CI	Color Index
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
D	Espécies doadoras
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DR28	Direct Red 28
e_{cb}^-	Elétron excedente na banda de condução
E_g	Bandgap energy
e_{hid}	Elétron hidratado
E°	Potencial de oxidação
eV	Elétron-Volt

GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry
H ₂ Pc	Ftalocianina natural
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
h_{vb}^{+}	Lacuna na banda de valência
I_0	Intensidade luminosa
IC	Índigo Carmim
K	Kelvin
k	Constante cinética de primeira-ordem
$k'_{ap,UV/H_2O_2}$	Constante cinética da sinergia entre H ₂ O ₂ e intensidade luminosa
$k_{ap,UV}$	Constante cinética da fotólise direta em cada intensidade luminosa
$k_{ap,UV/H_2O_2}$	Constante cinética do processo fotoquímico
k_{FQ}	Constante cinética do processo fotoquímico
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LMSD	Levenberg -Marquardt' Standard Deviation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Ordem de reação para a luz ultravioleta no processo fotoquímico
min	Minutos
MO _x	Óxido metálico
MPc	Derivados metálicos da ftalocianina
n	Ordem de reação para o peróxido de hidrogênio no processo fotoquímico
°C	Graus Celsius
OE-DBD	Oxidação Eletroquímica em anodos de Diamante Boro-Dopados
OG	Orange G
pH	Potencial hidrogeniônico

pH ₀	Potencial hidrogeniônico inicial
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processos Oxidativos Avançados
R ²	Coefficiente de correlação linear
RB	Rhodamine B
RB2	Reactive Blue 2
RO	Forma oxidada do composto orgânico
RV2	Reactive Violet 2
RY3	Reactive Yellow 3
SC	Semicondutor
SQE	Soma dos Quadrados dos Erros
t	Tempo reacional
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VC	Vermelho Congo
w	Ordem de reação para o peróxido de hidrogênio no processo Fenton
z	Ordem de reação para os íons ferrosos no processo Fenton
λ _{máx}	Comprimento de onda máximo
1/ρ	Constante cinética de pseudo-primeira-ordem
1/σ	Constante de capacidade oxidativa

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Corantes Têxteis	4
3.1.1 Classificação dos corantes	7
3.2 O Setor Têxtil no Ceará e sua Relação com o Meio Ambiente	10
3.3 Os Processos Oxidativos Avançados	13
3.3.1 Ozonização e O_3 /UV	15
3.3.2 Fotólise direta (processo fotolítico)	16
3.3.3 Sistema oxidativo UV/ H_2O_2 (processo fotoquímico)	17
3.3.4 Processo Fenton	18
3.3.5 Processo foto-Fenton	20
3.3.6 Fotocatálise heterogênea	22
3.3.7 Sonoquímica	24
3.3.8 Eletrooxidação	24
3.4 Estado da Arte do Tratamento de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 Corantes Têxteis	30
4.2 Efluente Industrial	31
4.3 Oxidantes e Outros Reagentes	31
4.4 Caracterização das Soluções Aquosas dos Corantes e do Efluente Industrial	32

4.4.1 Cor	32
4.4.2 Análises eletrométricas: pH e condutividade	32
4.4.3 Turbidez	32
4.4.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	32
4.4.5 Nitrato (NO_3^-)	33
4.4.6 Sulfato (SO_4^{2-})	33
4.5 Reatores Empregados	33
4.6 Estudos de Descoloração/Degradação	34
4.6.1 Preparo dos efluentes	34
4.6.2 Preparo das soluções oxidante e catalisadora	34
4.6.3. Oxidação via reação Fenton	35
4.6.4 Oxidação via processos foto-assistidos	36
4.6.5 Modelagem cinética da oxidação avançada	37
4.6.5.1 Modelo de primeira-ordem	37
4.6.5.2 Modelo de Chan e Chu	38
4.6.5.3 Modelo de pseudo-primeira-ordem	40
4.6.5.4. Análise dos erros das estimativas experimentais	42
4.6.6 Análise de co-produtos da degradação via espectroscopia UV-Vis	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Caracterização dos Efluentes Sintético e Real	43
5.1.1 Solução aquosa do vermelho congo	43
5.1.2 Solução aquosa do índigo carmim	45
5.1.3 Efluente industrial têxtil	46
5.2 Estudos de Descoloração/Degradação dos Efluentes Sintético e Real	48
5.2.1 Efluentes sintéticos	48
5.2.1.1 Solução aquosa do vermelho congo	48
5.2.1.1.1 Reação Fenton	48
5.2.1.1.2 Processos foto-assistidos	50
5.2.1.2 Solução aquosa do índigo carmim	55
5.2.1.2.1 Reação Fenton	55
5.2.1.2.2 Processos foto-assistidos	57
5.2.2 Efluente industrial	62

5.2.2.1 Reação Fenton	62
5.2.2.2 Processos foto-assistidos	64
5.3 Modelagem Cinética da Descoloração dos Efluentes Sintéticos e Real	69
5.3.1 Solução aquosa do corante vermelho congo	70
5.3.2 Solução aquosa do corante índigo carmim	83
5.3.3 Efluente industrial têxtil	96
5.3.4 Análise comparativa dos efluentes real e sintético frente ao modelo de Chan e Chu	99
5.4 Análise de Co-Produtos da Degradação via Espectroscopia UV-Vis	101
5.4.1 Corante vermelho congo	101
5.4.2 Corante índigo carmim	102
5.4.3 Efluente industrial têxtil	103
6 CONCLUSÕES	105
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXO A – Artigo Publicado (página inicial)	120
ANEXO B – Análise dos Erros das Estimativas Experimentais	121

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem se tornado um problema gradativamente preocupante nas últimas décadas. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos de coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, filtração em membranas e biodegradação (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2004, AL-MOMANI et al., 2002).

Particularmente, a indústria têxtil utiliza uma grande demanda de água em seus processos, as quais produzem volumes significativos de águas residuárias com elevadas cargas de matéria orgânica, representadas principalmente moléculas corantes dissolvidas (NEAMTU et al., 2002). As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de ecossistemas hídricos devido à dificuldade imposta quanto a penetração dos raios solares prejudicando o metabolismo fotossintético, além de serem substâncias recalcitrantes (baixa biodegradabilidade) e potencialmente cancerígenas (JIRARATANANON et al., 2000). Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas de tratamento constitui uma necessidade, e consideráveis esforços de pesquisa estão sendo dedicados nesse campo (ZAZO et al., 2006).

Entre as várias maneiras de tratamento da água, os Processos de Oxidação Avançada (POA) se destacam por poderem efetivamente ser usados na eliminação completa de componentes tóxicos, uma vez que, em geral, destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase, gerando por consequência resíduos mais ambientalmente aceitáveis (LIU et al., 2007, PANIZZA e CERISOLA, 2001).

O termo POA é usado para descrever o mecanismo de oxidação que consiste na produção de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) como espécies oxidantes ativas (POULOPOULOS et al., 2006, KUSIC et al., 2007). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é a fonte mais comum desses radicais, seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou semicondutores ou devido à fotodissociação promovida pela ação irradiante da luz, principalmente ultravioleta (UV).

Os radicais $\cdot\text{OH}$ são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) capazes de mineralizar ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação, eliminando de maneira efetiva o composto recalcitrante presente no meio (GOGATE e PANDIT, 2004).

Em relação ao tratamento biológico, os POA são processos que apresentam menor influência das variações do meio reacional, haja vista que os mesmos não são tão sensíveis às condições ambientais, além disso podem ser empregados concomitantemente a um processo de biodegradação, convertendo compostos complexos em moléculas mais simples capazes de serem metabolizadas por microrganismos.

Entre os diferentes processos oxidativos avançados se destacam aqueles que se configuram como sistemas homogêneos de degradação, como por exemplo, a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) com e sem radiação, o processo de fotólise direta e o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 . Estes sistemas, em geral, são de menor custo, mais fácil aplicação e apresentam eficiência oxidativa em condições mais brandas de reação. Sistemas heterogêneos também podem ser empregados, e neste caso um semicondutor é irradiado com luz ultravioleta na presença/ausência de um agente oxidante típico, H_2O_2 , por exemplo.

Neste contexto, este trabalho se propôs avaliar a aplicação de processos oxidativos avançados Fenton e foto-assistidos na descoloração/degradação em solução aquosa dos corantes índigo carmim e vermelho congo (efluentes sintéticos) e de um efluente têxtil real proveniente de uma lavanderia industrial. A eficiência de remoção de cor e a variação de alguns parâmetros físico-químicos do meio reacional (pH, condutividade, Demanda Química e Oxigênio – DQO, concentração de nitrato e sulfato) do sistema aquoso tratado serão avaliados a fim de se estabelecer a eficiência dos processos de degradação investigados.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

De forma geral este trabalho se propôs avaliar a remoção de cor e a eficiência de degradação em águas residuárias têxteis representados por soluções aquosas de corantes azo e indigóide (efluentes sintéticos) e um efluente de lavanderia industrial (efluente real), usando processos de oxidação avançada tipo Fenton e foto-assistidos.

2.2 Específicos

- Investigar a influência das concentrações do agente oxidante (H_2O_2), do catalisador (Fe^{2+}) e da intensidade luminosa (luz UV) na eficiência de descoloração/degradação dos efluentes têxteis estudados (soluções aquosas de corantes azo e índigo e água residuária de lavanderia);
- Realizar caracterização físico-química do efluente (cor, pH, condutividade, DQO, nitrato e sulfato) após cada tratamento ou processo oxidativo aplicado a fim de avaliar a eficiência do tratamento realizado;
- Estudar a cinética de oxidação/descoloração dos efluentes têxteis selecionados;
- Avaliar, segundo mudanças espectrais, a formação de produtos de degradação originados a partir do tratamento oxidativo dos efluentes investigados.

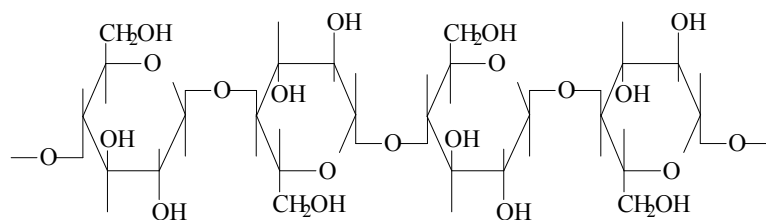
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes Têxteis

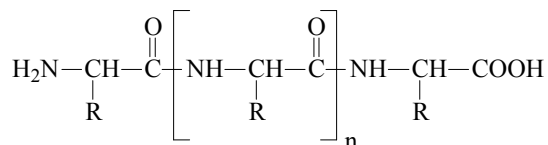
A tecnologia moderna de tingimento consiste de grande variedade de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil e suas características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o material a ser tingido, além de considerações econômicas (ZOLLINGER, 1991; ABRAHANT, 1977).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais para o sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronização e beleza da cor, o consumidor normalmente exige características básicas do produto, como por exemplo, elevado grau de fixação em relação aos efeitos de lavagem e transpiração e à luz, tanto inicialmente como após uso prolongado. Para garantir estas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentarem-se economicamente viáveis. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 1999).

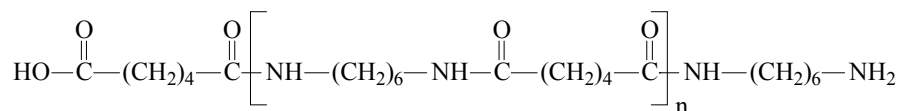
Em geral, as fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas (PETERS, 1975; ALCÂNTARA, 1996), cujas estruturas principais estão mostradas na Figura 1. As fibras naturais, mais utilizadas, são baseadas em celulose (cadeias poliméricas lineares de glicose) ou proteína (Figuras 1.1 e 1.2) e estão presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscase (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), poliamida (via condensação do ácido adípico com hexametileno diamina) (Fig. 1.3), poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) (Fig. 1.4) e acrílico (via polimerização da acrilonitrila). A molécula de corante fixa-se a essas fibras, em solução aquosa, através de interações iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes (GUARATINI e ZONONI, 1999).



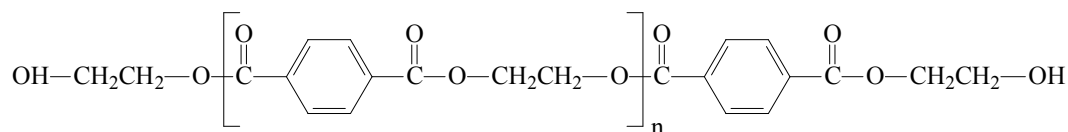
(1.1)



(1.2)



(1.3)



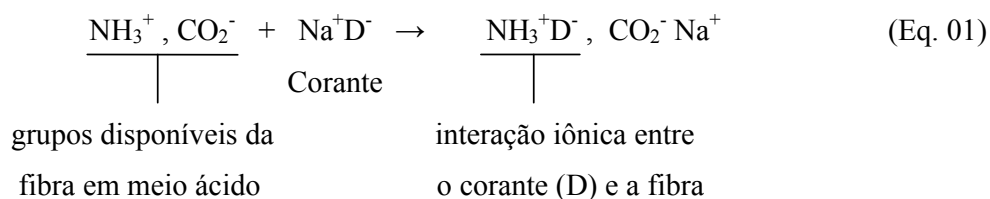
(1.4)

Figura 1 – Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais:

(1.1) – celulose, (1.2) – proteína e sintéticas: (1.3) – poliéster, (1.4) – poliamida. Fonte:

Guaratini e Zononi, 1999.

Via ligações iônicas, os tingimentos são baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilas presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante. Este tipo de interação é característica na tintura da lã, seda e poliamida, sendo representada, de maneira genérica, pela reação descrita na Equação 1.



Nas interações de van der Waals os tingimentos são baseados na aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. São exemplos, as interações encontradas na tintura de lã e poliéster com corantes de alta afinidade por celulose (GUARATINI e ZONONI, 1999).

As interações de hidrogênio se caracterizam por existir uma ligação covalente entre o átomo de hidrogênio do corante e pares de elétrons livres de átomos doadores presentes na fibra. Este tipo de interação pode ocorrer em tinturas de lã, seda e fibras sintéticas como o acetato de celulose (GUARATINI e ZONONI, 1999).

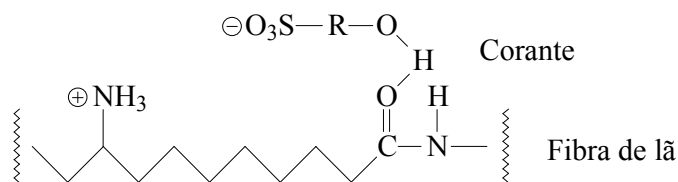


Figura 2 – Exemplo de interação de hidrogênio entre um corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã. Fonte: Guaratini e Zononi, 1999.

As interações covalentes, como a própria denominação sugere, são provenientes de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofilico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Em geral podem ocorrer em tinturas de fibra de algodão como descrito a seguir:

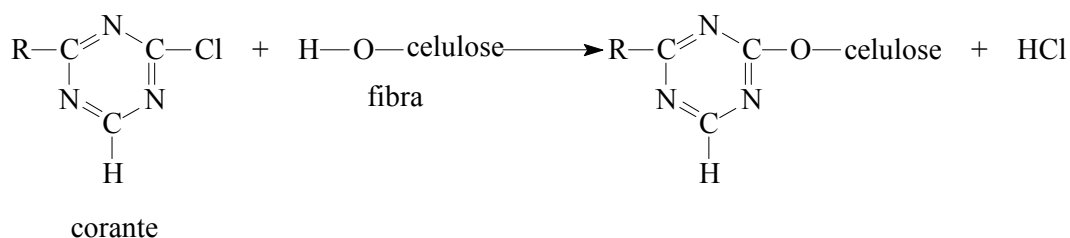


Figura 3 – Exemplo de interação covalente entre um átomo contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

Em geral, a absorção de luz de uma molécula corante é facilmente afetada pela presença de grupos denominados auxocromos. Os auxocromos são grupos que por si só não absorvem significativamente na região do ultravioleta, mas que têm um efeito profundo sobre

a absorção da molécula a que estão ligados. Auxocromos importantes são os grupos OH, NH₂, CH₂ e NO₂. O efeito destes grupos é o de deslocar os máximos de absorção para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico), e esta característica está intimamente relacionada com as propriedades doadoras de elétrons dos auxocromos (HARRIS, 2001).

3.1.1 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com suas estruturas químicas ou de acordo com o método pelo qual eles são fixados à fibra têxtil. Na classificação dos corantes quanto suas estruturas químicas, o aspecto mais relevante a ser levado em consideração é o grupo cromóforo (grupo funcional responsável pela coloração da substância) presente na molécula do corante.

Os principais grupos cromóforos relacionados na literatura (HUNGER, 2003) envolvem as estruturas:

- Azo – os corantes do tipo azo possuem importância significativa, englobando cerca de 50% dos corantes comerciais, além de serem mais estudados que os de outras classes. Estes corantes possuem em sua estrutura ao menos um grupo azo (–N=N–), mas podem conter dois (diazó), três (triazó) ou mais (poliazó) ligações –N=N–. Na molécula, o grupo azo está ligado a dois outros grupos, dos quais ao menos um, mas usualmente ambos, é tipicamente aromático. Os grupos azos ocorrem predominantemente na forma trans, conforme mostrado na Figura 4, onde o ângulo de ligação é de aproximadamente 120°, e os átomos de nitrogênio possuem hibridação sp².

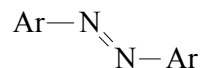


Figura 4 – Estrutura molecular genérica dos corantes azóicos conjugados a dois grupos aromáticos (AR).

- Antraquinônica – baseiam-se na 9,10-antraquinona, a qual é essencialmente incolor (Figura 5a). Para se produzir corantes eficientemente comerciais, grupos fortemente doadores de elétrons como amino ou hidroxil são introduzidos em uma ou mais posições α (1, 4, 5 e 8), conforme apresentado na Figura 5b. A força dos grupos doadores de elétrons aumenta na seguinte ordem: HNAr > NHR > NH₂ > OH. Antraquinonas tetrassubstituídas (1,4,5,8-) são

mais batocrômicas (aumento do $\lambda_{\text{máx}}$) do que as di- (1,4-) ou trissubstituídas (1,2,4-). Isto produz, a partir de uma seleção apropriada do grupo doador, uma faixa ampla de cores de interesse comercial.

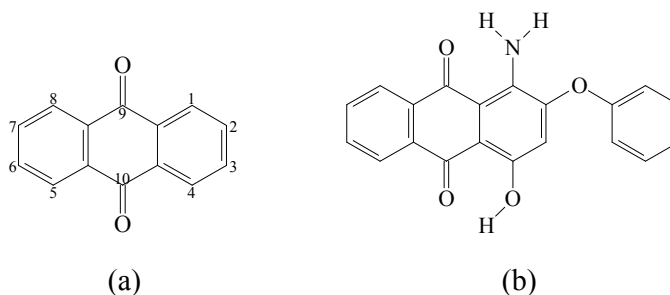


Figura 5 – Estrutura molecular da 9,10-Antraquinona (a) e do corante vermelho disperso 60 (b).

- Indigóide – representam uma das classes de corantes orgânicos mais historicamente conhecida. Por 5.000 anos estes corantes têm sido usados no tingimento de tecidos. O índigo é o corante azul usado quase que exclusivamente no processo de tingimento do jeans. A Figura 6 apresenta a estrutura molecular do índigo sintetizada por adição de duas moléculas de isatin.

O índigo é obtido prioritariamente na forma trans, pois neste caso as interações do tipo ponte de van der Waals entre os hidrogênios das aminas e os oxigênios das carbonilas conferem maior estabilidade à molécula.

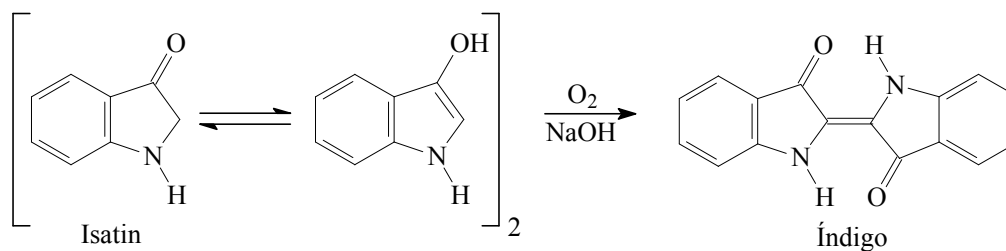


Figura 6 – Estrutura molecular do índigo sintetizada pelo isatin.

- Ftalocianina – o termo ftalocianina foi primeiramente utilizado para designar uma classe de corantes que possuíam uma faixa de coloração do azul-avermelhado ao verde-amarelado. A ftalocianina pode formar complexos com uma grande quantidade de metais da tabela periódica, ampliando ainda mais a faixa de coloração em que se apresentam.

Na Figura 7 estão apresentadas as estruturas químicas da ftalocianina natural (**Pt**) e, de forma geral, de seus derivados metálicos (MPc).

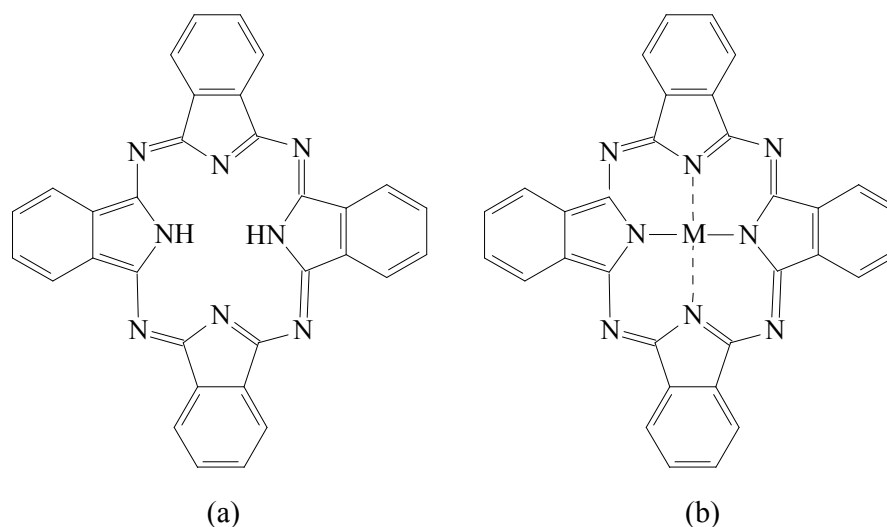


Figura 7 – Estruturas moleculares da ftalocianina (a) e de seus derivados metálicos (b).

Os corantes são ainda comumente diferenciados quanto ao modo de fixação à fibra celulósica, as designações mais usuais estão relacionadas a seguir (GUARATINI e ZONONI, 1999):

- Corantes reativos – são corantes capazes de formar ligação covalente com a fibra.

As classes químicas predominantes contêm as funções azo e antraquinônica. As principais características estruturais envolvem a alta solubilidade em água e grande estabilidade da cor do tecido conferida pela ligação covalente existente entre o corante e a fibra.

- Corantes dispersos – são corantes não iônicos insolúveis em água aplicados para fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas de 1 a 4 micras). Durante o processo de tintura o corante sofre hidrólise e a forma original insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre o acetato de celulose. Este grupo de corantes é amplamente utilizado na tintura de fibras sintéticas, como: nylon, poliéster e poliácrlonitrila.

- Corantes diretos – são corantes aniônicos que se caracterizam por sua elevada solubilidade em água quando em presença de outros eletrólitos, possuindo alta afinidade por fibras celulósicas. Esta classe é representada por corantes que contêm em sua estrutura mais de um grupo azo (di, tri e poliazos) ou complexos metálicos ftalocianínicos.

- Corantes vat – são corantes aplicados praticamente como formas insolúveis em água, porém após o processo de tingimento ser iniciado, os mesmos são reduzidos em meio alcalino (com hidrossulfito de sódio, por exemplo) convertendo-se em um composto solúvel (forma leuco). Uma posterior oxidação pelo ar e peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra. As principais classes de compostos são as antraquinonas e os indigóides.

- Corantes sulfurosos – são corantes aplicados a fibra celulósica a partir de um banho redutor alcalino com sulfito de sódio. Particularmente, este é um grupo de corantes relativamente pequeno. O baixo custo e as boas propriedades de fixação garantem a estas espécies certa importância do ponto de vista econômico, entretanto, apresentam a desvantagem de gerar, quando da sua aplicação, resíduos tóxicos.

- Corantes ácidos – são corantes aniônicos solúveis em água portadores de um a três grupos sulfônicos. Os corantes ácidos caracterizam-se por possuírem estruturas de compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

- Corantes básicos – são corantes solúveis em água que em solução geram cátions coloridos. As principais classes de compostos químicos que representam estes corantes são as cianinas, triarilmetanos, azinas, oxazinas e acridinas. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica, sendo usados na medicina como antissépticos.

3.2 O Setor Têxtil no Ceará e sua Relação com o Meio Ambiente

Segundo Faria (2005), o Brasil se destaca como quinto maior produtor têxtil do mundo, devido, entre outros fatores, à auto-suficiência na produção de algodão. Em relação ao setor de vestuário/confecções, chega a produzir 7,2 bilhões de peças de vestuário/ano, sendo o segundo maior produtor mundial de índigo, o terceiro maior produtor de malha, o quinto em confecção, o sétimo em fios e filamentos e o oitavo produtor mundial de tecidos.

Na região Nordeste, o principal estado produtor é o Ceará, sendo o setor produtivo formado basicamente por médias e grandes empresas, ocupando o segundo lugar no país. A indústria têxtil responde por 16,5% do PIB estadual, representado por 15 empresas que geram 18 mil empregos. Além das grandes unidades produtoras, destaca-se também uma ramificação mais artesanal focada no segmento de produção de redes, principalmente nos municípios de Jaguaruana e Irauçuba. A indústria têxtil no Ceará está concentrada espacialmente na Região Metropolitana de Fortaleza possuindo grandes empresas com alto grau de verticalização e foco na produção de fio de algodão e tecido denim (VIANA, ROCHA e NUNES, 2008).

O setor têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria e a maior parte da carga poluidora presente nestas águas ao final de todo o processo vem de contaminantes que são inerentes à matéria-prima têxtil, incluindo os corantes eliminados durante as diferentes etapas de acabamento e os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem.

A grande dificuldade em se tratar as águas residuárias têxteis vem do fato das mesmas possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, em geral, compostos orgânicos de estrutura complexa: corantes, surfactantes e aditivos (SCHRANK, 2000). A característica fundamental deste efluente é a presença de altas cargas de sais dissolvidos, sólidos suspensos e matéria orgânica (NEAMTU et al., 2002, ROTT e MINKE, 1999).

Os corantes são de fácil percepção visual nos cursos de água, mesmo em pequenas concentrações (LOPES, 1999). O olho humano pode detectar concentrações de corantes reativos da ordem de 5 µg/L em águas claras de rios, particularmente nas regiões espectrais entre o vermelho e o púrpuro (PIERCE, 1994). Quando presentes em altas concentrações os corantes podem impedir a penetração da luz, prejudicando ou inibindo os processos biológicos. Além dos corantes; auxiliares químicos, tais como sais e surfactantes, contribuem para a toxicidade hídrica (JIRARATANANON, SUNGPET e LUANGSOWAN, 2000) levando à mortandade de peixes e outras formas de vida aquáticas.

Diversas são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil. Na Figura 8 é apresentado um fluxograma das etapas de processamento fabril e os despejos gerados em cada fase da produção. Segundo Coughlin, Kinkle e Bishop (2003), cerca de 4% da produção de corantes orgânicos, decorrente dos processos de síntese e aplicação, se perdem para o meio ambiente produzindo águas residuárias fortemente coloridas.

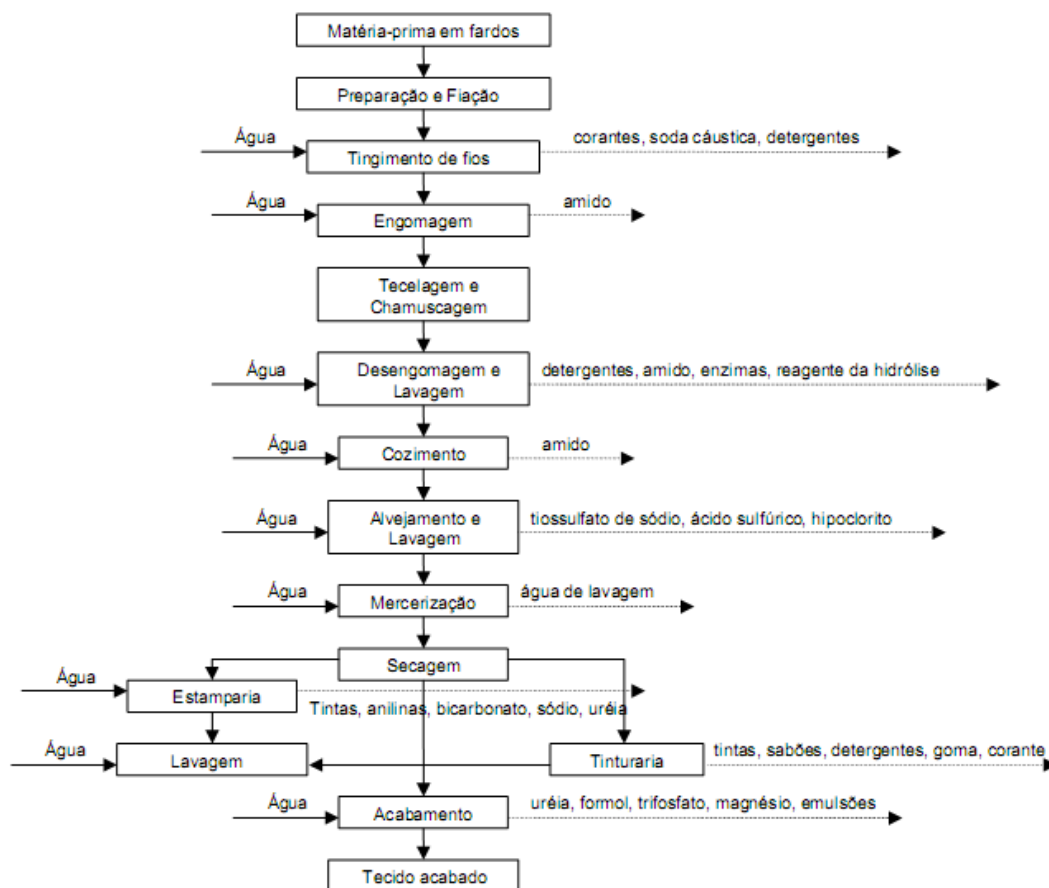


Figura 8 – Fluxograma genérico da produção e natureza dos despejos gerados no processamento de tecidos de algodão e sintéticos Fonte: Lopes, 1999.

No Brasil, o controle de cor de efluentes líquidos é feito através de padrões de qualidade de corpos d'água (comumente rios) que recebem estes despejos. Os padrões de qualidade para corantes/cor estão dispostos na Resolução Federal CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005. As principais classificações, segundo esta legislação, estão relatadas a seguir:

- Para águas doces:
 - Artigo 4º (rios de classe 1): corantes artificiais visualmente ausentes.
 - Artigos 5º e 6º (rios de classe 2 e 3, respectivamente): não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Cor – até 75 mg Pt/L.
- Para águas salinas:
 - Artigos 8º e 9º (corpos d'água de classe 5 e 6): corantes artificiais visualmente ausentes.

Comumente, para a remoção de cor dos efluentes têxteis, são utilizados os processos de coagulação-floculação e/ou adsorção. A adsorção pode ser realizada em carvão ativado ou resinas adsorventes que possibilitam a remoção de corantes aniônicos e catiônicos. Grandes dificuldades no tratamento de efluentes têxteis são enfrentadas devido à baixa biodegradabilidade apresentada, assim tradicionalmente se emprega o processo de Lodos Ativados para tratamento dos resíduos gerados (AL-MOMANI et al., 2002).

3.3 Os Processos Oxidativos Avançados

A degradação de compostos recalcitrantes é, em geral, difícil de ser realizada através de processos biológicos; sendo assim, na última década muito têm sido estudado os Processos de Oxidação Avançada (POA) para tratamento desses compostos em águas, solo e efluentes industriais (BALCIOGLU e ÖTKER, 2003; RODRIGUEZ et al., 2000; OTURAN et al., 2001).

Os POA se apresentam como tecnologias promissoras no que diz respeito a solucionar problemas quanto ao despejo inadequado de efluentes industriais com alto teor de matéria orgânica (FORGACS, NANSHENG e HELIN, 2004). Sua grande vantagem em relação aos outros tipos de tratamento consiste no fato de eliminar (mineralizar) compostos orgânicos tóxicos, ao invés de simplesmente removê-los para outra fase. Reacionalmente, a ação se dá por meio da geração de radicais extremamente oxidantes, os denominados radicais hidroxilos, $\cdot\text{OH}$ (POULOPOULOS, ARVANITAKIS e PHILIPPOPOULOS, 2006).

Processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grupos principais: aqueles que envolvem reações homogêneas - utilizando H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta (UV) e outros que envolvem reações heterogêneas - utilizando óxidos ou metais foto-ativos. Na Tabela 1 é apresentada a classificação dos principais processos oxidativos empregados na degradação de compostos orgânicos.

Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados – POA.

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	UV H ₂ O ₂ /UV Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
Heterogêneo	Metal semiconductor/UV Metal semiconductor/H ₂ O ₂ /UV	

As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H₂O₂ ou O₃ são, geralmente, espontâneas, entretanto, são cineticamente lentas. Na presença de radicais livres altamente oxidantes, como o radical hidroxilo, podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com outros oxidantes químicos (DEZOTTI, 2003).

Na Tabela 2 são apresentados os potenciais de oxidação de alguns compostos utilizados na degradação de moléculas orgânicas. Observa-se que o radical $\cdot\text{OH}$ é um forte oxidante, perdendo apenas para o flúor e superando alguns agentes oxidantes comumente utilizados em processos de tratamento de poluentes orgânicos, como o O₃ e o H₂O₂. Por outro lado, a espécie e_{hid} (o elétron hidratado) é um forte agente redutor.

Tabela 2 – Potencial de oxidação eletroquímica para vários sistemas oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
$\cdot\text{OH}$	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23
HO ₂ $\cdot$	-0,30
$\cdot\text{O}_2^-$	-0,33
e _{hid}	-2,90

A geração de radicais hidroxilos na presença de um substrato orgânico pode ocorrer por três vias distintas: 1 - abstração de hidrogênio; 2 - adição eletrofílica e 3 - transferência de elétrons (DANESHVAR, BEHNAJADY e ASGHAR, 2007). A degradação de compostos poluentes por meio da rota (1) ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos. Segundo Nogueira, Villa e Silva (2007), nesta via oxidativa os radicais hidroxilos formados oxidam os compostos orgânicos abstraindo o hidrogênio, de forma a gerar radicais orgânicos (Equação 02).



Em seguida ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxidos (Equação 03): intermediários que posteriormente iniciam reações exotérmicas em cadeia, levando à degradação até a produção de formas minerais mais simples como o CO_2 , água e alguns sais inorgânicos.



O mecanismo de adição eletrofílica, por sua vez, ocorre na maior parte dos casos em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. O radical $\cdot OH$ se adiciona à dupla ligação formando um radical intermediário orgânico.

Finalmente, o mecanismo de transferência de elétrons se dá quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos halogenados (Equação 4).



3.3.1 Ozonização e O_3 /UV

O ozônio pode reagir com a matéria orgânica através de duas diferentes rotas, denominadas de mecanismo direto e mecanismo indireto. No mecanismo direto o ozônio produzido “in situ” reage diretamente com as substâncias orgânicas. Esta oxidação envolve um sistema heterogêneo no qual o ozônio está presente na forma gasosa e os contaminantes na fase líquida (ALONSO et al., 2002).

