

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

**Degradação do corante Azul Reativo BF-5G por Processo Oxidativo
Avançado e aplicação em efluente proveniente de indústria têxtil**

Dirceu Dangelo de Faria Júnior

Itajubá, Julho de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

Dirceu Dangelo de Faria Júnior

**Degradação do corante Azul Reativo BF-5G por Processo Oxidativo
Avançado e aplicação em efluente proveniente de indústria têxtil**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação Multicêntrico em Química de
Minas Gerais como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em Química.**

Área de Concentração: Química

**Orientador: Prof. Dr. Flávio Soares Silva
Coorientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes**

**Julho de 2017
Itajubá**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

Dirceu Dangelo de Faria Júnior

**Degradação do corante Azul Reativo BF-5G por Processo Oxidativo
Avançado e aplicação em efluente proveniente de indústria têxtil**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 30 de junho de 2017, conferindo ao autor o título de **Mestre em Química em nome do programa Multicêntrico em Química de Minas Gerais.**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Flávio Soares Silva (Orientador)
Prof. Dr. Rossano Gimenes (Coorientador)
Prof. Dr. Sandro José de Andrade
Prof. Dr. João Batista Gomes de Souza

**Itajubá
2017**

Dedico este trabalho a minha família, em especial: meu pai Dirceu, que me surpreendeu com uma mudança que jamais acreditei que aconteceria; a minha mãe Vânia, que me ensina o que é superação e vontade de viver a cada dia; e por último, meu cachorro Ché, que em sua linda velhice sempre me aparecia no quarto para um abraço de força quando já não sabia mais como escrever.

Agradecimentos

Aos professores Flávio e Rossano, que dedicaram parte de seus tempos para me orientar com grande sabedoria e paciência.

À professora Milady, que mesmo não ocupando um lugar de orientadora, atuou como uma sem medir esforços para ajudar.

Aos meus amigos e colegas de mestrado, que me ajudaram em momentos de dúvida e necessidade.

Aos técnicos e demais servidores dos laboratórios de química da UNIFEI, que puderam transmitir um pouco de conhecimento e experiência durante os experimentos deste trabalho.

À CAPES, que proporcionou suporte financeiro enquanto não havia outra forma de fonte de renda.

Por último, à Universidade Federal de Itajubá de uma maneira geral.

Epígrafe

“Não despreze a tradição que vem de anos longínquos; talvez as velhas avós guardem na memória relatos sobre coisas que alguma vez foram úteis para o conhecimento dos sábios.”

(J. R. R. Tolkien)

Resumo

Um dos desafios das indústrias de hoje em dia é conseguir manter sua produção lucrativa e ao mesmo tempo firmar um compromisso sustentável com o meio ambiente e sociedade, preservando assim, recursos naturais e qualidade de vida. As indústrias do setor têxtil precisam se adequar ao descarte correto de efluente residuário, cumprindo com as legislações estabelecidas para cada local. Estes efluentes costumam ser carregados de corantes não fixados nas fibras, que pela ineficiência de tratamentos convencionais, não são totalmente degradados. A partir desta questão, algumas alternativas de tratamento vêm sendo estudadas, como os processos oxidativos avançados (POAs), que se baseiam na formação de radicais hidroxilas (OH^*) para reagir com os contaminantes (corantes) promovendo a degradação. Um dos principais processos dentre os POAs é a reação foto-Fenton, que produz radicais hidroxila através da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio. Neste trabalho, tem-se como objetivo a degradação do corante Azul Reativo BF-5G e posteriormente aplicação do processo em um efluente real de indústria têxtil, usando reação foto-Fenton de maneira heterogênea. Ferritas de *Zn* e *Mn* (obtidas através de pilhas inutilizadas) foram utilizadas como catalisadores em um fotorreator, assim como luz solar para fornecer radiação ultravioleta necessária para a reação ocorrer. Na primeira parte, uma otimização do procedimento foi realizada através de um planejamento experimental Box-Behnken contendo três variáveis (concentração de peróxido de hidrogênio, ferrita e pH) em três níveis, sendo que os valores encontrados para o ponto ótimo de trabalho foram: $[H_2O_2] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Ferrita] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,5$. A partir destes valores, experimentos em triplicata para remoção de cor e degradação foram realizados. Na avaliação de remoção de cor, assim como na otimização do método, utilizou-se a técnica de espectrofotometria na região do UV-Vis, obtendo-se uma remoção de aproximadamente 99% durante 7 J cm^{-2} de radiação ou 60 minutos. Para esta mesma radiação e tempo, utilizando-se um analisador de carbono orgânico total (COT), obteve-se a mineralização de 88% do corante Azul Reativo BF-5G. Na análise de consumo de peróxido de hidrogênio, restou-se ainda $2,25 \text{ mmol L}^{-1}$ (45%) do reagente alimentado no processo quando finalizado. A eficiência encontrada de degradação quando se aplicou o ponto ótimo em um efluente real de indústria têxtil foi de apenas 6% e nenhuma mudança de coloração pode ser verificada durante os 7 J cm^{-2} de radiação, indicando a presença de outros corantes no processo.

Palavras chave: Foto-Fenton, ferrita, Azul Reativo BF-5G, fotorreator, efluentes têxteis, espectrofotometria.

Abstract

Nowadays, one of the challenges of the industries is to keep a profitable production and at the same time, being compromised with the sustainability and society, preserving this way, natural resources and life quality. The textile industries need to adapt to the correct way of wastewater discharge, fulfilling with the stabilized laws of each place. These effluents used to be loaded with not fixed dyes on the fiber, with conventional inefficient treatments, are not totally degraded. From this issue, some alternatives have been studied, like advanced oxidation processes (AOPs), which is based in the formation of hydroxyl radicals (OH^{\bullet}) to react with the contaminants (dyes) promoting degradation. One of the main processes among the AOPs is the photo-Fenton reaction, which produces hydroxyl radicals through catalytic decomposition of the hydrogen peroxide. In this work, the objective is the degradation of Reactive Blue BF-5G dye and posteriorly application of the procedure in a real textile effluent, using heterogeneous photo-Fenton reaction. *Zn* and *Mn* ferrites (obtained from unused cells) were used like catalysts in a photo reactor, as well as sun light to provide ultraviolet radiation for the reaction. In the first part, an optimization procedure was made by a Box-Behnken experimental planning with three variables (hydrogen peroxide concentration, ferrite and pH) in three levels, being that the values found for the optimum point of work were: $[H_2O_2] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Ferrite}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,5$. From these values, triplicate experiments of color removal and degradation were carried. In the evaluation of color removal, as well as method optimization, spectrophotometry technique in the UV-Vis region was used, getting a dye removal of approximately 99% during 7 J cm^{-2} of radiation or 60 minutes. For this same radiation and time, using a total organic carbon (TOC) analyzer, there was obtained an 88% mineralization of the Reactive Blue BF-5G. In the consumption analysis of hydrogen peroxide, still remained $2,25 \text{ mmol L}^{-1}$ (45%) of the reagent fed into the process when finalized. The degradation efficiency when applying the optimum point in a real textile industry effluent was only 6% and no change of color could be verified during the 7 J cm^{-2} of radiation, indicating the presence of other dyes in the process.

Keywords: Photo-Fenton, ferrite, Reactive Blue BF-5G, photo reactor, textile effluents, spectrophotometry.

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplo de interação covalente entre um corante reativo contendo o grupo clorotriazina e grupos hidroxila presentes na celulose das fibras do algodão	19
Figura 2 - Estrutura química do (a) amarelo reativo 4, (b) azul reativo 19 e (c) preto reativo 5	20
Figura 3 - Principais grupos responsáveis pela coloração e junção com as fibras do corante Azul Reativo BF-5G	21
Figura 4 - Corante Azul Reativo BF-5G produzido e comercializado pela Texpal Química Ltda	22
Figura 5 - Métodos de remoção de corantes de efluentes	25
Figura 6 - Mecanismo básico de um processo foto-Fenton heterogêneo	32
Figura 7 - Espectro de radiação solar	35
Figura 8 - Índice máximo de radiação ultravioleta na América do Sul para o dia 11 de agosto de 2016	37
Figura 9 - Diferença entre os caminhos de energia para que uma reação química aconteça com ou sem catalisador	38
Figura 10 - Reator concentrador parabólico (CPC) com vazão de $1,2 \text{ L min}^{-1}$	41
Figura 11 - Fotorreator para tratamento de efluentes têxteis após montagem	43
Figura 12 - Interior do reator demonstrando a conexão entre mangueira e bomba no reservatório de efluente.....	49
Figura 13 - Sensor UV-A do radiômetro com um pedaço da própria mangueira do reator simulando a energia recebida pelo efluente.....	51
Figura 14 - Experimento completo para degradação de contaminantes.....	51
Figura 15 - Ferrita separada através do contato indireto do ímã de neodímio antes da alíquota coletada ser levada para análise.....	52
Figura 16 - Espectro de absorvância do Azul Reativo BF-5G em uma solução de concentração 80 mg L^{-1} e pH 2,5.....	56
Figura 17 - Gráfico de remoção de cor em função da radiação total recebida pelo sol para cada experimento gerado no planejamento Box-Behnken	57
Figura 18 - Superfícies de respostas para os parâmetros variados no processo de otimização, sendo elas: (a) relação entre ferrita e pH na remoção, (b) relação entre peróxido e pH na remoção, (c) relação entre ferrita e peróxido na remoção.....	59