Já no mecanismo indireto, há formação de radicais hidroxilos pela decomposição e recombinação do O_3 em meio aquoso, conforme ilustradas nas equações 05 e 06.



Em presença de radiação UV, o ozônio absorve em comprimento de onda de 254 nm e se decompõe em radicais $^\bullet OH$. Os radicais hidroxilos gerados podem se recombinar e formar H_2O_2 que pode sofrer fotólise ou reagir novamente com ozônio. Assim, tem-se um mecanismo radicalar bastante complexo (Equações 07 a 09):



A oxidação por O_3 /UV possui limitações em relação às características do meio, que não pode ser turvo ou conter sólidos em suspensão, haja vista que a transmissão de luz UV é fundamental para a formação de radicais hidroxilos.

3.3.2 Fotólise direta (processo fotolítico)

Em meados dos anos 70, a oxidação com radiação UV foi usada com sucesso para tratar águas subterrâneas contaminadas com complexos clorados. Esse sucesso tecnológico impulsionou várias empresas a entrarem no mercado, particularmente no tratamento de águas contaminadas com cianeto provenientes da indústria de galvanoplastia. No entanto, muitos problemas surgiram em função das condições de operação dos reatores fotoquímicos, principalmente, deposição de sedimentos nas lâmpadas, reações incompletas e corrosão nos sistemas.

A fotólise pode promover reações de oxidação/redução se a energia eletromagnética fornecida for equivalente à energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado. As reações fotolíticas podem ser induzidas diretamente se os compostos absorventes forem as espécies a serem degradadas ou indiretamente se os

compostos absorventes estiverem disponíveis para transferir a energia de um fóton para as espécies a serem remediadas (YOUNG e JORDAN, 1995).

A oxidação do composto poluente pode ocorrer na presença somente da luz UV (via fotolítica ou fotólise direta) decompondo as moléculas orgânicas por quebra das ligações e produzindo uma variedade de radicais livres. Tipicamente neste processo a cinética reacional ocorre sob taxas muito lentas.

Poucas aplicações de fotólise direta foram aceitas. A transmissividade ótica da maioria dos efluentes é baixa, principalmente se sólidos estiverem presentes. Outro problema está associado com a tecnologia das lâmpadas. Lâmpadas de alta eficiência que fornecem fótons de alta energia a taxas rápidas ainda não estão disponíveis.

3.3.3 Sistema oxidativo UV/H₂O₂ (processo fotoquímico)

Neste contexto oxidativo o peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou então se decompor formando dois radicais hidroxilos $\cdot\text{OH}$ conforme as Equações 10 e 11:



Onde: RO é o composto orgânico oxidado.

A combinação de H₂O₂ com radiação UV é um dos métodos mais simples de se produzir radicais hidroxilos. As principais reações de dissociação de peróxido de hidrogênio e oxidação que ocorrem na presença de radiação UV são representadas a seguir (ANDREOZZI et al., 2003):



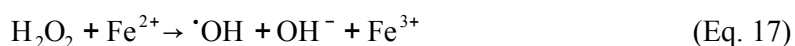
Vários pesquisadores relatam a direta proporcionalidade entre a eficiência do processo e a concentração de H_2O_2 no meio (GOI e TRAPIDO, 2002, BENITEZ, ACERO e REAL, 2002). Daneshvar, Behnajady e Asghar (2007) estudaram a degradação fotooxidativa do 4-nitrofenol segundo o processo UV/ H_2O_2 . Os autores observaram que houve um aumento na eficiência de degradação com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até um certo limite, e a partir daí decresce em função de que um excesso de radicais hidroxilos no meio reage com o H_2O_2 produzindo radicais $HO_2^{\cdot}$ menos eficientes que as espécies $^{\cdot}OH$. Constatou-se ainda que a oxidação do composto orgânico é proporcional a intensidade luminosa UV devido a uma maior efetividade na formação de radicais hidroxilos. Os principais intermediários identificados na oxidação do 4-nitrofenol foram o 4-nitrocatecol, a hidroquinona e o 1,2,4-benzenotriol.

Do ponto de vista molecular, o máximo de absorbância para o H_2O_2 ocorre a 220 nm e, quando exposto a este comprimento de onda, o peróxido de hidrogênio se decompõe em radical hidroxilo em um rendimento quântico igual a 1 (um). Em função do baixo coeficiente de extinção do peróxido de hidrogênio, quando se pretende utilizar o processo UV/ H_2O_2 a fonte de radiação tem que ser específica para a utilização; por exemplo, lâmpadas de xenônio. Quando se utiliza lâmpada de vapor de mercúrio, concentrações altas de oxidante são necessárias; sendo que nesta situação o peróxido de hidrogênio pode atuar como seqüestrador de radicais $^{\cdot}OH$, conforme a Equação 14. Assim, o excesso de peróxido de hidrogênio e radicais $HO_2^{\cdot}$, que possuem poder de oxidação mais baixo do que radicais hidroxilos, podem tornar o processo oxidativo menos eficiente (ALATON, BALCIOGLU e BAHNEMANN, 2002).

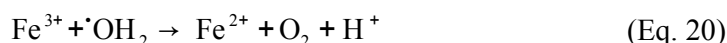
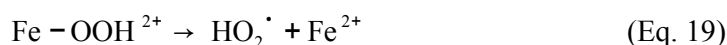
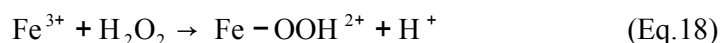
3.3.4 Processo Fenton

Em 1894, o professor britânico H.J.H. Fenton publicou um artigo em que descrevia o sulfato ferroso promovendo (catalisando) a oxidação do ácido málico pelo peróxido de hidrogênio. Trabalhos posteriores mostraram que estes dois reagentes (Fe^{2+}/H_2O_2) constituíam um meio oxidante efetivo para várias substâncias orgânicas (DUTTA et al., 2001).

Na oxidação da matéria orgânica por meio da reação Fenton, radicais hidroxilos são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), conforme a Equação 17:



Os íons ferrosos podem ser regenerados pela reação entre os íons férricos (Fe^{3+}) e o H_2O_2 , o que dá suporte a reação Fenton prosseguir (PÉREZ et al., 2002a) (Equações 18 a 20):



As reações de oxidação de uma molécula orgânica genérica são representadas nas Equações 21 e 22:



Em função do caráter coagulante dos íons férricos, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Geralmente a execução deste método de tratamento é composta de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação. Assim, consequentemente, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (KANG e HWANG, 2000).

No caso do reagente Fenton, a oxidação pode não levar à completa mineralização dos poluentes porque a matéria orgânica pode ser inicialmente transformada em alguns intermediários resistentes às reações posteriores de oxidação. Isto ocorre devido à complexação dos intermediários com os íons Fe^{3+} e às diversas combinações que podem ocorrer na competição por radicais hidroxilos (CRUZ, 2000).

O processo de oxidação Fenton tem sido aplicado com sucesso no tratamento de efluente têxtil (KANG e HWANG, 2000; PÉREZ et al., 2002a; KANG, LIAU e CHEN, 2002), efluente de papel e celulose (PÉREZ et al., 2002b) e diversos contaminantes em solução aquosa (MALETZKY e BAUER, 1998; OTURAN et al., 2001).

O aspecto principal do processo Fenton é creditado às concentrações dos reagentes: Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 e as variáveis da reação: pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos presentes. Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global, sendo importante entender a relação mútua entre os mesmos em termos da produção e consumo de radicais hidroxilos.

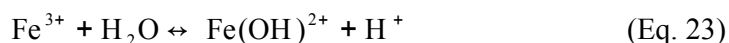
O processo Fenton tem sua eficiência altamente dependente do pH e vários autores têm observado que este fator é bastante importante no tratamento executado (BARBENI, MINERO e PELLIZZETI, 1987; WATS, SUNDSTROM e KLEI, 1990; SEDLAK e ANDREN, 1991; LIN e PENG, 1995). Hickwey, Arnold e Harris (1995) mostraram que um pH ácido em torno de 3 (três) é usualmente ótimo para a oxidação Fenton. A baixa eficácia para valores elevados de pH está relacionada à formação e precipitação de Fe(OH)_3 (PÉREZ et al., 2002a e 2002b). De acordo com Kang e Hwang (2000), em valores de pH superiores a 5 a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) diminui pela decomposição do peróxido de hidrogênio e pela desativação do catalisador através da formação de um hidroxí-complexo.

3.3.5 Processo foto-Fenton

Devido ao fato do processo Fenton não mineralizar por completo as moléculas orgânicas presentes no meio, o processo foto-Fenton pode ser aplicado no fechamento do ciclo de reações que ocorrem nas reações com $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

A eficiência da oxidação da matéria orgânica por meio do processo foto-Fenton se baseia na regeneração dos íons ferrosos no meio, propiciando uma maior quantidade do catalisador (Fe^{2+}) para reagir com o peróxido de hidrogênio, produzindo, desta forma, um maior número de radicais hidroxilos para degradar o poluente (NOGUEIRA, VILLA e SILVA, 2007).

Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em $\text{pH} = 1,0$; quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise e formação de espécies hidroxiladas, cuja proporção depende da quantidade de H^+ disponíveis. O equilíbrio de hidrólise está representado na Equação 23:



Complexos de Fe(III) quando são irradiados favorecem a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, em um fenômeno denominado de transferência de carga ligante-metal (“Ligand to Metal Charge Transfer” - LMCT), o que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Equação 24), formando radical hidroxilo (NOGUEIRA, VILLA e SILVA, 2007):



O Fe^{2+} regenerado por irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, restabelece a reação. A utilização cíclica de Fe^{2+} e Fe^{3+} na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação caracteriza a chamada de reação foto-Fenton.

Kusic, Koprivanac e Srsan (2006) relataram um aumento da velocidade de degradação de um corante azo sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} em relação à reação na ausência de luz. O efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação Fenton.

A influência do pH sobre a eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos. Nogueira e Guimarães (2001) observaram que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da desativação do catalisador através da formação do hidroxicomplexo ferroso em valores de pH acima de 5,0; diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$ (SAFARZADEH-AMIRI, BOLTON e CARTER, 1997).

Para superar a limitação da reação foto-Fenton em relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas, as principais envolvem a utilização de complexos de ferro em pH próximos a neutralidade, bem como a imobilização do ferro em membranas (SABHI e KIWI, 2001).

A utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes apresenta vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando os procedimentos de recuperação que se fazem necessários, considerado o limite de 15 mg/L deste metal para descarte em efluentes tratados estabelecido na Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1986).

3.3.6 Processos de fotocatalise heterogênea

Os princípios da fotocatalise heterogênea fundamentam-se na estrutura eletrônica dos metais semicondutores, os quais apresentam uma diferença de energia (bandgap energy – E_g) entre a banda de valência, constituída pelo orbital molecular de mais alta energia – HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e a banda de condução, representada pelo orbital

molecular não ocupado de menor energia – LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (ILHA, 2004).

Se um fóton com energia igual ou mais elevada que a energia do intervalo de bandas é absorvido por uma partícula do semicondutor, um elétron da banda de valência é promovido à banda de condução. Em relação ao seu estado fundamental, o semicondutor irradiado fica, então, com um elétron excedente na banda de condução (e_{cb}^-), e uma lacuna na banda de valência (h_{vb}^+) (LITTER, 1999).

Neste desenvolvimento, na presença de uma fase fluida (gás ou líquido), pode ocorrer uma adsorção na superfície do semicondutor de espécies aceptoras (A) ou doadoras (D) de elétrons (HERRMANN, 1999). Assim, coexistem duas possíveis situações quanto ao par e_{cb}^- / h_{vb}^+ . Na primeira, os elétrons podem se recombinar, ou seja, o elétron presente na banda de condução pode perder energia e voltar ao seu estado fundamental na banda de valência. Na segunda situação, da qual depende a continuidade do processo fotocatalítico, ocorre a reação entre o par e_{cb}^- e h_{vb}^+ com as espécies A e D que estão adsorvidas na superfície da partícula. A Figura 9 representa, de maneira geral, o processo fotocatalítico heterogêneo.

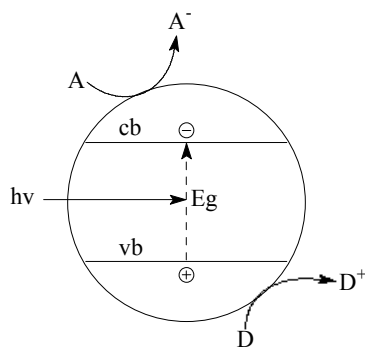
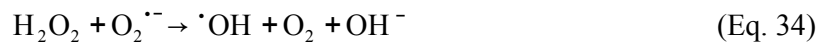
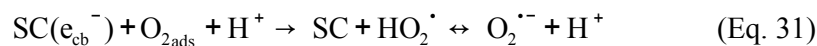
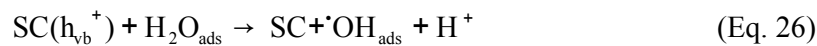
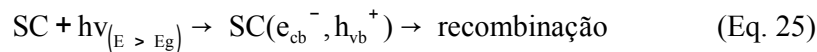


Figura 9 – Diagrama simplificado dos processos fotocatalíticos heterogêneos que ocorrem em uma partícula irradiada de um semicondutor. Fonte: Litter, 1999.

A excitação fotônica do semicondutor (SC) com a formação do par e_{cb}^- / h_{vb}^+ é a etapa inicial do processo fotocatalítico heterogêneo, a qual se processa segundo uma sequência de reações, expressas de modo simplificado a seguir:



As reações principais de oxidação ocorrem com as substâncias adsorvidas na superfície do catalisador. Os elétrons fotogerados podem reagir tanto com o composto orgânico poluente quanto com elétrons aceptores, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semiconductor ou dissolvidas na água, gerando o superóxido $O_2^{\cdot -}$. As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica, ou reagir com OH ou H_2O oxidando estas espécies a $\cdot OH$ (CATANHO, MALPASS e MOTHEO, 2006).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o material que vem apresentando a melhor eficiência como semiconductor nas aplicações relacionadas à fotocatalise heterogênea (HERRMANN, 1999). Outros óxidos metálicos têm sido estudados, como o ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , ZnS , CdS , etc. (TANAKA, PADERMPOLI e HISANAGA, 2000; SAKTHIVEL et al., 2000; ANDEROSZI et al., 2000; HABIBI et al., 2001).

3.3.7 Processos sonoquímicos

No processo sonoquímico a degradação dos compostos orgânicos em soluções aquosas é realizada empregando-se ondas de ultra-som (20 KHz – 10 MHz). As ondas sônicas determinam no meio aquoso ciclos de compressão e expansão.

Os ciclos de compressão exercem uma pressão positiva no líquido, aglutinando as moléculas entre si, enquanto que os ciclos de expansão exercem uma pressão negativa, afastando as moléculas entre si (DESTAILLATS et al., 2001).

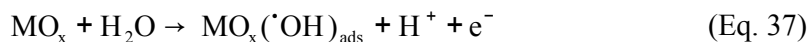
Genericamente, existe um espaçamento mínimo entre as moléculas de um líquido (distância molecular crítica) necessário para manter a integridade desta fase. Mecanicamente, quando uma grande pressão negativa é empregada essa integridade é rompida, havendo a formação de bolhas de cavitação. As bolhas irão crescer até um tamanho crítico; uma vez que o mesmo seja ultrapassado pela cavidade e não absorva mais a energia do campo sonoro, as bolhas não conseguirão mais se sustentar e acabarão por explodir violentamente. O colapso desenvolvido gera consequências drásticas sobre as condições do meio, como por exemplo, temperaturas instantâneas de 2.000 a 5.000 K e compressões acima de 1800 atm. Essas condições extremas produzem espécies altamente reativas em ambiente aquoso, como $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ e H_2O_2 e então os processos oxidativos podem se estabelecer (VONCINA e LE MARECHAL, 2003).

3.3.8 Eletro-oxidação

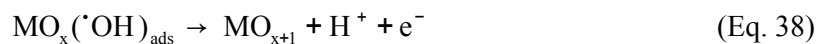
Nos últimos 10 anos, as técnicas eletroquímicas têm sido tema principal de diversos estudos quanto à remediação de águas residuárias (del RÍO et al., 2009). Para promover um eficiente tratamento eletroquímico, diversas pesquisas têm sido focadas no desenvolvimento de eletrodos. Desta forma, diversos eletrodos contendo grafite (AWAD et al., 1999), fibra de carbono ativado (FAN et al., 2006), platina (PANIZZA, BOCCA e CERISOLA, 2000) e diamante dopado com boro (DDB) (PERRET et al., 1999) têm sido empregados na degradação eletroquímica de poluentes orgânicos.

O mecanismo de oxidação eletroquímica é um fenômeno complexo que envolve reações de transferência de elétrons em conjunto a fenômenos de quimissorção. Basicamente, dois diferentes processos ocorrem no anodo: a oxidação dos compostos de forma direta na superfície de anodos com elevada atividade eletrocatalítica (eletrólise direta), ou a oxidação por eletrodos óxido metálicos continuamente regenerados contidos na superfície do anodo suporte (eletrólise indireta). Na eletrólise direta a taxa de oxidação depende da atividade do eletrodo, da taxa de difusão dos poluentes e da densidade de corrente empregada. Por outro lado, a temperatura, o pH e a taxa de difusão dos oxidantes produzidos determinam a taxa de oxidação na eletrólise indireta (MOHAN, BALASUBRAMANIAM, AHMED BASHA, 2007).

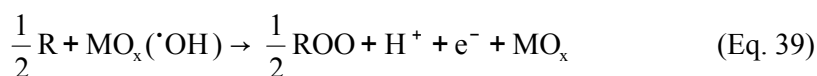
Um esquema generalizado da conversão eletroquímica de compostos orgânicos poluentes por anodos eletrocatalíticos (MO_x) é apresentado a seguir: Na primeira etapa ocorre a hidrólise da água no anodo produzindo radicais hidroxilos adsorvidos, conforme a equação 37:



Em uma segunda etapa, os radicais hidroxilos podem interagir (rearranjar-se) com o oxigênio presente no óxido do anodo em uma possível transição do oxigênio do radical hidroxilo adsorvido para o óxido metálico, convertendo-o em MO_{x+1} .



Desta forma, o “oxigênio ativo” pode estar presente na superfície do anodo por uma fisissorção (radicais hidroxilos adsorvidos) e/ou por uma quimissorção (MO_{x+1}). Finalmente, a oxidação de substâncias orgânicas se procede pela reação com as formas óxidas contendo as diferentes formas de oxigênio ativo (Equações 39 e 40).



Os produtos de oxidação formados possuem estabilidade relativamente baixa, sendo passíveis de quebra molecular e formação de intermediários subseqüentes com menor número de carbonos. Estas reações subseqüentes continuam até a mineralização ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) dos compostos orgânicos (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991).

A fim de se obter uma alta eficiência do processo, alguns pesquisadores realizaram estudos de degradação de compostos orgânicos por eletrooxidação em conjunto a outras técnicas de tratamento, como a reação Fenton (processo eletro-Fenton) (PANIZZA e CERISOLA, 2009) e ao mecanismo foto-Fenton (processo foto-eletro-Fenton) (ALTIN, 2008).

3.4 Estado da Arte do Tratamento de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados

Devido à natureza fortemente recalcitrante de efluentes contendo moléculas corantes complexas, métodos convencionais de tratamento (coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e processos por membranas) não se mostram eficazes quanto à remoção/degradação destes compostos em solução, havendo apenas uma transferência de fase dos poluentes (KUSIC, KOPRIVANAC e SRSAN, 2006).

Oportunamente, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e pouco onerosas para o tratamento de efluentes contendo corantes constitui uma necessidade, e consideráveis esforços estão sendo dedicados a esse campo de pesquisa (ZAZO et al., 2006). Neste contexto, os processos oxidativos avançados se apresentam como as mais promissoras tecnologias capazes de resolver os problemas ambientais gerados por uma vasta gama de efluentes industriais (FORGACS, NANSHENG e HELIN, 2004; SHU, 2005).

Schrank et al. (2007) investigaram a descoloração do corante têxtil Vat Green 01 usando radiação UV na presença de H_2O_2 . Os resultados mostraram que a degradação aumentou proporcionalmente com a concentração de H_2O_2 até valores de 1 g/L e que o pH ótimo para descoloração do corante foi de 3,0. A cinética de degradação foi identificada como de pseudo-primeira-ordem com constante cinética (k) de $2,99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para uma concentração inicial de 100 mg/L do corante.

A degradação oxidativa do corante azo Reactive Orange 113 foi investigada por Gutowska, Kaluzna-Czaplinska e Jozwiak (2007) empregando a reação Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e o ozônio (O_3). Os altos valores de descoloração alcançados (100%) mostraram-se dependentes do pH do meio, revelando pH ótimo de 3,0 para a reação Fenton e de 2,4 para o uso do O_3 como oxidante. Em geral, a ozonização se mostrou mais efetiva em comparação ao mecanismo de degradação Fenton.

Sun et al. (2009) avaliaram a descoloração do corante Orange G (OG) em solução aquosa pelo processo de oxidação Fenton em diferentes condições experimentais. Os resultados mostraram uma condição de descoloração satisfatória a pH inicial a 4,0; dosagem de H_2O_2 de $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ e razão molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 286:1. A descoloração do Orange G aumentou proporcionalmente com a temperatura de reação, porém decresceu com a presença de íons cloreto. Nas condições dadas a eficiência de descoloração em 60 minutos de reação foi de aproximadamente 95%, seguindo uma cinética de segunda-ordem.

Papić et al. (2009) investigaram a descoloração/mineralização oxidativa de três corantes reativos (Reactive Yellow 3 – RY3; Reactive Blue 2 – RB2; Reactive Violet 2 – RV2) preparados separadamente em solução aquosa empregando os processos Fenton e heterogêneo UV/Fenton. As condições operacionais ótimas para a efetiva degradação de todos os corantes ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$) foram do tipo: $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5/20 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^0]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 2/1 \text{ mM}$. Os resultados experimentais mostraram que o processo homogêneo Fenton empregando radiação UV foi o mais efetivo, alcançando altos níveis de descoloração (95 a 100%) e mineralização (78 – 84%). A cinética reacional observada em ambos os casos foi de pseudo-primeira-ordem segundo o modo batelada de operação.

Hameed e Lee (2009) estudaram a oxidação do corante Verde Malachita, avaliando o efeito dos diversos parâmetros reacionais (concentração do corante, pH inicial da solução, concentrações iniciais do peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, temperatura) sobre a eficiência de degradação. Experimentalmente, as condições ótimas para a degradação do corante ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$) apresentaram valor de pH 3,4; concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,50 \text{ mM}$ e concentração inicial de $\text{Fe}^{2+} = 0,10 \text{ mM}$. Nestas condições, 99,25% de conversão foram alcançadas após 60 minutos de reação.

Khataee, Pons e Zahraa (2009) promoveram a degradação de três corantes têxteis comerciais (Acid Orange 10 – AO10, Acid Orange 12 – AO12 e Acid Orange 8 – AO8) a fim de se avaliar a influência da estrutura química na eficiência da fotocatalise envolvendo o sistema UV/ TiO_2 . Os resultados mostraram uma cinética de degradação na ordem $\text{AO10} > \text{AO12} > \text{AO8}$, com uma eficiência de mineralização maior que 94% em 6 horas de reação obedecendo a uma cinética de primeira-ordem. Ao final dos processos observou-se uma conversão da ligação azo dos corantes para íon amônio (NH_4^+).

A descoloração/degradação da Rhodamina B (RB) foi investigada por Daneshvar et al. (2008), utilizando radiação UV na presença de H_2O_2 , em um foto-reator operando em batelada, a diferentes intensidades de irradiação. Os resultados indicaram que a eficiência do processo diminui com a adição de íons inorgânicos e alcoóis à solução corante, os quais atuam como seqüestradores de radicais hidroxilos. As cinéticas de degradação observadas sugeriram uma reação de pseudo-primeira-ordem.

Sun et al. (2007) realizaram investigações sobre a degradação do corante azo Amido Black 10B em solução aquosa pelo processo de oxidação Fenton. Foram avaliadas as influências dos diversos parâmetros reacionais, obtendo-se como valores ótimos: pH = 3,5; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ mM}$ para uma concentração inicial de corante de 50 mg/L.

Nestas condições, após 60 minutos de reação, foi alcançada eficiência de degradação de 99,25%, observando-se, através de varreduras espectrais no UV-Vis, maior quebra da ligação azo em detrimento aos anéis aromáticos da estrutura do corante.

Papadopoulos, Fatta e Loizidou (2007) examinaram a eficiência da oxidação química usando o reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) para redução do teor de matéria orgânica de um efluente têxtil (expressa em DQO). Os resultados experimentais mostraram que o processo de oxidação levou a reduções de aproximadamente 48% da DQO, em um tempo reacional de 6 horas, alcançando níveis máximos de descoloração de 71,5%.

Arslan, Balcioglu e Tuhkanen (2000) compararam processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ para a degradação de águas residuárias têxteis sintéticas contendo corantes reativos. A eficiência de descoloração foi maior para o processo foto-Fenton, seguida pelo processo $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e, por último, pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$. Já a remoção de COT (carbono orgânico total) seguiu a ordem decrescente: foto-Fenton > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ > $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$.

Processos H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e foto-Fenton foram avaliados por Balanosky, Herrera e Lopez (2000) para águas residuárias provenientes da nanofiltração de efluentes têxteis de tratamento biológico secundário. Os resultados mostraram que a oxidação utilizando apenas o peróxido de hidrogênio é menos efetiva do que quando o íon ferroso é adicionado, e na mesma linha a utilização de radiação ultravioleta tornou o tratamento mais eficaz. O Sistema foto-Fenton apresentou os melhores resultados, alcançando níveis de degradação de 57% do carbono orgânico total inicial em 2 horas.

Silva, Oliveira e Nogueira (2004) estudaram a aplicabilidade do processo foto-Fenton utilizando irradiação solar no tratamento de dois efluentes (A e B) de uma indústria de tintas. Foi avaliada a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos na remoção do carbono orgânico dissolvido (CO). Nos primeiros minutos de irradiação foi observada elevada descoloração e a remoção de odores. Para o efluente A, atingiu-se 75% de remoção de carbono orgânico durante 60 minutos de irradiação. Para o efluente B, adições múltiplas de peróxido de hidrogênio foram necessárias para aumentar a remoção de CO a níveis de até 43% após 60 minutos de irradiação.

Wang et al. (2008) investigaram a descoloração de um efluente têxtil utilizando o processo eletro-Fenton, onde H_2O_2 era eletrogerado em um catodo de grafite tridimensional. A remoção de cor alcançou níveis de eficiência da ordem de 70,6% após 150 minutos de tratamento. As condições ótimas do processo foram: 68 A/m^2 de densidade de corrente,

20 mM de Fe(II) e pH igual a 3. Constatou-se ainda que o aumento da temperatura do sistema afetou negativamente o nível de eficiência do processo.

Elahmadi, Bensalah e Gadri (2009) avaliaram o tratamento de um efluente sintético poluído com o corante vermelho congo por oxidação eletroquímica em anodos de diamante boro-dopados (OE-DBD) e por ozonização em condições alcalinas. Para as mesmas concentrações, a eletrólise galvanostática levou à completa remoção de DQO e COT, porém a ozonização alcançou níveis de remoção de 85% e 81% para DQO e COT, respectivamente. Observou-se diferentes mecanismos de oxidação para os dois processos empregados: na ozonização há uma destruição simultânea dos grupos azóicos da molécula, enquanto que na eletrooxidação há uma eliminação consecutiva destes grupos. Entretanto, estudos energéticos demonstraram que o emprego do sistema OE-DBD é mais eficiente e econômico que a ozonização em termos de remoção de carbono orgânico total.

Bandala et al. (2008) investigaram a descoloração de efluentes têxteis sintético e real contendo corantes azos baseados em benzidina utilizando a oxidação química por meio do reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) para tratamentos sem e com radiação solar. Os experimentos em meio sintético foram utilizados para determinar as melhores condições operacionais na descoloração do efluente real. Os resultados obtidos mostraram que utilizando energia solar a cinética de reação é aumentada aproximadamente em duas vezes quando comparada com o processo sem radiação. Com o processo foto-Fenton solar, descoloração de até 90% da solução sintética foi alcançada utilizando 1 mM de Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2 . Estas mesmas condições, quando testadas no efluente real, provocaram uma descoloração de 56% e eliminando-se 62,8% do teor da matéria orgânica inicialmente presente.

Neste contexto, o presente trabalho visa proporcionar métodos alternativos de tratamento de efluentes, especificamente de natureza têxtil, de modo a atender as exigências dos órgãos de fiscalização ambiental e, principalmente, adequar o efluente pós-tratamento para que o mesmo não provoque um impacto significativo no ambiente onde será lançado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Corantes Têxteis

Os corantes têxteis índigo carmim e vermelho congo foram utilizados como as espécies químicas sintéticas a serem degradadas nos processos oxidativos avançados.

O corante têxtil índigo carmim (sal dissódico do ácido 3,3'-dioxo-1,3,1',3'-tetrahidro-2,2'-bi-indolilideno-5,5'-sufônico, classe indigóide sulfonato, CI: 73015), também denominado de Acid Blue 74 (AB74), foi escolhido por seu caráter tóxico e por ser um dos mais antigos e importantes corantes industriais, sendo mundialmente utilizado no tingimento do jeans azul. A estrutura básica promotora de cor é um sistema de ligação-conjugada, consistindo de uma ligação dupla C=C substituída por dois grupos NH doadores de elétrons e dois grupos CO aceptores de elétrons (VAUTIER, GUILLARD e HERRMANN, 2001).

A Figura 10 apresenta a estrutura molecular do índigo carmim, indicando o grupo cromóforo que, em solução aquosa, promove uma coloração azul.

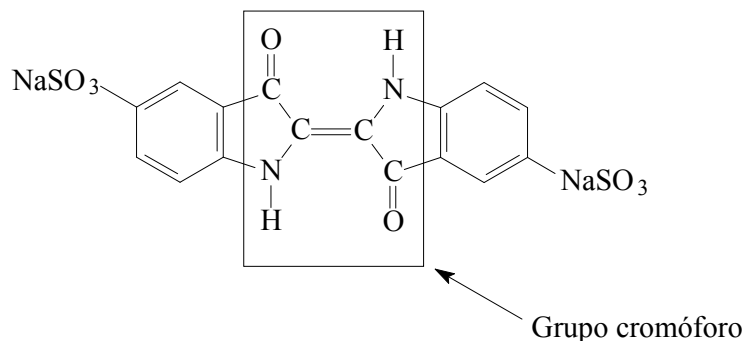


Figura 10 – Estrutura molecular do corante têxtil índigo carmim (AB74).

A fim de se representar a classe de maior produção e mais amplamente utilizada mundialmente (cerca de 50% – 60%) foi escolhido para os estudos de oxidação o corante azo vermelho congo (sal dissódico do ácido benzidinodiazobis-1-nafilamina-4-sufônico, classe diazo sulfonato, CI: 22120), também denominado Direct Red 28 (DR28). Este corante foi selecionado devido a sua estrutura química complexa (Figura 11), alto peso molecular, grande solubilidade em água e por sua persistência quando descarregado em ambientes naturais (KHADHRAOUI, 2009). Zhang et al. (2006) reportam o alto potencial carcinogênico dos corantes azos e de seus produtos de oxidação, como as aminas aromáticas.

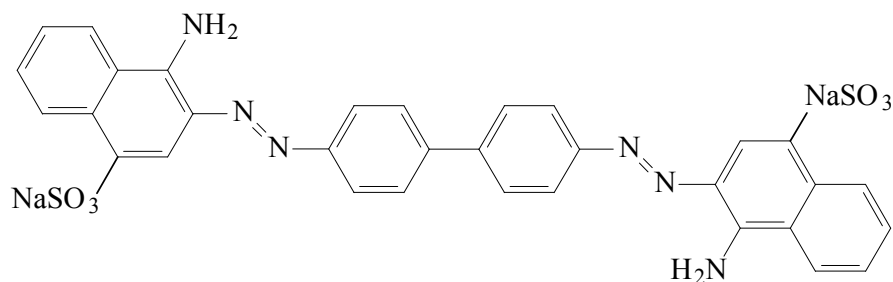


Figura 11 – Estrutura molecular do corante têxtil vermelho congo (DR28).

Os corantes têxteis (indigo carmim e vermelho congo) utilizados nos experimentos possuíam grau analítico e foram fornecidos pelo fabricante Vetec[®], não havendo nenhum processo de purificação prévia.

As soluções aquosas sintéticas dos corantes foram preparadas pela solubilização dos mesmos em água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQ OS-MK3 Elga.

4.2 Efluente Industrial

O efluente industrial foi obtido de uma unidade de tratamento de uma lavanderia industrial localizada na região metropolitana de Fortaleza-CE. As amostras do efluente foram coletadas no período de Outubro a Dezembro de 2008, e submetidas à análise de cor segundo absorbância a fim de se avaliar a variação deste parâmetro em decorrência do grande número de processos industriais. Para efeito de conservação, as amostras foram acidificadas e estocadas a 4 °C em ambiente ausente de luz.

4.3 Oxidantes e Outros Reagentes

Para execução dos processos de tratamento foram utilizados os seguintes reagentes:

- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P.A. – 30% v/v – como fonte de radicais hidroxilos, marca CRQ.
- Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) como fonte de íons ferrosos (Fe^{2+}), marca VETEC.

Para ajuste de pH fez-se uso de soluções 0,5 N de ácido clorídrico (HCl) e 0,5 N de hidróxido de sódio (NaOH), conforme o caso.

4.4 Caracterização das Soluções Aquosas dos Corantes e do Efluente Industrial

As análises físico-químicas para caracterização das soluções aquosas dos corantes e do efluente industrial foram realizadas segundo metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). Assim, para o monitoramento da qualidade do tratamento na descoloração das matrizes aquosas foram executadas as análises para determinação de cor (absorbância), pH, condutividade, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), nitrato e sulfato.

4.4.1 Cor

A remoção de cor dos efluentes (sintéticos e real) foi monitorada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) da região do visível (400 a 800 nm) relativo a cada amostra, sendo o mesmo obtido a partir de uma varredura espectral das soluções iniciais dos corantes e do efluente industrial.

As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a equação 41 a seguir:

$$\text{Descoloração(\%)} = \left(1 - \frac{a_1}{a_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 41})$$

Na qual a_0 é a absorbância inicial das soluções a serem degradadas e a_1 a absorbância das mesmas em um tempo reacional pré-definido.

4.4.2 Análises eletrométricas: pH e condutividade

Os valores de pH e condutividade das soluções aquosas dos dois efluentes (sintético e real) foram obtidos através de um pHmetro marca Quimis, e por um condutímetro marca Instrutherm (CD 820).

4.4.3 Turbidez

Os ensaios de turbidez foram realizados em um turbidímetro da marca MS Tecnopon (TB – 1000).

4.4.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada pelo método titulométrico com refluxo fechado (5520 C), onde a amostra é oxidada em meio ácido na presença de um catalisador (prata) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a 150 °C por duas horas. Esta análise permite mensurar, de maneira

indireta, a quantidade total de oxigênio requerida para oxidação a dióxido de carbono e água de uma amostra com uma dada carga de matéria orgânica.

4.4.5 Nitrato (NO_3^-)

A análise para determinação da concentração de nitrato no meio foi executada pelo método do salicilato, proposto por Rodier (1975). Neste método, o nitrato presente no resíduo da evaporação de certa alíquota da amostra sob análise reage, em condições ácidas, com salicilato de sódio, produzindo p-nitro-salicilato de sódio, o qual, na presença de tartarato de sódio e potássio, dá uma coloração amarelada estável a 415 – 420 nm por até uma hora e cuja intensidade corresponde à faixa de concentrações de 0 – 5 mg N- NO_3^- /L.