Figura 19 - Experimentos de fotodegradação na ausência de (a) reagente e catalisador, (b) ferrita, (c) peróxido de hidrogênio e (d) radiação solar	61
Figura 20 - Espectro de absorção do corante Azul Reativo BF-5G no ponto inicial e final (60 minutos) do processo de tratamento	63
Figura 21 - Diferença entre coloração ao decorrer do processo para cada somatória de energia ultravioleta recebida diretamente do reator	64
Figura 22 - Remoção de cor da solução de corante durante 7 J cm^{-2} de radiação	64
Figura 23 - Comparação entre dois experimentos realizados com os mesmos valores de níveis das variáveis	65
Figura 24 - Gráficos de degradação do corante Azul Reativo BF-5G em (a) concentração de COT em mg L^{-1} e (b) porcentagem	67
Figura 25 - Consumo do reagente peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante Azul Reativo BF-5G no ponto ótimo	69
Figura 26 - Degradação do efluente real de indústria têxtil através da aplicação do ponto ótimo obtido no Azul Reativo BF-5G.....	70
Figura 27 - Comparação da remoção da coloração do efluente têxtil antes e depois do tratamento foto-Fenton no reator	71

Lista de Quadros

Quadro 1 - Classificação dos corantes utilizados nas indústrias têxteis e suas características	18
Quadro 2 - Etapas de um processo realizado em uma indústria têxtil	23
Quadro 3 - Produtos auxiliares usados em processos têxteis e suas características.....	24

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Limites de concentração, temperatura e pH para o descarte de efluente em corpos de água segundo Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N° 1	17
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do Azul Reativo BF-5G	21
Tabela 3 - Potencial eletroquímico de oxidação de algumas espécies	28
Tabela 4 - Tempo de coleta de 100 mL de água recirculando no reator para medida de vazão.....	44
Tabela 5 - Combinação de experimentos gerados com três variáveis e em três níveis codificados (sendo eles +1, 0 e -1; representando o ponto máximo, central e mínimo, respectivamente).....	46
Tabela 6 - Valores dos níveis para cada variável selecionada para otimização	46
Tabela 7 - Valores das variáveis utilizadas para os outros 4 experimentos extras	47
Tabela 8 - Quantidades de reagente e catalisador utilizados nos experimentos	50
Tabela 9 - Diluições utilizadas para cada alíquota retirada do reator em seus respectivos momentos de radiação solar recebida	53
Tabela 10 - Ponto ótimo de trabalho para o processo de fotodegradação do corante Azul Reativo BF-5G.....	61

Lista de Abreviaturas e Siglas

A – Área

ABIT – Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção

Abs – Absorbância

BC – Banda Condutora

BF – Bifuncional

BV – Banda de Valência

C – Concentração

CERH – Conselho Estadual de Recursos Hídricos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

COT – Carbono Orgânico Total

CPC – *Compound Parabolic Collector*

CPTEC – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

D_e – Diâmetro externo

D_i – Diâmetro interno

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

e^- – Elétron

E_g – Energia de Banda

h^+ – Lacuna Positiva

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

L – Comprimento

LTDA – Limitada

m – massa

MG – Minas Gerais

MM – Massa Molar

n – Número de mols

POA – Processos Oxidativos Avançados

Q – Vazão

Re – Número Adimensional de Reynolds

r_i – Raio Interno

t – tempo

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

V – Volume

v – Velocidade

π – Pi

τ – Tempo de Residência

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Revisão Bibliográfica	16
2. 1. Corantes Têxteis	16
2. 2. Azul Reativo BF-5G	20
2. 3. Processo da Indústria Têxtil.....	22
2. 4. Métodos Convencionais de Tratamento.....	25
2. 5. Processos Oxidativos Avançados	27
2. 6. Fenton e Foto-Fenton.....	30
2. 7. Radiação Ultravioleta Solar	34
2. 8. Catalisadores	37
2. 9. Reatores	39
3. Objetivos	42
3. 1. Objetivos Gerais	42
3. 2. Objetivos Específicos	42
4. Materiais e Métodos	43
4. 1. Construção do Fotorreator Tubular.....	43
4. 2. Planejamento para Otimização do Processo Foto-Fenton	45
4. 3. Ensaios de Fotodegradação.....	47
4. 4. Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	53
4. 5. Análise de Consumo de Peróxido de Hidrogênio	54
4. 6. Aplicação da Fotodegradação em um Efluente Real da Indústria Têxtil.....	55
5. Resultados e Discussões	55
5. 1. Otimização do Processo.....	55
5. 2. Remoção da Cor no Ponto Ótimo de Trabalho.....	62
5. 3. Degradação do Corante Azul Reativo BF-5G	666
5. 4. Consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante Azul Reativo BF-5G	688
5. 5. Aplicação da Fotodegradação em um Efluente Real da Indústria Têxtil.....	70
6. Conclusão	72
7. Referências	74

1. Introdução

Com o constante crescimento industrial e populacional dos últimos tempos, alguns pontos negativos vieram juntos de suas vantagens para a sociedade e meio ambiente. Este desenvolvimento traz consigo fatores como: poluição atmosférica, contaminação do solo e de fontes naturais de água devido ao descarte dos efluentes gerados por indústrias (KUNZ et al., 2002) e até mesmo algumas doenças graves aos seres humanos, diminuindo a expectativa de vida em regiões menos desenvolvidas (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Estes efluentes industriais descartados nas águas são comumente caracterizados pela presença de variadas substâncias químicas, que por sua complexidade, não podem simplesmente serem metabolizadas ou degradadas por microrganismos. Alguns exemplos são os corantes advindos de indústrias têxteis (PRATO-GARCIA; VASQUEZ-MEDRANO; HERNANDEZ-ESPARZA, 2009), um dos setores considerados de maior poluição dentre os ramos industriais e com maior dificuldade de tratamento devido a quantidade de corantes liberados (ANASTASI et al., 2012). Estes rejeitos ainda apresentam forte alcalinidade, alta demanda química de oxigênio e baixa biodegradabilidade (BOUYAKOUB et al., 2011).

Na indústria têxtil, mais de 700.000 *kg* de corantes são consumidos por ano, sendo que 10 a 15% destes, perdidos durante a etapa de tingimento das fibras têxteis por não terem uma completa fixação, tendo como destino final o descarte como um efluente residuário da empresa (DOJCINOVIC et al., 2011). Alguns desses corantes, os quais apresentam a função azo-aromático, são potencialmente carcinogênicos e compõem a maior parte da produção mundial. Alguns fabricantes cessaram a produção desse tipo de corante, porém, em alguns países como Brasil, México, Índia e Argentina, a produção continua pelo fato de ser uma opção economicamente mais vantajosa (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O setor da indústria têxtil e de confecção brasileiro tem destaque significativo no cenário mundial não só pela qualidade do serviço mas também pela dimensão do seu parque têxtil, ocupando as posições de: quinta maior indústria têxtil do mundo, segunda maior produtora de *jeans* e terceira na produção de malhas. Com cerca de 9,8 bilhões de peças confeccionadas ao ano, 33 mil empresas empregam mais de 1,6 milhão de trabalhadores e geram juntas um faturamento anual de 53,6 bilhões de dólares americanos (ABIT, 2016).

Tendo em vista o quanto este setor é importante para nosso país e os problemas relacionados a um recurso natural tão precioso como a água, o presente trabalho descreve a busca por uma maneira de devolver ao meio ambiente este recurso de acordo com as leis regulamentares e com custo baixo e acessível para as indústrias do ramo têxtil.

2. Revisão Bibliográfica

2. 1. Corantes Têxteis

A presença de contaminantes orgânicos como corantes, surfactantes, pesticidas, entre outros na hidrosfera é de total preocupação quando se fala de água doce, ambiente marinho e costeiro por causa de suas características não biodegradáveis e potencial carcinogênico da maioria de seus compostos (AMINI et al., 2011).

A indústria têxtil é uma das que mais geram efluente residuário caracterizados por altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), cor e pH. Aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são produzidos por todo mundo, e para se ter uma ideia da quantidade de água que necessita de tratamento após o processo de tingimento: ao se tingir 1 *kg* de algodão é necessário de 70 a 150 litros de água (BALAMURUGAN; THIRUMARIMURUGAN; KANNADASAN, 2011).

Essa grande quantidade de efluente residuário de corante descartada de maneira incorreta e em contato com seres humanos podem causar alergias, dermatites, irritação da pele, mutação e até câncer; além de um aspecto estético nada interessante para os olhos humanos em caso de posterior tratamento para reutilização. A cor escura que se transforma o corpo de água em que o efluente foi depositado impossibilita a fotossíntese de plantas aquáticas, fazendo com que morram e afete toda a cadeia de seres vivos envolvidos (CARDOSO et al., 2011).

No Brasil, a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 (alterada pela Resolução 410/2009 e 430/2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA regulamenta a forma com que se deve descartar efluentes industriais em corpos de água do nosso país. Além de contemplar a Resolução Federal, a legislação do estado de Minas Gerais faz com que os parâmetros sejam controlados de uma maneira mais restritiva através da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N° 1, de 05 de maio de 2008.

A Tabela 1 demonstra alguns parâmetros importantes no descarte de efluentes industriais (incluindo de indústrias têxteis) e seus limites aceitos pela legislação do estado de Minas Gerais:

Tabela 1 - Limites de concentração, temperatura e pH para o descarte de efluente em corpos de água segundo Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº 1

Parâmetros	Limites
pH	Entre 6,0 e 9,0
Temperatura	Inferior a 40°C
Óleos minerais	Até 20 mg L ⁻¹
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 50 mg L ⁻¹
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Até 60 mg L ⁻¹ ou redução de 75%
Demanda química de oxigênio (DQO)	Até 180 mg L ⁻¹ ou redução de 70%
Demanda química de oxigênio (Indústria têxtil)	Até 250 mg L ⁻¹ ou redução de 70%
Sólidos em suspensão totais	Até 100 mg L ⁻¹
Cádmio total	Até 0,1 mg L ⁻¹
Chumbo total	Até 0,1 mg L ⁻¹
Ferro dissolvido	Até 15,0 mg L ⁻¹
Mercúrio total	Até 0,01 mg L ⁻¹
Sulfeto	Até 1,0 mg L ⁻¹
Zinco total	Até 5,0 mg L ⁻¹
Clorofórmio	Até 1,0 mg L ⁻¹
Dicloroetano	Até 1,0 mg L ⁻¹
Fenóis totais	Até 0,5 mg L ⁻¹

Fonte: Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável – MG, 2016

As moléculas de corantes são constituídas por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela produção da cor, e os auxiliares, que não somente auxiliam os grupos cromóforos, mas também torna a molécula solúvel e apta a se anexar a fibra têxtil (GUPTA; SUHAS, 2009). Os corantes apresentam uma grande diversidade estrutural e podem ser classificados através de sua estrutura química e sua aplicação a fibra, como por exemplo: um corante azo dispersivo para poliéster ou um ftalocianina reativo para algodão (HUNGER, 2003). O Quadro 1 demonstra suas classificações:

Quadro 1 - Classificação dos corantes utilizados nas indústrias têxteis e suas características

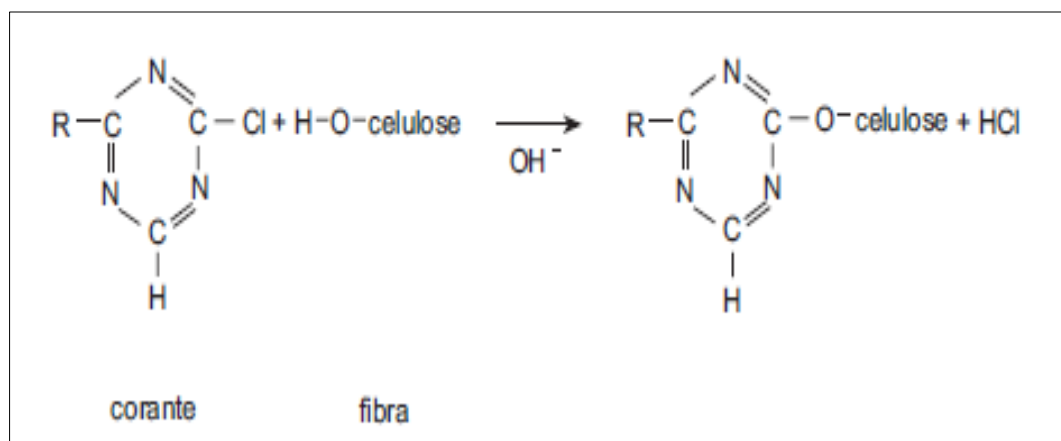
Classe do Corante	Fibra de aplicação	Solubilidade em água	Estrutura química
Ácidos	Nylon, lã, seda, acrílicos modificados, papel, couro, comida, cosmético e jato de tinta de impressora.	Solúvel.	Azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso.
Catiônicos (básicos)	Nylon e poliéster modificados, seda, lã, algodão, poliacrilonitrila, papel, tereftalato de polietileno e medicina.	Solúvel.	Triarilmetano, cianina e acridina.
Dispersivos	Principalmente em poliéster mas também nylon, celulose, acetato de celulose e fibra de acrílico.	Pouco solúvel.	Azo, antraquinona, nitro e benzodifuranona.
Diretos	Algodão, raio, papel, couro e nylon.	Solúvel.	Azo, estilbeno, ftalocianina e oxazina.
Reativos	Algodão, celulose, lã e nylon.	Solúvel.	Azo, antraquinona, triarilmetano, ftalocianina, oxazina, entre outros.
Sulfúricos	Algodão, raio, fibra de poliamida, seda, couro, papel e madeira.	Pouco solúvel.	Pontes de polissulfetos.
À cuba	Algodão, fibra de celulose, raio e lã.	Pouco solúvel.	Antraquinona e indigóides.
Azóicos	Algodão e outros materiais de celulose.	Pouco solúvel.	Azo.

Fonte: GUPTA; SUHAS, 2009

Os corantes reativos têm sido usados amplamente na indústria têxtil devido sua reatividade com as fibras e estabilidade da coloração (BERGAMINI; AZEVEDO; ARAÚJO, 2009). Na maior parte das vezes, consistem em um cromóforo azo-benzeno anexado a vários tipos de grupos reativos (auxiliares). Os cromóforos contêm unidades complexas de benzeno altamente conjugadas por ligações azo ($-N = N -$), que absorvem luz visível em um comprimento de onda específico e produzem cores da luz refletida. Os grupos reativos são heterocíclicos ou ligações duplas derivadas da vinilsulfona ou seu éster, que quando combinados com dois grupos reativos (similares ou diferentes), concede ao corante a característica de bifuncionalidade (LI; PARK; RITTMANN, 2012).

Sua estabilidade é o que o difere das demais classes de corantes devido às ligações covalentes formadas com o substrato que está para ser colorido durante o processo de aplicação. Este tipo de ligação é dado através dos grupos funcionais específicos do corante (como clorotriazina) que podem fazer reações de substituição ou adição com os grupos $-OH$, $-SH$ e $-NH_2$ presentes na fibra têxtil (HUNGER, 2003). A Figura 1 demonstra um exemplo de como essa ligação covalente acontece com a fibra têxtil.

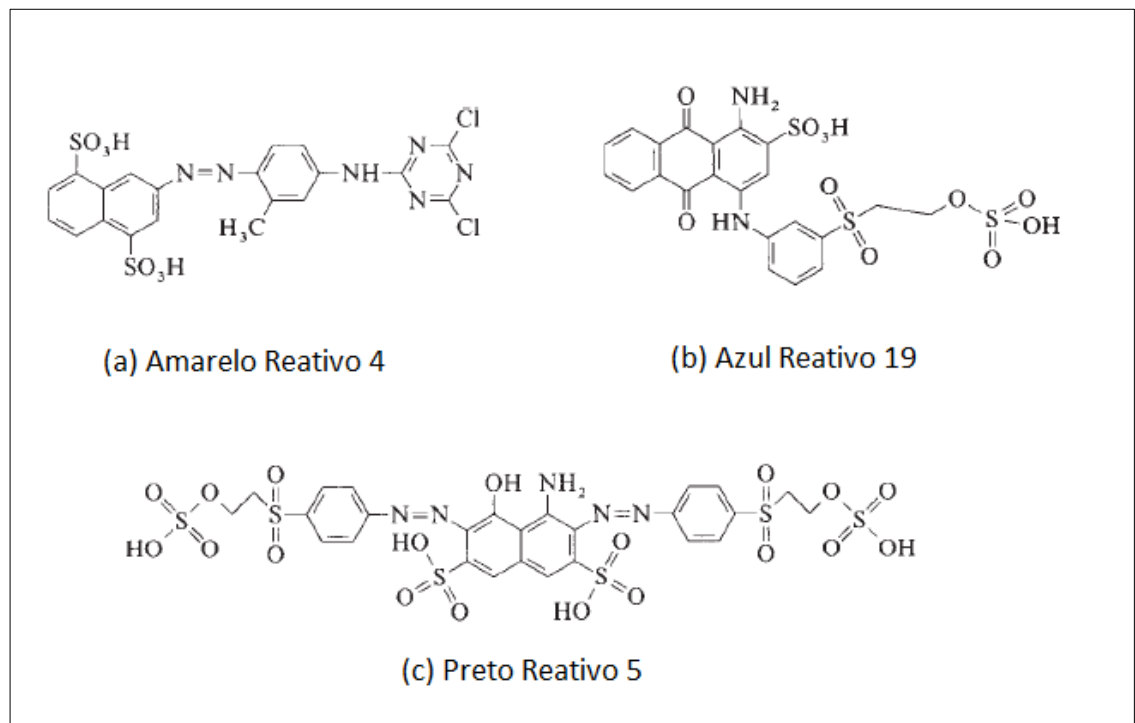
Figura 1 - Exemplo de interação covalente entre um corante reativo contendo o grupo clorotriazina e grupos hidroxila presentes na celulose das fibras do algodão



Fonte: GUARATINI; ZANONI, 2000

A Figura 2 a seguir, demonstra a estrutura química de três corantes reativos comercialmente encontrados no mercado e aplicados na indústria têxtil.