4.4.6 Sulfato (SO_4^{2-})

A determinação do íon sulfato foi realizada por meio do método turbidimétrico (4500 E), onde o ânion é precipitado em meio ácido com cloreto de bário (BaCl_2), formando-se então cristais de sulfato de bário (BaSO_4). A absorvância de luz da suspensão de BaSO_4 é mensurada em um fotômetro e a concentração de SO_4^{2-} é determinada por comparação com uma curva padrão a 420 nm.

4.5 Reatores Empregados

Todos os experimentos de descoloração/degradação das soluções aquosas sintéticas dos corantes índigo e carmim e do efluente industrial têxtil foram realizados em um reator horizontal retangular em vidro operado em regime de batelada. Na Figura 12 é apresentado desenho esquemático do reator utilizado nos processos de tratamento. O reator possuía volume reacional de 300 mL, tendo alocado, de uma extremidade a outra, três lâmpadas UV de 8 W cada. A partir do acionamento de uma, duas ou três lâmpadas, e tendo como base a área superficial gerada pelo volume reacional adotado, intensidades luminosas da ordem de 15, 30 e 45 mW/cm² eram obtidas, respectivamente. A solução a ser degradada contida no reator era continuamente mantida em agitação por meio de um agitador magnético durante toda reação.

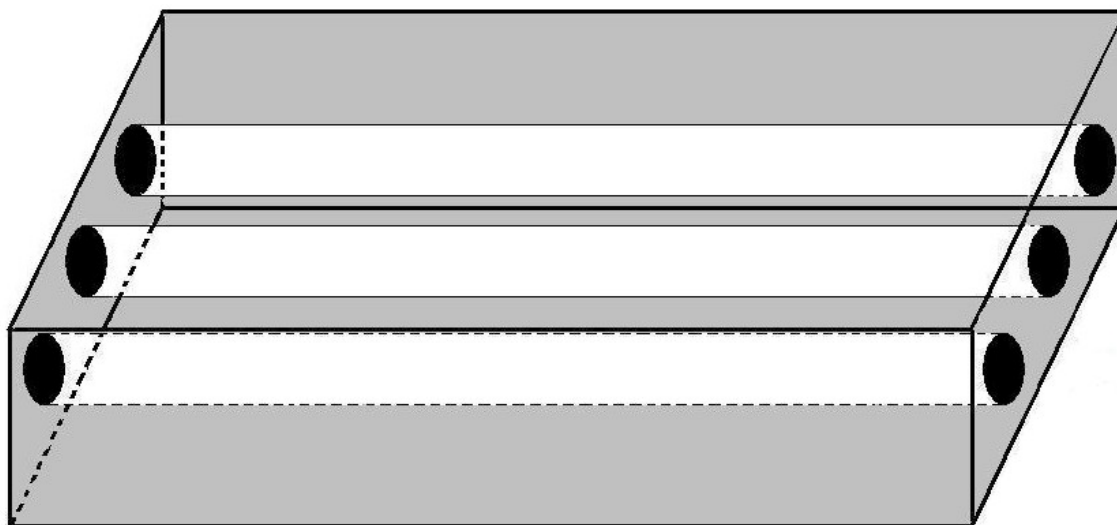


Figura 12 – Desenho esquemático do reator utilizado nos processos oxidativos de tratamento.

4.6 Estudos de Descoloração/Degradação

Nesta parte do trabalho estão descritos os principais procedimentos envolvendo os estudos de avaliação da eficiência de degradação e de modelagem cinética dos tratamentos oxidativos aplicados. Notadamente, os experimentos foram realizados em duplicata e a análise dos dados foi feita por regressão, segundo o algoritmo de Levenberg-Marquardt, que minimiza uma função objetivo tipo chi-square, baseando-se o ajuste no método dos mínimos quadrados.

4.6.1 Preparo dos efluentes

Para o preparo das soluções aquosas sintéticas, os corantes índigo carmim e vermelho congo foram solubilizados em água ultra-pura de modo a se obter uma concentração inicial de 20 mg/L.

Para eliminar qualquer interferência de material em suspensão, o efluente industrial foi previamente filtrado antes do processo de tratamento, usando papel filtro qualitativo Nalgon, com 15 cm de diâmetro, porosidade de 3μ e área superficial de 80 g/m^2 .

4.6.2 Preparo das soluções oxidante e catalisadora

Experimentalmente, foram preparadas soluções estoque do agente oxidante (H_2O_2) e do catalisador (Fe^{2+}). Para a fonte de radicais hidroxilos, uma solução 1 M foi preparada a partir da diluição direta do peróxido de hidrogênio (30% v/v) em água ultra-pura.

Para o catalisador utilizado na reação Fenton, uma solução estoque 50 mM foi preparada a partir da dissolução do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em meio aquoso acidificado com H_2SO_4 ($\text{pH} = 2$), de modo a garantir a presença de íons ferrosos (Fe^{2+}) dispersos no meio, um vez que os mesmos, em meio básico, formam $\text{Fe}(\text{OH})_2$, tendo neste caso como consequência a inativação do catalisador.

4.6.3. Oxidação via reação Fenton

No processo oxidativo que faz uso da reação Fenton, manteve-se o pH das soluções sintéticas dos corantes índigo carmim e vermelho congo em seu valor natural (respectivamente 7,3 e 7,5). Isso se explica em função de que o corante azo sofre efeito batocrômico quando acidificado ($\text{pH} 3$), ou seja, o comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) da solução acidificada possui valor maior que o da solução em pH natural, alterando, desta forma, as propriedades espectrais da molécula. Quanto ao corante indigóide, nenhuma modificação de seu espectro de absorção foi observada quando a solução aquosa foi acidificada a $\text{pH} = 3$, porém, para se avaliar de forma comparativa ao corante azo, o pH da solução de índigo carmim também permaneceu inalterado.

Para o efluente industrial, o pH foi previamente modificado para valor igual a 3, não se observando alterações das propriedades absorptivas da amostra relacionada.

Após o ajuste de pH, volumes definidos da solução estoque do catalisador foram adicionados aos 300 mL da amostra contida no reator, de modo a se obter concentrações de íons ferrosos nos valores de 0,06; 0,07; 0,08; 0,09 e 0,10 mM para a solução sintética do corante índigo carmim, 0,08; 0,085; 0,090; 0,095 e 0,10 mM para o vermelho congo, e 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mM para o efluente industrial. A reação era iniciada quando se adicionavam à amostra dosagens específicas da solução estoque de peróxido de hidrogênio, variando a concentração de H_2O_2 inicial no meio entre 0,100; 0,125; 0,150; 0,175 e 0,200 mM nas soluções aquosas dos corantes, e entre 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mM para o efluente industrial de lavanderia.

A fim de se avaliar a influência do agente oxidante e do catalisador na reação Fenton, experimentos de descoloração foram realizados, de modo que a maior concentração de uma das espécies era mantida fixa, enquanto havia uma variação da concentração do outro reagente. Assim, para investigar a influência do agente oxidante na degradação do índigo carmim, cinco experimentos foram realizados, de forma que, em todos, a concentração de

Fe^{2+} foi mantida fixa em 0,1 mM e a dosagem de H_2O_2 foi variada de 0,1 a 0,2 mM. A avaliação da influência do catalisador segue o mesmo princípio.

Alíquotas em tempos pré-estabelecidos foram coletadas do reator, na qual as mesmas eram alcalinizadas com NaOH e mantidas em repouso para precipitação dos íons férricos (Fe^{3+}) formados a partir da oxidação dos íons ferrosos (Fe^{2+}). Posteriormente, para acompanhamento do processo, a fase sobrenadante foi filtrada em papel filtro e submetida às análises.

4.6.4 Oxidação via processos foto-assistidos

Para os processos foto-assistidos, o valor do pH dos efluentes (sintético e real) foi mantido inalterado. No processo de fotólise direta, fez-se uso somente da radiação UV na descoloração/degradação da amostra contida no reator. A variação da intensidade luminosa incidente ocorre pelo acionamento das lâmpadas UV alocadas no reator, de modo a se obter taxas de radiação proporcionais e homogêneas; assim, quando somente uma lâmpada era acionada, esta estava posicionada na parte central do reator, quando duas lâmpadas eram acionadas, estas estavam posicionadas nas extremidades laterais do reator. A intensidade luminosa variou entre os valores de 15, 30 e 45 mW/cm^2 para o acionamento de uma, duas e três lâmpadas, respectivamente. Alíquotas das soluções aquosas dos corantes e do efluente industrial foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas.

A oxidação pelo sistema UV/ H_2O_2 (processo fotoquímico) procedeu de maneira semelhante ao processo de fotólise direta quanto à intensidade luminosa incidente sobre os compostos orgânicos sintéticos e do efluente. O diferencial deste processo é a presença de agente oxidante no meio (H_2O_2), o qual constitui fonte de radicais hidroxilos que promoverão, em ação conjunta com a radiação UV, a degradação das moléculas orgânicas presentes. Neste processo também houve investigação para avaliar a influência do agente oxidante (H_2O_2) e da intensidade luminosa (I_0) na descoloração dos efluentes aquosos. Para isto, foi mantido fixo o maior valor de uma das variáveis do processo (concentração de H_2O_2 ou I_0), havendo uma alternância de valores da outra variável. Por exemplo, para se avaliar a influência do H_2O_2 na descoloração da solução aquosa sintética do vermelho congo, cinco experimentos de tratamento foram executados, onde a intensidade luminosa permaneceu constante a 45 mW/cm^2 , enquanto que a concentração do agente oxidante variou entre 0,100; 0,125; 0,150; 0,175 e 0,200 mM. O mesmo procedimento foi executado para a solução aquosa do índigo carmim. Para o efluente industrial, a faixa de variação da concentração de H_2O_2 foi de

1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mM. A investigação da influência da intensidade luminosa procedeu da mesma forma, entretanto o número de experimentos foi reduzido a três, haja vista a disponibilidade de apenas três lâmpadas no reator.

De maneira resumida, a Tabela 3 apresenta as condições experimentais de cada processo de tratamento executado para cada amostra.

Tabela 3 – Condições experimentais dos processos oxidativos empregados no tratamento das soluções aquosas de índigo carmim e vermelho congo e do efluente industrial de lavanderia.

	Reação Fenton			Fotólise direta		UV/H ₂ O ₂		
	pH	[Fe ²⁺] mM	[H ₂ O ₂] mM	pH	I ₀ W/cm ²	pH	I ₀ W/cm ²	[H ₂ O ₂] mM
Vermelho Congo	7,5	0,08 - 0,1	0,1 - 0,2	7,5	15 - 45	7,5	15 - 45	0,1 - 0,2
Índigo Carmim	7,3	0,06 - 0,1	0,1 - 0,2	7,3	15 - 45	7,3	15 - 45	0,1 - 0,2
Efluente Industrial	3,0	0,2 - 1,0	1,0 - 5,0	8,2	15 - 45	8,2	15 - 45	1,0 - 5,0

4.6.5 Modelagem cinética da oxidação avançada

A modelagem cinética de descoloração das soluções aquosas dos corantes e do efluente industrial para todos os processos estudados foi realizada a partir de três modelos cinéticos distintos, a fim de se verificar qual melhor correlaciona aos dados experimentais obtidos.

4.6.5.1 Modelo de primeira-ordem

Primeiramente, realizou-se a modelagem cinética segundo o modelo de primeira-ordem, representado na equação 42.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{Eq. 42})$$

Na qual C é a concentração (absorbância) da amostra a um dado tempo t (min) reacional, e k é a constante cinética (min⁻¹) de primeira-ordem.

Realizando o procedimento de linearização da equação 42 obtém-se o valor de k , conforme a equação 43:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (\text{Eq. 43})$$

Na qual C é a concentração remanescente do composto a um tempo reacional t (min), C_0 é a concentração inicial do mesmo e k é a constante cinética (min^{-1}) de primeira-ordem do sistema.

4.6.5.2 Modelo de Chan e Chu

Paralelamente, também realizou-se uma modelagem cinética dos dados de descoloração segundo o modelo matemático empírico de primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003), o qual, em sua forma integrada, obedece à equação 44:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma \cdot t} \quad (\text{Eq. 44})$$

Na qual C é a concentração (absorbância) que permaneceu do composto após um certo tempo t (min) reacional e C_0 é a concentração inicial do mesmo. Os parâmetros ρ (min) e σ (adimensional) são constantes relacionadas à cinética de oxidação e à capacidade oxidativa do sistema, respectivamente.

Para se obter os valores das constantes (ρ e σ), procede-se a linearização da equação 44, tendo-se a seguinte forma final:

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \rho + \sigma \cdot t \quad (\text{Eq. 45})$$

Ao se construir um gráfico $t/(1-C/C_0)$ versus t , os dados experimentais se comportarão de maneira linear, de modo que o valor da constante cinética (ρ) é fornecido a partir da interceptação da reta obtida por regressão linear no eixo y , enquanto que a inclinação da reta obtida fornece o valor da capacidade oxidativa (σ) do sistema.

A expressão geral do modelo e sua forma linear estão representados na Figura 13.

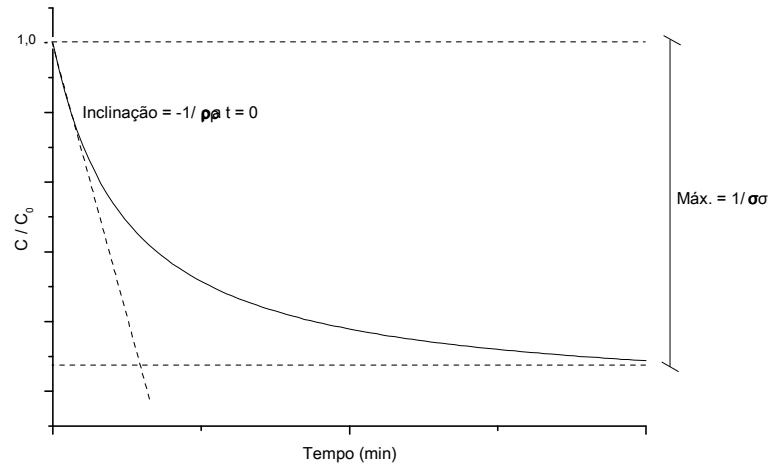


Figura 13. Expressão do modelo empírico de primeira-ordem de Chan e Chu.

A inclinação da curva de decaimento a um dado tempo na Figura 13 pode ser matematicamente obtida pela derivação da equação 44:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad (\text{Eq. 46})$$

Quando t é zero, a inclinação nas condições iniciais pode ser obtida por:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = \frac{-1}{\rho} \quad (\text{Eq. 47})$$

Desta forma, quanto maior o valor de $1/\rho$, mais rápida será o decaimento da concentração do composto. Quando t é grande e tende ao infinito, a reciprocidade da constante σ é a fração máxima de remoção teórica do composto, a qual é equivalente a capacidade de oxidação máxima do sistema ao final da reação, conforme a equação 48.

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad (\text{Eq. 48})$$

4.6.5.3 Modelo de pseudo-primeira-ordem

Particularmente para as soluções aquosas dos corantes, foi realizada a modelagem dos dados experimentais de descoloração segundo o modelo de primeira-ordem em relação à concentração do corante, o qual leva em consideração a influência do oxidante e do catalisador na reação Fenton, e a intensidade luminosa e a concentração de H_2O_2 nos processos foto-assistidos. A aplicação deste modelo tem sido realizada por pesquisadores (BEHNAJADY, MODIRSHAHLA e FATHI, 2006) a fim de se obter uma equação matemática que melhor ajuste os dados experimentais em relação às variáveis do tratamento empregado.

Para a reação Fenton, o modelo é representado pela equação 49:

$$-\frac{d[\text{Corante}]}{dt} = (k_1[H_2O_2]^w \times k_2[Fe^{2+}]^z)[\text{Corante}] \quad (\text{Eq. 49})$$

Na qual t é o tempo reacional (min), k_1 e k_2 são as constantes cinéticas da reação Fenton para o H_2O_2 e Fe^{2+} , e w e z são as ordens de reação, respectivamente, para estes reagentes.

Os valores das constantes cinéticas, k_1 e k_2 , e das ordens de reação, w e z , são obtidos através da construção do gráfico $\ln k_t$ versus concentração do oxidante ou catalisador. k_t representa a constante cinética de descoloração do corante determinada a partir de experimentos individualizados das variações de concentração do oxidante ou do catalisador.

Para o processo foto-assistido tipo fotolítico, ou de fotólise direta, a expressão geral para o modelo proposto está representada na equação 50 a seguir:

$$-\frac{d[\text{Corante}]}{dt} = k_3 I_0^b [\text{Corante}] \quad (\text{Eq. 50})$$

Na qual k_3 é a constante cinética do processo de fotólise direta, I_0 é a intensidade luminosa da radiação empregada e b é a ordem de reação em relação à luz ultravioleta.

Para o processo fotoquímico (UV/H₂O₂), que combina os efeitos da radiação UV e da concentração de H₂O₂, a equação é do tipo:

$$-\frac{d[\text{Corante}]}{dt} = (k_3 I_0^b + k_{FQ} I_0^m [H_2O_2]^n) [\text{Corante}] \quad (\text{Eq. 51})$$

Na qual k_3 é a constante cinética do processo de fotólise direta, k_{FQ} é a constante cinética do sistema oxidativo UV/H₂O₂, I_0 é a intensidade luminosa, b e m são as ordens da reação em relação à radiação ultravioleta para os efeitos isolado e combinado com H₂O₂, respectivamente, e n é a ordem relativa ao peróxido de hidrogênio.

Ainda para este sistema, constata-se que o processo UV/H₂O₂ é resultado da ação individual da fotólise direta acrescida do efeito sinérgico entre o agente oxidante e a intensidade luminosa, o qual corrobora para a dissociação do H₂O₂ gerando $\cdot\text{OH}$ no meio, conforme a equação 12. Essa ação global é expressa pela constante $k_{ap,UV/H_2O_2}$, descrita a partir da equação 52.

$$k_{ap,UV/H_2O_2} = k_3 I_0^b + k_{FQ} I_0^m [H_2O_2]^n \quad (\text{Eq. 52})$$

Os valores de k_3 e b são obtidos através da construção de um gráfico $\ln k_{ap,UV}$ versus $\ln I_0$, onde $k_{ap,UV}$ representa as constantes cinéticas de cada experimento de descoloração por fotólise direta a diferentes intensidades luminosas, sendo estas obtidas através de gráficos semi-logarítmicos da concentração dos corantes nas variadas taxas de radiação UV.

Finalmente, subtraindo $k_{ap,UV}$ de $k_{ap,UV/H_2O_2}$ temos o valor da constante experimental $k'_{ap,UV/H_2O_2}$ (equação 53), que representa a constante cinética para o efeito sinérgico entre o agente oxidante e a radiação ultravioleta.

$$k'_{ap,UV/H_2O_2} = k_{ap,UV/H_2O_2} - k_{ap,UV} = k_{FQ} I_0^m [H_2O_2]^n \quad (\text{Eq. 53})$$

A fim de se determinar a ordem de reação em relação ao H₂O₂, realiza-se a construção de um gráfico $\ln k'_{ap,UV/H_2O_2}$ versus $\ln[H_2O_2]$ à uma intensidade luminosa constante (por exemplo, 45 mW/cm²). Este gráfico apresenta um comportamento linear, sendo representado pela seguinte equação:

$$\ln k'_{ap,UV/H_2O_2} = \ln k_4 + n \ln [H_2O_2] \quad (\text{Eq. 54})$$

De maneira semelhante, a ordem de reação para o sistema UV/ H_2O_2 em relação à radiação ultravioleta é determinada ao se construir o gráfico $\ln k'_{ap,UV/H_2O_2}$ versus $\ln I_0$ à concentração de peróxido de hidrogênio fixa (por exemplo, 0,2 mM), onde a reta obtida é representada pela seguinte equação:

$$\ln k'_{ap,UV/H_2O_2} = \ln k_5 + m \ln I_0 \quad (\text{Eq. 55})$$

Onde: $k_{FQ} = k_4 \times k_5$.

4.6.5.4. Análise dos erros das estimativas experimentais

A análise dos dados de regressão para a obtenção das curvas correspondentes a cada modelo foi feita segundo o desvio-padrão de Levenberg-Marquardt (“Levenberg-Marquardt Standard Deviation - LMSD”) usando o software OriginPro 8[®] que minimiza uma função objetivo tipo chi-square, baseando-se o ajuste no método dos mínimos quadrados. Uma segunda função objetivo (Eq. 56) baseada na soma dos quadrados dos erros (SQE) foi adotada para avaliar a melhor correlação dos modelos propostos aos dados experimentais de cinética reacional (LU e SORIAL, 2007).

$$SQE = \left(\frac{a_1 / a_{0,exp.} - a_1 / a_{0,teór.}}{a_1 / a_{0,exp.}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 56})$$

Onde: $a_1/a_{0,exp.}$ é a taxa de descoloração obtida experimentalmente e $a_1/a_{0,teór.}$ é a taxa de remoção de cor obtida a partir dos modelos cinéticos empregados.

4.6.6 Análise de co-produtos da degradação via espectroscopia UV-Vis

O detalhamento espectroscópico das bandas de absorção foi realizado para todas as amostras em estudo, ao término de cada processo oxidativo empregado, visando assim avaliar (de maneira preliminar) a possível formação de produtos de reação. Para tanto, foram executadas “varreduras” entre 200 e 800 nm das alíquotas em um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Evolution 100).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos Efluentes Sintético e Real

Nesta etapa foram executados ensaios físico-químicos de modo a se obter os valores dos principais parâmetros de monitoramento da qualidade dos efluentes investigados. Paralelamente, também foi realizado detalhamento das bandas de absorção espectrais de cada amostra nas regiões UV e visível.

5.1.1 Solução aquosa do vermelho congo

Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos adotados na caracterização da solução aquosa do corante vermelho congo.

Tabela 4 – Caracterização físico-química da solução aquosa do corante vermelho congo.

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Parâmetros	Valores
Cor (absorbância a 500 nm)	0,661
pH	7,5
Condutividade (mS/cm)	28,1
DQO (mg O_2/L)	329,2
Nitrato (mg NO_3^-/L)	0,00
Sulfato (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	0,00

Na Figura 14 é mostrado o espectro de absorção no ultravioleta-visível da molécula do vermelho congo nas condições estudadas.

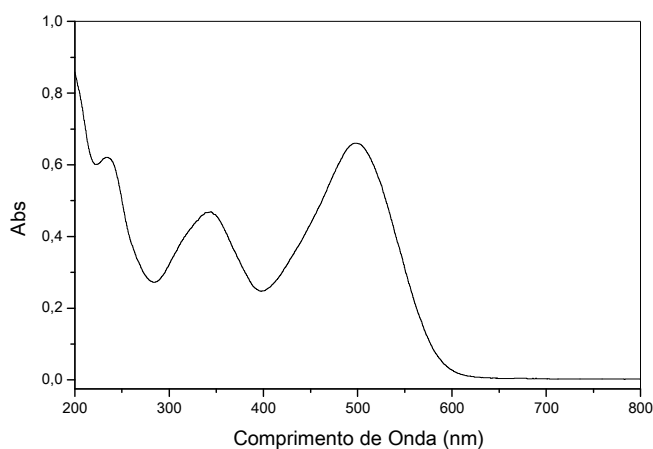


Figura 14 – Espectro de absorção UV-Vis do corante vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Como pode ser visto da Figura 14, o espectro inicial de absorção da solução aquosa do vermelho congo, anterior aos processos de oxidação, é caracterizado por uma banda principal na região do visível, a qual possui um máximo de absorção em 500 nm, e por duas bandas na região do ultravioleta localizados a 233 e 345 nm.

Diferentes unidades estruturais e grupos na molécula possuem diferentes picos de absorbância. As principais conjugações do vermelho congo incluem a ligação azo ($-N=N-$) e os anéis benzeno e naftaleno. O grupo cromóforo contendo a ligação azo possui pico de absorção na região do visível, enquanto os anéis benzeno e naftaleno na região ultravioleta, sendo que o $\lambda_{\text{máx}}$ do anel naftaleno é maior que o do benzeno. Os picos a 233 e 345 nm foram atribuídos à absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ relatada aos anéis benzeno e naftaleno, respectivamente, da molécula do corante. O pico a 500 nm foi atribuído à absorção da transição $n \rightarrow \pi^*$ relatada ao grupo cromóforo do vermelho congo (ligação azo, $-N=N-$).

Especificamente à reação Fenton, a qual, segundo a literatura, se estabelece com maiores níveis de eficiência em meio ácido ($\text{pH} = 3$), a acidificação da solução aquosa do vermelho congo altera as propriedades espectrais da molécula, observando-se, conforme a Figura 15, um efeito batocrômico, ou seja, um deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção do corante em solução aquosa de 500 para 576 nm. As absorbâncias medidas são ainda bem menores, dificultando o monitoramento da amostra.

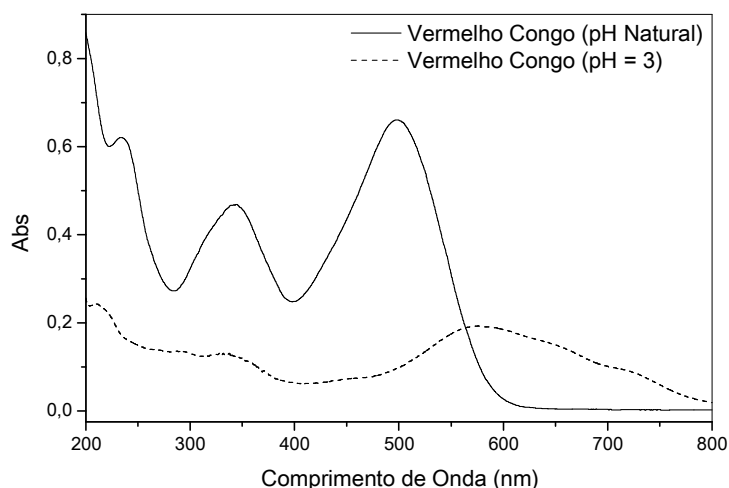


Figura 15 – Espectros de absorção UV-Vis da solução aquosa do corante vermelho congo em meio natural ($\text{pH} = 7,5$) e ácido ($\text{pH} = 3$). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Por esta razão, o tratamento oxidativo via reação Fenton se procedeu sem a acidificação da solução aquosa, mantendo, desta forma, intacta as propriedades espectrais do corante.

5.1.2 Solução aquosa do índigo carmim

Os dados obtidos a partir da caracterização da solução aquosa do corante índigo carmim estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização físico-química da solução aquosa do corante índigo carmim.

$C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Parâmetros	Valores
Cor (absorbância a 610 nm)	0,792
pH	7,3
Condutividade (mS/cm)	36,7
DQO (mg O_2/L)	298,1
Nitrato (mg NO_3^-/L)	0,00
Sulfato (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	0,00

O espectro de absorção UV-Vis nas condições estudadas da molécula do corante indigóide está mostrado na Figura 16.

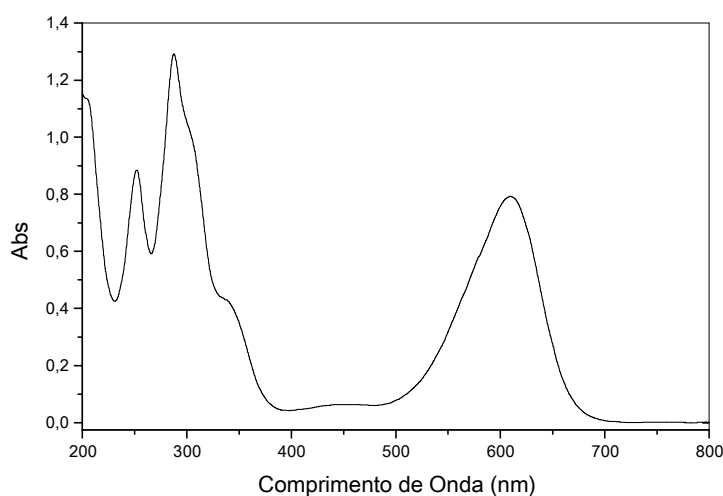


Figura 16 – Espectro de absorção UV-Vis do corante índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Ao avaliar a Figura 16, constatou-se que, de maneira análoga ao vermelho congo, o corante índigo carmim possui uma larga banda de absorção na região do visível (610 nm) referente ao seu grupo cromóforo ($-C=C-$ ligado a CO e NH no centro da molécula) e duas outras bandas de absorção na região do ultravioleta, uma em 252 nm e outra em 287 nm, referentes à fração aromática do corante.

Diferentemente do corante de classe azo, o índigo carmim não apresentou mudanças espectrais quando sua solução aquosa foi submetida à acidificação ($pH = 3$), entretanto, os experimentos de oxidação via reação Fenton procederam-se em pH aproximadamente neutro (7,3) a fim de se obter um efeito comparativo dos dois corantes em estudo sob as mesmas condições operacionais, avaliando desta forma, qual molécula oferece maior resistência aos tratamento empregados.

5.1.3 Efluente industrial têxtil

As amostras do efluente coletadas no período de Outubro a Dezembro de 2008 não revelaram elevadas discrepâncias em relação à cor, obtendo-se valores de absorbância entre 0,232 e 0,294 quando monitorados a 660 nm ($\lambda_{\text{máx}}$ médio para todas as amostras coletadas).

Na Tabela 6 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos adotados para o monitoramento da qualidade ambiental do efluente industrial.

Tabela 6 – Caracterização físico-química do efluente industrial têxtil. $T = 27^\circ\text{C}$.

Parâmetros	Valores
Cor (absorbância a 660 nm)	0,273
pH	8,2
Condutividade (mS/cm)	118,6
Turbidez (NTU)	228,8
DQO (mg O_2/L)	1437
Nitrato (mg NO_3^-/L)	0,31
Sulfato (mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$)	0,17

Devido à composição diversificada do efluente industrial, observou-se que apesar da amostra ter apresentado coloração menos acentuada, em relação às soluções aquosas dos corantes vermelho congo e índigo carmim, constatou-se elevada carga de matéria orgânica presente na mesma, expressa pela DQO. Este fato pode ser explicado pela natureza complexa do material disperso no meio, uma vez que se encontram presentes não apenas moléculas

corantes, mas também uma série de diversos compostos orgânicos (surfactantes, fixadores, coagulantes) que acarretam uma solução final de menor biodegradabilidade.

Outro fato a ser considerado é a elevada condutividade em decorrência da presença de íons dispersos no meio, principalmente sob a forma inorgânica dos ânions de nitrogênio (nitrato) e enxofre (sulfato).

Na Figura 17 observou-se que o $\lambda_{\text{máx}}$ da amostra do efluente industrial localizou-se em torno de 660 nm, e que, diferentemente dos corantes estudados, não se verificou nenhuma banda de absorção significativa na região do ultravioleta.

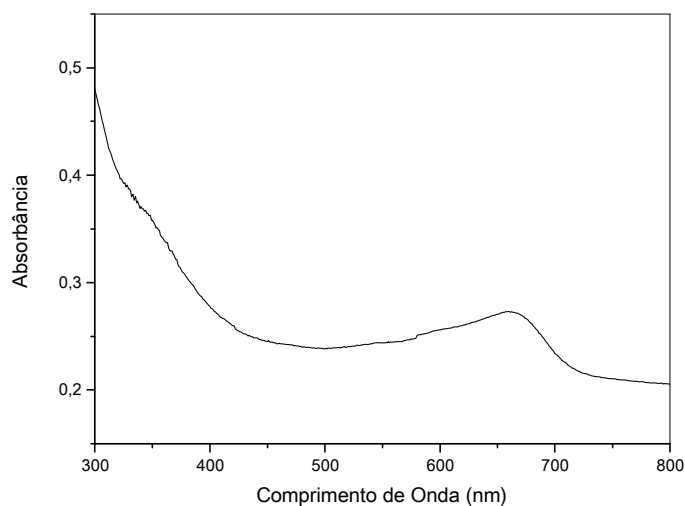


Figura 17 – Espectro de absorção UV-Vis do efluente industrial têxtil. pH = 8,2, T = 27 °C.

De maneira semelhante à solução aquosa do corante indigóide, a amostra do efluente têxtil não apresentou variações de suas propriedades espectrais quando acidificada a pH = 3 para realização da reação Fenton, sendo este processo oxidativo executado em meio ácido para a referida amostra.

5.2 Estudos de Descoloração/Degradação dos Efluentes Sintético e Real

5.2.1 Efluentes sintéticos

5.2.1.1 Solução aquosa do vermelho congo

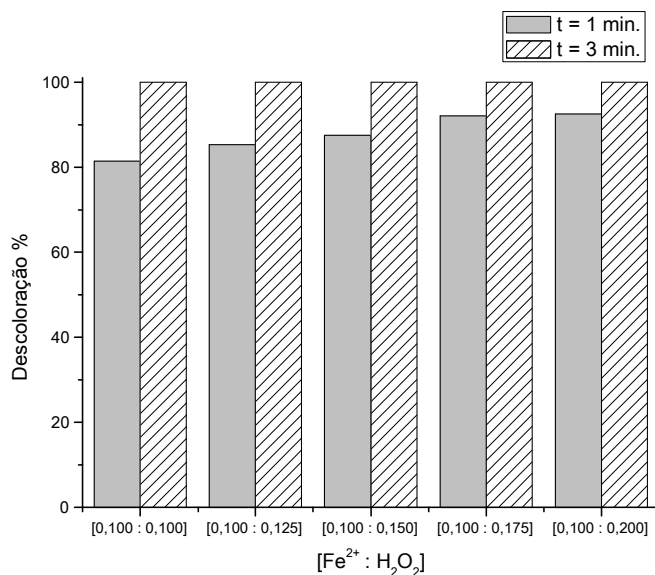
Experimentos preliminares de descoloração/degradação da solução aquosa do corante azo vermelho congo foram conduzidos a fim de otimizar os parâmetros operacionais (concentração dos reagentes e intensidade luminosa) envolvidos em seu processo de tratamento.

5.2.1.1.1 Reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

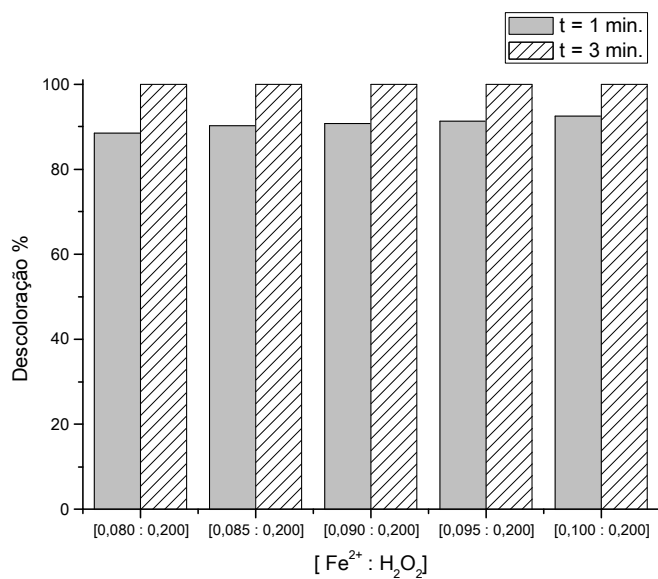
As remoções percentuais de cor da solução aquosa do vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações dos reagentes envolvidos estão apresentadas na Tabela 7 e na Figura 18.