Figura 2 - Estrutura química do (a) amarelo reativo 4, (b) azul reativo 19 e (c) preto reativo 5



Fonte: Adaptado de HUNTER, 2003

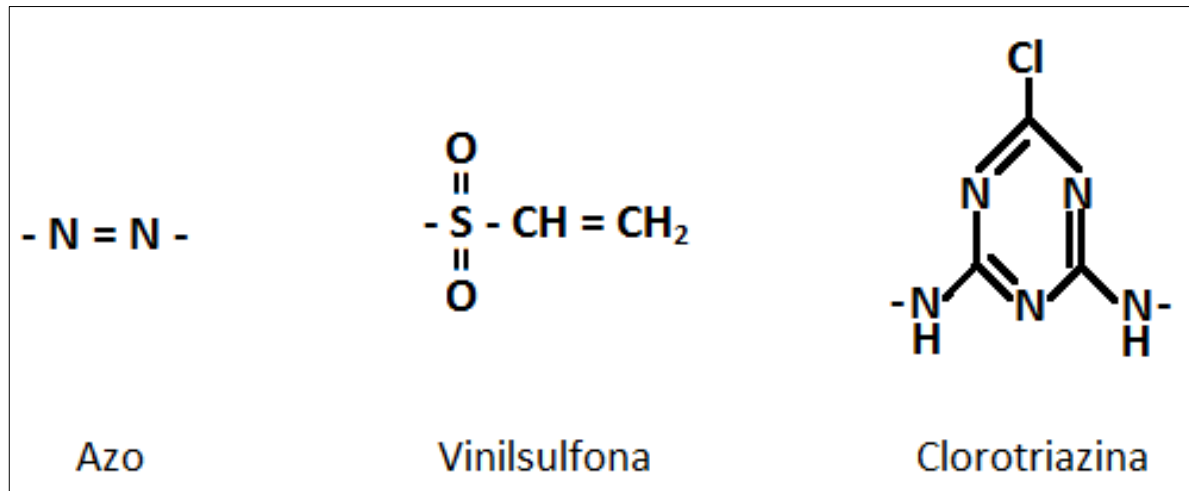
Na Figura 2, pode-se ver três estruturas químicas de corantes reativos, sendo que: (a) apresenta um grupo azo como cromóforo e apenas um grupo reativo (diclorotriazina); (b) apresenta um grupo antraquinona como cromóforo e também só um grupo reativo (sulfóxietilsulfonil) e (c) apresenta dois grupos azo como cromóforos e dois grupos reativos similares (sulfóxietilsulfonil).

2. 2. Azul Reativo BF-5G

O corante têxtil Azul Reativo BF-5G é um corante produzido pela indústria Texpal Química Ltda., situada em Valinhos, interior de São Paulo. Apresenta o grupo azo como cromóforo, ligado a dois sistemas reativos: um grupamento vinilsulfona e outro grupamento clorotriazina. Esta dupla possibilidade de reação, aliada a escolha correta do sistema cromóforo mais os grupos solubilizantes incorporados faz com que seja um corante de grande reprodutibilidade no mercado nos processos de tinturaria (TEXPAL, 2016).

Sua estrutura química encontra-se patenteada até 2018, o que impossibilita de ser encontrada até que o fabricante seja obrigado a disponibilizar. Seus principais grupos são demonstrados na Figura 3, demonstrando suas características.

Figura 3 - Principais grupos responsáveis pela coloração e junção com as fibras do corante Azul Reativo BF-5G



Algumas propriedades físico-químicas do corante são encontradas na Tabela 2, e o corante na Figura 4:

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do Azul Reativo BF-5G

Estado Físico	Sólido
Solubilidade	100 g L ⁻¹ a 25°C
Cor	Escura
Odor	Característico
pH (solução 5 g.L⁻¹)	6,0 – 9,0
Inflamabilidade	Não inflamável

Figura 4 - Corante Azul Reativo BF-5G produzido e comercializado pela Texpal Química Ltda



Poucos estudos foram realizados até hoje com o Azul Reativo BF-5G, dentre eles, pode ser citado o trabalho de dissertação de Marin (2013), “Remoção do Corante Azul Reativo 5G em Colunas de Leito Fixo Empacotada com Adsorvente Comercial Dowex Optipore SD-2”, no qual alguns parâmetros (pH, temperatura, diâmetro de partícula de adsorvente, vazão e concentração de alimentação) foram otimizados para a melhor operação da coluna.

2. 3. Processo da Indústria Têxtil

As indústrias têxteis podem ser classificadas em dois diferentes grupos, nomeados indústrias de processamento seco e indústrias de processamento úmido. Na primeira, principalmente resíduos sólidos são gerados devido aos rejeitos das fibras. No outro grupo, efluentes residuários são gerados devido os principais processos utilizados, como: desengomagem, branqueamento, tingimento e outros (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

O Quadro 2 demonstra de uma maneira genérica as etapas de um processo da indústria têxtil:

Quadro 2 - Etapas de um processo realizado em uma indústria têxtil

Operação	Definição
Fiação	Abertura, limpeza, estiragem e torção dos diversos materiais fibrosos até a transformação em fios.
Tingimento	Cozimento dos fios em solução de soda cáustica ou detergente e lavagem em água corrente, mergulhando-os a seguir em soluções de corantes.
Engomagem	Passagem dos fios em solução de goma de fécula de amido para aumentar a resistência mecânica dos fios.
Tecelagem/Malharia	Entrelaçamento dos fios em malha.
Chamuscagem	Queima da penugem do tecido pela passagem do mesmo sobre grelhas
Desengomagem e Lavagem	Embebição do tecido com enzimas, detergentes alcalinos quentes ou sabões dissolvidos em água com a finalidade de destruir as gomas. Após um período de 2 a 10 horas (120°C) as enzimas destroem o amido e o tecido passa por lavanderias especiais.
Cozimento e Lavagem	Ocorre em meio de vapor, soda cáustica, detergente e outros produtos auxiliares. Tem como finalidade a remoção de impurezas (ceras naturais, gorduras, lubrificantes e etc.). Por fim, lavagem em água corrente.
Alvejamento e Lavagem	Eliminação da cor amarelada do tecido através da oxidação dos pigmentos e posterior lavagem. Os principais alvejantes usados são: hipoclorito de sódio, clorito de sódio, peróxido de sódio e hidrossulfito de sódio. Produtos auxiliares, temperatura, tempo de contato, maquinário e métodos devem ser considerados para cada tipo de finalidade.
Mercerização e Lavagem	Embebição do tecido em solução de hidróxido de sódio concentrado a frio (máximo de 18°C) e posterior lavagem em água corrente. A mercerização confere ao material têxtil celulósico características como: brilho, resistência mecânica, maior absorção e etc.
Secagem	Feita em secadeiras constituídas por uma série de cilindros aquecidos.
Estamparia	Feita através de rolos gravados ou de quadros contendo pigmentos ou corantes e outros produtos auxiliares.
Tinturaria e Lavagem	Tecido é passado por um banho de corantes e auxiliares. O tingimento pode acontecer através de esgotamento (tecido em banho de corante, sendo dependente da afinidade entre fibra e corante) e impregnação (tecido espremido por rolos quando imerso no banho de corante). Posteriormente, lavados em água corrente.
Acabamento	Aplicação de gomas e resinas que são secadas e fixadas sob temperaturas controladas, por processos químicos ou mecânicos.

Fonte: KIMURA, 2001

Assim como mencionado no Quadro 2, produtos auxiliares são comumente utilizados em processos têxteis para melhora da eficiência. Podem ser definidos como produto químico, formulação ou preparação e devem satisfazer a condição final em que se espera do processo

desejado em suas características (peso, toque, recuperação de ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestética, antiecolhimento e etc.).

A aplicação destes produtos é uma prática comum tanto na estamperia quanto na tinturaria, utilizando desde sais minerais até resinas sintéticas. O Quadro 3 demonstra alguns exemplos de produtos auxiliares e suas funções (ALVARENGA, 2009).

Quadro 3 - Produtos auxiliares usados em processos têxteis e suas características

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de Sódio	Retardantes
	Sulfato de Sódio	
Ácidos	Acético e	Controle de pH
	Sulfúrico	
Bases	Hidróxido de Sódio	Controle de pH
	Carbonato de Sódio	
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos	Amaciante
	Catiônicos	Dispersante de Corantes
	Não Iônicos	
Agentes oxidantes	Peróxido de Hidrogênio	Insolubilizantes de corantes na fibra após tingimento
	Nitrito de Sódio	
Agentes redutores	Hidrossulfito de Sódio	Remoção de corantes não reagidos
	Sulfeto de Sódio	Solubilizantes
Carreadores	Organoclorados	Aumenta a absorção (fixação)

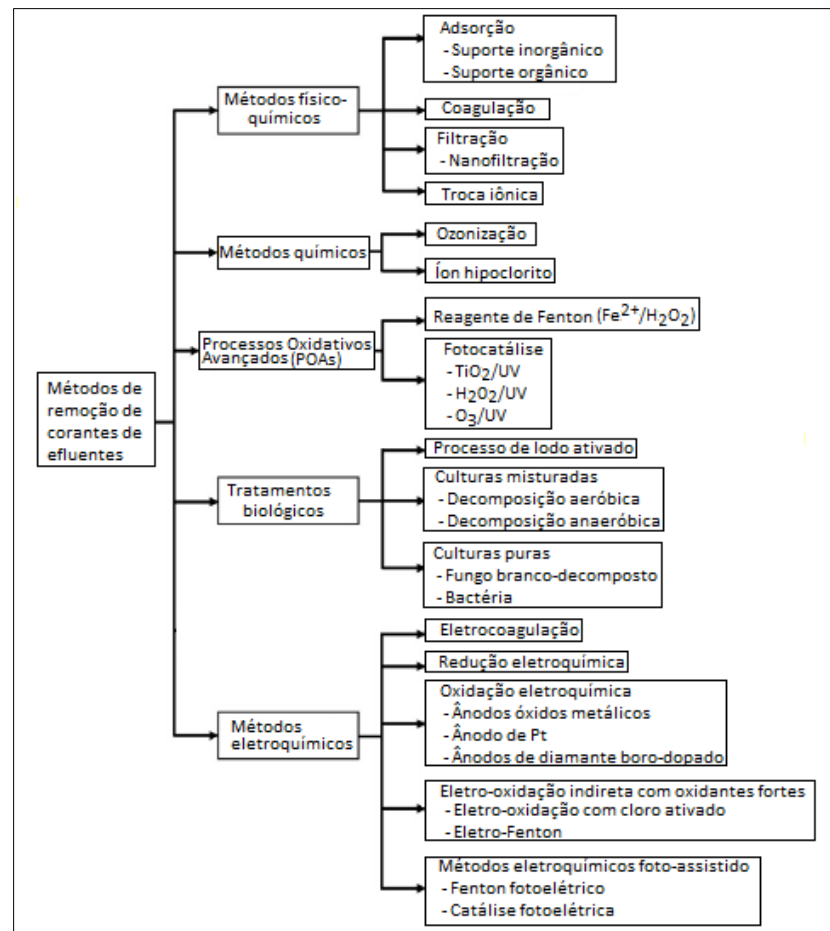
Fonte: ALVARENGA, 2009

2. 4. Métodos Convencionais de Tratamento

Os efluentes liberados pela indústria têxtil são carregados de resíduos pouco biodegradáveis. Quando tratados, na maioria das vezes são combinações de processos biológicos e físico-químicos, como: precipitação química, floculação-coagulação, adsorção em carbono ativado, troca iônica, processos eletroquímicos e outros. Em fato, qualquer método de tratamento convencional não apresenta bons resultados se aplicado individualmente, apenas transferem os corantes da fase líquida para a sólida, causando uma poluição secundária que precisará de um próximo tratamento, não resolvendo o problema em si (LOTITO et al., 2014; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004).

Os principais métodos utilizados no tratamento de efluentes residuários contendo corantes são demonstrados na Figura 5:

Figura 5 - Métodos de remoção de corantes de efluentes



Métodos físico-químicos são aplicados como pré-tratamento, pós-tratamento e tratamento principal em processos de degradação de efluentes têxteis. Consistem muitas vezes em agentes coagulantes como sais férricos ou policloreto de alumínio formando flocos com os corantes, que são depois separados por filtração ou sedimentação. Este método é um dos processos mais utilizados em vários países, porém, além de apresentar uma baixa remoção de certas classes de corantes, demandam de uma grande quantidade de reagentes na alimentação e produzem altos volumes de lodo poluído que precisarão de posterior tratamento. Além destes problemas, existe o elevado custo para técnicas de filtração; que dependendo da temperatura e composição química do efluente, um determinado tipo de filtro deve ser utilizado com diferentes porosidades (SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

Técnicas de adsorção e troca iônica também representam uma parte dos métodos físico-químicos. A primeira ocorre pelo sequestro e separação do adsorbato da fase aquosa para a fase sólida e é influenciado por parâmetros como: interação entre corante e adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato. Na segunda técnica, o efluente contaminado passa por uma resina trocadora de íons até que os pontos de trocas estejam saturados, descontaminando tanto corantes aniônicos quanto catiônicos. As desvantagens apresentadas pelas duas técnicas são a quantidade de vezes de regeneração do adsorvente (o que impacta no custo e tempo) e a baixa aplicação de troca iônica por apresentar poucos corantes compatíveis (ANJANEYULU; CHARY; RAJ, 2005).

Métodos químicos envolvem principalmente o uso de agentes oxidantes como ozônio (O_3) e o íon hipoclorito (ClO^-) para mudar a composição química do composto. Dentre todos os reagentes de oxidação, ozônio é o mais utilizado devido sua melhor reatividade com os corantes e eficiência de remoção. Entretanto, ele também é reportado com baixa eficiência na remoção de algumas classes de corantes que reagem lentamente como corantes dispersos insolúveis e à cuba; isto ocorre devido ao seu curto tempo de meia vida (20 min), ocasionando uma necessidade de alimentação contínua do reagente e elevando o custo do processo a um valor muito alto. A eficiência de descolorização do efluente também depende do pH, de acordo que ele decai a ozonização de corantes hidrolisados também decai (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Culturas de bactérias de grande variabilidade têm sido trabalhadas em processos biológicos de tratamento de efluentes têxteis usando células de crescimento livre ou na forma de biofilmes em vários materiais de suporte. Este método apresenta capacidade de degradação de certos tipos de corantes, inclusive misturados em um mesmo efluente, mas também

demonstra dificuldade de implantação em grande escala por necessitar de processos de fermentação. Em condições aeróbicas, corantes azo (principal classe produzida) não são prontamente metabolizados, e quando são, os intermediários formados por essas etapas degradativas resultam em um rompimento da rota metabólica e fazem com que o corante não seja totalmente mineralizado. Em condições anaeróbicas, várias bactérias reduzem azo corantes pela atividade de uma inespecífica redutase citoplasmática, conhecida como azo redutase; estas enzimas resultam na produção de aminas aromáticas incolores, que podem ser tóxicas, mutagênicas e possivelmente carcinogênicas aos animais (ROBINSON et al., 2001).

Tratamentos eletroquímicos de efluentes são considerados como uma das melhores opções de controle de poluição devido sua alta eficiência de remoção e a não geração de produtos paralelos indesejados. A oxidação eletroquímica pode ser alcançada diretamente ou indiretamente no ânodo, e também através de reagentes baratos. Seus problemas são por conta de como o efluente deve chegar ao tratamento, pois se sólidos suspensos ou coloidais estiverem presentes a reação eletroquímica será impedida (KIM et al., 2002); e o mais importante, a energia elétrica consumida durante o processo é tão grande que o baixo custo economizado com reagentes de nada contribui para alguma vantagem financeira (SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

2. 5. Processos Oxidativos Avançados

Os “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm apresentando resultados satisfatórios e características mais sustentáveis a longo prazo no tratamento de compostos. São baseados na formação de radical hidroxila (OH^\bullet), agente altamente oxidante, que pode reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos, como CO_2 e H_2O (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Estes radicais para tratamento de águas e efluentes residuários apresentam um potencial redox alto $E^\circ = 2,80 V$ versus eletrodo padrão de hidrogênio e podem ser gerados através de processos H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, TiO_2/UV , reagente de Fenton, irradiação de feixe de elétrons, oxidação eletroquímica, entre outros (AHMED et al., 2011).

A Tabela 3 demonstra uma comparação entre os potenciais eletroquímicos de oxidação de algumas espécies. Nota-se que o radical hidroxila apresenta um dos melhores resultados, sendo menor apenas que o Flúor.

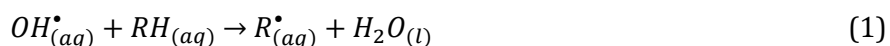
Tabela 3 - Potencial eletroquímico de oxidação de algumas espécies

Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico de Oxidação (V)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

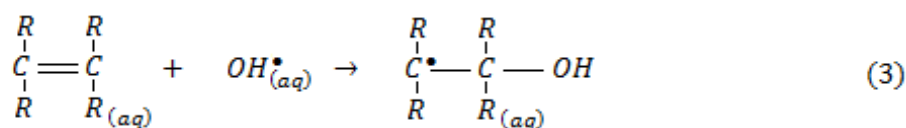
Fonte: TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, diferentes reações envolvendo o radical hidroxila podem ocorrer para degradação do composto, como:

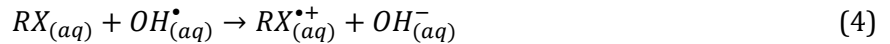
- Abstração do átomo de hidrogênio (Equação 1) gerando radicais orgânicos e posteriormente adição de oxigênio molecular (Equação 2) formando radicais peróxido, intermediários que iniciam reações em cadeia levando à degradação até gás carbônico, água e sais inorgânicos (NOGUEIRA et al., 2007). Este tipo de reação acontece geralmente para hidrocarbonetos alifáticos.



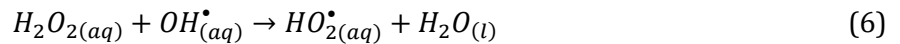
- Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos insaturados ou aromáticos resultando na formação de radicais orgânicos (Equação 3) (NOGUEIRA et al., 2007).



- As reações de transferência eletrônica ocorrem quando as duas primeiras citadas não são favorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 4) (NOGUEIRA et al., 2007).



- Além destas, reações radical-radical podem ocorrer (Equações 5 e 6), porém indesejadas pelo motivo de consumir radicais hidroxilas e diminuindo a eficiência da degradação (NOGUEIRA et al., 2007).



Vilar e colaboradores (2011) estudaram a degradação de efluentes têxteis recalcitrantes através de processos oxidativos avançados heterogêneos e homogêneos, com auxílio de radiação solar em um reator concentrador parabólico (CPC); foi alcançado para o processo mais eficiente uma descolorização de 98% e mineralização de 89% depois de uma energia total de radiação solar ultravioleta de $49,1 J cm^{-3}$.

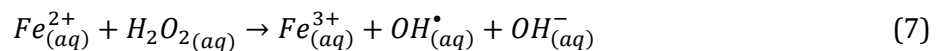
Franz e colaboradores (2015) fizeram a descolorização do azo corante Vermelho Reativo 243 em um reator fotocatalítico tubular em regime semi-batelada sob polarização elétrica do catalisador; a concentração do corante caiu para $2,5 mg L^{-1}$ e $1,8 mg L^{-1}$ usando dois tipos de diferentes de catalisador de dióxido de titânio (TiO_2) durante 50 minutos.

Manenti e colaboradores (2015) trataram um efluente têxtil real usando reação foto-Fenton convencional e variando catalisadores de complexos orgânicos de ferro, sendo que os experimentos foram irradiados naturalmente e artificialmente; uma concentração ótima de $100 mg L^{-1}$ de ferrioxalato como catalisador foi empregada para uma completa descolorização e mineralização de 69,1% com uma energia total de radiação ultravioleta de $8,8 J cm^{-3}$.