Tabela 7 – Descoloração % da solução aquosa do vermelho congo após tratamento via reação Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mM}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mM}$	% Descoloração ($t = 1 \text{ min}$)	% Descoloração ($t = 3 \text{ min}$)
0,100	0,100	81,4	100
0,100	0,125	85,3	100
0,100	0,150	87,5	100
0,100	0,175	92,1	100
0,100	0,200	92,5	100
0,080	0,200	88,5	100
0,085	0,200	90,3	100
0,090	0,200	90,7	100
0,095	0,200	91,3	100



(a)



(b)

Figura 18 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e de Fe^{2+} (b) na decoloração da solução aquosa do corante vermelho congo segundo tratamento Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

A partir de uma análise da Tabela 7, constatou-se facilmente que o mecanismo de oxidação via reação Fenton da molécula do corante vermelho congo promoveu a total remoção de cor da solução aquosa após um tempo reacional de 3 minutos, evidenciando

elevados níveis de eficiência com o emprego deste processo oxidativo em tempos curtos de tratamento. Ao levar em consideração apenas o primeiro minuto reacional observou-se diferentes valores de remoção de cor para cada concentração de reagente empregado. De maneira geral foi obtida relação de certa proporcionalidade entre os níveis de eficiência e de concentração dos reagentes, constatando-se remoção ótima de cor (92,5%), após 1 minuto de tratamento com o uso de 0,100 mM do catalisador e de 0,200 mM do agente oxidante.

5.2.1.1.2 Processos foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)

As melhores dosagens dos parâmetros operacionais (concentração de H₂O₂ e intensidade luminosa) para remoção de cor da solução contendo o corante azóico vermelho congo foram determinadas em experimentos de degradação com a fixação de uma das variáveis do processo e a variação da dosagem do outro parâmetro. Assim, como o processo de fotólise direta é baseado apenas na radiação UV, experimentos de descoloração foram realizados em diferentes intensidades luminosas (15 – 45 mW/cm²). Já no processo UV/H₂O₂, para se estabelecer a concentração ótima do agente oxidante fixou-se a intensidade luminosa em 45 mW/cm² e variou-se a dosagem de peróxido de hidrogênio (0,1 – 0,2 mM), enquanto que o valor ótimo de intensidade luminosa foi determinado em experimentos de diferentes I₀ com concentração de H₂O₂ mantida constante em 0,2 mM.

Os dados experimentais de descoloração percentual da solução aquosa do vermelho congo utilizando os processos foto-assistidos estão mostrados na Tabela 8 e nas Figuras 19 e 20.

Tabela 8 – Descoloração % da solução aquosa do vermelho congo via processos foto-assistidos. C₀ = 20 mg/L, pH₀ = 7,5, T = 27 °C.

Processo	I ₀ , mW/cm ²	[H ₂ O ₂] mM	% Descoloração
Fotólise direta (UV) t = 60 min	15	–	79,3
	30	–	93,0
	45	–	97,3
UV/H ₂ O ₂ t = 30 min	15	0,200	89,3
	30	0,200	94,6
	45	0,200	96,8
	45	0,100	91,1
	45	0,125	91,9
	45	0,150	93,2
	45	0,175	95,2

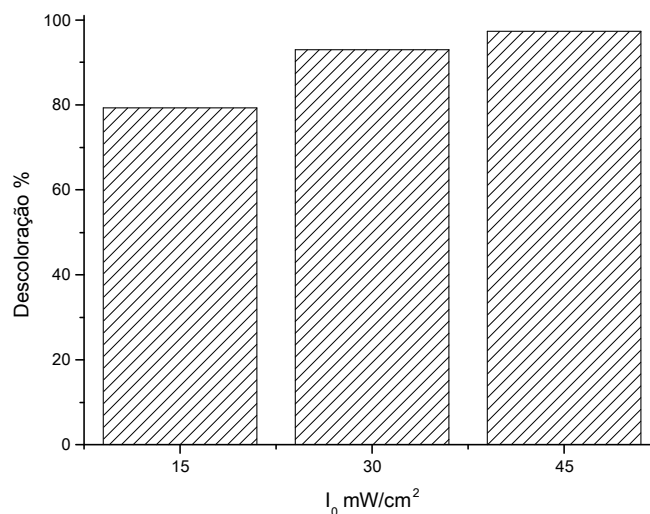
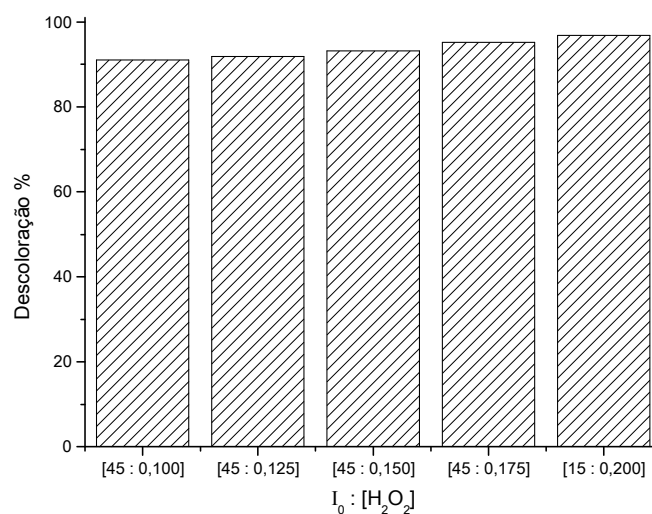


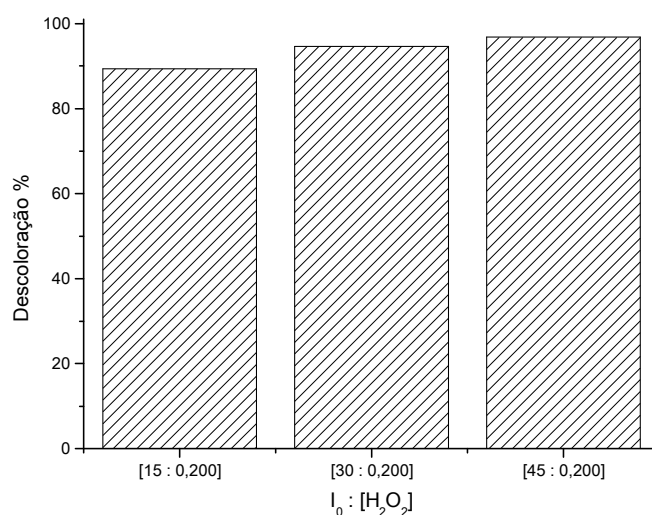
Figura 19 – Descoloração % da solução aquosa do corante vermelho congo segundo o processo de fotólise direta. $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,5$, $T = 27$ °C.

De acordo com os dados da Tabela 8 observa-se maior remoção de cor da solução aquosa do corante azo quando se utilizou o valor máximo de intensidade luminosa (45 mW/cm²) no que diz respeito ao processo de fotólise direta, onde se alcançou níveis de eficiência da ordem de 97,3% após 60 minutos de tratamento. Em relação ao sistema oxidativo UV/H₂O₂ constatou-se a influência da presença de agente oxidante no meio atuando em conjunto com a radiação UV, uma vez que, fazendo-se uso dos valores máximos dos parâmetros operacionais ($I_0 = 45$ mW/cm², $[H_2O_2] = 0,2$ mM), observou-se taxa de decoloração de 96,8% em apenas metade do tempo de tratamento (30 minutos).

Estes resultados corroboram com os obtidos por Bali, Çatalkaya e Şengül (2004), nos quais se observa relação direta entre os parâmetros operacionais e os níveis de eficiência obtidos. Estes pesquisadores realizaram a fotodegradação via UV/H₂O₂ de três corantes, dentre estes o vermelho congo, alcançando-se níveis de decoloração da ordem de 70% utilizando 50 mM de H₂O₂ após 120 minutos de radiação. A menor eficiência reportada pelos pesquisadores deve estar relacionada a elevada concentração inicial da solução do corante, a qual foi preparada para 100 mg/L.



(a)



(b)

Figura 20 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e da intensidade luminosa (b) na descoloração da solução aquosa do corante vermelho congo via processo UV/ H_2O_2 . $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

O estudo de descoloração/degradação da solução aquosa do corante vermelho congo revelou que o mecanismo oxidativo que faz uso da reação Fenton se mostrou mais efetivo que os processos foto-assistidos, uma vez que houve completa remoção de cor do meio em um tempo reacional de apenas 3 minutos, utilizando $0,200 \text{ mM}$ de H_2O_2 e $0,100 \text{ mM}$ de Fe^{2+} . Dentre os processos foto-assistidos, o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 atingiu maiores níveis de

eficiência (96,8%) que o processo de fotólise direta (97,3%) quando comparados os tempos reacionais, uma vez que o primeiro se processou em 30 minutos e o último em 60 minutos de tratamento. Tanto no processo de fotólise direta quanto no sistema UV/H₂O₂, a intensidade luminosa promoveu maior diminuição da cor, quando utilizada em 45 mW/cm², enquanto que a dosagem ótima de peróxido de hidrogênio para o processo UV/H₂O₂ foi estabelecida em 0,200 mM.

Desta forma, os processos oxidativos empregados na degradação do vermelho congo podem ser ordenados da seguinte maneira: reação Fenton >> UV/H₂O₂ > fotólise direta.

A caracterização final da solução aquosa sintética do corante vermelho congo foi realizada a fim de se obter dados relativos aos principais parâmetros de monitoramento da qualidade do efluente sintético, após o mesmo ser submetido aos diversos processos de tratamento oxidativos. A Tabela 9 apresenta os dados da caracterização final da solução do vermelho congo quando se empregou as dosagens otimizadas dos parâmetros reacionais para a reação Fenton ([Fe²⁺] = 0,100 mM; [H₂O₂] = 0,200 mM), para o processo de fotólise direta (I₀ = 45 mW/cm²) e para o sistema UV/H₂O₂ (I₀ = 45 mW/cm²; [H₂O₂] = 0,200 mM).

Tabela 9 – Caracterização da solução aquosa do vermelho congo pós-tratamento segundo os diversos processos oxidativos avançados estudados. C₀ = 20 mg/L.

Vermelho congo		POA		
Parâmetros	Inicial	Fenton (t = 3 min)	UV/H ₂ O ₂ (t = 30 min)	Fotólise direta (t = 60 min)
Cor (absorbância a 500 nm)	0,661	0,001	0,021	0,018
pH	7,5	3,8	6,0	6,2
Condutividade (mS/cm)	28,1	212,1	46,7	40,3
DQO (mg O ₂ /L)	329,2	24,8	118,1	161,5
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ /L)	0,00	2,9	0,9	0,4
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	0,00	5,2	2,1	1,6

A partir da análise da Tabela 9, constatou-se variação tanto do pH quanto da condutividade da solução aquosa do vermelho congo após a mesma ser submetida aos tratamento oxidativos. A solução, que inicialmente possuía características neutras (pH = 7,5), teve seu potencial hidrogeniônico diminuído ao término de todos os processos. Este fato pode ser explicado pela possível formação de ácidos orgânicos de cadeia carbônica curta a partir da oxidação da molécula do corante inicialmente presente (MA et al., 2007).

Quanto ao monitoramento dos íons NO_3^- e SO_4^{2-} formados a partir da degradação do corante vermelho congo, a concentração de sulfato se mostra mais significativa que a de nitrato, haja vista que o último estado de oxidação do enxofre se dá com a formação de sulfato, enquanto que o nitrogênio pode ser oxidado a nitrato ou ainda a N_2 . O monitoramento dos demais estados de oxidação do nitrogênio (NO e NH_4^+) não foi executado por suas fáceis conversões à nitrato nas condições estudadas. O surgimento destes íons também acarreta numa maior facilidade da solução em conduzir corrente elétrica, aumentando, desta forma, a condutividade do meio.

Dentre os processos empregados, os foto-assistidos se mostraram menos eficazes quanto a formação dos íons inorgânicos, sendo o sistema UV/ H_2O_2 o que proporcionou maior aumento de suas concentrações. Já a reação Fenton apresentou significativa variação dos valores de pH e de condutividade, sendo esta devido, principalmente, ao aumento da concentração de nitrato e sulfato.

Baseado na estrutura química do vermelho congo ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$), o valor estequiométrico da concentração de sulfato quando da total mineralização da molécula orgânica é alcançada é de 5,5 mg SO_4^{2-} /L, enquanto que a concentração teórica de nitrato é de 10,7 mg NO_3^- /L. Os resultados encontrados mostram estreita relação entre os valores teóricos e experimentais quanto à concentração de sulfato na solução de vermelho congo após a reação Fenton, ocorrendo diferença de apenas 5,4%. Já para a concentração de nitrato na solução pós-tratamento Fenton esta correlação estequiométrica não foi verificada, encontrando-se apenas 27,1% da quantidade teórica. Isto pode ser explicado pela formação de outras espécies nitrogenadas não detectadas, como compostos orgânicos nitrogenados ou ainda a evolução de N_2 (KHADHRAOUI et al., 2008).

Outro fato a ser considerado é a diminuição do teor de matéria orgânica expressa em termos de DQO. A maior discrepância entre os valores iniciais e finais deste parâmetro é mais evidenciada na reação Fenton (~ 92%), o que corrobora com a ordem de eficiência obtida pelos estudos de descoloração da solução de vermelho congo. Os resultados obtidos denotaram maior atividade dos radicais hidroxilos produzidos a partir da reação catalítica entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio, os quais atacam a molécula corante clivando inicialmente as ligações do grupo cromóforo e liberam no meio aquoso os íons inorgânicos correspondentes aos elementos participantes da estrutura molecular original (ERDEMOĞLU et al., 2008).

5.2.1.2 Solução aquosa do índigo carmim

De maneira similar ao vermelho congo, o corante índigo carmim também foi submetido a experimentos de descoloração/degradação via processos oxidativos a fim de se avaliar a influência dos parâmetros operacionais em cada método de tratamento empregado. A metodologia de execução dos experimentos seguiu de forma análoga a empregada para o corante azo.

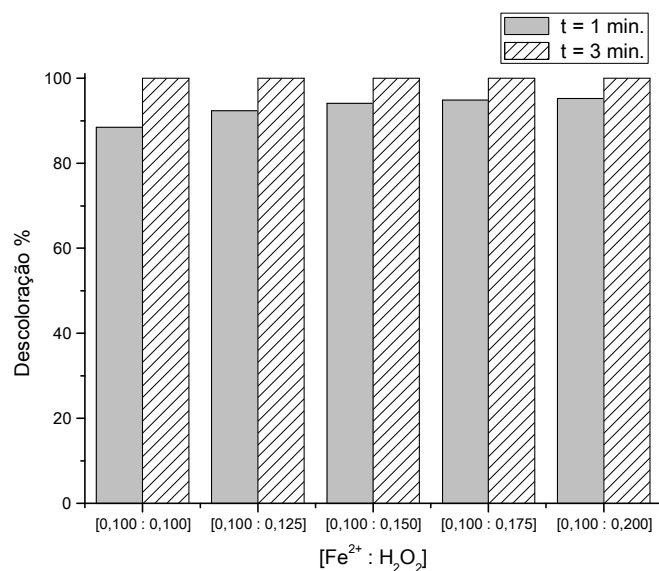
5.2.1.2.1 Reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Para execução dos experimentos segundo o mecanismo reacional do tipo Fenton a faixa de concentração de catalisador empregada foi de 0,06 a 0,10 mM, haja vista que a solução do corante indigóide necessitou de menor dosagem de Fe^{2+} para ocorrer sua total descoloração.

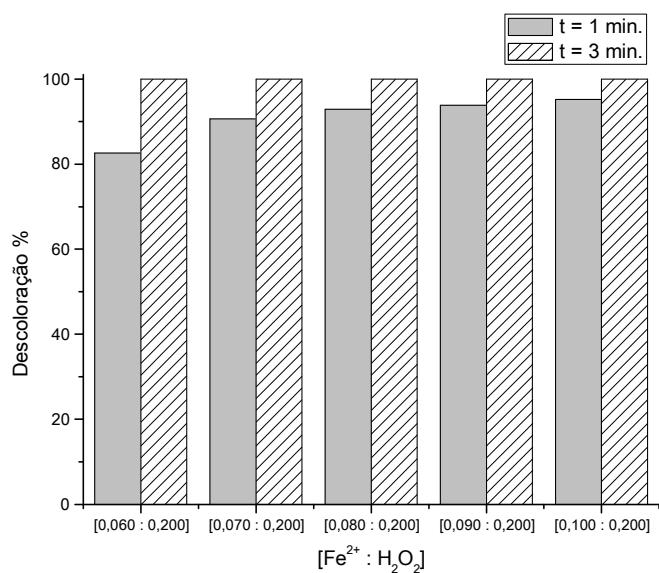
Os valores de remoção de cor percentual para o corante índigo carmim via reação Fenton, variando-se as concentrações dos reagentes participantes do processo, estão apresentados na Tabela 10 e na Figura 21.

Tabela 10 – Descoloração % da solução aquosa do índigo carmim segundo tratamento via reação Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mM}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mM}$	% Descoloração ($t = 1 \text{ min}$)	% Descoloração ($t = 3 \text{ min}$)
0,100	0,100	88,5	100
0,100	0,125	92,3	100
0,100	0,150	94,1	100
0,100	0,175	94,9	100
0,100	0,200	95,2	100
0,060	0,200	82,6	100
0,070	0,200	90,7	100
0,080	0,200	92,9	100
0,090	0,200	93,8	100



(a)



(b)

Figura 21 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e de Fe^{2+} (b) na descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 7,3$, $T = 27^\circ \text{C}$.

Conforme a Tabela 10, a reação Fenton se mostrou um tratamento efetivo no que diz respeito à descoloração de solução inicial do corante, removendo por completo a cor em apenas 3 minutos reacionais.

A fim de se investigar qual relação dos parâmetros operacionais ($[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$) promoveu uma maior redução de cor em um menor tempo reacional, dados de descoloração em um minuto de tratamento foram avaliados. Ao se utilizar uma dosagem de agente oxidante em 0,200 mM e de catalisador em 0,100 mM, níveis de eficiência da ordem de 95,2% foram alcançados em um minuto de reação, ao passo que com a diminuição da dosagem de H_2O_2 para 0,100 mM a taxa de descoloração decresce para 88,5%. O mesmo fenômeno ocorreu quando houve diminuição da concentração de íons ferrosos para 0,060 mM, onde o nível de eficiência alcança apenas 82,6%.

5.2.1.2.2 Processos foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2)

Nas Figuras 22 e 23 são apresentados os níveis de eficiência de remoção de cor atingidos nos variados valores de intensidade luminosa para a fotólise direta, e nas relações estudadas de concentração de peróxido de hidrogênio e de potência radiante no sistema oxidativo UV/ H_2O_2 , respectivamente.

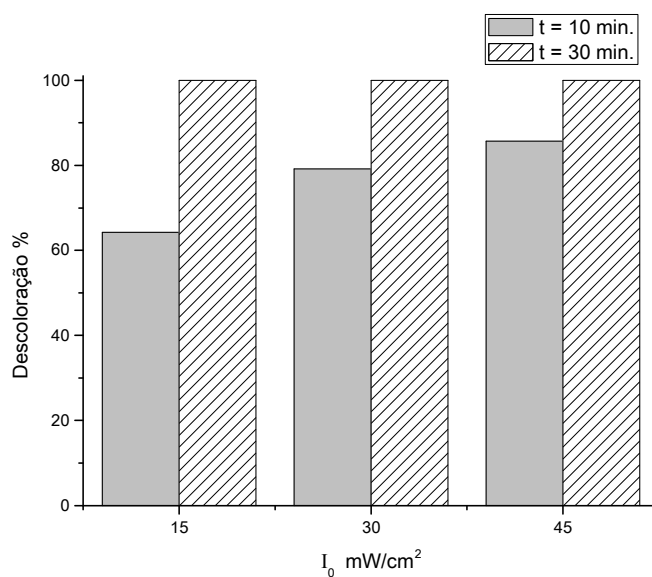


Figura 22 – Descoloração % da solução aquosa do índigo carmim através do processo de fotólise direta. $C_0 = 20$ mg/L, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27$ °C.

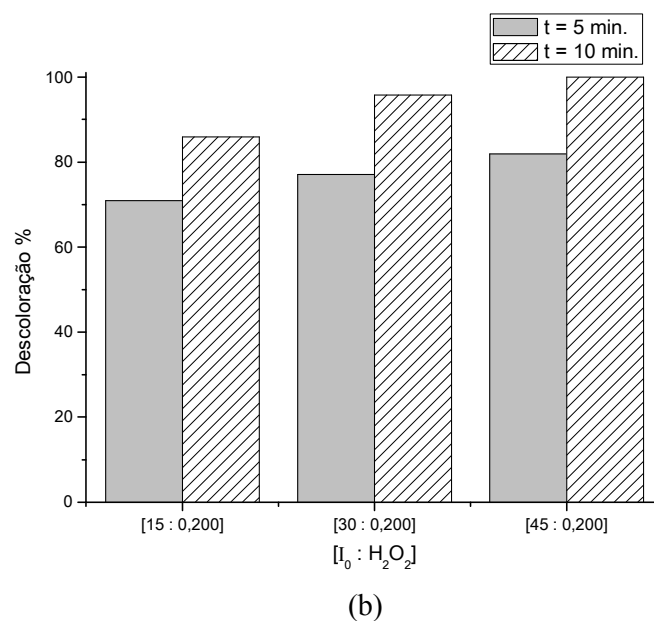
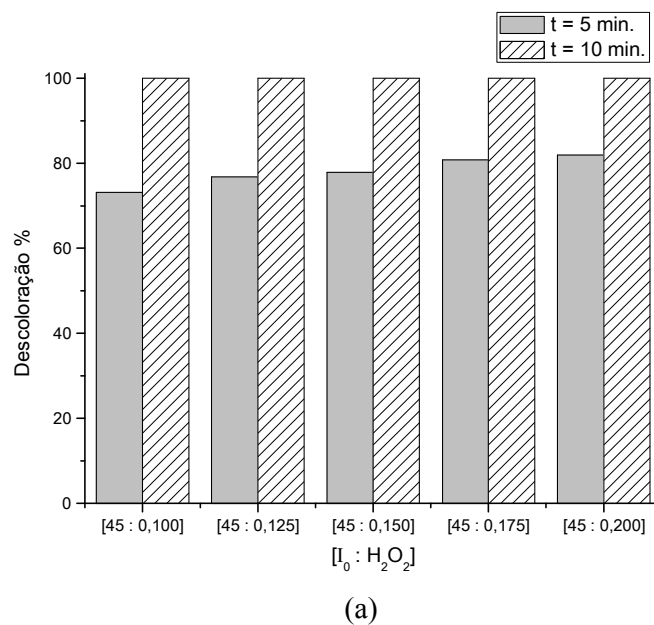


Figura 23 – Influência da concentração de H_2O_2 (a) e da intensidade luminosa (b) na descoloração da solução aquosa do índigo carmim via processo UV/ H_2O_2 . $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,3$, $T = 27$ °C.

A análise comparativa das Figuras 22 e 23 indicou que a presença de agente oxidante no meio acarretou em um significativo aumento da eficiência do processo, uma vez que o método de tratamento por meio da fotólise direta proporcionou total remoção de cor da

solução aquosa do corante indigóide em 30 minutos de reação utilizando qualquer valor de potência radiante ($15 - 45 \text{ mW/cm}^2$), enquanto que o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 alcançou níveis de eficiência da ordem de 100% em um tempo três vezes menor empregando diferentes dosagens de H_2O_2 ($0,100 - 0,200 \text{ mM}$) em conjunto ao valor máximo de intensidade luminosa (45 mW/cm^2)

Os dados relativos à descoloração da solução aquosa do corante índigo carmim nos diversos valores de intensidade luminosa e agente oxidante para o processo de fotólise direta e sistema UV/ H_2O_2 estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Descoloração % da solução aquosa do índigo carmim via processos foto-assistidos. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Processo	I_0 , mW/cm^2	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	% Descoloração		
			t = 5 min	t = 10 min	t = 30 min
Fotólise direta (UV) t = 30 min	15	—	—	64,3	100
	30	—	—	79,2	100
	45	—	—	85,7	100
UV/ H_2O_2 t = 10 min	15	0,200	70,9	85,9	—
	30	0,200	77,1	95,8	—
	45	0,200	81,9	100	—
	45	0,100	73,1	100	—
	45	0,125	76,8	100	—
	45	0,150	77,9	100	—
	45	0,175	80,8	100	—

Os resultados obtidos a partir da descoloração da solução aquosa do corante índigo carmim através dos processos fotoassistidos confirmam aqueles encontrados por Daneshvar et al. (2008) em relação aos níveis de eficiência encontrados. Estes pesquisadores reportaram a influência das variáveis do processo (intensidade luminosa, dosagem de H_2O_2) na descoloração/degradação de solução aquosa do corante rodamina B, onde constataram, até certo ponto, uma relação de proporcionalidade entre concentração de H_2O_2 e intensidade luminosa com os níveis de eficiência do tratamento.

Paralelamente, pode-se constatar da Tabela 11 que, dentre os parâmetros operacionais, a eficiência do tratamento se mostrou mais sensível ao aumento da intensidade luminosa que ao acréscimo da concentração de agente oxidante. A elevação do grau de descoloração foi atribuída ao aumento da concentração de radicais hidroxilos no meio.

A taxa de fotólise do H_2O_2 depende diretamente da intensidade de luz incidente, e o aumento da potência de radiação incidente acarretará em acréscimo da concentração de $\cdot\text{OH}$ a partir da efetiva fotodissociação do H_2O_2 , havendo, então, aumento da remoção de cor do sistema (DANESHVAR et al., 2008).

De maneira análoga ao corante vermelho congo, para o corante índigo carmim o mecanismo reacional do tipo Fenton se mostrou mais eficaz que os processos foto-assistidos, removendo por completo a cor da solução aquosa em um tempo reacional de apenas 3 minutos quando se empregou concentrações em 0,100 mM de Fe^{2+} e 0,200 mM de H_2O_2 , ao passo que dos processos que fazem uso da luz UV, novamente o processo que apresentou melhores resultados foi o sistema UV/ H_2O_2 , o qual atingiu, em uma cinética mais rápida, níveis de eficiência de 100% para 10 minutos de tratamento utilizando uma intensidade luminosa de 45 mW/cm^2 e uma dosagem de H_2O_2 de 0,200 mM.

A elevada eficiência da reação Fenton na remoção de cor, tanto da solução aquosa do corante vermelho congo como do índigo carmim, pode ser explicada pela constante regeneração dos íons ferrosos no decorrer da reação. Segundo Pérez et al. (2002a), os íons férricos gerados a partir da oxidação dos íons ferrosos (equação 17) podem ser reduzidos pela reação com o H_2O_2 excedente no sistema, formando novamente íons ferrosos e mais radicais hidroxilos. Este segundo processo, denominado Fenton-like, é mais lento que a reação Fenton e permite a regeneração do Fe^{2+} , dando lugar a um mecanismo catalítico conforme equações anteriormente apresentadas (Equações 18 – 20, seção 3.3.4).

Desta forma, os processos oxidativos aplicados na descoloração/degradação do corante índigo carmim podem ser ordenados da seguinte forma: reação Fenton $\gg$ UV/ H_2O_2 $>$ fotólise direta.

A caracterização final do efluente têxtil simulado contendo o corante índigo carmim é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização da solução aquosa do índigo carmim pós-tratamento via diversos processos oxidativos avançados. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$.

Índigo carmim		POA		
Parâmetros	Inicial	Fenton (t = 3 min)	UV/H ₂ O ₂ (t = 10 min)	Fotólise direta (t = 30 min)
Cor (absorbância a 610 nm)	0,792	0,001	0,001	0,001
pH	7,3	3,5	5,3	5,4
Condutividade (mS/cm)	36,7	664,3	82,6	59,2
DQO (mg O ₂ /L)	298,1	12,4	31,1	83,9
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ /L)	0,00	2,6	0,7	0,3
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	0,00	7,6	7,2	5,9

Os dados apresentados na Tabela 12 indicaram a formação de produtos de caráter ácido quando qualquer dos processos estudados é empregado. Essa diminuição do pH da solução aquosa pós-tratamento do índigo carmim é mais perceptível no mecanismo reacional do tipo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). Esta acidificação pode ser explicada pela formação de ácido carboxílicos derivados da oxidação do índigo carmim pelo ataque dos radicais hidroxilos. Nesta linha, Flox et al., (2006) realizaram a identificação de ácidos carboxílicos a partir da degradação do corante índigo carmim via processo eletro-Fenton, identificando no meio os ácidos oxálico e oxâmico.

Tendo-se como base a fórmula química do índigo carmim (C₁₆H₈N₂O₈S₂Na₂) é possível prever que a mineralização total de sua solução inicial ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$) acarretaria uma formação de sulfato e nitrato a concentrações de 8,2 e 5,3 mg/L, respectivamente. Os dados da caracterização da solução aquosa pós-tratamento com reação Fenton do índigo carmim apresentam correlação estequiométrica de 92,7% para o íon sulfato, enquanto que somente 49% de nitrato foi encontrado, provavelmente devido às reações competitivas que o NO₃⁻ sofre no meio. Dentre os processos foto-assistidos, o sistema UV/H₂O₂ foi o que proporcionou maior aumento da concentração dos íons inorgânicos, havendo uma discrepância de apenas 12,2% da quantidade teórica de sulfato, porém somente 13,2% foram detectados como a quantidade estequiométrica teórica de nitrato. Os baixos índices de correlação estequiométrica entre as quantidades teóricas e experimentais de nitrato podem ser explicadas pelo fato de que grande parte do nitrogênio contido na molécula do índigo carmim ser convertida a íon amônio (NH₄⁺), enquanto que uma pequena porção é oxidada a nitrato (FLOX et al., 2006).

Por consequência ao aumento da concentração destes íons, a condutividade do meio também se eleva, atingindo níveis bastante altos ao término da reação Fenton.

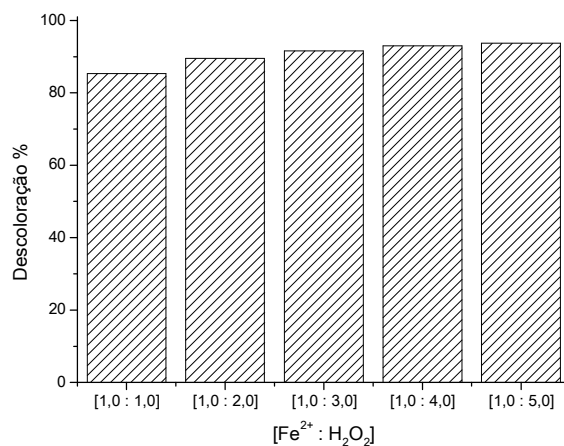
Com relação ao teor de matéria orgânica no meio, a ordem de eficiência dos processos obedeceu à mesma obtida nos estudos de descoloração da solução aquosa de índigo carmim: reação Fenton $\gg$ UV/H₂O₂ > fotólise direta. Após execução dos tratamentos oxidativos, observa-se uma redução da DQO em 95,8% via reação Fenton, enquanto que nos processos foto-assistidos a diminuição foi de 71,8% para o processo de fotólise direta e 89,6% para o sistema oxidativo UV/H₂O₂.

5.2.2 Efluente industrial

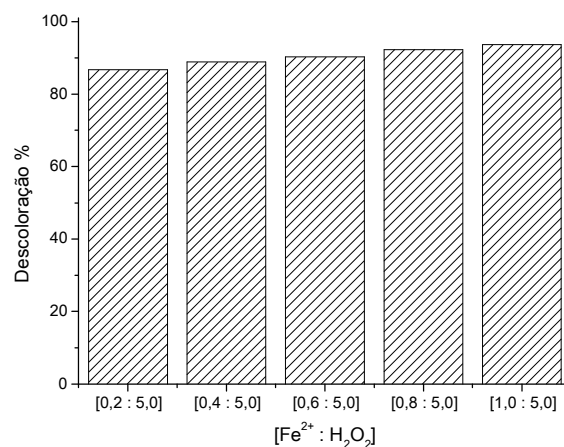
5.2.2.1 Reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

O procedimento executado para a avaliação da influência das concentrações do agente oxidante e do catalisador na reação Fenton foi realizado de maneira similar ao tratamento das soluções aquosas sintéticas dos corantes, havendo a fixação da concentração do maior valor de um dos reagentes com a concomitantemente variação do outro reagente envolvido. Assim, para se determinar a influência do peróxido de hidrogênio da descoloração do efluente, cinco experimentos foram executados, de forma que a concentração de íons ferrosos foi mantida em 1,0 mM para todos os tratamentos, e a concentração de H₂O₂ foi variada de 1,0 a 5,0 mM. A influência da concentração dos íons ferrosos foi determinada da mesma forma, na qual a dosagem de H₂O₂ permaneceu em 5,0 mM, enquanto que a concentração de Fe²⁺ variou de 0,2 a 1,0 mM. O tempo reacional de cada experimento de degradação via reação Fenton foi de 60 minutos.

Os dados que representam as remoções percentuais de cor do efluente industrial via reação Fenton para diferentes concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ estão dispostos na Figura 24 e na Tabela 13.



(a)



(b)

Figura 24 – Influência da concentração de H₂O₂ (a) e de Fe²⁺ (b) na decoloração do efluente industrial têxtil via reação Fenton. pH₀ = 3,0, T = 27 °C.

Tabela 13 – Decoloração % do efluente industrial após 60 minutos de tratamento via reação Fenton. pH₀ = 3,0, T = 27 °C.

[Fe ²⁺], mM	[H ₂ O ₂], mM	% Decoloração
0,2	5,0	85,3
0,4	5,0	89,5
0,6	5,0	91,6
0,8	5,0	93,0
1,0	5,0	93,7
1,0	1,0	86,7
1,0	2,0	88,8
1,0	3,0	90,2
1,0	4,0	92,3

Pode-se constatar, com base na Tabela 13 e na Figura 24, que o aumento da dosagem das concentrações do agente oxidante e do catalisador proporcionou o aumento da taxa de descoloração do efluente via reação Fenton. Este aumento de descoloração foi mais facilmente observado quando houve variação do H_2O_2 no meio, haja vista que como o ferro possui papel de catalisador na reação, a partir de uma determinada concentração do mesmo, um posterior acréscimo de sua dosagem não contribuirá de maneira significativa na eficiência do processo.

Em termos de otimização, as concentrações dos reagentes envolvidos na reação Fenton que provocaram maior taxa de descoloração do efluente foram de 5,0 mM para H_2O_2 e 1,0 mM para o Fe^{2+} , com remoções de 93,7% da cor inicial do efluente industrial.

5.2.2.2 Processos foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2)

De maneira similar, experimentos de degradação foto-assistidos foram realizados para monitorar a eficiência dos processos de fotólise direta (UV) e fotoquímico (UV/ H_2O_2) frente às variações de intensidade luminosa e da concentração de peróxido de hidrogênio.

Os dados de remoção de cor percentual do efluente industrial têxtil para os processos foto-assistidos estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 – Descoloração % do efluente industrial após uma hora de tratamento via processos foto-assistidos. $pH_0 = 8,2$, $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$.

Processo	I_0 , mW/cm^2	$[H_2O_2]$ mM	% Descoloração
Fotólise direta (UV)	15	–	36,4
	30	–	42,6
	45	–	47,5
UV/ H_2O_2	15	5,0	44,7
	30	5,0	57,3
	45	5,0	69,2
	45	1,0	51,7
	45	2,0	56,6
	45	3,0	60,8
	45	4,0	65,7

Observou-se que o aumento da intensidade luminosa sobre a amostra proporcionou maior eficiência do processo de fotólise direta na descoloração do efluente têxtil. Isto pode ser explicado pelo fato de haver maior fornecimento de energia às moléculas orgânicas presentes

no meio, ocorrendo então, maior número de quebra de ligações das mesmas com suas conseqüentes degradações e redução de cor do meio.

Na Figura 25 são mostrados os dados de descoloração através do processo de fotólise direta, obtidos a partir da incidência de diferentes valores de radiação luminosa sobre a amostra.