2. 6. Fenton e Foto-Fenton

A oxidação com reagente de Fenton é baseada em íons de ferro (Fe^{2+}/Fe^{3+}) reagindo com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), gerando radicais hidroxila (OH^\bullet) produzidos pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em solução ácida. No processo foto-Fenton, reações adicionais ocorrem na presença de luz aumentando a produção de radicais hidroxilas e melhorando a eficiência do processo na degradação do contaminante (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2011).

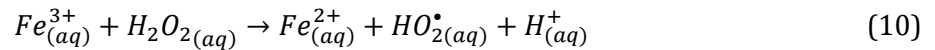
A reação de Fenton gera radicais hidroxila, os quais serão responsáveis pela degradação do contaminante segundo as Equações de 1 a 4. O radical hidroxila é produzido principalmente pela decomposição do peróxido de hidrogênio enquanto $Fe(II)$ se oxida a $Fe(III)$, como pode ser visto na Equação 7 (ORTEGA-GÓMEZ et al., 2012).



Quando íons de $Fe(III)$ são irradiados, ocorre a promoção de um elétron que reduz $Fe(III)$ para $Fe(II)$ (Equação 8), formando mais um radical hidroxila e completando o ciclo de regeneração do catalisador. Simultaneamente ao processo foto-Fenton, pode ocorrer também a fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 9) e gerar mais dois radicais hidroxila, porém, com pequena participação devido à baixa absorvidade do reagente em comparação com o ferro (NOGUEIRA et al., 2007).



Além da regeneração de $Fe(II)$ pela Equação 8, este também pode ser regenerado em proporções menores pela reação do peróxido de hidrogênio com $Fe(III)$ resultando na formação de radicais hidroperoxila (LI et al., 2015) (Equação 10). A formação deste radical não é interessante para o processo por apresentar um potencial oxidativo abaixo do radical hidroxila.



Estes processos homogêneos de Fenton ou foto-Fenton precisam ser trabalhados em uma faixa limitada de pH para que consiga se obter a melhor eficiência de degradação. Valores acima de 3,0 fazem com que o $Fe(III)$ comece a precipitar devido a formação de espécies hidroxiladas, diminuindo a interação com o peróxido de hidrogênio e consequentemente a formação de radicais hidroxila; valores abaixo de pH 2,5 também começam a afetar de maneira negativa a degradação, pois a alta concentração de H^+ começa a sequestrar os radicais hidroxila disponíveis no meio (Equação 11) e desta maneira limitando a uma faixa de trabalho de pH entre 2,5 e 3,0 (SPINKS; WOODS, 1990).



Trabalhos recentes vêm estudando degradações de contaminantes em corpos de água descartados através de efluentes industriais das mais diversas áreas, incluindo indústrias do ramo têxtil por reações de Fenton. Luna e colaboradores (2014) estudaram a ecotoxicidade de cinco diferentes tipos de corantes têxteis em organismos de água doce antes e após a degradação por foto-Fenton; observando que embora o tratamento tenha sido eficaz na remoção da cor, a mineralização parcial pode ter sido responsável pela presença de produtos de degradação até mesmo mais tóxicos que o corante original.

Por outro lado, Punzi e colaboradores (2015) obtiveram resultados positivos utilizando foto-Fenton como tratamento secundário após aplicar um processo de biofilme anaeróbico. O trabalho tratou um efluente têxtil sintético, contendo o azo corante Vermelho Remazol, amido e cloreto de sódio; levando a uma concentração de carbono orgânico diluído de menos de 18 mg L^{-1} com baixas concentrações de reagente de Fenton. Como conclusão do estudo foi comprovada a não toxicidade para crustáceos da solução após o tratamento.

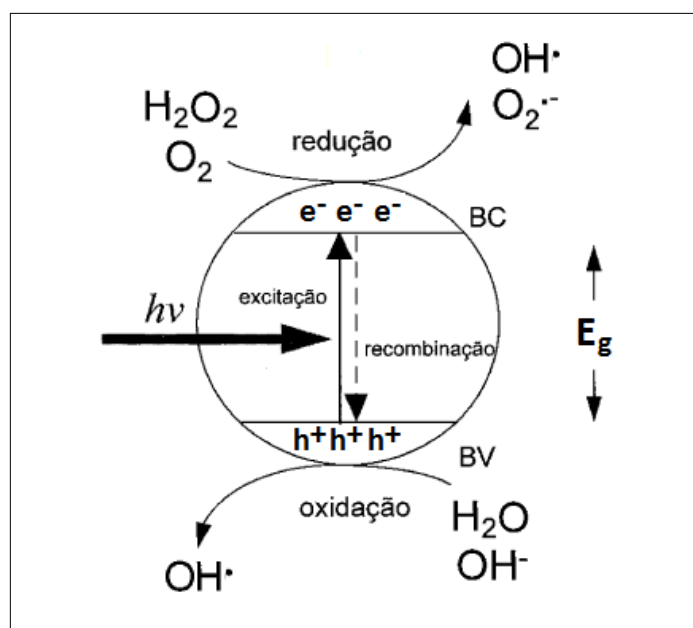
Outra forma de se trabalhar por foto-Fenton é de maneira heterogênea aplicando-se catalisadores em estado sólido. Esta alternativa se torna interessante pela possibilidade de poder aumentar a faixa de pH em que o foto-Fenton pode ser empregado, já que com a aproximação do meio neutro não haveria problemas de precipitação do catalisador e diminuir o rendimento da interação entre ele e peróxido de hidrogênio. Outra vantagem seria a possibilidade de recuperação do catalisador ao fim do processo evitando o descarte do

efluente tratado com íons de ferro, pois sua separação da fase líquida seria algo acessível (TISA; RAMAN; DAUD, 2014).

Um fotocatalisador heterogêneo é uma substância semicondutora que pode ser ativada quimicamente através de radiação. Se um foto semicondutor é irradiado por luz com energia correspondente ou superior a sua energia de banda (E_g), um elétron (e^-) na banda de valência (BV) é excitado para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna positiva (h^+) na banda de valência. Estes elétrons foto gerados e lacunas positivas conduzem a redução e oxidação, respectivamente, de diferentes compostos e não só adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Lacunas na camada de valência são oxidantes poderosos, enquanto que os elétrons da camada de condução são grandes redutores. Os elétrons excitados e as lacunas instáveis pela falta do elétron tendem a se recombinar rapidamente (dissipando a energia em forma de calor) e a atividade fotocatalítica é fortemente dependente da competição entre a superfície de transferência de portadores de cargas e a recombinação de elétron/lacuna. Se um sequestrador adequado estiver disponível para reagir com os elétrons ou lacunas, a recombinação se torna limitada e reações fotocatalíticas começam a ocorrer durante períodos prolongados (SPASIANO et al., 2015).

A Figura 6 ilustra o funcionamento de um fotocatalisador heterogêneo:

Figura 6 - Mecanismo básico de um processo foto-Fenton heterogêneo



O forte poder de oxidação da lacuna positiva pode habilitar a oxidação das moléculas de água e hidroxilas presentes no meio para produzir radicais hidroxila, principais agentes oxidantes responsáveis pela mineralização dos contaminantes. Na banda de condução, ocorre a redução de peróxido de hidrogênio que também gera radical hidroxila; assim como se existir oxigênio no meio, ele se comporta como receptor de elétrons e forma o radical superóxido (posteriormente radical hidroperoxila, Equação 12). Vale salientar que a oxidação dos contaminantes no meio não ocorre apenas através da reação com o radical hidroxila; mas também com todos os outros radicais gerados e lacunas da banda de valência, porém em menor proporção (SPASIANO et al., 2015; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Toda e colaboradores (2014) investigaram a decomposição de compostos orgânicos através de processo Fenton heterogêneo simulando um efluente residuário com contaminantes. Limonita sulfurizada foi usada como catalisador esperando-se que ferro bivalente gerasse radicais hidroxila para mineralização dos contaminantes. Dois compostos foram utilizados para acompanhamento dos testes por lote, sendo azul de metileno e pentaclorofenol; sendo que ambos se decompuseram na presença da limonita sulfurizada e o primeiro com apenas 10 segundos de contato e baixa concentração de peróxido de hidrogênio.

Processo Fenton heterogêneo também foi empregado por Wang e colaboradores (2015) para degradação de alaranjado de metila utilizando goethita como catalisador. A estabilidade do catalisador foi avaliada medindo a remoção de cor em três ciclos sucessivos e parâmetros como pH, concentração de peróxido de hidrogênio, adição de catalisador e concentração inicial do corante também foram investigados. Percebeu-se que a degradação melhora com o aumento de concentração de peróxido e catalisador, porém diminui com o aumento da concentração inicial do corante. O pH ótimo encontrado foi 3.

Já Yu e colaboradores (2016) usaram nanocompósitos de óxido de ferro – óxido de grafeno ($Fe_3O_4 - GO$) como catalisador para degradar fenol através de processo foto-Fenton heterogêneo. Efeitos de diferentes parâmetros, como: carga de óxido de grafeno, dose de catalisador, concentração inicial de peróxido de hidrogênio e pH inicial da solução de fenol foram avaliados. Os resultados mostraram que em condições ótimas e com irradiação UV-Vis, aproximadamente 98,8% de fenol e 81,3% de carbonos orgânicos totais da solução puderam

ser removidos após 120 minutos de degradação foto-Fenton. Também foi observado que a irradiação melhora significativamente a remoção do fenol e a introdução do óxido de grafeno no catalisador melhora o processo de três maneiras: aumentando a capacidade de adsorção, oferecendo mais sítios ativos e acelerando a regeneração do ferro sob irradiação UV-Vis. Além disso, constatou-se que o catalisador ainda apresentava alta atividade catalítica mesmo depois de 5 ciclos de uso.

2. 7. Radiação Ultravioleta Solar

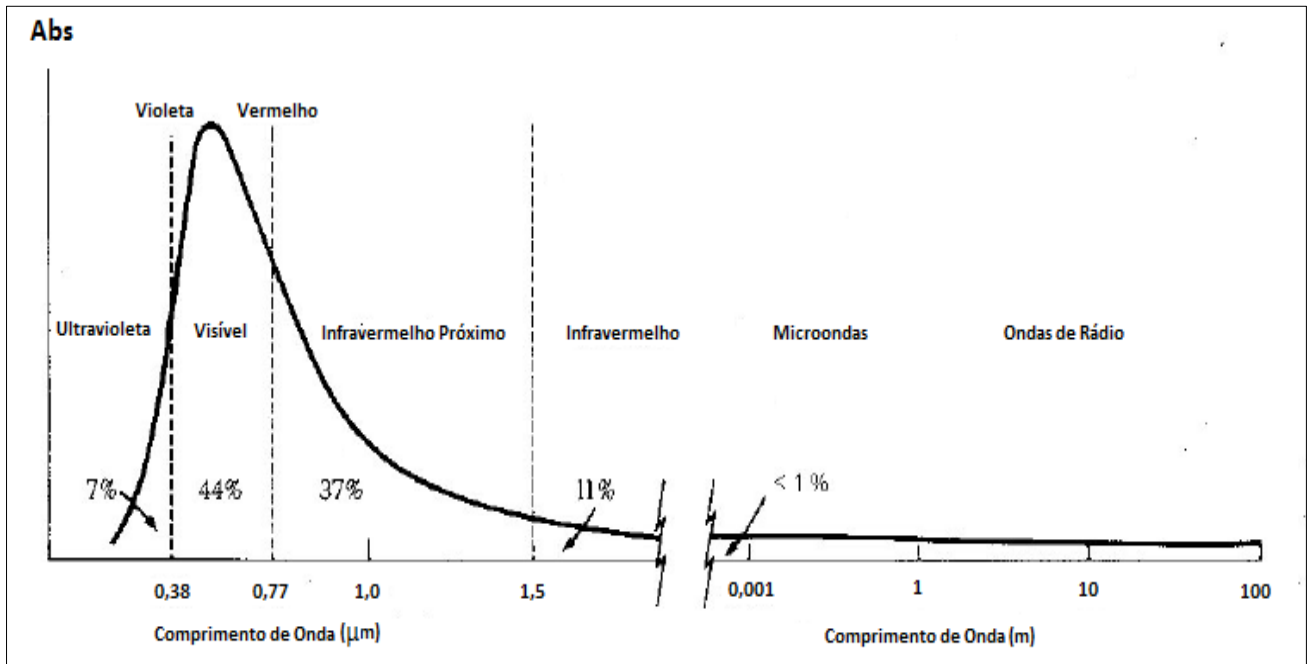
O Sol é a principal fonte de energia para todo o sistema solar e devido à sua elevada temperatura, gera uma grande quantidade de energia que é irradiada para todo o espaço. Propagando-se pelo vácuo com uma velocidade próxima de $300.000 \text{ km s}^{-1}$, a radiação solar atinge a Terra onde é em parte refletida de volta ao espaço e em parte absorvida pelos objetos terrestres transformando-se em calor ou outras formas de energia.

Diferente de outros tipos de energia que dependem de um meio material para se propagar de um lugar para o outro, a radiação solar pode se deslocar através do vácuo através de um campo denominado eletromagnético; sendo desta maneira classificada como radiação eletromagnética (INPE, 2016).

Pode-se dizer que o Sol emite energia em praticamente todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, permeados pelas diversas linhas de absorção. 44% de toda essa energia emitida concentra-se entre 380 e 770 nm , denominado espectro visível de energia. O restante é dividido entre radiação ultravioleta com 7% (100 – 380 nm), infravermelho próximo com 37% (770 – 1500 nm) e infravermelho com 11% (1500 nm – 1 mm). Menos de 1% da radiação emitida concentra-se acima da região do infravermelho (microondas e ondas de rádio) e abaixo do ultravioleta (raios-X e raios gama) (CPTEC, 2016).

A Figura 7 demonstra a distribuição de energia emitida pelo Sol tendo o espectro eletromagnético como referência.

Figura 7 - Espectro de radiação solar



Fonte: Adaptado de CPTEC, 2016

A radiação ultravioleta emitida pelo Sol pode ainda ser dividida em três classificações de acordo com a intensidade absorvida por oxigênio, ozônio, efeitos fotobiológicos e fotoquímicos. A primeira, conhecida como UV-C, é totalmente absorvida pelo oxigênio e ozônio estratosférico (100 – 280 *nm*); a segunda, UV-B, é fortemente absorvida pelo ozônio estratosférico e é prejudicial a saúde humana, podendo causar queimaduras e câncer de pele (280 – 320 *nm*); a terceira, UV-A, sofre pouca absorção pelo ozônio estratosférico e é importante para sintetizar a vitamina D no organismo (320 – 400 *nm*) (CPTEC, 2016).

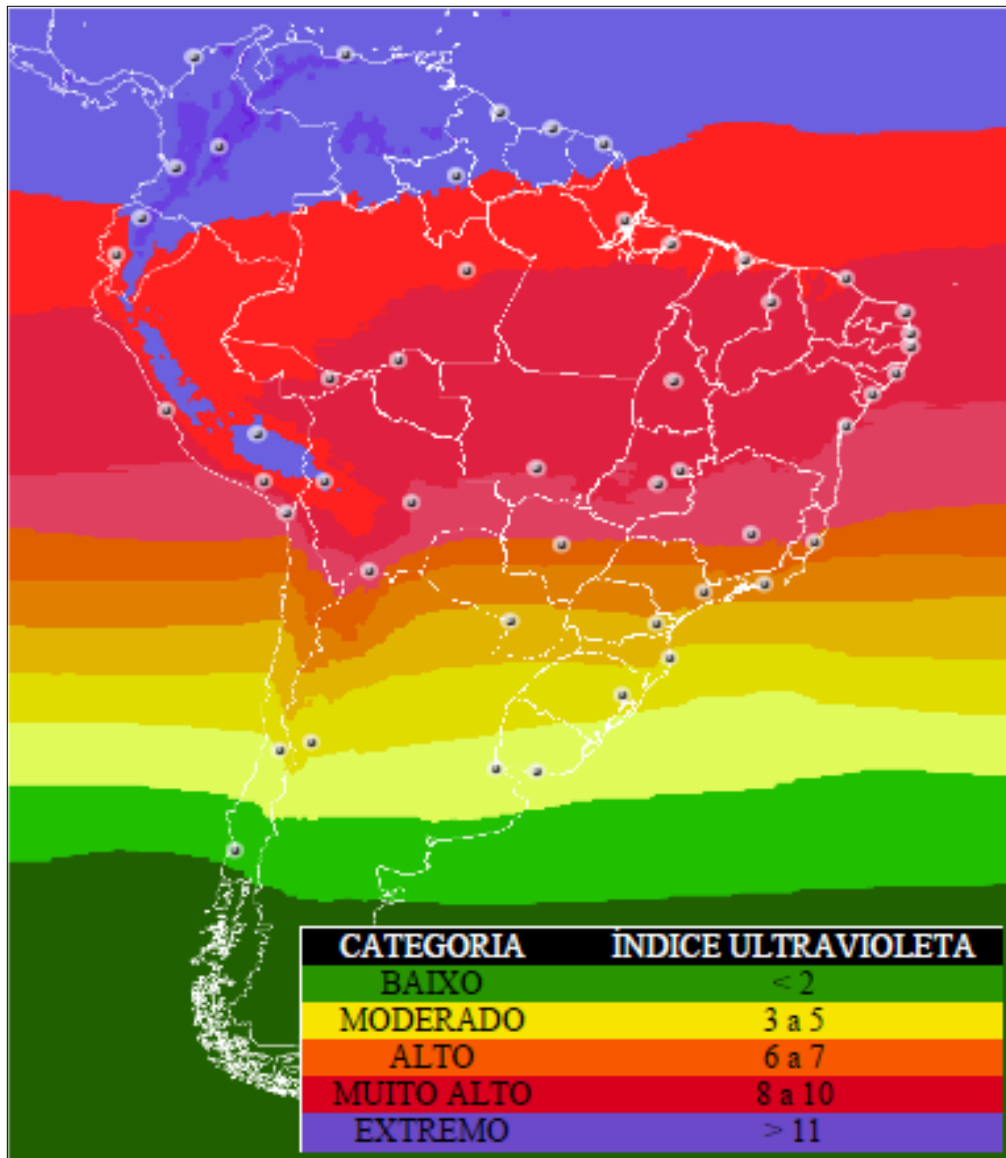
Segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), o índice ultravioleta pode variar de acordo com alguns valores, dos quais, podem ser citados:

- **Concentração de ozônio:** Principal responsável pela absorção da radiação UV. Esta concentração integrada na coluna atmosférica é utilizada como parâmetro de entrada no modelo computacional utilizado para o cálculo do índice UV e encontra-se na sua maior parte entre 20 e 40 *km* de altitude;
- **Posição geográfica da localidade:** Quanto mais próximo à linha do Equador, maior quantidade de energia solar é recebida;

- **Altitude da superfície:** Quanto mais alta a localidade, menor o conteúdo de ozônio integrado na coluna atmosférica e, conseqüentemente, maior a quantidade de energia ultravioleta incidente na superfície;
- **Hora do dia:** Cerca de 20 a 30% da quantidade de energia UV no verão chega a Terra em torno de meio-dia (entre 11h e 13h) e cerca de 70 a 80% entre as 9h e 15h;
- **Estação do ano:** A quantidade diária de energia UV-B por área em torno de 20° de latitude aumenta cerca de 25% no verão e diminui de 30% no inverno, em relação aos períodos de primavera/outono. Em zonas de maior e menor latitude, esse valor pode corresponder para mais e menos 70%, respectivamente;
- **Condições atmosféricas:** A presença de nuvens e partículas em suspensão na atmosfera atenua a quantidade de radiação UV na superfície. Porém, parte desta radiação não é absorvida ou refletida por estes elementos e ainda atinge a superfície terrestre;
- **Tipo de superfície:** A areia pode refletir cerca de 30% da radiação ultravioleta que incide em uma superfície, enquanto na neve fresca essa reflexão pode chegar a mais de 80%. Superfícies apresentam reflexão média entre 3 e 5%.