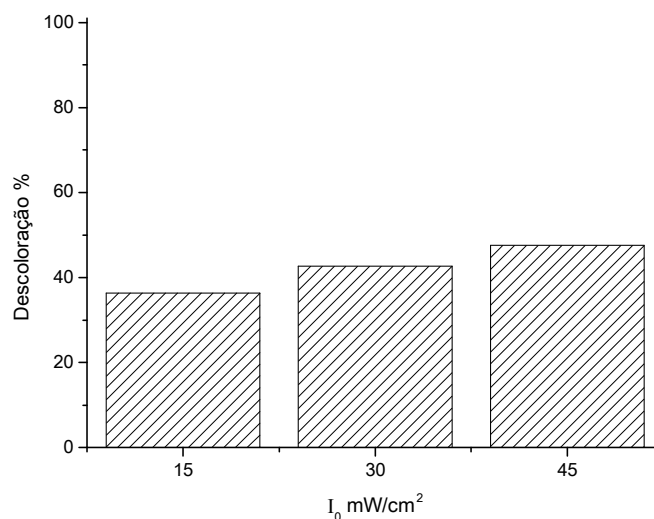
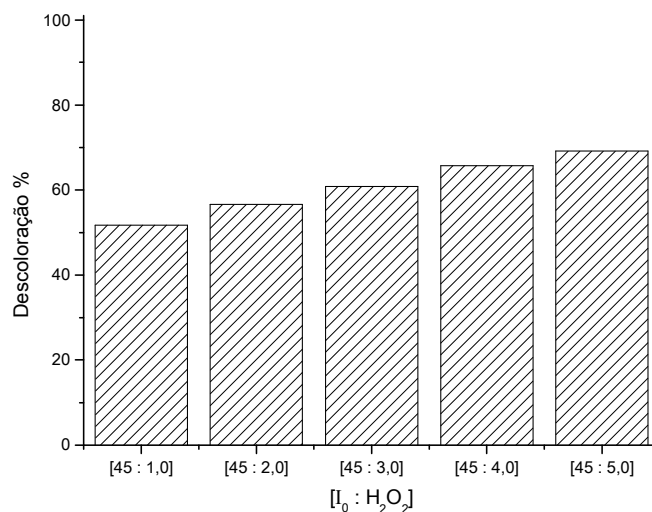
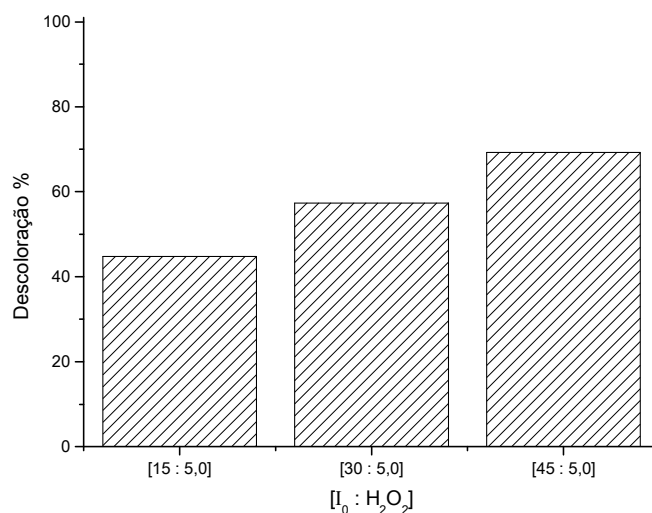


Figura 25 – Influência de Intensidade luminosa (I_0) na fotólise direta do efluente têxtil após 60 minutos de exposição à radiação UV. $\text{pH}_0 = 8,2$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Os dados de descoloração do efluente frente ao processo UV/ H_2O_2 em diferentes dosagens de agente oxidante e intensidade luminosa estão apresentados na Figura 26.



(a)



(b)

Figura 26 – Influência da concentração de H_2O_2 e da intensidade luminosa (I_0) na descoloração do efluente têxtil via processo UV/ H_2O_2 após 60 minutos de tratamento. $pH_0 = 8,2$, $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Constatou-se (Figura 26) significativa influência da presença de um agente oxidante (H_2O_2) no meio, haja vista que fazendo uso do maior valor de intensidade luminosa no processo de fotólise direta a descoloração do efluente alcançou níveis máximos de 47,5%, enquanto que no sistema oxidativo UV/ H_2O_2 a eficiência do processo foi de 69,2% quando se empregou 5,0 mM de H_2O_2 e I_0 de 45 mW/cm².

O aumento da taxa de descoloração está relacionado com a ação conjunta da luz UV com o H_2O_2 ; havendo quebras de ligações das moléculas orgânicas presentes no efluente. Desta forma, os valores ótimos de concentração de H_2O_2 e de I_0 para o processo fotoquímico foram 5,0 mM e 45 mW/cm², respectivamente.

O estudo de descoloração do efluente industrial têxtil através dos diferentes processos oxidativos empregados revelou, de maneira análoga ao tratamento das soluções aquosas sintéticas dos corantes estudados, maior eficiência do mecanismo reacional do tipo Fenton em relação aos processos foto-assistidos. Os maiores níveis de eficiência alcançados, neste caso, podem ser explicados pela combinação de dois métodos de tratamento em um só: (1) oxidação química pelos radicais hidroxilos gerados a partir da reação dos íons ferrosos e do H_2O_2 ; (2) subsequente processo de coagulação executada a partir da alcalinização do meio com a consequente precipitação dos íons férricos. A ação consecutiva destes dois métodos permite remover em um primeiro estágio partículas dissolvidas em meio aquoso, já o material que permanece em suspensão é removido em um segundo estágio.

Os resultados de descoloração do efluente têxtil encontrados neste trabalho são similares aos obtidos por Azbar, Yonar e Kestioglu (2004) em relação à ordem de eficiência dos processos empregados. Estes pesquisadores avaliaram a remoção de cor e DQO de um efluente têxtil por diversos processos oxidativos avançados (O_3 , UV, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), realizando uma análise comparativa dos métodos de tratamento quanto à eficiência e custo do processo. Os resultados encontrados pelos autores corresponderam a uma remoção de cor e DQO de 94% e 96%, respectivamente, por meio da reação Fenton, enquanto que o processo UV/ H_2O_2 atingiu níveis de remoção de 85% de cor e 90% de DQO. O processo que fez uso somente da radiação UV não apresentou mudanças de coloração significativas. Em relação à avaliação econômica, o processo Fenton se mostrou mais viável que o sistema UV/ H_2O_2 , apresentando custos cerca de 5,5 vezes menores.

Na Tabela 15 apresentou-se a análise dos principais parâmetros de monitoramento ambiental, realizada a fim de se obter dados relativos à qualidade do efluente industrial têxtil, quando submetido aos diversos processos de tratamento investigados.

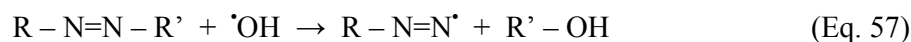
Tabela 15 – Caracterização do efluente industrial têxtil pós-tratamento segundo os diversos processos oxidativos avançados estudados.

Efluente têxtil		POA		
Parâmetros	Inicial	Fenton (t = 30 min)	UV/H ₂ O ₂ (t = 60 min)	Fotólise direta (t = 60 min)
Cor (absorbância a 660 nm)	0,273	0,017	0,084	0,143
pH	8,2*	2,4	6,3	7,8
Condutividade (mS/cm)	118,6	358,2	82,6	59,1
Turbidez (NTU)	228,8	24,6	128,6	163,2
DQO (mg O ₂ /L)	1437	405,4	552,8	921,3
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ /L)	0,315	12,4	9,5	3,2
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	0,175	18,7	10,8	8,3

*pH₀ = 3,0 para a reação Fenton.

De maneira similar às soluções aquosas sintéticas dos corantes vermelho congo e índigo carmim, o efluente industrial têxtil teve seu pH diminuído ao término dos tratamentos oxidativos empregados. Este fato pode ser atribuído à possível formação de compostos orgânicos de caráter ácido, como já discutido para as degradações envolvendo soluções sintéticas dos corantes estudados.

Segundo Garcia et al. (2007), o balanço de nitrogênio antes e depois dos tratamentos oxidativos não é possível em função da natureza altamente complexa da amostra. Em adição, pode ser considerado que parte do nitrogênio é despreendido na atmosfera sob a forma de N₂. Este processo de formação de nitrogênio molecular (N₂) a partir da ligação azo (–N=N–) pode ser descrito como uma reação radicalar simples, conforme as equações 57 e 58.



A oxidação das moléculas orgânicas presentes no efluente também leva à produção de íons sulfato, os quais são derivados do enxofre orgânico. A vantagem em se estudar o íon sulfato é que o enxofre contido nos corantes está presente em seu maior estado de oxidação (6+), sendo assim, o único produto formado a partir deste heteroátomo é o íon sulfato derivado do ataque dos radicais hidroxilos aos grupos sulfônicos dos corantes (KARKMAZ et al., 2004). A formação de sulfato durante a oxidação dos corantes está representada nas equações 59 e 60.



A elevação da concentração destes ânions também proporcionou aumento da condutividade do meio. A reação Fenton se mostrou como o processo responsável pela maior liberação destes íons inorgânicos ao término da reação.

A redução da turbidez do meio revelou que os radicais hidroxilos produzidos atacam tanto a matéria orgânica dissolvida quanto a que se encontrava particulada. Ao se comparar a diminuição dos valores deste parâmetro para os diversos tratamentos aplicados, observou-se que a reação Fenton foi o processo que proporcionou uma redução drástica em relação ao valor inicial, demonstrando a importância da ação conjunta dos processos de oxidação química e coagulação férrica. Os processos foto-assistidos, por não possuírem um segundo estágio, removem apenas parte das partículas que não se encontravam totalmente dissolvidas inicialmente.

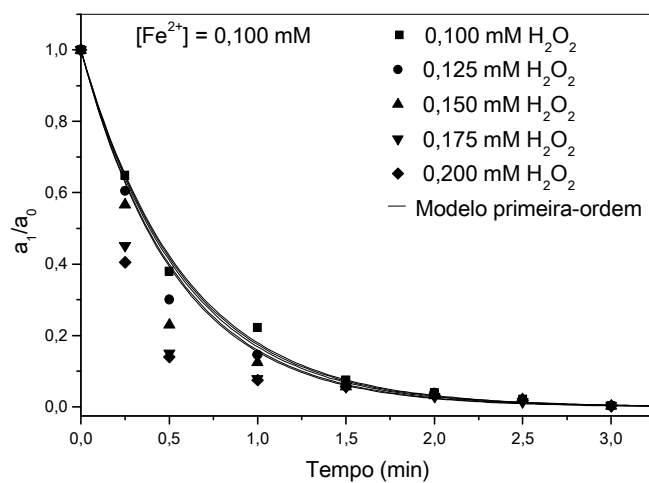
A respeito do teor de matéria orgânica, a reação Fenton novamente se mostrou o processo mais efetivo quanto à redução da DQO, havendo remoção de 71,8% da matéria orgânica inicialmente presente na amostra, enquanto que para o sistema oxidativo UV/H₂O₂ e para o processo de fotólise direta esta redução alcançou níveis de 61,5% e 35,9%, respectivamente. Estes resultados reforçam a suposição de que o segundo estágio operacional à reação Fenton (alcalinização) acarreta numa maior eficiência do processo, ocorrendo uma redução da matéria orgânica (em termos de DQO) inicialmente via oxidação química (produção de radicais hidroxilos pela reação entre íons ferrosos e H₂O₂) e posteriormente através da coagulação férrica (precipitação dos íons Fe³⁺ através da alcalinização do meio aquoso).

5.3 Modelagem Cinética da Descoloração dos Efluentes Sintéticos e Real

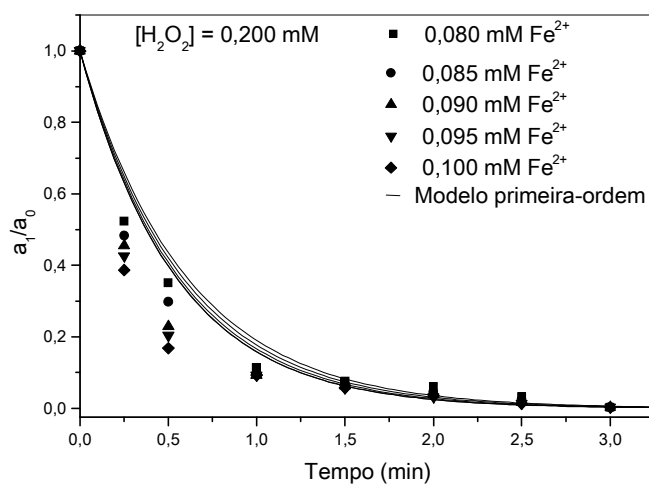
Os dados de descoloração para os efluentes em estudo (soluções sintéticas dos corantes vermelho congo e índigo carmim e efluente industrial têxtil) foram modelados utilizando expressões matemáticas representativas dos modelos cinéticos tipo primeira-ordem de Chan e Chu (2003) e de Behnajady (2006). A aplicabilidade dos modelos empregados foi realizada a partir da estimativa da Soma dos Quadrados dos Erros (SQE).

5.3.1 Solução aquosa do corante vermelho congo

As curvas cinéticas segundo o modelo de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa sintética do corante vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações de agente oxidante (H_2O_2) e catalisador (Fe^{2+}) estão dispostas na Figura 27.



(a)



(b)

Figura 27 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Uma análise preliminar da Figura 27 mostra que o modelo cinético de primeira-ordem não ajusta bem aos dados de descoloração correspondentes nos tempos iniciais da reação Fenton, ao passo que a partir da metade do tempo reacional (1,5 minutos) observa-se uma coerência entre o nível de descoloração e o modelo aplicado.

Em relação aos processos foto-assistidos, as Figuras 28 e 29 apresentam a modelagem cinética de primeira-ordem para a fotólise direta e para o sistema UV/H₂O₂, respectivamente.

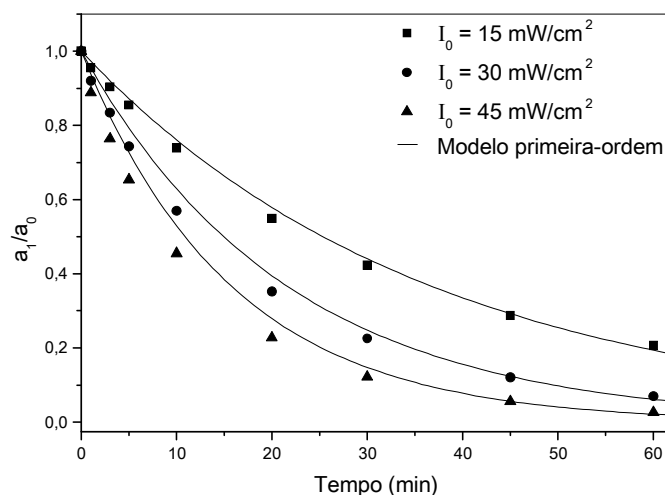
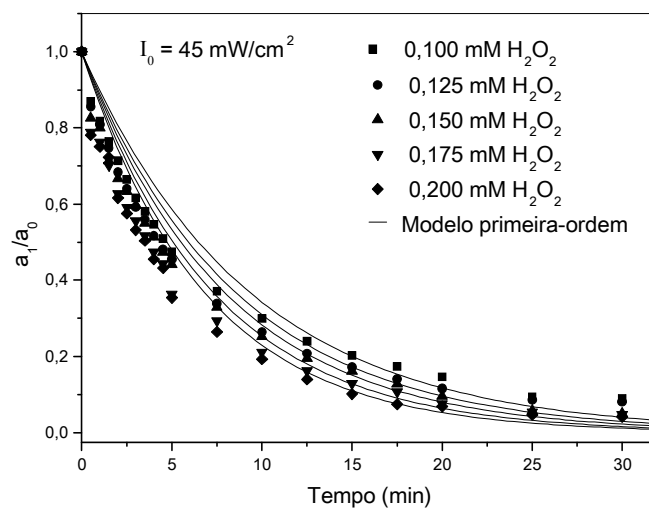
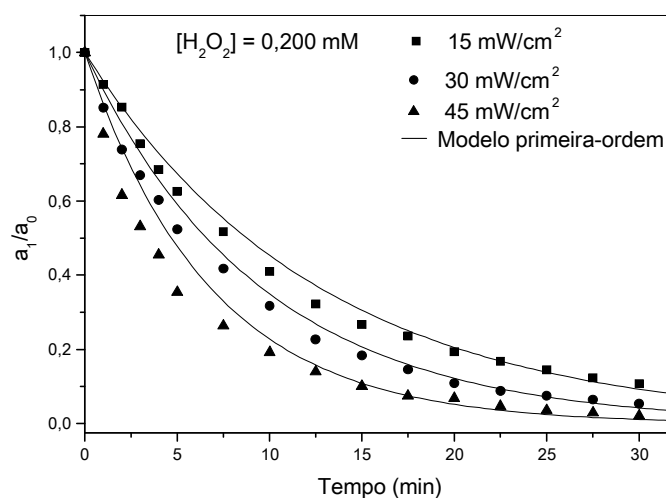


Figura 28 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do vermelho congô via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,5$, $T = 27$ °C.



(a)



(b)

Figura 29 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via sistema oxidativo UV/H₂O₂ nas diversas dosagens de agente oxidante (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

As Figuras 28 e 29 indicam maior aplicabilidade do modelo cinético de primeira-ordem aos processos foto-assistidos em comparação à reação Fenton, principalmente no processo fotolítico.

As curvas cinéticas de descoloração da solução aquosa do vermelho congo permitem afirmar que existe certa relação direta crescente entre os valores dos parâmetros operacionais ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, I_0) e a taxa de descoloração.

A Tabela 16 apresenta os valores da constante cinética k (min^{-1}) relacionada ao modelo de primeira-ordem para cada processo aplicado em função dos diversos valores dos parâmetros operacionais.

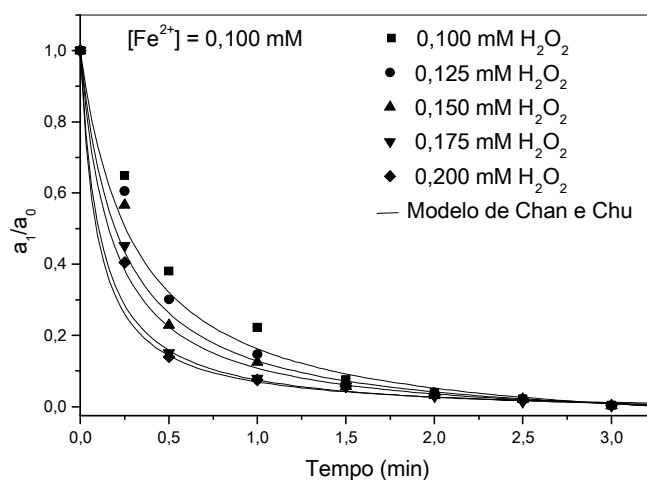
Tabela 16 – Valores da constante cinética segundo o modelo de primeira-ordem para os diferentes POA aplicados na descoloração do vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

POA	Condições reacionais	k (min^{-1})	R^2	SQE
Fenton [Fe^{2+} : H_2O_2], mM	[0,100 : 0,100]	1,714	0,980	0,611
	[0,100 : 0,125]	1,744	0,972	0,689
	[0,100 : 0,150]	1,779	0,960	1,146
	[0,100 : 0,175]	1,836	0,896	3,829
	[0,100 : 0,200]	1,866	0,927	5,275
	[0,080 : 0,200]	1,657	0,929	1,878
	[0,085 : 0,200]	1,726	0,940	1,659
	[0,090 : 0,200]	1,789	0,948	1,718
	[0,095 : 0,200]	1,842	0,953	2,950
Fotólise direta (UV) I_0 , mW/cm^2	15	0,027	0,995	0,011
	30	0,046	0,992	0,058
	45	0,063	0,987	0,180
UV/ H_2O_2 [I_0 : H_2O_2] mW/cm^2 : mM	[15 : 0,200]	0,079	0,988	0,104
	[30 : 0,200]	0,105	0,986	0,200
	[45 : 0,200]	0,147	0,966	1,344
	[45 : 0,100]	0,107	0,955	0,777
	[45 : 0,125]	0,117	0,956	0,977
	[45 : 0,150]	0,126	0,971	0,743
	[45 : 0,175]	0,137	0,957	1,226

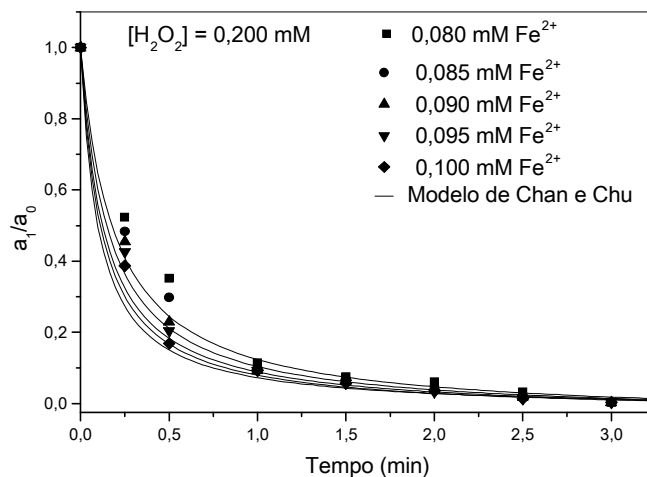
Os valores da constante cinética de primeira-ordem linear “ k ” dispostos na Tabela 16 relacionados à modelagem dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo mostraram uma cinética mais rápida com o aumento da dosagem dos parâmetros reacionais envolvidos nos processos ($[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, I_0). Ao se realizar uma análise comparativa dos dados ótimos de descoloração (Fenton: 0,100 mM Fe^{2+} , 0,200 mM H_2O_2 ; fotólise direta: 45 mW/cm^2 ; UV/ H_2O_2 : 45 mW/cm^2 , 0,200 mM H_2O_2), observa-se que a reação Fenton é o processo mais efetivo no que diz respeito à remoção de cor, proporcionando taxas de descoloração cerca de 12 vezes mais rápidas que o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 e até 30 vezes maior que o processo de fotólise direta.

Durante a aplicabilidade do modelo empregado frente aos dados experimentais avaliada pela soma dos quadrados dos erros (SQE), constata-se que os dados de descoloração obtidos a partir do referido modelo apresentam discordâncias significativas para os sistemas Fenton e UV/H₂O₂ e bons ajustes para o processo fotolítico.

O modelo cinético de Chan e Chu (2003) também foi aplicado, sendo mostradas na Figura 30 as cinéticas reacionais do processo Fenton para o corante azo nas diversas dosagens de agente oxidante e catalisador.



(a)



(b)

Figura 30 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a descoloração da solução aquosa do vermelho Congo via reação Fenton nas diversas concentrações de H₂O₂ (a) e Fe²⁺ (b). C₀ = 20 mg/L, pH₀ = 7,5, T = 27 °C.

Observa-se, com base nas variações de R^2 e SQE (Tabela 17), uma maior correlação entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo cinético de Chan e Chu (2003) quando comparados aos obtidos pelo modelo cinético de primeira-ordem para a degradação Fenton da solução aquosa do vermelho congo.

Em relação aos processos foto-assistidos, as curvas cinéticas de descoloração da solução do corante azo através do processo de fotólise direta está apresentada na Figura 31, enquanto que para o sistema UV/ H_2O_2 a remoção de cor nos diversos valores de intensidade luminosa e peróxido de hidrogênio está disposta na Figura 32.

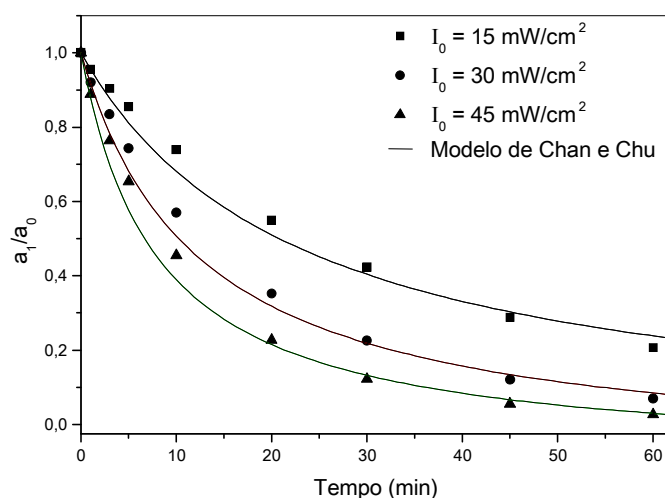
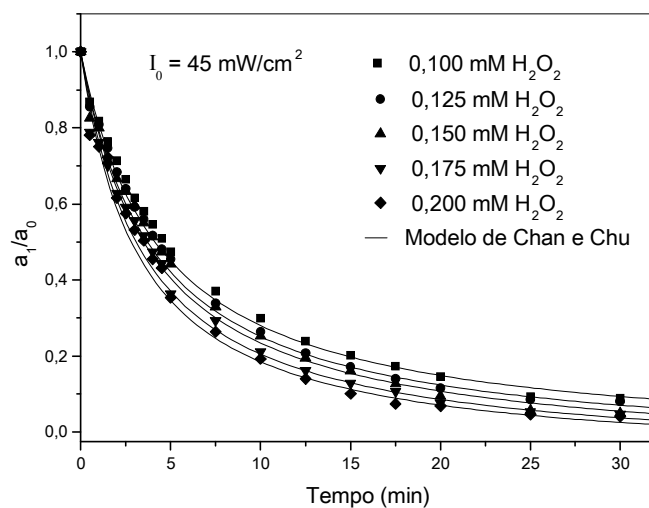
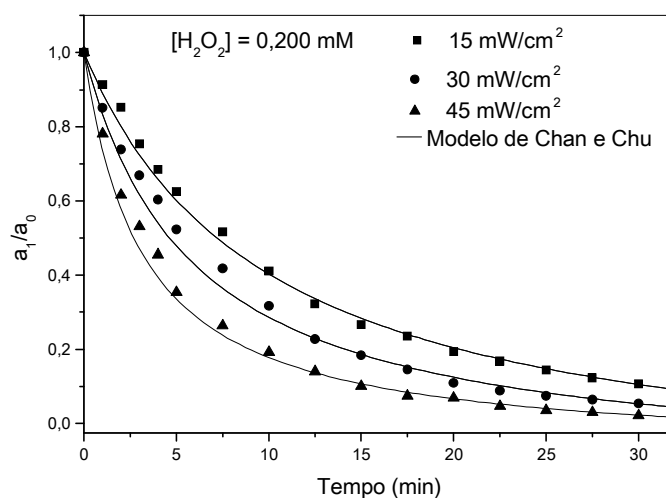


Figura 31 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,5$, $T = 27$ °C.



(a)



(b)

Figura 32 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via sistema UV/H₂O₂ nas diversas dosagens de H₂O₂ (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Observa-se que, de maneira análoga ao primeiro modelo de primeira-ordem avaliado, os dados de descoloração teóricos se adéquam melhor aos processos foto-assistidos do que na reação Fenton. A Tabela 17 apresenta os valores das constantes obtidas através da aplicação do modelo de Chan e Chu (2003) aos dados experimentais de descoloração da solução aquosa do vermelho congo para os diferentes processos oxidativos aplicados nas diversas dosagens

dos parâmetros reacionais, além da aplicabilidade do modelo verificada a partir das estimativas de R^2 e SQE.

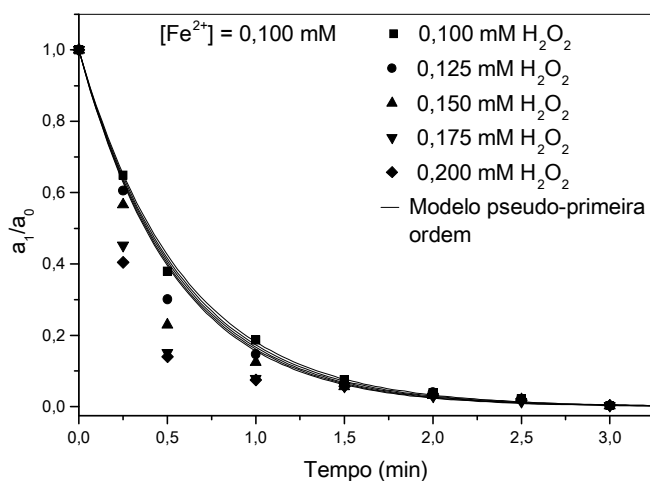
Tabela 17 – Valores das constantes do modelo de Chan e Chu (2003) relacionadas à cinética dos processos oxidativos aplicados na descoloração da solução aquosa do vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

POA	Condições reacionais	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$	R^2	SQE
Fenton [$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$], mM	[0,100 : 0,100]	3,719	1,090	0,982	0,838
	[0,100 : 0,125]	4,782	1,065	0,988	0,382
	[0,100 : 0,150]	5,942	1,049	0,992	0,145
	[0,100 : 0,175]	9,346	1,003	0,997	0,225
	[0,100 : 0,200]	10,74	1,019	0,996	0,242
	[0,080 : 0,200]	5,420	1,044	0,992	0,206
	[0,085 : 0,200]	6,562	1,037	0,995	0,192
	[0,090 : 0,200]	7,831	1,031	0,996	0,216
	[0,095 : 0,200]	8,726	1,003	0,997	0,202
Fotólise direta (UV) I_0 , mW/cm^2	15	0,046	1,054	0,834	0,043
	30	0,089	1,104	0,946	0,092
	45	0,137	1,101	0,976	0,097
UV/ H_2O_2 [$I_0 : \text{H}_2\text{O}_2$] $\text{mW/cm}^2 : \text{mM}$	[15 : 0,200]	0,120	1,192	0,920	0,024
	[30 : 0,200]	0,193	1,131	0,972	0,114
	[45 : 0,200]	0,331	1,080	0,981	0,282
	[45 : 0,100]	0,233	1,041	0,970	0,103
	[45 : 0,125]	0,256	1,056	0,975	0,068
	[45 : 0,150]	0,269	1,070	0,973	0,207
	[45 : 0,175]	0,304	1,075	0,982	0,122

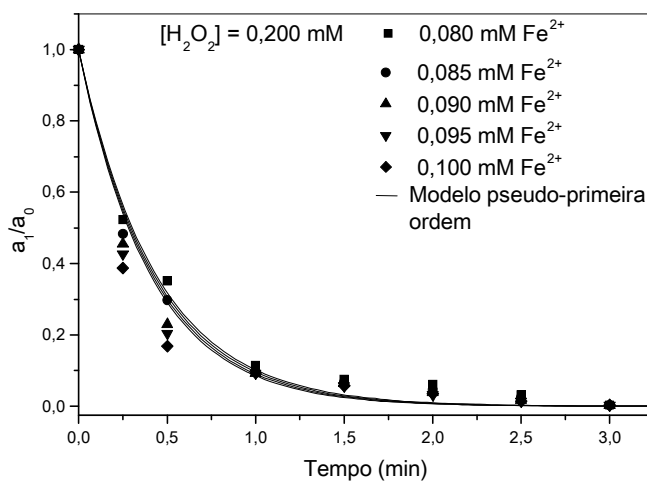
Verifica-se da Tabela 17 que o valor da constante cinética ($1/\rho$) aumenta com o incremento dos parâmetros reacionais de $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e I_0 . Ao se comparar os processos oxidativos empregados em suas dosagens ótimas, constata-se que a reação Fenton é o tratamento mais efetivo no que diz respeito à descoloração da solução do corante azo, observando-se taxas de remoção de cor 32,4 vezes mais rápida que o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 , enquanto que em relação ao processo de fotólise direta este valor é de 78,4 vezes maior. Em relação ao parâmetro de capacidade oxidativa dos processos, não se observa uma diferença significativa para os processos aplicados, uma vez que todos estes, independente dos diferentes valores dos parâmetros reacionais investigados, apresentaram níveis de eficiência semelhantes quanto a remoção da cor inicial.

Paralelamente pode-se constatar que o modelo cinético Chan e Chu (2003) apresenta uma elevada aplicabilidade no ajuste dos dados experimentais obtidos, mostrando na maioria dos casos erros estatísticos (SQE) entre 0,04 e 0,29 e R^2 superior a 0,98.

Um terceiro modelo cinético também foi estudado (pseudo-primeira-ordem), sendo aplicado, conforme Figura 33, aos dados de descoloração via reação Fenton do vermelho congo.



(a)



(b)

Figura 33 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,5$, $T = 27$ °C.

De forma clara pode-se observar que o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem não se adequa bem aos dados de descoloração experimentais obtidos via reação Fenton, constatando-se uma elevada discrepância entre os valores teórico e real na primeira metade do tempo reacional, posteriormente o modelo se ajusta bem aos dados experimentais devido ao fato de que a taxa de descoloração se tornou mínima a partir deste ponto.

A modelagem cinética dos dados de descoloração da solução aquosa do vermelho congo por meio do processo de fotólise direta está apresentada na Figura 34, enquanto que para o sistema oxidativo UV/H₂O₂, nos diferentes valores de concentração de H₂O₂ e de intensidade luminosa, está disposta na Figura 35.

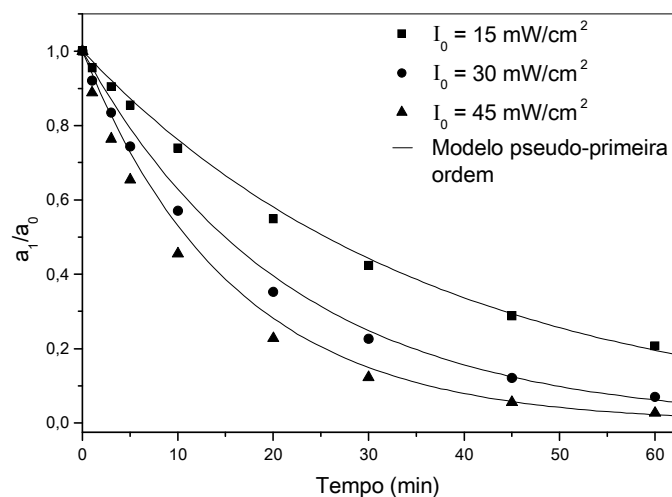
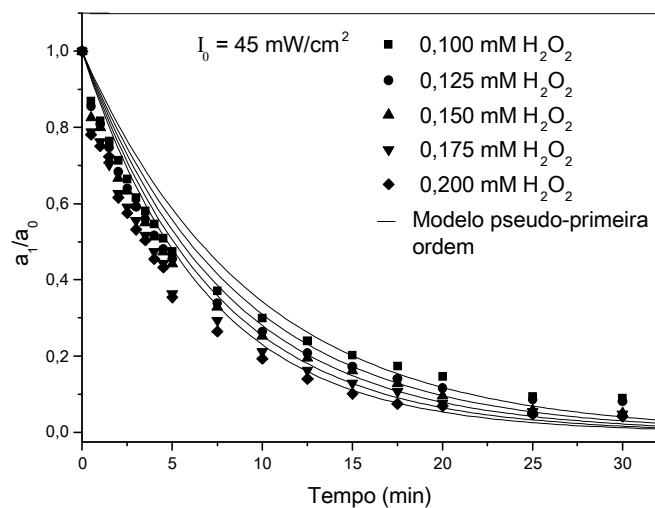
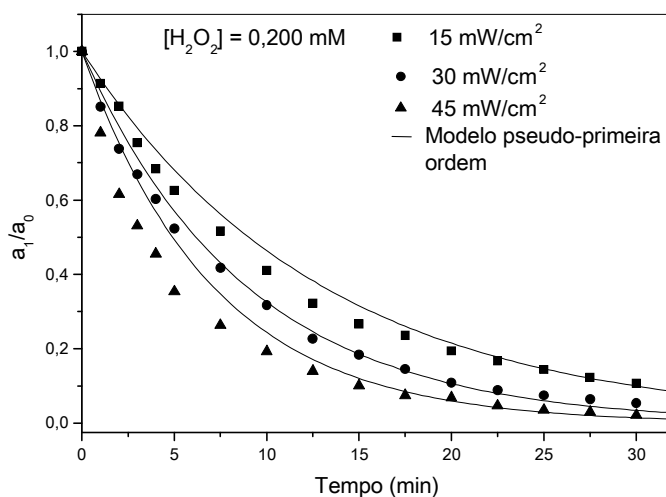


Figura 34 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,5$, $T = 27$ °C.



(a)



(b)

Figura 35 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo via sistema UV/H₂O₂ nas diversas dosagens de H₂O₂ (a) e de intensidade luminosa (b). C₀ = 20 mg/L, pH₀ = 7,5, T = 27 °C.

A análise das Figuras 34 e 35 mostra que o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem se ajusta bem aos dados experimentais de descoloração obtidos pelos processos fotoassistidos, observando-se visualmente uma boa correlação entre os dados teóricos e reais.

A Tabela 18 apresenta os valores das constantes cinéticas e das ordens de reação para cada processo empregado, bem como as respectivas análises estatísticas.

Tabela 18 – Valores das constantes cinéticas e das ordens de reação do modelo de pseudo-primeira-ordem obtidos para os processos oxidativos empregados na descoloração do corante vermelho congo. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,5$, $T = 27^\circ\text{C}$.

POA	Constantes cinéticas (min^{-1})					Ordens de reação					Condições reacionais	R^2	SQE
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	w	z	b	m	n			
Fenton ^a [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂], mM	169,86	5,13	–	–	–	0,12	0,49	–	–	–	[0,100 : 0,100]	0,997	0,610
											[0,100 : 0,125]	0,982	0,900
											[0,100 : 0,150]	0,963	1,097
											[0,100 : 0,175]	0,903	4,165
											[0,100 : 0,200]	0,884	5,107
											[0,080 : 0,200]	0,991	2,127
Fotólise direta (UV) ^b I_0 , mW/cm ²											[0,085 : 0,200]	0,990	2,160
											[0,090 : 0,200]	0,982	2,325
											[0,095 : 0,200]	0,975	2,978
											15	0,998	0,011
UV/H ₂ O ₂ ^c [I ₀ : H ₂ O ₂] mW/cm ² : mM											30	0,995	0,058
											45	0,992	0,186
											[15 : 0,200]	0,992	0,142
											[30 : 0,200]	0,996	0,292
											[45 : 0,200]	0,978	1,344
											[45 : 0,100]	0,980	0,767
a: $-\frac{d[\text{Corante}]}{dt} = (k_1[\text{H}_2\text{O}_2]^w \times k_2[\text{Fe}^{2+}]^z)[\text{Corante}]$; b: $-\frac{d[\text{Corante}]}{dt} = k_3 I_0^b [\text{Corante}]$; c: $-\frac{d[\text{Corante}]}{dt} = (k_3 I_0^b + k_4 I_0^m k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]^n)[\text{Corante}]$.											[45 : 0,125]	0,982	0,977
											[45 : 0,150]	0,985	0,751
											[45 : 0,175]	0,977	1,224

A modelagem cinética dos dados experimentais de descoloração da solução aquosa do vermelho congo para um modelo de primeira-ordem em relação à concentração do corante fornece equações matemáticas capazes de predizer a taxa de remoção de cor da solução aquosa do corante azo em uma dosagem específica dos parâmetros reacionais para cada POA empregado. Desta forma, as equações 61 a 63 apresentam o modelo cinético final para a descoloração da solução aquosa do vermelho congo (VC) via reação Fenton, de fotólise direta e com o sistema UV/H₂O₂:

- Reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂):

$$-\frac{d[VC]}{dt} = (169,86[H_2O_2]^{0,12} \times 5,13[Fe^{2+}]^{0,49})[VC] \quad (\text{Eq. 61})$$

- Fotólise direta (UV):

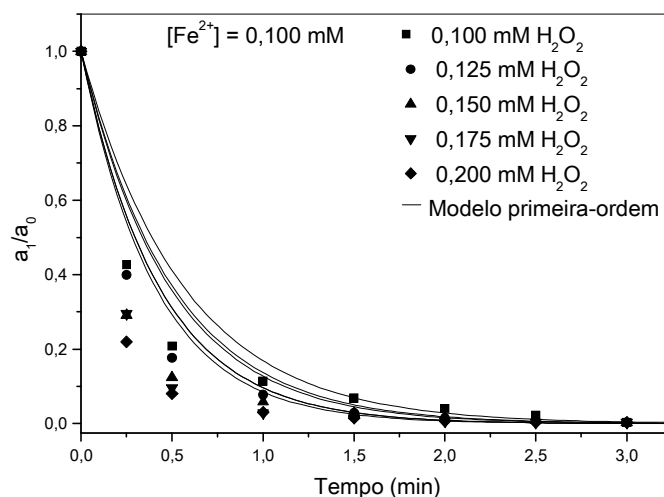
$$-\frac{d[VC]}{dt} = 0,69I_0^{0,77}[VC] \quad (\text{Eq. 62})$$

- UV/H₂O₂:

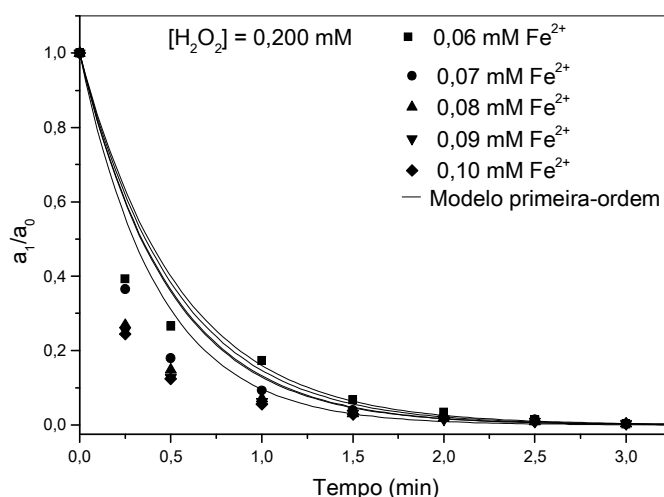
$$-\frac{d[VC]}{dt} = (0,69I_0^{0,77} + 240,32I_0^{0,41} \times 0,28[H_2O_2]^{0,94})[VC] \quad (\text{Eq. 63})$$

5.3.2 Solução aquosa do corante índigo carmim

Nesta etapa foram levantadas curvas cinéticas de remoção de cor da solução aquosa do corante índigo carmim utilizando o modelo cinético de primeira-ordem. A Figura 36 apresenta a cinética de descoloração do corante indigóide via reação Fenton em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos.



(a)



(b)

Figura 36 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Observou-se que o modelo cinético de primeira-ordem não ajusta bem os dados de descoloração do corante indigóide na primeira metade do tempo reacional, havendo uma melhor adequação aos dados analisados no restante do tempo de tratamento. A Figura 37 apresenta as curvas cinéticas de descoloração do corante indigóide quando foi utilizado como processo de tratamento a fotólise direta em diferentes níveis de intensidade luminosa.

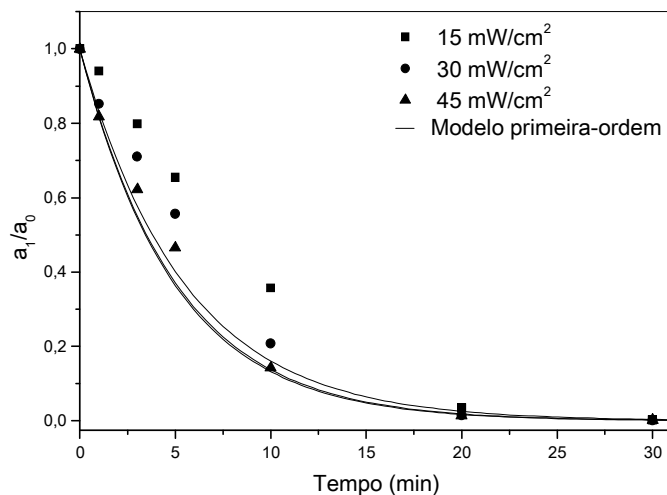
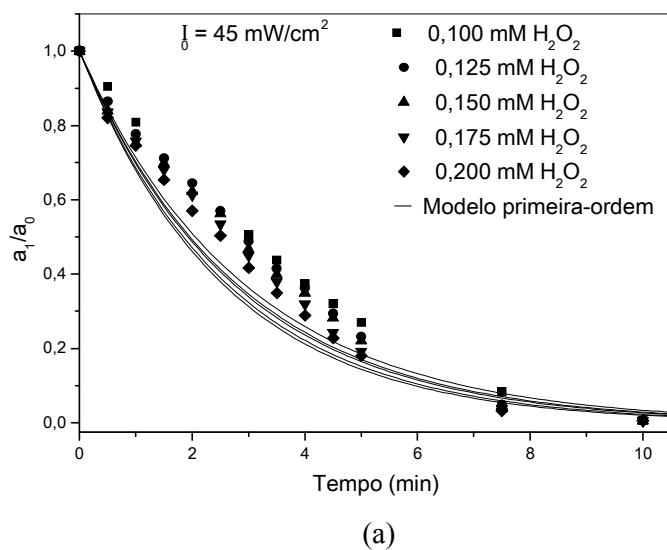
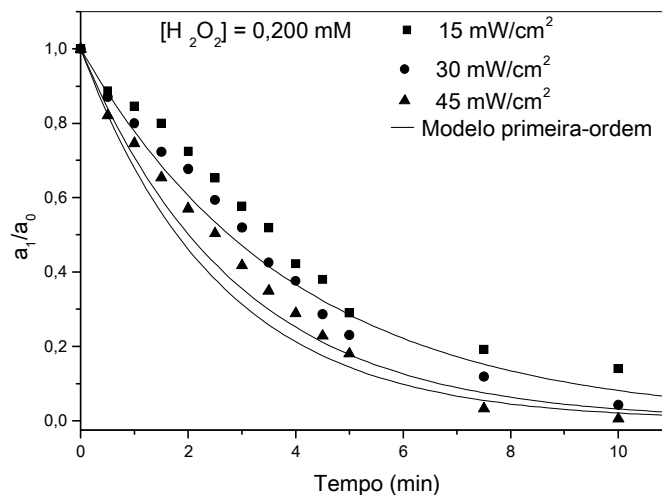


Figura 37 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Com relação ao sistema oxidativo UV/ H_2O_2 , a modelagem cinética dos dados de remoção de cor esta disposta na Figura 38, onde se verifica a influência do agente oxidante e da intensidade luminosa na descoloração do corante índigo carmim.





(b)

Figura 38 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via sistema oxidativo UV/H₂O₂ nas diversas dosagens de agente oxidante (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,3$, $T = 27$ °C.

Uma análise preliminar das Figuras 37 e 38 permite afirmar que o modelo cinético de primeira-ordem não ajusta bem os dados de descoloração da solução aquosa do corante índigo carmim, ocorrendo elevadas discrepâncias entre os valores real e teórico de remoção de cor. Este fato é principalmente observado, de maneira análoga a reação Fenton, nos tempos iniciais de reação

Na Tabela 19 estão apresentados os valores da constante cinética k relacionada ao modelo de primeira-ordem para descoloração da solução aquosa do índigo carmim por meio dos diferentes processos oxidativos aplicados em diversas dosagens dos parâmetros reacionais. Esta tabela também apresenta uma estimativa dos erros quanto à aplicabilidade do modelo cinético segundo estimativa de SQE.

Tabela 19 – Valores da constante cinética segundo o modelo de primeira-ordem para os diferentes POA aplicados na descoloração do índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

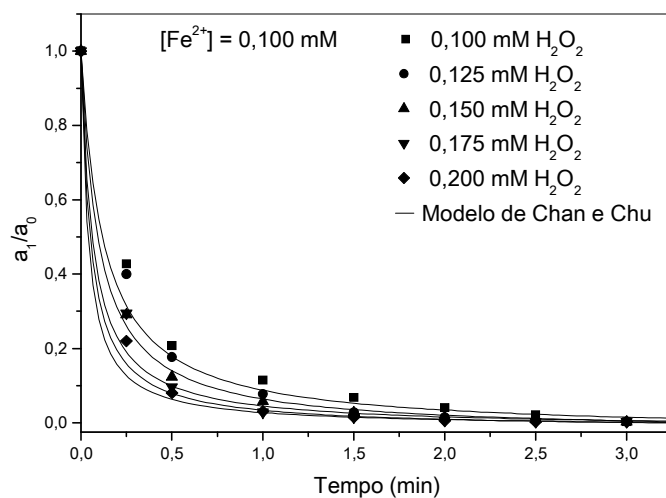
POA	Condições reacionais	k (min^{-1})	R ²	SQE
Fenton [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂], mM	[0,100 : 0,100]	1,776	0,935	2,055
	[0,100 : 0,125]	1,986	0,931	2,977
	[0,100 : 0,150]	2,056	0,886	6,708
	[0,100 : 0,175]	2,334	0,829	13,62
	[0,100 : 0,200]	2,337	0,799	16,69
	[0,060 : 0,200]	1,830	0,976	0,833
	[0,070 : 0,200]	1,916	0,935	2,492
	[0,080 : 0,200]	2,022	0,909	4,846
	[0,090 : 0,200]	2,048	0,884	6,845
Fotólise direta (UV) I ₀ , mW/cm ²	15	0,182	0,955	1,211
	30	0,198	0,986	0,341
	45	0,202	0,996	0,122
UV/H ₂ O ₂ [I ₀ : H ₂ O ₂] mW/cm ² : mM	[15 : 0,200]	0,251	0,935	0,429
	[30 : 0,200]	0,345	0,912	0,811
	[45 : 0,200]	0,387	0,951	1,007
	[45 : 0,100]	0,337	0,911	1,838
	[45 : 0,125]	0,353	0,922	1,507
	[45 : 0,150]	0,360	0,929	1,340
	[45 : 0,175]	0,376	0,941	1,142

Os resultados dispostos na Tabela 19 mostraram que o aumento da dosagem dos parâmetros reacionais produziu conseqüente aumento da constante cinética k, o que acarretou em uma maior velocidade de reação e a uma taxa de remoção de cor mais favorável.

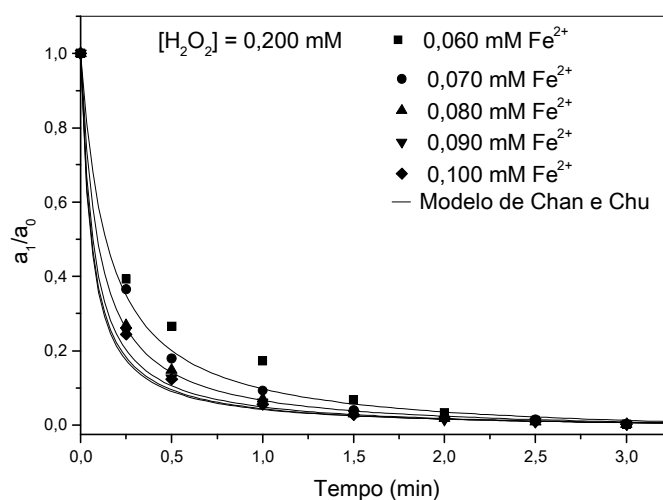
Ao se realizar uma análise comparativa dos processos oxidativos aplicados em suas respectivas dosagens ótimas (reação Fenton: [H₂O₂] = 0,200 mM, [Fe²⁺] = 0,100 mM; fotólise direta: I₀ = 45 mW/cm²; UV/H₂O₂: I₀ = 45 mW/cm², [H₂O₂] = 0,200 mM) observou-se que o mecanismo reacional do tipo Fenton é o mais efetivo no que diz respeito a taxa de remoção de cor da solução corante, tendo-se uma velocidade reacional cerca de 6 vezes mais maior que o sistema oxidativo UV/H₂O₂ e 11 vezes superior ao processo de fotólise direta.

A análise estatística da estimativa dos erros quanto à aplicabilidade do modelo cinético permite concluir que o referido modelo, de maneira geral, não ajusta bem aos dados obtidos experimentalmente, constatando-se maiores discrepâncias entre os valores real e teórico na reação Fenton.

O modelo cinético de Chan e Chu (2003) também foi aplicado aos dados de descoloração do índigo carmim via reação Fenton a temperatura ambiente (27 °C) nas diversas concentrações dos reagentes envolvidos, estando disposta na Figura 39.



(a)



(b)

Figura 39 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.

A análise preliminar da Figura 39 permite constatar que o modelo cinético de Chan e Chu (2003) ajusta melhor aos dados experimentais que o modelo cinético de primeira-ordem, observando-se menores discrepâncias nos dados coletados nos tempos reacionais iniciais do tratamento.

A Figura 40 mostra a cinética reacional obtida a partir da aplicação do modelo de Chan e Chu (2003) aos dados de descoloração quando se empregou como método de tratamento o processo de fotólise direta a diferentes níveis de intensidade luminosa.

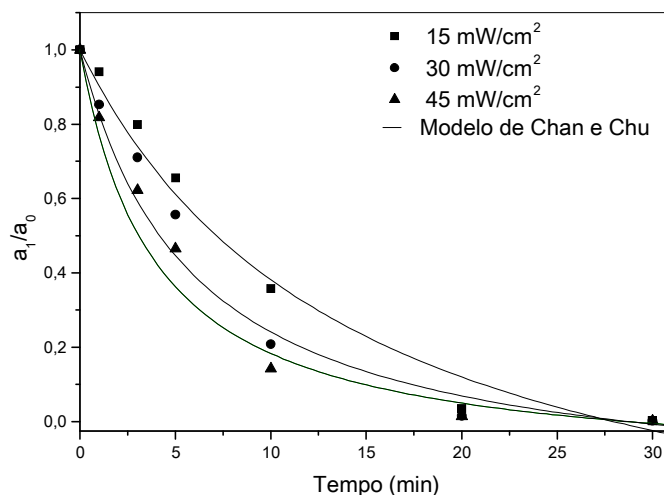
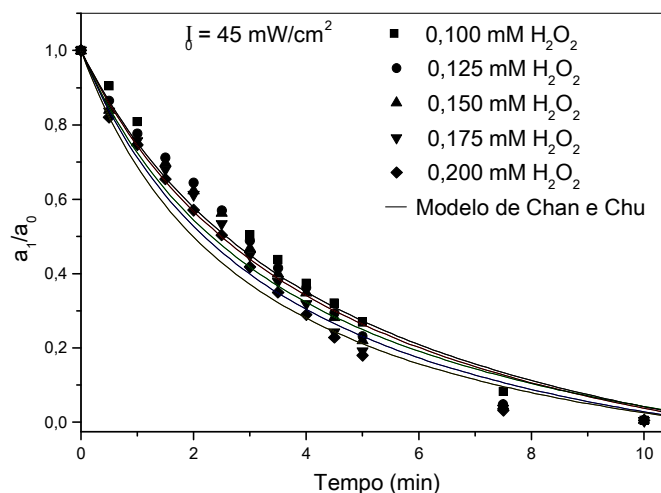
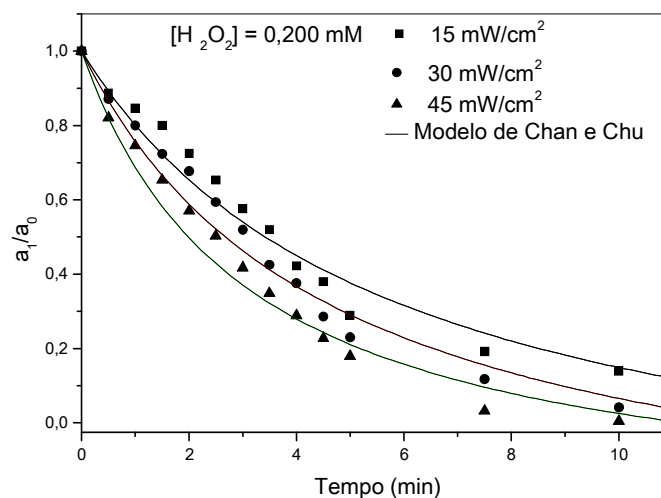


Figura 40 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,3$, $T = 27$ °C.

Os dados de descoloração do índigo carmim obtidos a partir do emprego do sistema oxidativo UV/H₂O₂ em diversas dosagens do agente oxidante e de intensidade luminosa também foram ajustados ao modelo cinético de Chan e Chu (2003), conforme disposto na Figura 41.



(a)



(b)

Figura 41 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via sistema UV/H₂O₂ nas diversas dosagens de H₂O₂ (a) e de intensidade luminosa (b). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

De acordo com as Figuras 40 e 41, houve boa correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os obtidos pela aplicação do modelo cinético de Chan e Chu (2003), ocorrendo melhor ajuste do referido modelo aos processos foto-assistidos em relação à reação Fenton. Na Tabela 20 são mostrados os valores das constantes relacionadas a cinética reacional ($1/\rho$, min^{-1}) e a capacidade oxidativa ($1/\sigma$) para cada processo empregado a partir da aplicação do modelo cinético de Chan e Chu (2003) aos dados de descoloração da solução aquosa do corante índigo carmim.

Tabela 20 – Valores das constantes do modelo de Chan e Chu (2003) para os diferentes processos oxidativos aplicados na descoloração da solução aquosa do corante índigo carmim. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 7,3$, $T = 27^\circ\text{C}$.

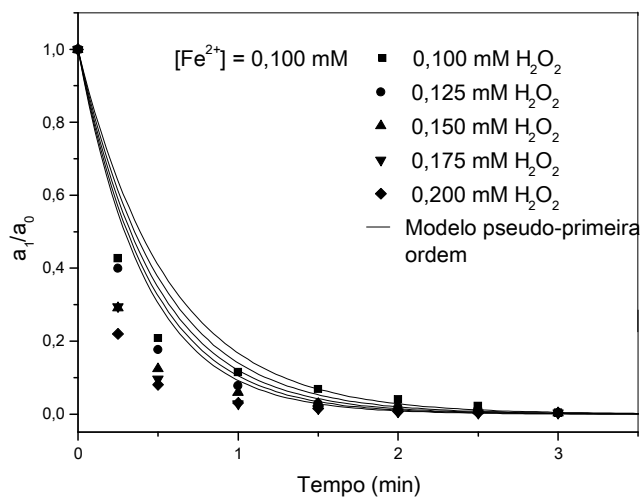
POA	Condições reacionais	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$	R^2	SQE
Fenton [Fe ²⁺ : H ₂ O ₂], mM	[0,100 : 0,100]	8,237	1,025	0,997	0,221
	[0,100 : 0,125]	10,55	1,027	0,998	0,797
	[0,100 : 0,150]	15,95	1,015	0,999	0,903
	[0,100 : 0,175]	19,49	1,016	0,999	1,213
	[0,100 : 0,200]	25,51	1,011	0,999	0,731
	[0,060 : 0,200]	6,998	1,036	0,995	0,825
	[0,070 : 0,200]	10,67	1,023	0,998	0,336
	[0,080 : 0,200]	14,90	1,015	0,999	1,354
	[0,090 : 0,200]	16,92	1,013	0,999	1,572
Fotólise direta (UV) I ₀ , mW/cm ²	15	0,196	1,175	0,878	0,220
	30	0,232	1,178	0,938	0,114
	45	0,291	1,136	0,957	0,166
UV/H ₂ O ₂ [I ₀ : H ₂ O ₂] mW/cm ² : mM	[15 : 0,200]	0,233	1,339	0,888	0,208
	[30 : 0,200]	0,294	1,368	0,845	0,573
	[45 : 0,200]	0,413	1,276	0,876	0,109
	[45 : 0,100]	0,302	1,404	0,738	0,394
	[45 : 0,125]	0,314	1,387	0,781	0,078
	[45 : 0,150]	0,347	1,321	0,820	0,093
	[45 : 0,175]	0,368	1,319	0,838	0,126

Verificou-se também que existe relação de proporcionalidade entre a dosagem dos parâmetros reacionais e a constante cinética reacional ($1/\rho$), de forma que quanto maior a concentração de reagente e/ou intensidade luminosa, mais rápida é a descoloração da solução aquosa corante. A análise comparativa dos processos oxidativos empregados em suas respectivas dosagens ótimas revelou que a reação Fenton foi o processo mais efetivo no que condiz à remoção de cor da solução aquosa do corante índigo carmim, verificando-se taxas de remoção de cor cerca de 62 vezes mais rápida que o sistema oxidativo UV/H₂O₂, enquanto que em relação ao processo de fotólise direta esta velocidade é de aproximadamente 88 vezes maior. Para a constante relacionada a capacidade oxidativa do processo não se observa uma variação significativa dentre os POA e suas dosagens de reagentes, como já verificado nos modelos anteriores.

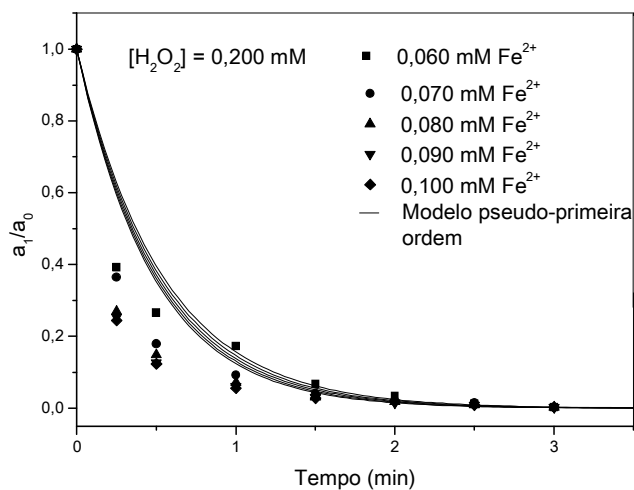
Com relação à aplicabilidade estatística do modelo, tem-se que, de maneira geral, há uma boa correlação entre os dados de descoloração real e teóricos para os processos foto-assistidos, o que é denotado pelos baixos valores da estimativa SQE.

Finalizando, o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem também foi aplicado aos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim, de forma a obter uma equação matemática capaz de prever a taxa de remoção de cor para cada processo em dosagens específicas dos parâmetros reacionais.

Na Figura 42 são apresentadas as curvas cinéticas de descoloração do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de agente oxidante e catalisador.



(a)



(b)

Figura 42 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via reação Fenton nas diversas concentrações de H_2O_2 (a) e Fe^{2+} (b). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,3$, $T = 27$ °C.

Em geral, observa-se que o modelo não ajusta bem aos dados de descoloração obtidos no início do tempo reacional, entretanto constata-se que há uma boa correlação entre os dados real e teórico a partir da segunda metade do tempo de tratamento.

A Figura 43 mostra a modelagem cinética de remoção de cor do índigo carmim com a aplicação do processo de fotólise direta nos diferentes valores de intensidade luminosa.

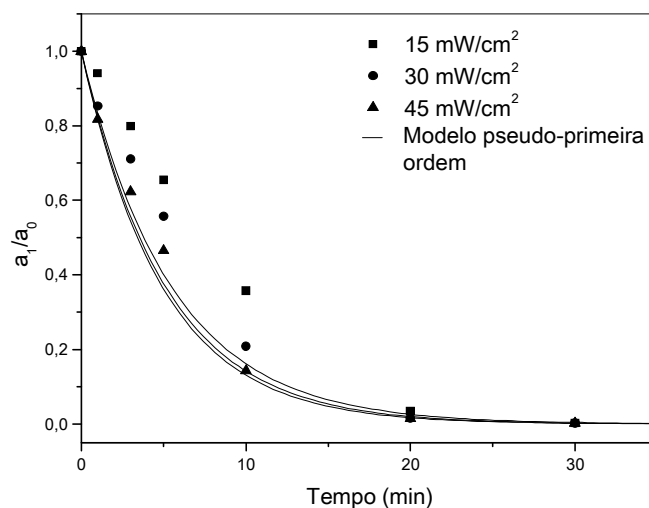
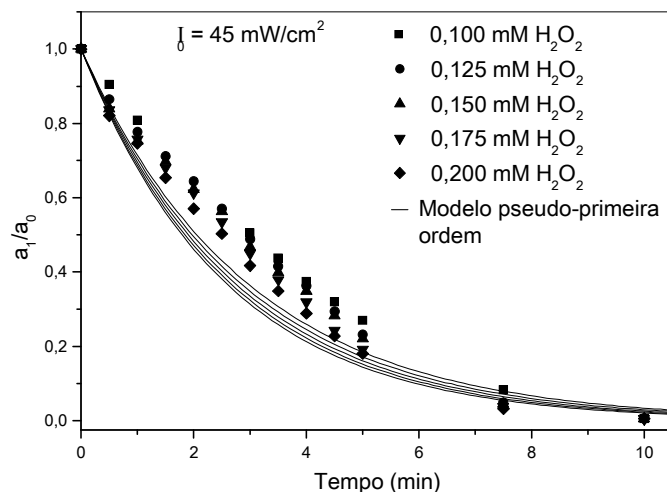
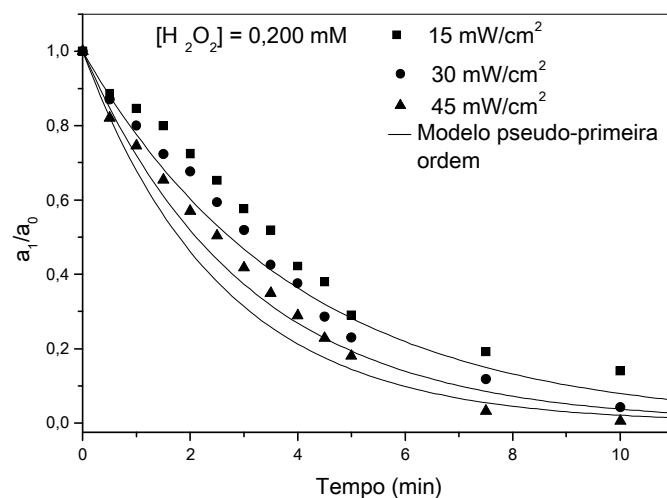


Figura 43 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via fotólise direta nos diversos valores de intensidade luminosa (I_0). $C_0 = 20$ mg/L, $pH_0 = 7,3$, $T = 27$ °C.

Com relação ao sistema oxidativo UV/ H_2O_2 a Figura 44 apresenta as curvas cinéticas de descoloração da solução aquosa do índigo carmim nas diferentes dosagens de agente oxidante e de intensidade luminosa.



(a)



(b)

Figura 44 – Modelagem cinética de pseudo-primeira-ordem para a descoloração da solução aquosa do índigo carmim via sistema UV/H₂O₂ nas diversas dosagens de H₂O₂ (a) e de intensidade luminosa (b). C₀ = 20 mg/L, pH₀ = 7,3, T = 27 °C.

Pode-se constatar das Figuras 43 e 44 que o modelo de pseudo-primeira-ordem apresenta elevadas discrepâncias entre os valores de remoção de cor real e teórico principalmente a baixas dosagens de I₀ e H₂O₂, denotando uma maior sensibilidade aos valores máximos dos parâmetros reacionais para os processos foto-assistidos.

Na Tabela 21 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos em cada processo oxidativo aplicado nas diversas condições reacionais.

A partir dos valores das constantes cinéticas e das ordens de reação obtidos com a aplicação do modelo cinético de primeira-ordem em relação à concentração do corante aos dados de descoloração da solução aquosa do índigo carmim pode-se prever a taxa de remoção de cor a um determinado tempo reacional com dosagens específicas dos parâmetros reacionais. Esta previsão é calculada por meio de equações matemáticas formuladas a partir do conjunto de dados dispostos na Tabela 21. As equações 64 a 66 apresentam os modelos propostos para cada processo oxidativo empregado na descoloração da solução do índigo carmim (IC).

- Reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$):

$$-\frac{d[\text{IC}]}{dt} = (80,72[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,41} \times 17,69[\text{Fe}^{2+}]^{0,23})[\text{IC}] \quad (\text{Eq. 64})$$

- Fotólise direta (UV):

$$-\frac{d[\text{IC}]}{dt} = 0,28I_0^{0,10}[\text{IC}] \quad (\text{Eq. 65})$$

- UV/ H_2O_2 :

$$-\frac{d[\text{IC}]}{dt} = (0,28I_0^{0,10} + 3,23I_0^{0,91} \times 8,50[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,45})[\text{IC}] \quad (\text{Eq. 66})$$

5.3.3 Efluente industrial têxtil

Com base nos resultados obtidos para os modelos anteriores aplicados aos efluentes sintéticos, nesta fase do trabalho optou-se pela modelagem cinética dos dados de descoloração do efluente industrial têxtil apenas para as condições otimizadas de cada processo. Assim, tem-se para a reação Fenton concentrações de 5,0 mM de H_2O_2 e 1,0 mM de Fe^{2+} , para o processo de fotólise direta uma intensidade luminosa de 45 mW/cm^2 , e para o sistema UV/ H_2O_2 uma concentração do agente oxidante de 5,0 mM e uma intensidade luminosa de 45 mW/cm^2 .

As curvas cinéticas de descoloração obtidas a partir da modelagem cinética de primeira-ordem do efluente industrial têxtil nos diferentes processos oxidativos empregados estão dispostas na Figura 45.

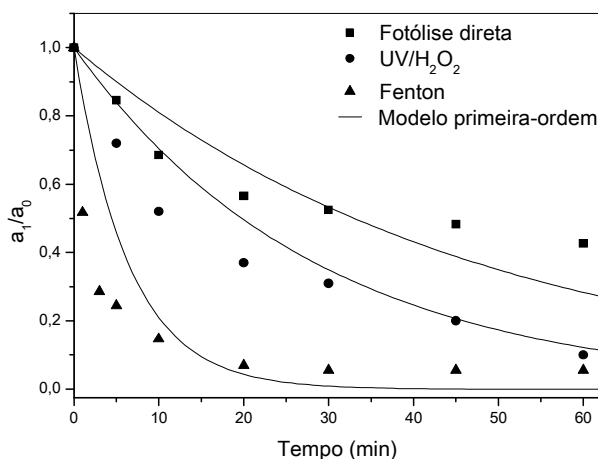


Figura 45 – Modelagem cinética de primeira-ordem para a descoloração do efluente industrial têxtil via reação Fenton ($\text{pH}_0 = 3,0$), fotólise direta e UV/ H_2O_2 ($\text{pH}_0 = 8,2$). $T = 27^\circ\text{C}$.

Na Figura 45 verifica-se que o processo mais efetivo no que diz respeito à remoção de cor do efluente industrial foi representado pela reação Fenton, seguido pelo sistema oxidativo UV/ H_2O_2 e pelo processo de fotólise direta.

Na Tabela 22 são apresentados os valores da constante cinética k para cada processo oxidativo aplicado na descoloração do efluente segundo o modelo de primeira-ordem.

Tabela 22 – Valores da constante cinética k e avaliação do modelo de primeira-ordem para os diferentes POA aplicados na descoloração efluente industrial têxtil.

POA	Condições reacionais	k (min^{-1})	R^2	SQE
Fenton [Fe^{2+} : H_2O_2], mM	[1,0 : 5,0]	0,156	0,632	5,573
Fotólise direta (UV) I_0 , mW/cm^2	45	0,016	0,738	0,190
UV/ H_2O_2 [I_0 : H_2O_2] mW/cm^2 : mM	[45 : 5,0]	0,038	0,958	0,202

Os resultados dispostos na Tabela 22 mostram que a reação Fenton foi o processo de maior efetividade quanto a remoção de cor do efluente industrial, proporcionando taxas de descoloração 4 vezes maiores quando comparado ao sistema oxidativo UV/ H_2O_2 e 9,7 vezes superior ao processo de fotólise direta.

A análise estatística dos dados de descoloração realizada a partir da modelagem cinética de primeira-ordem revelou que a reação Fenton apresenta elevadas disparidades entre os valores real e teórico de remoção de cor, denotando que este modelo não se ajusta bem a esse processo oxidativo. Em relação aos processos foto-assistidos, os valores dos erros estatísticos avaliados pela SQE são bem menores que o obtido pela reação Fenton, porém ainda não suficientes para os esperados ajustes experimentais, mostrando a baixa aplicabilidade deste modelo frente aos dados de descoloração do efluente industrial têxtil.

Paralelamente, o modelo cinético de Chan e Chu (2003) também foi utilizado para estimativa dos parâmetros de cinética ($1/\rho$) reacional e à capacidade oxidativa ($1/\sigma$) de cada processo utilizado.

A Figura 46 mostra a modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração do efluente industrial têxtil para os diferentes processos oxidativos empregados.

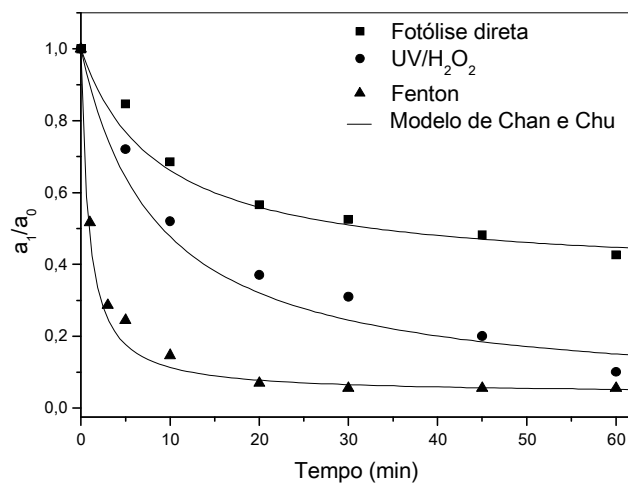


Figura 46 – Modelagem cinética de Chan e Chu (2003) para a de descoloração do efluente industrial têxtil via reação Fenton ($\text{pH}_0 = 3,0$), fotólise direta e UV/ H_2O_2 ($\text{pH}_0 = 8,2$). $T = 27^\circ\text{C}$.

A análise preliminar da Figura 46 permite constatar que o modelo cinético de Chan e Chu (2003) ajusta melhor aos experimentais de descoloração do efluente têxtil quando comparado ao modelo cinético de primeira-ordem.

A Tabela 23 dispõe os valores das constantes reacionais obtidas a partir da modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração do efluente industrial têxtil.

Tabela 23 – Valores das constantes relacionadas à cinética reacional segundo o modelo de Chan e Chu (2003) para os diferentes POA aplicados na descoloração do efluente industrial têxtil.

POA	Condições reacionais	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$	R^2	SQE
Fenton [$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$], mM	[1,0 : 5,0]	1,147	0,961	0,956	0,190
Fotólise direta (UV) I_0 , mW/cm^2	45	0,073	0,632	0,958	0,014
UV/ H_2O_2 [$I_0 : \text{H}_2\text{O}_2$] $\text{mW}/\text{cm}^2 : \text{mM}$	[45 : 5,0]	0,113	0,970	0,999	0,345

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostraram, mais uma vez, que a reação Fenton é o método de tratamento mais efetivo no que diz respeito à cinética de remoção de cor do efluente industrial têxtil, promovendo uma velocidade de reação cerca de 10 vezes maior que o sistema oxidativo UV/H₂O₂ e 15,7 vezes mais rápida que o processo de fotólise direta (UV). Em relação à constante relacionada à capacidade oxidativa dos processos empregados observa-se uma diferença desprezível quando comparamos a reação Fenton e o sistema UV/H₂O₂ (0,961 e 0,970, respectivamente), uma vez que ambos proporcionaram uma elevada descoloração do efluente industrial ao término dos tratamentos (~ 94 e 70%, respectivamente), ao passo que para o processo de fotólise direta o valor desta constante foi menor (0,632), indicando uma menor eficiência de tratamento (~ 48% de descoloração).

Estes resultados demonstram a influência da presença de um agente oxidante no meio, sendo alcançados níveis de descoloração maiores para o sistema UV/H₂O₂ em relação ao processo de fotólise direta, o qual emprega somente luz UV na oxidação das moléculas orgânicas. Outro fato a ser mencionado é a significativa importância de um segundo estágio operacional na reação Fenton, onde fica bastante evidenciado que a etapa de coagulação férrica na precipitação do material em suspensão aumenta a eficiência do processo.

Em relação a análise estatística dos erros, os valores de SQE revelaram que o modelo de Chan e Chu (2003) ajusta bem os dados experimentais de descoloração do efluente industrial têxtil pelos processos oxidativos empregados. Os valores de SQE foram relativamente menores para os processos Fenton e fotolítico (UV), denotando, nestes casos, uma boa aplicabilidade deste modelo na remoção de cor do efluente têxtil frente aos POA investigados.

O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem não foi aplicado aos dados de descoloração do efluente industrial devido a sua alta complexidade, o que não favorece boas correlações teóricas com as variáveis operacionais estudadas

5.3.4 Análise comparativa dos efluentes real e sintético frente ao modelo de Chan e Chu

A análise geral dos resultados cinéticos obtidos (Tabelas 16 a 23) mostrou que o modelo cinético que propiciou menores valores de SQE quanto à sua aplicabilidade, frente aos dados experimentais de descoloração dos efluentes investigados, foi o de Chan e Chu (2003).

Desta forma, realizou-se nesta seção do trabalho um estudo comparativo para os efluentes investigados levando em consideração os valores das constantes de cinética reacional ($1/\rho$) e capacidade oxidativa ($1/\sigma$).

A Tabela 24 mostra os valores das constantes obtidas pelo modelo de Chan e Chu (2003) relacionadas aos processos oxidativos empregados na descoloração dos efluentes real e sintético.

Tabela 24 – Valores das constantes segundo a modelagem cinética de Chan e Chu (2003) dos dados de descoloração dos efluentes real e sintético através dos POA investigados.

POA	Efluente industrial		Vermelho congo		Índigo carmim	
	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$
Fenton	1,147	0,961	10,74	1,019	25,51	1,011
UV/H ₂ O ₂	0,113	0,970	0,331	1,080	0,413	1,276
Fotólise direta (UV)	0,073	0,632	0,137	1,101	0,291	1,136

A análise da Tabela 24 mostrou que entre os efluentes sintéticos investigados, o corante índigo carmim se mostrou mais susceptível aos tratamentos empregados, apresentando uma cinética reacional cerca de 2,4 vezes maior que o corante vermelho congo quando a reação Fenton foi empregada, ao passo que para os processos foto-assistidos a taxa de descoloração foi 2,1 e 1,2 vezes mais rápida nos processos de fotólise direta (UV) e UV/H₂O₂, respectivamente.

Ao se comparar o efluente industrial com as soluções sintéticas dos corantes observa-se valores de constante cinética ($1/\rho$) bem menores para todos os processos oxidativos empregados. Para a reação Fenton, o efluente industrial apresentou cinética reacional cerca de 22 vezes menor que o corante indigóide, enquanto que em relação ao corante azo a velocidade de reação foi aproximadamente 9 vezes inferior. Analisando os processos foto-assistidos tem-se que a taxa de descoloração do efluente industrial foi 4 e 3,6 vezes menor que o corante índigo carmim para os processos de fotólise direta e UV/H₂O₂, respectivamente, enquanto que para o corante vermelho congo esta velocidade reacional foi cerca de 2 e 3 vezes inferior.

A constante relacionada à capacidade oxidativa dos processos não apresentou valores discrepantes entre os métodos de tratamento empregados, a exceção do valor obtido na fotólise direta do efluente industrial, denotando sua maior complexidade frente às soluções sintéticas dos corantes investigados.

5.4 Análise de Co-Produtos da Degradação via Espectroscopia UV-Vis

Ao término de cada método de tratamento oxidativo empregado realizou-se uma análise preliminar para verificação de formação de co-produtos através da técnica de espectroscopia na região UV-Vis.

5.4.1 Corante vermelho congo

Na Figura 47 estão apresentados os espectro de absorção molecular do corante vermelho congo para os diferentes processos oxidativos empregados em suas respectivas dosagens ótimas das variáveis reacionais.

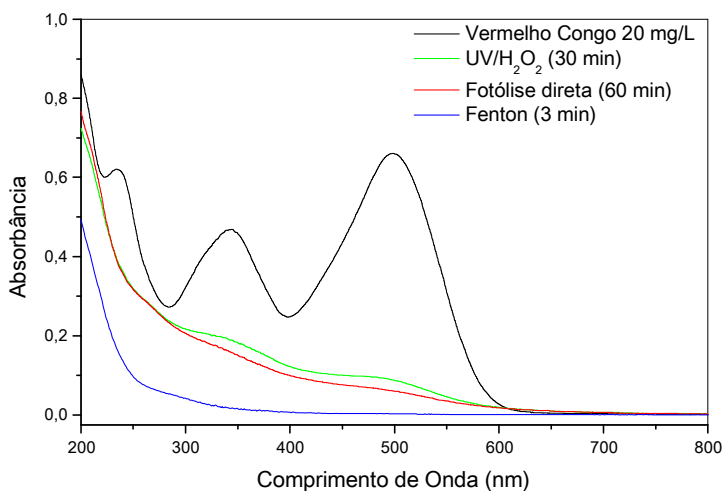


Figura 47 – Análise comparativa da variação espectral do vermelho congo frente aos processos oxidativos empregados.

A Figura 47 mostra uma significativa variação espectral da molécula do corante vermelho congo antes e depois dos processos oxidativos aplicados. Observa-se uma diminuição drástica da banda característica do grupo cromóforo azo a 500 nm.

Esta diminuição foi mais perceptível na reação Fenton, ao passo que para o processo de fotólise direta e UV/H₂O₂ do vermelho congo registrou-se pequeno pico de absorção que persistiu ao final do processo. Possivelmente, à medida que a reação se processou, os radicais hidroxilos produzidos promovem a clivagem da ligação –N=N–, tendo como consequência a remoção de cor da solução aquosa do corante em estudo (ERDEMOĞLU et al., 2008). Com relação às bandas espectrais localizadas na região ultravioleta, os picos de absorção a 233 e 345 nm, correspondentes à fração aromática do vermelho congo, também diminuíram significativamente, não sendo observada a formação de outra banda nesta região. Este fato evidencia a total degradação do corante, não havendo aparentemente formação de co-produtos em concentrações detectáveis pelo sistema espectrofotométrico.

5.4.2 Corante índigo carmim

Para o corante índigo carmim também foi realizada varredura da solução aquosa pós-tratamento nas região do ultravioleta-visível, a fim de verificar a possível formação de produtos de oxidação ao término dos processos investigados.

Na Figura 48 estão apresentadas as variações espectrais da molécula do índigo carmim antes e após cada processo oxidativo empregado.

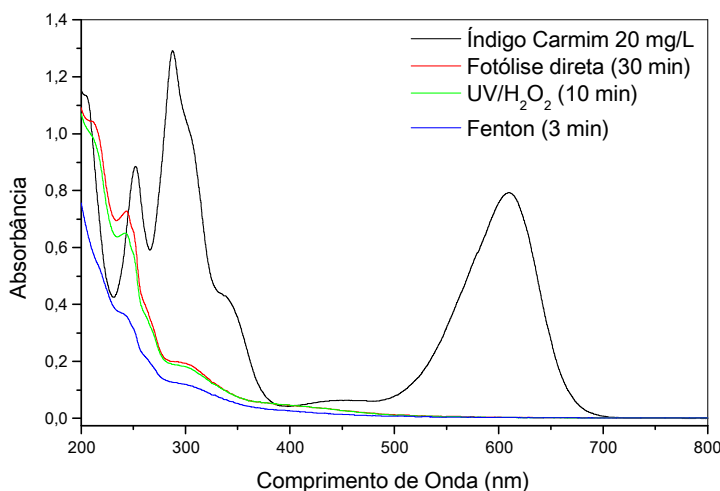


Figura 48 – Análise comparativa da variação espectral do índigo carmim frente aos processos oxidativos empregados.

Constatou-se que houve total descoloração da solução aquosa do índigo carmim quando qualquer dos processos oxidativos foi empregado. Este fato se deu pelo desaparecimento da banda espectral correspondente ao grupo cromóforo do corante localizada a 610 nm, decorrente da ação dos radicais hidroxilos produzidos no decorrer dos processos, os quais promovem a clivagem da ligação $\text{C}=\text{C}$ localizada no centro da molécula.

Adicionalmente à região do ultravioleta, observou-se decaimento significativo das bandas de absorção localizadas a 252 e 287 nm correspondentes a fração aromática do corante, entretanto, o primeiro pico, relativo ao anel benzeno, apresenta uma maior resistência principalmente em relação aos processos foto-assistidos, observando-se a persistência do mesmo a uma significativa amplitude no fim do tratamento. Paralelamente, não foi observada a formação de outro pico de absorção referente a esta região espectral, indicando aparentemente que não foram produzidos co-produtos do índigo carmim em concentrações detectáveis por espectroscopia de absorção molecular. Vautier, Guillard e Herrmann (2001) promoveram a degradação fotocatalítica do índigo carmim utilizando um sistema TiO_2/UV , onde foram identificados por técnicas cromatográficas (HPLC e GC/MS) os seguintes intermediários: 2-nitrobenzaldeído, os ácidos 2-aminobenzóico, 2-nitrobenzóico, antranílico, tartárico, málico, pirúvico, malônico, 3-aminopropenóico, glicólico, oxálico, acrílico e acético.

5.4.3 Efluente industrial têxtil

A Figura 49 apresenta os espectros de absorção do efluente têxtil antes e após a execução dos processos oxidativos estudados.

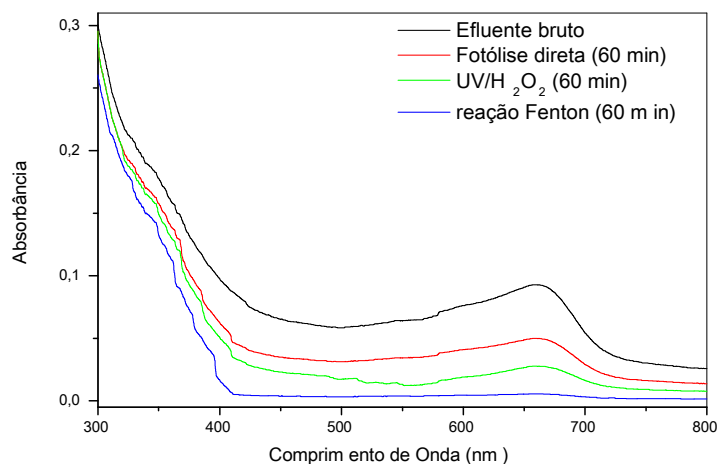


Figura 49 – Análise comparativa da variação espectral do efluente industrial têxtil frente aos processos oxidativos empregados.

Em termos, pode-se constatar que, diferentemente dos processos oxidativos aplicados às soluções aquosa dos corantes, os processos foto-assistidos não foram capazes de promover diminuição significativa da banda de absorção na região do visível localizada a 660 nm para o efluente industrial têxtil, ao passo que ao término da reação Fenton verificou-se somente pequena fração do pico de absorção inicial, sendo este o único tratamento realmente efetivo.

Em relação à região espectral do ultravioleta, não se observou a formação de picos de absorção após os tratamentos aplicados, indicando que não houve produção de intermediários aromáticos em concentrações detectáveis por espectrometria de absorção molecular.

6 CONCLUSÕES

Com base os resultados obtidos no decorrer do presente trabalho, pode-se concluir que:

- Os métodos de tratamento desenvolvidos se mostraram bastante eficientes na descoloração/degradação dos efluentes investigados.
- Para as soluções aquosas sintéticas dos corantes índigo carmim e vermelho congo o processo Fenton promoveu melhores resultados de eficiência de degradação a concentrações de 0,1 mM de Fe^{2+} (catalisador) e 0,2 mM de H_2O_2 (agente oxidante).
- No efluente industrial têxtil as concentrações ótimas dos reagentes da reação Fenton foram de 1,0 e 5,0 mM para o catalisador e agente oxidante, respectivamente.
- O processo de fotólise direta produziu maiores taxas de descoloração quando executado sob o valor máximo de intensidade luminosa (45 mW/cm^2) para todos os efluentes estudados.
- O sistema UV/ H_2O_2 se processou com maior eficiência a uma intensidade luminosa de 45 mW/cm^2 , apresentando concentrações ótimas de H_2O_2 em 1,0 e 5,0 mM para as soluções sintéticas dos corantes e efluente industrial, respectivamente.
- O processo Fenton se mostrou como o mais eficiente dentre os POA estudados para todos os efluentes, evidenciando a importância do tratamento em duplo estágio: oxidação e coagulação férrica no processo de descoloração.
- O sistema UV/ H_2O_2 apresentou maiores níveis de descoloração em relação ao processo de fotólise direta, demonstrando a influência do agente oxidante (H_2O_2) na cinética reacional.
- O emprego dos processos de oxidação avançada estudados nos efluentes têxteis promoveu acidificação, redução da DQO e aumento da concentração de íons nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) ao fim dos ciclos oxidativos executados.

- Dentre os modelos cinéticos utilizados, o modelo empírico de Chan e Chu é o que melhor ajusta os dados experimentais, apresentando elevadas correlações e baixos estimativas dos erros experimentais.
- O corante índigo carmim apresentou maior susceptibilidade aos tratamentos empregados em relação ao vermelho congo.
- Não houve formação apreciável de co-produtos ao término dos tratamentos executados para nenhum dos efluentes estudados, indicando apreciáveis eficiências de mineralização em todos os processos oxidativos aplicados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade do tema desenvolvido neste trabalho de dissertação são sugeridos os seguintes estudos experimentais:

- a) Avaliação da influência da concentração inicial de corante nos processos oxidativos.
- b) Investigações para o emprego de outras classes de corantes para fins comparativos da eficiência de degradação.
- c) Utilização de radiação solar como fonte oxidante para comparação e/ou substituição às lâmpadas UV comerciais.
- d) Realização de experimentos de descoloração em modo contínuo visando scale-up dos dados obtidos e futuras implementações.
- e) Dimensionamento de um reator experimental a partir dos dados cinéticos obtidos visando futuras implementações de uma unidade piloto de degradação.
- f) Avaliação dos empregos de outros processos oxidativos como foto e eletro-Fenton; fotocatalise heterogênea e ozonização na degradação dos efluentes têxteis selecionados.
- g) Desenvolvimento de processos oxidativos combinados entre si ou com tratamentos biológicos para a degradação de efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHANT, E. N. Dyes and Their Intermediates; Edward Arnold Ltd. London, 1977.
- ALCÂNTARA, M. R. e DALTIN, D. A química do processamento têxtil. Química Nova , v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye batch effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A process. Water Research , v. 36, p. 1143-1145, 2002.
- AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGOURCE-DUMAS, J. R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by UV photolysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry , v. 153, p. 191-197, 2002.
- ALONSO, M. D. H.; CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. Applied Catalysis B: Environmental , v. 39, p. 257-267, 2002.
- ALTIN, A. An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate. Separation and Purification Technology , v. 61, p. 391-397, 2008.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; LONGO, G.; TUFANO, V. Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 slurries: an experimental validation of literature kinetic models. J. Chemical Technology & Biotechnology , v. 75, p. 131, 2000.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. A.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H_2O_2 /UV system. Water Research , v. 37, p. 993-1004, 2003.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater . New York, 1998.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ versus $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ treatment for reactive dye wastewater. *Journal of Environmental Engineering* , n. 10, p. 903-911, 2000.

AWAD, Y. M.; ABUZAID, N. Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes. *Separation Science and Technology* , v. 34, p. 699-708, 1999.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* , v. 55, p. 35-43, 2004.

BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A. Oxidative degradation of textile wastewater. Modeling reactor performance. *Water Research* , v. 34, n. 2, p. 582-596, 2000.

BALCIOGLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ processes. *Chemosphere* , v. 50, p. 85-95, 2003.

BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; ŞENGÜL, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials B* , v. 114, p. 159-166, 2004.

BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LOPÉS, A. J.; SALGADO, M. J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemical Engineering and Processing* , v. 47, p. 169-176, 2008.

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

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; FATHI, H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes. *Journal of Hazardous Materials B* , v. 136, p. 816-821, 2006.

BENETIZ, F.J.; ACERO, J.L.; REAL, F.J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 89, p. 51-65, 2002.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive Red 198 using DSA electrodes. *Journal of Applied Catalysis B*, v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, 2003.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 21, p. 703-708, 1991.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005.

COUGHLIN, M. F.; KINKLE, B. K.; BISHOP, P. L. High performance degradation of azo dye acid orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains. *Water Research*, v. 37, n. 11, p. 2757-2763, 2003.

CRUZ, R.M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, 2000.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 139, p. 275-279, 2007.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; KHAYYAT ALI MOHAMMADI, M.; SEYED DORRAJI, M. S. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. *Desalination*, v. 230, p. 16-26, 2008.

Del RÍO, A. I.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions. *Chemosphere* , v. 75, p. 1329-1337, 2009.

DESTAILLATS, H.; LESKO, T.M.; KNOWLTON, M.; WALLACE, H.; HOFFMANN, M.R. Scale up of sonochemical reactors for water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , v. 40, p. 3855-3860. 2001.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DUTTA, K.; MUHJOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 84, p. 57-71. 2001.

ELAHMADI, M. F.; BANSALAH, N.; GADRI, A. Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. *Journal of Hazardous Materials* , doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.139, 2009.

ERDEMOĞLU, S.; AKSU, S.; SAIYILKAN, F.; IZGI, B.; ASILTÜRK, M.; SAYILKAN H.; FRIMMEL, F.; GÜÇER, Ş. Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials* , v. 155, p. 469-476, 2008.

FAN, L.; ZHOUB, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F. Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 137, p. 1182-1188, 2006.

FARIA, R. Cadeia produtiva têxtil e vestuário: Programa TexBrasil. Palestra apresentada na Federação das Indústrias do Estado do Ceará , 2005.

FLOX, C.; AMMAR, S.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; VARGAS-ZAVALA, A. V.; ABDELHEDI, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of érdium carmine in acidic aqueous érdium. *Applied Catalysis B: Environmental* , v. 67, p. 93-104, 2006.

FORGACS, E.; NANSHEG, D.; HELIN, H. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International* , v. 30, p. 953-971, 2004.

GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. E. C.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J.; de SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* , v. 147, p. 105-110, 2007.

GOGATE, R.; PANDIT, B. A review of imperative technologies for wastewater treatment: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* , v. 8, p. 501-551, 2004.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere* , v. 46, p. 913-922, 2002.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONE, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova* , v. 23, n. 1, p. 71-78, 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.

HABIBI, M.H.; TANGESTANINEJAD, S.; MOHAMMADPOOR-BALTROK, I.; YADOLLAHI, B. Photocatalytic degradation of wastewater pollutions: Titanium dioxide-mediated oxidation of 2-mercaptobenzothiazole. *Pollution Research* , v. 2, p. 32, 2001.

HAMEED, B. H.; LEE, T. H. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* , v. 164, p. 468-472, 2009.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 5.ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.

HICKWEY, W.J.; ARNOLD, S.M.; HARRIS, R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental Science Technologic*, v. 29 n. 8, p. 2083-2089, 1995.

HUNGER, K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

ILHA, C. E. G. Degradação de corantes e pigmentos: Utilização de processos oxidativos avançados para a degradação de quatro pigmentos monoazóicos. Tese (Doutorado em Química Analítica), Curso de Pós-Graduação em Química Analítica, UnB, Brasília, 2004.

JIRARATANANON, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*, v. 130, p.177-183, 2000.

KANG, S.F.; LIAO, C.H; CHEN, M.C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 46, p. 923-928, 2002.

KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, p. 2786-2790, 2000.

KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth. Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, p. 183-194, 2004.

KHADHRAOUI, M.; TRABELSI, H.; KSIBI, M.; BOUGUERRA, S.; ELLEUCH, B. Discoloration and detoxification of a Congo red solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 974-981, 2009.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.052, 2009.

KUSIC, H.; BOŽIĆ, A. L.; KOPRIVANAC, N.; PAPIĆ, S. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 388-395, 2007.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 181, p. 195-202, 2006

LIN, S.H.; PENG, C.F. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science Health A*, v. 30, p. 89-101, 1995.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis - transition metal ions in photocatalytic systems (Review). *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 23, p. 89-114, 1999.

LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, H. T. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, v. 73, p. 1-6, 2007.

LOPES, C.N. Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 1999.

LU, Q.; SORIAL, G. A. The effect of functional groups on oligomerization of phenolics on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 436-445, 2007.

MA, H.; WANG, M.; YANG, H.; WANG, H.; ZHAO, J.; SHEN, Z.; YAO, S. Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution. *Chemosphere*, v. 68, p. 1098-1104, 2007.

MALETZKY, P.; BAUER, R. The photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere* , v. 37, n. 5, p. 899-909, 1998.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials* , v. 147, p. 6446-51, 2007.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolorisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments* , v. 63, p. 315-321, 2004.

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, p. 93-99, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research* , v. 34, n. 3, p. 895-901, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A. Potencial do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova* , v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2007.

OTURAN, M.A.; OTURAN, N.; LAHITTE C.; TREVIN, S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , v. 507, n.1-2, p. 96-102, 2001.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research* , v. 34, p. 2601-2605, 2000.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research* , v. 43, p. 339-344, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research* , v. 35, n. 16, p. 3987-3992, 2001.

PAPADOPOULOS, A. E.; FATTA, D.; LOIZIDOU, M. Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. *Journal of Hazardous Materials* , v. 146, p. 558-563, 2007.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRINAVAC, N.; ŠINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* , v. 164, p. 1137-1145, 2009.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research* , v. 36, p. 2703-2710, 2002a.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J.A.G.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* , v. 36, p. 63-74, 2002b.

PERRET, A.; HAENNI, W.; SKINNER, N.; TANG, X.M.; GANDINI, G.; COMNINELLIS, C.H.; CORREA, B.; FOTI, G. Electrochemical behaviour of synthetic diamond thin film electrode. *Diamond and Related Materials* . v. 8, p. 820-823, 1999.

PETERS, R. H. *Textile Chemistry* ; vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1975.

PIERCE, J. Colour in textile effluents – the origins of the problems. *Journal of the Society of Dyers Colourist* , v. 110, p. 131-133, 1994.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B* , v. 129, p. 64-68, 2006.

RODIER, J. *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduelles, eaux de mer.* v. 1, Ed. 5ed. Dunod Paris, p. 692, 1975.

RODRIGUEZ, M.; KIRCHNER, A.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Influence of H_2O_2 and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, v. 133, p. 123-127, 2000.

ROTT, U.; MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Water Science Technology*, v. 40, n. 1, p. 137-144, 1999.

SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts, *Water Research*, v. 35, p. 1994-2002, 2001.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferroxilated-mediated photodegradation of organics pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p.787-798, 1997.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. TiO_2 catalyzed photodegradation of leather dye, acid green 16. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 59, p. 556, 2000.

SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2000.

SCHRANK, S. G.; SANTOS, J. N. R.; SOUZA, D. S.; SOUZA, E. E. S. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H_2O_2 /UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 186, p. 125-129, 2007.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A.W. Oxidation of chlorobenzenes with Fenton's reagent. *Environmental Science*, v. 25, p. 777-783, 1991.

SHU, H.; CHANG, M. Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/ O_3 and UV/ H_2O_2 processes. *Dyes and Pigments*, v. 65, p. 25-31, 2005.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, F. R. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclética Química*, v. 39, n. 2, p. 19-26, 2004.

SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G. L.; QIAO, L. P. Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 647-652, 2007.

SUN, S. P.; LI, C. J.; SUN, J. H.; SHI, S. H.; FAN, M. H.; ZHOU, Q. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1052-1057, 2009.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, v. 34, n. 1, p. 327, 2000.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. *Journal of Catalysis*, v. 201, p. 46-59, 2001.

VIANA, F. L. E.; ROCHA, R. E. V.; NUNES, F. R. M. A indústria têxtil na região Nordeste: gargalos, potencialidades e desafios. *Associação Brasileira de Engenharia de Produção*, v. 8, n. 3, 2008.

VONCINA, D.B.; LE MARECHAL, A.M. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigments*, v. 59, p. 173-179, 2003.

WANG, C. T.; HU, J. L.; CHOU, J. L.; KUO, Y. M. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 601-606, 2008.

WATTS, R. J.; SUNDSTROM, E. H.; KLEI, H. H. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Waste Hazardous Material*, v. 4, p. 165-172, 1990.

YOUNG, C. A.; JORDAN, T. S. Cyanide Remediation: Current and past technologies. 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research , 1995.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* , v. 65, p. 261-268, 2006.

ZHANG, Z.; SHAN, Y.; WAG, J.; LING, H.; ZANG, S.; GAO, W.; ZHAO, Z.; ZHANG, H. Investigation on the rapid degradation of Congo Red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials* , doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.083, 2006.

ZOLLINGER, H. *Color chemistry* , 2nd ed., V. C. H. Publishers, New York, 1991.

Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)

Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes

Bruno César Barroso Salgado

¹ http://www.technique-geologie.fr/IMG/pdf/20070227_01.pdf

Maria Inês Chaves Moqueira

Major Cultural Organizations and Societies in San Diego, CA: The following are San Diego cultural institutions:

Kelly Araújo Rodrigues

Encomenda de Santa Rita, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 9

Glória Maria Marinho Silva Sampaio

www.pearsoned.com, our e-commerce site www.pearsoned.com or call your local Pearson Education representative.

Hugo Leonardo de Brito Buarque

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rinaldo dos Santos Araújo

Departamento de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68.528, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Resumo

Na tabela a seguir, apresenta-se o diagrama simplificado (Fig. 3.11) do EDP (Fig. 3.10) e os dados de dimensionamento de cada elemento construtivo. De acordo com o que se viu no capítulo anterior, a largura de cada elemento construtivo foi determinada pelo critério de equilíbrio de momentos, sob o qual se tem a seguinte expressão simplificada (ver equação (3.10)): $b = \frac{M}{\sigma_{\text{adm}}}$, onde b é a largura de cada elemento construtivo, M é o momento atuante sobre o elemento construtivo e σ_{adm} é a tensão admissível. Em geral, convém se adotar o valor de b em metros, de modo a facilitar a obtenção da seção transversal de cada elemento construtivo. A determinação dos tipos de materiais, que serão empregados para a construção do sistema construtivo, também é realizada neste estágio do projeto, tendo em vista a necessidade de se estabelecer o tipo de material a ser empregado e a possibilidade de se obter o material a ser empregado no local de construção.

Environ Monit Assess (2015) 189:1039–1050

Abstract

[illegible]

Keywords: *parent-child dyads; individualism; collectivism; gender; social desirability; social norms*

bioRxiv preprint doi: <https://doi.org/10.1101/2017.05.10.139000>; this version posted May 10, 2017. The copyright holder for this preprint (which was not certified by peer review) is the author/funder, who has granted bioRxiv a license to display the preprint in perpetuity. It is made available under aCC-BY-NC-ND 4.0 International license.

ANEXO B – Análise dos Erros das Estimativas Experimentais

Efluente: Vermelho Congo; Processo: reação Fenton; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	[0,100 : 0,100]			[0,100 : 0,125]			[0,100 : 0,150]			[0,100 : 0,175]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,649	0,651	0,000	0,606	0,647	0,005	0,566	0,641	0,017	0,452	0,627	0,151	0,405	0,632	0,314
0,5	0,380	0,424	0,014	0,301	0,418	0,151	0,229	0,411	0,626	0,151	0,393	2,602	0,140	0,399	3,448
1	0,222	0,180	0,036	0,147	0,175	0,036	0,125	0,169	0,119	0,079	0,155	0,926	0,075	0,159	1,251
1,5	0,075	0,076	0,000	0,061	0,073	0,040	0,057	0,069	0,044	0,057	0,061	0,004	0,057	0,064	0,012
2	0,039	0,032	0,031	0,039	0,031	0,051	0,032	0,028	0,014	0,029	0,024	0,027	0,032	0,025	0,045
2,5	0,022	0,014	0,129	0,022	0,013	0,165	0,022	0,012	0,208	0,014	0,009	0,118	0,018	0,010	0,188
3	0,004	0,006	0,401	0,004	0,005	0,242	0,004	0,005	0,118	0,004	0,004	0,001	0,004	0,004	0,018
	Σ 0,611			Σ 0,689			Σ 1,146			Σ 3,829			Σ 5,275		

Tempo (min)	[0,080 : 0,200]			[0,085 : 0,200]			[0,090 : 0,200]			[0,095 : 0,200]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,523	0,661	0,069	0,484	0,650	0,117	0,455	0,639	0,164	0,387	0,631	0,397	0,405	0,632	0,314
0,5	0,351	0,437	0,059	0,297	0,422	0,175	0,229	0,409	0,612	0,168	0,398	1,859	0,140	0,399	3,447
1	0,115	0,191	0,439	0,097	0,178	0,705	0,093	0,167	0,629	0,093	0,159	0,491	0,075	0,159	1,251
1,5	0,075	0,083	0,011	0,068	0,075	0,011	0,065	0,068	0,003	0,057	0,063	0,010	0,057	0,064	0,012
2	0,061	0,036	0,162	0,047	0,032	0,102	0,039	0,028	0,085	0,036	0,025	0,089	0,032	0,025	0,045
2,5	0,032	0,016	0,258	0,025	0,013	0,218	0,018	0,011	0,132	0,014	0,010	0,092	0,018	0,010	0,188
3	0,004	0,007	0,879	0,004	0,006	0,331	0,004	0,005	0,092	0,004	0,004	0,013	0,004	0,004	0,017
	Σ 1,878			Σ 1,659			Σ 1,718			Σ 2,950			Σ 5,274		

Efluente: Vermelho Congo; Processo: reação Fenton; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	[0,100 : 0,100]			[0,100 : 0,125]			[0,100 : 0,150]			[0,100 : 0,175]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,649	0,497	0,055	0,606	0,437	0,078	0,566	0,385	0,103	0,452	0,287	0,133	0,405	0,261	0,127
0,5	0,380	0,312	0,032	0,301	0,263	0,016	0,229	0,224	0,001	0,151	0,158	0,003	0,140	0,143	0,001
1	0,222	0,156	0,088	0,147	0,129	0,015	0,125	0,108	0,019	0,079	0,075	0,002	0,075	0,069	0,007
1,5	0,075	0,087	0,026	0,061	0,073	0,037	0,057	0,061	0,004	0,057	0,043	0,059	0,057	0,041	0,079
2	0,039	0,049	0,053	0,039	0,042	0,003	0,032	0,036	0,011	0,029	0,027	0,004	0,032	0,027	0,029
2,5	0,022	0,024	0,010	0,022	0,022	0,001	0,022	0,020	0,006	0,014	0,017	0,023	0,018	0,018	0,000
3	0,004	0,006	0,574	0,004	0,005	0,232	0,004	0,009	2,225	0,004	0,010	2,803	0,004	0,012	5,346
	Σ		0,838	Σ		0,382	Σ		0,145	Σ		0,225	Σ		0,242

Tempo	[0,080 : 0,200]			[0,085 : 0,200]			[0,090 : 0,200]			[0,095 : 0,200]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,523	0,409	0,047	0,484	0,364	0,062	0,455	0,323	0,084	0,387	0,300	0,051	0,405	0,261	0,127
0,5	0,351	0,245	0,091	0,297	0,211	0,084	0,229	0,183	0,041	0,168	0,167	0,000	0,140	0,143	0,001
1	0,115	0,124	0,006	0,097	0,104	0,005	0,093	0,088	0,003	0,093	0,079	0,023	0,075	0,069	0,007
1,5	0,075	0,074	0,000	0,068	0,061	0,010	0,065	0,052	0,039	0,057	0,046	0,041	0,057	0,041	0,079
2	0,061	0,047	0,054	0,047	0,038	0,030	0,039	0,032	0,032	0,036	0,028	0,046	0,032	0,027	0,029
2,5	0,032	0,030	0,006	0,025	0,024	0,001	0,018	0,020	0,019	0,014	0,017	0,042	0,018	0,018	0,000
3	0,004	0,018	16,232	0,004	0,014	9,227	0,004	0,012	5,775	0,004	0,010	3,117	0,004	0,012	5,328
	Σ		0,206	Σ		0,192	Σ		0,216	Σ		0,202	Σ		0,242

Efluente: Vermelho Congo; Processo: reação Fenton; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	[0,100 : 0,100]			[0,100 : 0,125]			[0,100 : 0,150]			[0,100 : 0,175]			[0,100 : 0,200]		
	$A_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,649	0,653	0,000	0,606	0,653	0,006	0,566	0,639	0,016	0,452	0,634	0,163	0,405	0,629	0,306
0,5	0,380	0,426	0,015	0,301	0,426	0,172	0,229	0,408	0,609	0,151	0,402	2,782	0,140	0,396	3,353
1	0,186	0,181	0,001	0,147	0,181	0,055	0,125	0,167	0,108	0,079	0,161	1,093	0,075	0,157	1,168
1,5	0,075	0,077	0,001	0,061	0,077	0,072	0,057	0,068	0,035	0,057	0,065	0,017	0,057	0,062	0,007
2	0,039	0,033	0,027	0,039	0,033	0,027	0,032	0,028	0,019	0,029	0,026	0,009	0,032	0,025	0,057
2,5	0,022	0,014	0,121	0,022	0,014	0,121	0,022	0,011	0,223	0,014	0,010	0,074	0,018	0,010	0,210
3	0,004	0,006	0,446	0,004	0,006	0,446	0,004	0,005	0,086	0,004	0,004	0,029	0,004	0,004	0,005
	Σ		0,610	Σ		0,900	Σ		1,097	Σ		4,165	Σ		5,107

Tempo (min)	[0,080 : 0,200]			[0,085 : 0,200]			[0,090 : 0,200]			[0,095 : 0,200]			[0,100 : 0,200]		
	$A_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,523	0,574	0,009	0,484	0,565	0,028	0,455	0,557	0,050	0,387	0,548	0,174	0,405	0,629	0,306
0,5	0,351	0,330	0,004	0,297	0,319	0,005	0,229	0,310	0,123	0,168	0,301	0,617	0,140	0,396	3,353
1	0,115	0,109	0,003	0,097	0,102	0,003	0,093	0,096	0,001	0,093	0,090	0,001	0,075	0,157	1,168
1,5	0,075	0,036	0,275	0,068	0,033	0,272	0,065	0,030	0,290	0,057	0,027	0,276	0,057	0,062	0,007
2	0,061	0,012	0,650	0,047	0,010	0,603	0,039	0,009	0,587	0,036	0,008	0,595	0,032	0,025	0,057
2,5	0,032	0,004	0,773	0,025	0,003	0,753	0,018	0,003	0,707	0,014	0,002	0,686	0,018	0,010	0,210
3	0,004	0,001	0,413	0,004	0,001	0,495	0,004	0,001	0,567	0,004	0,001	0,629	0,004	0,004	0,005
	Σ		2,127	Σ		2,160	Σ		2,325	Σ		2,978	Σ		5,107

Efluente: Vermelho Congo; Processo: fotólise direta; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	15 mW/cm ²			30 mW/cm ²			45 mW/cm ²		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
1	0,955	0,973	0	0,92	0,955	0,001	0,889	0,938	0,003
3	0,904	0,921	0	0,834	0,87	0,002	0,764	0,826	0,007
5	0,855	0,872	0	0,744	0,793	0,004	0,654	0,727	0,012
10	0,739	0,761	0,001	0,57	0,629	0,011	0,455	0,529	0,026
20	0,549	0,579	0,003	0,352	0,395	0,015	0,228	0,28	0,052
30	0,424	0,441	0,002	0,226	0,249	0,01	0,123	0,148	0,043
45	0,288	0,293	0	0,121	0,124	0,001	0,056	0,057	0
60	0,207	0,194	0,004	0,07	0,062	0,014	0,027	0,022	0,037
	Σ		0,011	Σ		0,058	Σ		0,180

Efluente: Vermelho Congo; Processo: fotólise direta; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	15 mW/cm ²			30 mW/cm ²			45 mW/cm ²		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
1	0,955	0,956	0	0,92	0,918	0	0,889	0,878	0
3	0,904	0,879	0,001	0,834	0,785	0,004	0,764	0,701	0,007
5	0,855	0,812	0,003	0,744	0,683	0,007	0,654	0,578	0,014
10	0,739	0,681	0,006	0,57	0,507	0,012	0,455	0,39	0,021
20	0,549	0,51	0,005	0,352	0,319	0,009	0,228	0,215	0,003
30	0,424	0,404	0,002	0,226	0,219	0,001	0,123	0,132	0,006
45	0,288	0,303	0,003	0,121	0,135	0,013	0,056	0,066	0,037
60	0,207	0,239	0,023	0,07	0,085	0,047	0,027	0,03	0,009
	Σ		0,043	Σ		0,092	Σ		0,097

Efluente: Vermelho Congo; Processo: fotólise direta; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	15 mW/cm ²			30 mW/cm ²			45 mW/cm ²		
	a _t /a _{0,exp}	a _t /a _{0,teor.}	Erro	a _t /a _{0,exp}	a _t /a _{0,teor.}	Erro	a _t /a _{0,exp}	a _t /a _{0,teor.}	Erro
0	1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	0,000
1	0,955	0,973	0,000	0,920	0,955	0,001	0,889	0,939	0,003
3	0,904	0,922	0,000	0,834	0,870	0,002	0,764	0,827	0,007
5	0,855	0,873	0,000	0,744	0,793	0,004	0,654	0,728	0,013
10	0,739	0,762	0,001	0,570	0,629	0,011	0,455	0,531	0,027
20	0,549	0,581	0,003	0,352	0,396	0,015	0,228	0,282	0,056
30	0,424	0,442	0,002	0,226	0,249	0,010	0,123	0,149	0,048
45	0,288	0,294	0,000	0,121	0,124	0,001	0,056	0,058	0,001
60	0,207	0,196	0,003	0,070	0,062	0,014	0,027	0,022	0,031
		Σ	0,011		Σ	0,058		Σ	0,186

Efluente: Vermelho Congo; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	[45 : 0,100]			[45 : 0,125]			[45 : 0,150]			[45 : 0,175]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,869	0,948	0,008	0,856	0,943	0,010	0,826	0,939	0,019	0,788	0,934	0,034	0,781	0,929	0,036
1	0,818	0,898	0,009	0,809	0,890	0,010	0,800	0,881	0,010	0,762	0,872	0,021	0,751	0,863	0,022
1,5	0,764	0,851	0,013	0,747	0,839	0,015	0,713	0,827	0,025	0,702	0,814	0,025	0,723	0,801	0,012
2	0,713	0,806	0,017	0,684	0,791	0,025	0,667	0,776	0,027	0,627	0,760	0,045	0,616	0,744	0,043
2,5	0,665	0,764	0,022	0,640	0,746	0,027	0,633	0,729	0,023	0,592	0,710	0,040	0,575	0,691	0,041
3	0,616	0,724	0,031	0,592	0,704	0,036	0,597	0,684	0,021	0,556	0,663	0,037	0,532	0,642	0,043
3,5	0,581	0,686	0,033	0,560	0,664	0,035	0,551	0,642	0,028	0,517	0,619	0,039	0,504	0,596	0,034
4	0,547	0,650	0,036	0,517	0,626	0,045	0,513	0,603	0,031	0,474	0,578	0,048	0,455	0,554	0,047
4,5	0,509	0,616	0,044	0,481	0,591	0,052	0,474	0,566	0,038	0,444	0,540	0,047	0,433	0,514	0,036
5	0,474	0,584	0,054	0,455	0,557	0,050	0,442	0,531	0,041	0,363	0,504	0,150	0,354	0,478	0,123
7,5	0,371	0,446	0,041	0,339	0,416	0,051	0,330	0,387	0,031	0,294	0,358	0,047	0,264	0,330	0,063
10	0,300	0,341	0,019	0,264	0,310	0,031	0,253	0,282	0,014	0,212	0,254	0,040	0,193	0,228	0,034
12,5	0,240	0,261	0,008	0,208	0,232	0,013	0,195	0,206	0,003	0,163	0,180	0,011	0,140	0,158	0,015
15	0,202	0,199	0,000	0,172	0,173	0,000	0,161	0,150	0,005	0,129	0,128	0,000	0,101	0,109	0,006
17,5	0,174	0,152	0,016	0,140	0,129	0,007	0,127	0,109	0,020	0,107	0,091	0,022	0,075	0,075	0,000
20	0,146	0,116	0,042	0,116	0,096	0,029	0,096	0,080	0,028	0,077	0,064	0,026	0,069	0,052	0,061
25	0,094	0,068	0,076	0,086	0,054	0,142	0,058	0,042	0,073	0,054	0,032	0,162	0,047	0,025	0,219
30	0,089	0,040	0,308	0,081	0,030	0,399	0,050	0,022	0,307	0,048	0,016	0,433	0,042	0,012	0,509
	Σ			Σ			Σ			Σ			Σ		
	0,777			0,977			0,743			1,226			1,344		

Efluente: Vermelho Congo; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	[15 : 0,200]			[30 : 0,200]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
1	0,913	0,924	0,000	0,851	0,900	0,003	0,781	0,863	0,011
2	0,853	0,853	0,000	0,738	0,810	0,009	0,616	0,744	0,043
3	0,754	0,788	0,002	0,669	0,729	0,008	0,532	0,642	0,043
4	0,685	0,728	0,004	0,603	0,657	0,008	0,455	0,554	0,047
5	0,626	0,673	0,006	0,523	0,591	0,017	0,354	0,478	0,123
7,5	0,516	0,552	0,005	0,418	0,454	0,008	0,264	0,330	0,063
10	0,411	0,452	0,010	0,317	0,349	0,010	0,193	0,228	0,034
12,5	0,322	0,371	0,023	0,227	0,268	0,033	0,140	0,158	0,015
15	0,267	0,304	0,020	0,184	0,206	0,015	0,101	0,109	0,006
17,5	0,236	0,250	0,003	0,146	0,159	0,008	0,075	0,075	0,000
20	0,194	0,205	0,003	0,109	0,122	0,014	0,069	0,052	0,061
22,5	0,168	0,168	0,000	0,088	0,094	0,004	0,047	0,036	0,053
25	0,144	0,138	0,002	0,075	0,072	0,001	0,036	0,025	0,094
27,5	0,123	0,113	0,007	0,064	0,055	0,018	0,030	0,017	0,179
30	0,107	0,093	0,019	0,054	0,043	0,043	0,022	0,012	0,201
		Σ	0,104		Σ	0,200		Σ	0,974

Efluente: Vermelho Congo; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	[45 : 0,100]			[45 : 0,125]			[45 : 0,150]			[45 : 0,175]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,869	0,895	0,001	0,856	0,886	0,001	0,826	0,881	0,004	0,788	0,867	0,010	0,781	0,856	0,009
1	0,818	0,810	0,000	0,809	0,794	0,000	0,800	0,785	0,000	0,762	0,763	0,000	0,751	0,747	0,000
1,5	0,764	0,738	0,001	0,747	0,718	0,002	0,713	0,707	0,000	0,702	0,680	0,001	0,723	0,660	0,008
2	0,713	0,678	0,002	0,684	0,655	0,002	0,667	0,642	0,001	0,627	0,612	0,001	0,616	0,589	0,002
2,5	0,665	0,627	0,003	0,640	0,601	0,004	0,633	0,587	0,005	0,592	0,555	0,004	0,575	0,531	0,006
3	0,616	0,582	0,003	0,592	0,555	0,004	0,597	0,540	0,009	0,556	0,507	0,008	0,532	0,482	0,009
3,5	0,581	0,543	0,004	0,560	0,515	0,006	0,551	0,500	0,009	0,517	0,465	0,010	0,504	0,441	0,016
4	0,547	0,508	0,005	0,517	0,480	0,005	0,513	0,464	0,009	0,474	0,430	0,009	0,455	0,405	0,012
4,5	0,509	0,478	0,004	0,481	0,449	0,005	0,474	0,432	0,008	0,444	0,398	0,011	0,433	0,374	0,018
5	0,474	0,450	0,002	0,455	0,421	0,006	0,442	0,404	0,007	0,363	0,370	0,000	0,354	0,346	0,000
7,5	0,371	0,348	0,004	0,339	0,318	0,004	0,330	0,301	0,007	0,294	0,270	0,007	0,264	0,247	0,004
10	0,300	0,281	0,004	0,264	0,252	0,002	0,253	0,235	0,005	0,212	0,206	0,001	0,193	0,186	0,001
12,5	0,240	0,233	0,001	0,208	0,206	0,000	0,195	0,189	0,001	0,163	0,162	0,000	0,140	0,143	0,000
15	0,202	0,198	0,000	0,172	0,171	0,000	0,161	0,155	0,002	0,129	0,130	0,000	0,101	0,113	0,014
17,5	0,174	0,171	0,000	0,140	0,145	0,001	0,127	0,129	0,000	0,107	0,106	0,000	0,075	0,090	0,039
20	0,146	0,149	0,000	0,116	0,124	0,005	0,096	0,108	0,017	0,077	0,086	0,016	0,069	0,071	0,001
25	0,094	0,117	0,063	0,086	0,093	0,007	0,058	0,077	0,111	0,054	0,058	0,005	0,047	0,045	0,002
30	0,089	0,094	0,003	0,081	0,071	0,014	0,050	0,056	0,011	0,048	0,038	0,040	0,042	0,026	0,141
	Σ			Σ			Σ			Σ			Σ		
	0,103			0,068			0,207			0,122			0,282		

Efluente: Vermelho Congo; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	[15 : 0,200]			[30 : 0,200]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
1	0,913	0,891	0,001	0,851	0,835	0,000	0,781	0,738	0,003
2	0,853	0,801	0,004	0,738	0,712	0,001	0,616	0,579	0,004
3	0,754	0,724	0,002	0,669	0,616	0,006	0,532	0,471	0,013
4	0,685	0,658	0,001	0,603	0,540	0,011	0,455	0,394	0,018
5	0,626	0,601	0,001	0,523	0,479	0,007	0,354	0,336	0,003
7,5	0,516	0,488	0,003	0,418	0,364	0,016	0,264	0,238	0,010
10	0,411	0,403	0,000	0,317	0,286	0,010	0,193	0,178	0,006
12,5	0,322	0,336	0,002	0,227	0,229	0,000	0,140	0,137	0,001
15	0,267	0,283	0,004	0,184	0,186	0,000	0,101	0,107	0,003
17,5	0,236	0,240	0,000	0,146	0,152	0,002	0,075	0,084	0,016
20	0,194	0,204	0,003	0,109	0,125	0,020	0,069	0,067	0,001
22,5	0,168	0,174	0,001	0,088	0,102	0,024	0,047	0,053	0,015
25	0,144	0,147	0,001	0,075	0,083	0,014	0,036	0,041	0,019
27,5	0,123	0,125	0,000	0,064	0,067	0,002	0,030	0,031	0,002
30	0,107	0,105	0,001	0,054	0,053	0,000	0,022	0,023	0,003
	Σ			Σ			Σ		
	0,024			0,114			0,118		

Efluente: Vermelho Congo; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	[45 : 0,100]			[45 : 0,125]			[45 : 0,150]			[45 : 0,175]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,869	0,948	0,008	0,856	0,943	0,010	0,826	0,938	0,019	0,788	0,934	0,034	0,781	0,929	0,036
1	0,818	0,899	0,010	0,809	0,890	0,010	0,800	0,881	0,010	0,762	0,872	0,021	0,751	0,864	0,023
1,5	0,764	0,852	0,013	0,747	0,839	0,015	0,713	0,827	0,025	0,702	0,814	0,026	0,723	0,803	0,012
2	0,713	0,808	0,017	0,684	0,791	0,025	0,667	0,776	0,027	0,627	0,761	0,045	0,616	0,746	0,044
2,5	0,665	0,766	0,023	0,640	0,746	0,027	0,633	0,728	0,023	0,592	0,710	0,040	0,575	0,693	0,042
3	0,616	0,726	0,032	0,592	0,704	0,036	0,597	0,683	0,021	0,556	0,663	0,037	0,532	0,644	0,045
3,5	0,581	0,688	0,034	0,560	0,664	0,035	0,551	0,641	0,027	0,517	0,619	0,039	0,504	0,599	0,035
4	0,547	0,652	0,037	0,517	0,626	0,045	0,513	0,602	0,030	0,474	0,579	0,049	0,455	0,556	0,050
4,5	0,509	0,618	0,046	0,481	0,591	0,052	0,474	0,565	0,037	0,444	0,540	0,047	0,433	0,517	0,038
5	0,474	0,586	0,056	0,455	0,557	0,050	0,442	0,530	0,040	0,363	0,505	0,151	0,354	0,480	0,128
7,5	0,371	0,449	0,044	0,339	0,416	0,052	0,330	0,386	0,029	0,294	0,358	0,048	0,264	0,333	0,068
10	0,300	0,343	0,021	0,264	0,310	0,031	0,253	0,281	0,012	0,212	0,255	0,041	0,193	0,231	0,039
12,5	0,240	0,263	0,009	0,208	0,232	0,013	0,195	0,205	0,003	0,163	0,181	0,012	0,140	0,160	0,019
15	0,202	0,201	0,000	0,172	0,173	0,000	0,161	0,149	0,006	0,129	0,128	0,000	0,101	0,111	0,009
17,5	0,174	0,154	0,013	0,140	0,129	0,007	0,127	0,108	0,022	0,107	0,091	0,021	0,075	0,077	0,001
20	0,146	0,118	0,037	0,116	0,096	0,029	0,096	0,079	0,030	0,077	0,065	0,024	0,069	0,053	0,053
25	0,094	0,069	0,069	0,086	0,054	0,142	0,058	0,042	0,078	0,054	0,033	0,158	0,047	0,026	0,205
30	0,089	0,041	0,297	0,081	0,030	0,399	0,050	0,022	0,314	0,048	0,016	0,429	0,042	0,012	0,495
		Σ	0,767		Σ	0,977		Σ	0,751		Σ	1,224		Σ	1,344

Efluente: Vermelho Congo; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	[15 : 0,200]			[30 : 0,200]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
1	0,913	0,926	0,000	0,851	0,894	0,003	0,781	0,868	0,013
2	0,853	0,858	0,000	0,738	0,799	0,007	0,616	0,754	0,050
3	0,754	0,794	0,003	0,669	0,714	0,005	0,532	0,655	0,054
4	0,685	0,735	0,006	0,603	0,638	0,003	0,455	0,569	0,062
5	0,626	0,681	0,008	0,523	0,571	0,008	0,354	0,494	0,156
7,5	0,516	0,562	0,008	0,418	0,431	0,001	0,264	0,347	0,099
10	0,411	0,464	0,017	0,317	0,326	0,001	0,193	0,244	0,070
12,5	0,322	0,383	0,035	0,227	0,246	0,007	0,140	0,171	0,049
15	0,267	0,316	0,034	0,184	0,186	0,000	0,101	0,120	0,037
17,5	0,236	0,261	0,011	0,146	0,140	0,001	0,075	0,085	0,017
20	0,194	0,215	0,012	0,109	0,106	0,001	0,069	0,059	0,020
22,5	0,168	0,178	0,003	0,088	0,080	0,009	0,047	0,042	0,011
25	0,144	0,147	0,000	0,075	0,060	0,036	0,036	0,029	0,033
27,5	0,123	0,121	0,000	0,064	0,046	0,083	0,030	0,021	0,095
30	0,107	0,100	0,005	0,054	0,034	0,128	0,022	0,015	0,108
	Σ		0,142	Σ		0,292	Σ		0,873

Efluente: Índigo Carmin; Processo: reação Fenton; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	[0,100 : 0,100]			[0,100 : 0,125]			[0,100 : 0,150]			[0,100 : 0,175]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,427	0,641	0,251	0,399	0,609	0,274	0,291	0,598	1,112	0,295	0,558	0,794	0,220	0,558	2,360
0,5	0,207	0,411	0,966	0,176	0,370	1,208	0,124	0,358	3,562	0,096	0,311	5,030	0,080	0,311	8,188
1	0,115	0,169	0,227	0,077	0,137	0,597	0,059	0,128	1,377	0,028	0,097	6,131	0,031	0,097	4,497
1,5	0,068	0,070	0,000	0,028	0,051	0,679	0,028	0,046	0,410	0,015	0,030	0,897	0,015	0,030	0,884
2	0,040	0,029	0,083	0,019	0,019	0,000	0,015	0,016	0,003	0,006	0,009	0,265	0,006	0,009	0,258
2,5	0,022	0,012	0,209	0,012	0,007	0,191	0,009	0,006	0,137	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004
3	0,003	0,005	0,318	0,003	0,003	0,027	0,003	0,002	0,106	0,003	0,001	0,499	0,003	0,001	0,502
	Σ 2,055			Σ 2,977			Σ 6,708			Σ 13,620			Σ 16,694		

Tempo (min)	[0,060 : 0,200]			[0,070 : 0,200]			[0,080 : 0,200]			[0,090 : 0,200]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,393	0,633	0,372	0,365	0,619	0,483	0,269	0,603	1,536	0,254	0,599	1,851	0,220	0,558	2,360
0,5	0,266	0,400	0,254	0,180	0,384	1,290	0,149	0,364	2,098	0,127	0,359	3,347	0,080	0,311	8,188
1	0,173	0,160	0,006	0,093	0,147	0,341	0,071	0,132	0,738	0,062	0,129	1,173	0,031	0,097	4,497
1,5	0,068	0,064	0,003	0,040	0,056	0,161	0,031	0,048	0,309	0,031	0,046	0,246	0,015	0,030	0,884
2	0,034	0,026	0,060	0,022	0,022	0,000	0,019	0,018	0,003	0,015	0,017	0,006	0,006	0,009	0,258
2,5	0,012	0,010	0,028	0,015	0,008	0,215	0,009	0,006	0,098	0,009	0,006	0,127	0,003	0,003	0,004
3	0,003	0,004	0,111	0,003	0,003	0,001	0,003	0,002	0,063	0,003	0,002	0,094	0,003	0,001	0,502
	Σ 0,833			Σ 2,492			Σ 4,846			Σ 6,845			Σ 16,694		

Efluente: Índigo Carmin; Processo: reação Fenton; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	[0,100 : 0,100]			[0,100 : 0,125]			[0,100 : 0,150]			[0,100 : 0,175]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,427	0,315	0,070	0,399	0,259	0,123	0,291	0,189	0,123	0,295	0,158	0,215	0,220	0,127	0,180
0,5	0,207	0,178	0,020	0,176	0,139	0,044	0,124	0,098	0,043	0,096	0,079	0,031	0,080	0,063	0,048
1	0,115	0,088	0,055	0,077	0,064	0,031	0,059	0,045	0,056	0,028	0,034	0,046	0,031	0,027	0,014
1,5	0,068	0,053	0,051	0,028	0,035	0,073	0,028	0,026	0,006	0,015	0,018	0,020	0,015	0,015	0,002
2	0,040	0,034	0,022	0,019	0,021	0,012	0,015	0,016	0,000	0,006	0,009	0,270	0,006	0,008	0,130
2,5	0,022	0,023	0,003	0,012	0,011	0,005	0,009	0,010	0,002	0,003	0,004	0,172	0,003	0,005	0,229
3	0,003	0,015	15,038	0,003	0,005	0,509	0,003	0,006	0,672	0,003	0,001	0,459	0,003	0,002	0,126
	Σ		0,221	Σ		0,797	Σ		0,903	Σ		1,213	Σ		0,731

Tempo (min)	[0,060 : 0,200]			[0,070 : 0,200]			[0,080 : 0,200]			[0,090 : 0,200]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,393	0,348	0,013	0,365	0,259	0,085	0,269	0,201	0,064	0,254	0,182	0,079	0,220	0,127	0,180
0,5	0,266	0,199	0,063	0,180	0,140	0,048	0,149	0,106	0,084	0,127	0,095	0,063	0,080	0,063	0,048
1	0,173	0,097	0,196	0,093	0,065	0,087	0,071	0,049	0,101	0,062	0,044	0,084	0,031	0,027	0,014
1,5	0,068	0,056	0,030	0,040	0,038	0,005	0,031	0,028	0,010	0,031	0,026	0,029	0,015	0,015	0,002
2	0,034	0,035	0,000	0,022	0,023	0,004	0,019	0,017	0,005	0,015	0,016	0,002	0,006	0,008	0,130
2,5	0,012	0,021	0,522	0,015	0,014	0,009	0,009	0,011	0,023	0,009	0,010	0,017	0,003	0,005	0,229
3	0,003	0,012	8,615	0,003	0,008	0,098	0,003	0,006	1,067	0,003	0,007	1,297	0,003	0,002	0,126
	Σ		0,825	Σ		0,336	Σ		1,354	Σ		1,572	Σ		0,731

Efluente: Índigo Carmin; Processo: reação Fenton; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	[0,100 : 0,100]			[0,100 : 0,125]			[0,100 : 0,150]			[0,100 : 0,175]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,427	0,640	0,248	0,399	0,613	0,286	0,291	0,590	1,054	0,295	0,570	0,866	0,220	0,552	2,280
0,5	0,207	0,410	0,949	0,176	0,376	1,274	0,124	0,348	3,273	0,096	0,325	5,670	0,080	0,304	7,738
1	0,115	0,168	0,215	0,077	0,141	0,677	0,059	0,121	1,118	0,028	0,105	7,725	0,031	0,093	3,973
1,5	0,068	0,069	0,000	0,028	0,053	0,814	0,028	0,042	0,261	0,015	0,034	1,458	0,015	0,028	0,676
2	0,040	0,028	0,091	0,019	0,020	0,005	0,015	0,015	0,003	0,006	0,011	0,626	0,006	0,009	0,150
2,5	0,022	0,012	0,220	0,012	0,007	0,157	0,009	0,005	0,204	0,003	0,004	0,026	0,003	0,003	0,024
3	0,003	0,005	0,274	0,003	0,003	0,009	0,003	0,002	0,183	0,003	0,001	0,388	0,003	0,001	0,552
	Σ 1,723			Σ 3,221			Σ 6,096			Σ 16,760			Σ 15,393		

Tempo (min)	[0,060 : 0,200]			[0,070 : 0,200]			[0,080 : 0,200]			[0,090 : 0,200]			[0,100 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,25	0,393	0,630	0,362	0,365	0,619	0,483	0,269	0,610	1,600	0,254	0,602	1,877	0,220	0,552	2,280
0,5	0,266	0,397	0,240	0,180	0,384	1,290	0,149	0,372	2,262	0,127	0,362	3,431	0,080	0,304	7,738
1	0,173	0,157	0,009	0,093	0,147	0,341	0,071	0,138	0,892	0,062	0,131	1,248	0,031	0,093	3,973
1,5	0,068	0,062	0,007	0,040	0,056	0,161	0,031	0,052	0,442	0,031	0,047	0,284	0,015	0,028	0,676
2	0,034	0,025	0,074	0,022	0,022	0,000	0,019	0,019	0,001	0,015	0,017	0,012	0,006	0,009	0,150
2,5	0,012	0,010	0,043	0,015	0,008	0,215	0,009	0,007	0,054	0,009	0,006	0,109	0,003	0,003	0,024
3	0,003	0,004	0,067	0,003	0,003	0,001	0,003	0,003	0,020	0,003	0,002	0,074	0,003	0,001	0,552
	Σ 0,735			Σ 2,492			Σ 5,271			Σ 7,036			Σ 15,393		

Efluente: Índigo Carmim; Processo: fotólise direta; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	15 mW/cm ²		30 mW/cm ²		45 mW/cm ²	
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0
1	0,940	0,834	0,013	0,852	0,820	0,001
3	0,799	0,579	0,076	0,711	0,552	0,050
5	0,655	0,403	0,148	0,557	0,372	0,111
10	0,357	0,162	0,298	0,208	0,138	0,114
20	0,035	0,026	0,057	0,015	0,019	0,054
30	0,002	0,004	0,619	0,002	0,003	0,011
	Σ		1,211	Σ		0,341
				Σ		0,122

Efluente: Índigo Carmim; Processo: forólise direta; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	15 mW/cm ²		30 mW/cm ²		45 mW/cm ²	
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0
1	0,940	0,832	0,013	0,852	0,806	0,003
3	0,799	0,608	0,057	0,711	0,562	0,044
5	0,655	0,465	0,084	0,557	0,415	0,065
10	0,357	0,265	0,066	0,208	0,218	0,002
20	0,035	0,096	3,150	0,015	0,060	8,382
30	0,002	0,021	58,143	0,002	-0,008	17,659
	Σ		0,220	Σ		0,114
				Σ		0,166

Efluente: Índigo Carmim; Processo: fotólise direta; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	15 mW/cm ²		Erro	30 mW/cm ²		Erro	45 mW/cm ²		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$		$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$		$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
1	0,940	0,834	0,013	0,852	0,823	0,001	0,818	0,816	0,000
3	0,799	0,579	0,076	0,711	0,557	0,047	0,623	0,544	0,016
5	0,655	0,402	0,149	0,557	0,377	0,104	0,465	0,362	0,049
10	0,357	0,162	0,299	0,208	0,142	0,101	0,143	0,131	0,007
20	0,035	0,026	0,058	0,015	0,020	0,094	0,014	0,017	0,043
30	0,002	0,004	0,609	0,002	0,003	0,043	0,002	0,002	0,002
		Σ	1,204		Σ	0,390		Σ	0,117

Efluente: Índigo Carmim; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: primeira-ordem.

Tempo (min)	[15 : 0,200]			[30 : 0,200]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,887	0,882	0,000	0,871	0,841	0,001	0,821	0,824	0,000
1	0,846	0,778	0,007	0,800	0,708	0,013	0,746	0,679	0,008
1,5	0,800	0,686	0,020	0,723	0,596	0,031	0,654	0,559	0,021
2	0,725	0,605	0,028	0,677	0,501	0,067	0,571	0,461	0,037
2,5	0,653	0,533	0,034	0,594	0,422	0,084	0,504	0,380	0,061
3	0,576	0,470	0,034	0,519	0,355	0,100	0,418	0,313	0,063
3,5	0,519	0,415	0,041	0,425	0,299	0,088	0,350	0,258	0,069
4	0,422	0,366	0,018	0,376	0,251	0,110	0,289	0,212	0,071
4,5	0,380	0,322	0,023	0,286	0,212	0,068	0,229	0,175	0,055
5	0,290	0,284	0,000	0,230	0,178	0,051	0,181	0,144	0,041
7,5	0,192	0,152	0,045	0,119	0,075	0,134	0,033	0,055	0,443
10	0,140	0,081	0,180	0,042	0,032	0,062	0,015	0,021	0,137
		Σ	0,429		Σ	0,811		Σ	1,007

Efluente: Índigo Carmim; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	[45 : 0,100]			[45 : 0,125]			[45 : 0,150]			[45 : 0,175]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,905	0,864	0,002	0,865	0,859	0,000	0,840	0,846	0,000	0,837	0,838	0,000	0,821	0,822	0,000
1	0,808	0,752	0,005	0,776	0,744	0,002	0,753	0,725	0,001	0,757	0,712	0,004	0,746	0,688	0,006
3	0,505	0,450	0,012	0,712	0,648	0,008	0,698	0,626	0,011	0,680	0,611	0,010	0,654	0,583	0,012
3,5	0,438	0,397	0,009	0,644	0,568	0,014	0,623	0,545	0,016	0,612	0,527	0,019	0,571	0,498	0,016
4	0,374	0,351	0,004	0,570	0,499	0,016	0,563	0,476	0,024	0,534	0,458	0,020	0,504	0,429	0,022
4,5	0,320	0,310	0,001	0,488	0,439	0,010	0,468	0,417	0,012	0,450	0,399	0,013	0,418	0,371	0,012
5	0,270	0,273	0,000	0,415	0,387	0,005	0,399	0,367	0,007	0,379	0,348	0,007	0,350	0,322	0,006
7,5	0,083	0,133	0,362	0,362	0,341	0,004	0,349	0,323	0,006	0,319	0,304	0,002	0,289	0,280	0,001
10	0,016	0,042	2,645	0,294	0,300	0,000	0,283	0,284	0,000	0,243	0,265	0,009	0,229	0,243	0,004
			Σ	0,231	0,263	0,019	0,221	0,250	0,017	0,192	0,231	0,042	0,181	0,211	0,029
				0,049	0,127	2,540	0,045	0,123	3,039	0,038	0,107	3,339	0,033	0,096	3,748
				0,016	0,038	1,911	0,016	0,043	2,895	0,015	0,029	0,832	0,015	0,025	0,452
				Σ			Σ			Σ			Σ		
				0,078			0,093			0,126			0,109		

Efluente: Índigo Carmim; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: Chan e Chu.

Tempo (min)	[15 : 0,200]			[30 : 0,200]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,887	0,893	0,000	0,871	0,867	0,000	0,840	0,822	0,000
1	0,846	0,801	0,003	0,800	0,758	0,003	0,753	0,688	0,007
1,5	0,800	0,723	0,009	0,723	0,667	0,006	0,698	0,583	0,027
2	0,725	0,654	0,009	0,677	0,589	0,017	0,623	0,498	0,040
2,5	0,653	0,594	0,008	0,594	0,522	0,015	0,563	0,429	0,057
3	0,576	0,541	0,004	0,519	0,464	0,011	0,468	0,371	0,043
3,5	0,519	0,493	0,003	0,425	0,413	0,001	0,399	0,322	0,037
4	0,422	0,450	0,004	0,376	0,368	0,000	0,349	0,280	0,039
4,5	0,380	0,412	0,007	0,286	0,328	0,021	0,283	0,243	0,020
5	0,290	0,377	0,089	0,230	0,291	0,071	0,221	0,211	0,002
7,5	0,192	0,242	0,067	0,119	0,156	0,099	0,045	0,096	1,307
10	0,140	0,150	0,004	0,042	0,066	0,329	0,016	0,025	0,356
		Σ	0,208		Σ	0,573		Σ	0,273

Efluente: Índigo Carmim; Processo: UV/H₂O₂; Modelo: pseudo-primeira-ordem.

Tempo (min)	[15 : 0,200]			[30 : 0,200]			[45 : 0,200]		
	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro	$a_1/a_{0,exp}$	$a_1/a_{0,teor.}$	Erro
0	1	1	0	1	1	0	1	1	0
0,5	0,887	0,881	0,000	0,871	0,849	0,001	0,821	0,824	0,000
1	0,846	0,776	0,007	0,800	0,720	0,010	0,746	0,679	0,008
1,5	0,800	0,684	0,021	0,723	0,611	0,024	0,654	0,560	0,021
2	0,725	0,603	0,028	0,677	0,519	0,055	0,571	0,462	0,036
2,5	0,653	0,531	0,035	0,594	0,440	0,067	0,504	0,381	0,060
3	0,576	0,468	0,035	0,519	0,374	0,078	0,418	0,314	0,062
3,5	0,519	0,413	0,042	0,425	0,317	0,064	0,350	0,259	0,068
4	0,422	0,364	0,019	0,376	0,269	0,081	0,289	0,213	0,069
4,5	0,380	0,320	0,025	0,286	0,228	0,041	0,229	0,176	0,053
5	0,290	0,282	0,001	0,230	0,194	0,025	0,181	0,145	0,039
7,5	0,192	0,150	0,048	0,119	0,085	0,078	0,033	0,055	0,461
10	0,140	0,080	0,187	0,042	0,038	0,012	0,015	0,021	0,148
		Σ	0,447		Σ	0,524		Σ	0,417