A Figura 8 demonstra o índice máximo de radiação ultravioleta para a América do Sul no dia 11 de agosto de 2016, junto de uma escala de classificação em cores para o índice:

Figura 8 - Índice máximo de radiação ultravioleta na América do Sul para o dia 11 de agosto de 2016



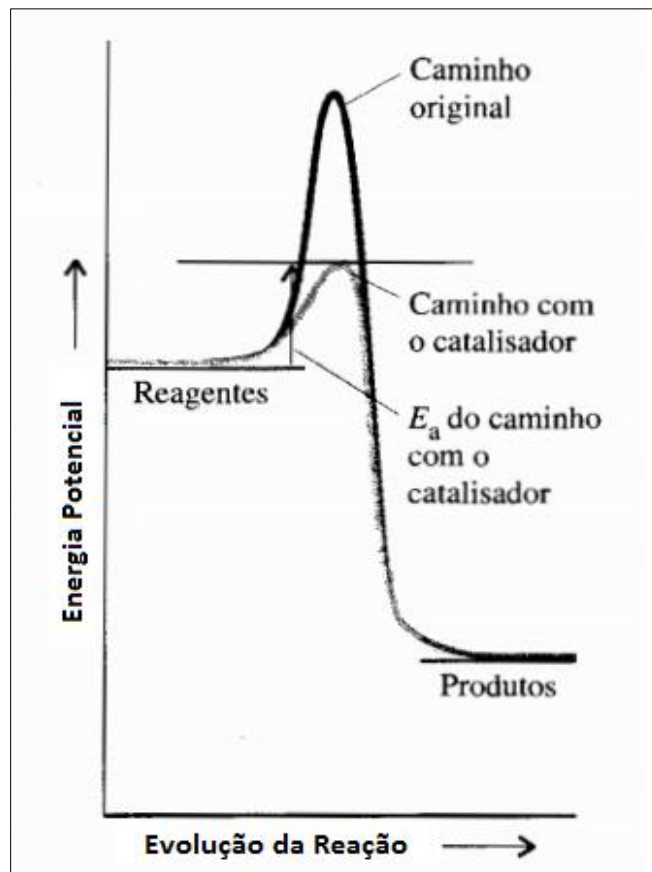
Fonte: Adaptado de CPTEC, 2016

2. 8. Catalisadores

Se um sistema é heterogêneo, a velocidade de uma reação pode ser acelerada pelo aumento de área superficial de um reagente. Outro modo de aumentar uma velocidade de reação é utilizando um catalisador, uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida na mesma.

Um catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo (um mecanismo de reação diferente) entre reagentes e produtos. Esse novo caminho apresenta uma energia de ativação mais baixa que o caminho original (Figura 9). À mesma temperatura, uma fração maior de moléculas reagentes pode cruzar a barreira mais baixa da trajetória catalisada e se transformar em produtos do que quando o catalisador não está presente (ATKINS; JONES, 2001).

Figura 9 - Diferença entre os caminhos de energia para que uma reação química aconteça com ou sem catalisador



Fonte: ATKINS; JONES, 2001

Catalisadores na mesma fase que os reagentes são chamados de homogêneos, enquanto aqueles presentes em uma fase diferente a dos reagentes são denominados heterogêneos. Este segundo grupo são comumente encontrados na forma de sólidos finamente divididos ou porosos (para maior área superficial) e usados em reações de fase gasosa ou líquida. O reagente se adsorve, ou se fixa, à superfície do catalisador heterogêneo; fazendo

com que ligações de moléculas fiquem enfraquecidas e se tornem facilmente quebradas, aumentando assim a velocidade de reação (ATKINS; JONES, 2001).

Resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser boas fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos, diminuindo o consumo de sais de ferro e possibilitando seu reuso devido sua facilidade de recaptação do meio (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009). Este fato aliado a um local onde se pode conseguir consideráveis irradiações solares, culminariam em uma ótima alternativa para solucionar o problema dos contaminantes orgânicos através de um processo foto-Fenton heterogêneo.

Ferritas de partículas finas atraem grande interesse devido suas utilidades, sendo uma delas quando são aplicadas como catalisadores. Este interesse permanentemente aumenta por causa de sua usabilidade sob condições extremas, apresentando propriedades magnéticas, químicas e mecânicas únicas (ANTIC et al., 2004).

Uma maneira de se obter este tipo de catalisador vem de pilhas inutilizadas do cotidiano, que podem ser encontradas com facilidade em grande parte de eletroeletrônicos. A partir desta matéria prima, pode se obter ferritas de $Zn - Mn$ com estrutura cúbica pertencente a uma importante classe de materiais magnéticos leves. A utilização deste resíduo faz com que ele tenha um fim útil e não seja descartado de maneira incorreta, provocando contaminações no solo e lençóis freáticos (XI; LI; LIU, 2004).

Para o processo foto-Fenton heterogêneo, estes catalisadores fazem com que o processo possa ser trabalhado em uma maior faixa de pH e ainda apresente a opção de recuperação do catalisador no fim do processo por meio de uma aplicação de campo magnético, já que ferritas apresentam características ferromagnéticas (BALDISSERA et al., 2014).

2. 9. Reatores

Todo processo químico industrial é projetado para produzir de maneira econômica um produto desejado, a partir de uma variedade de matérias primas através de uma sequência de tratamentos. Estas matérias primas sofrem etapas para ficarem na forma a qual podem reagir quimicamente através de um reator, equipamento responsável por conduzir a transformação química de um processo de maneira controlada. Os produtos da reação devem então passar

por uma série de tratamentos físicos (separações, purificações, etc.) para o produto final desejado ser obtido.

Geralmente, a etapa de tratamento químico em um reator é o coração do processo, o que pode tornar ou não a produção viável. O projeto de um reator exige informação, conhecimento e experiência de várias áreas, como: termodinâmica, cinética química, mecânica dos fluídos, transferência de calor, transferência de massa e economia (LEVENSPIEL, 1998).

Os reatores podem ser classificados em uma série de modelos de acordo com suas características, como (MISSEN; MIMS; SAVILLE, 1998):

- **Reator em Batelada:** Usado para investigação laboratorial de cinéticas químicas e também em larga escala quando diferentes produtos são esperados por diferentes reações. É alimentado apenas uma vez ou em alguns momentos (semi-batelada) com os produtos sendo retirados apenas no fim do processo;
- **Reator Contínuo em Tanque Agitado:** Normalmente usado para reações em estado líquido e podem ser rearranjados em série para uma melhor efetividade de conversão. Trabalha em escoamento contínuo e apresenta mistura perfeita, o que garante a uniformidade das propriedades do fluído em qualquer momento;
- **Reator Tubular de Escoamento Empistonado:** Pode ser usado tanto para fase líquida quanto gasosa e consiste em um tubo vazio ou empacotado. Este reator apresenta um escoamento contínuo e mudança de propriedade do fluído ao decorrer de seu comprimento.

Outros tipos de reatores ainda podem ser citados para outras utilidades, como um reator nuclear ou eletroquímico; também aqueles que surgem a partir de adaptações nos modelos citados anteriormente, como reatores tubulares que otimizam a captação da luz solar para ajudar no rendimento de suas reações.

Alguns fotorreatores vêm sendo utilizados para tratamento de águas residuárias que apresentam compostos orgânicos agressivos a fauna e flora (DUARTE et al., 2005), demonstrando características interessantes para degradação. São conhecidos como concentradores parabólicos (CPC), pois possuem uma superfície curvada projetada para redistribuir a radiação solar tanto de maneira direta quanto difusa em tubos absorventes

cilíndricos, fazendo com que receba os raios de uma maneira mais completa e bem distribuída. A geometria destes coletores é definida em função do formato do tubo onde a reação ocorre internamente com necessidade de absorção, sendo de extrema importância para eficiência deste reator (COLINA-MÁRQUEZ; LÓPEZ-VÁSQUEZ; MACHUCA-MARTÍNEZ, 2010).

A Figura 10 demonstra um modelo de reator CPC:

Figura 10 - Reator concentrador parabólico (CPC) com vazão de $1,2 \text{ L min}^{-1}$



FONTE: PRATO-GARCIA; VASQUEZ-MEDRANO; HERNANDEZ-ESPARZA, 2009

Alguns projetos recentes de tratamento de efluentes residuários vêm sendo estudados através do uso de fotorreatores, como no trabalho de Velegraki e Mantzavinos (2015) que fizeram o tratamento de um efluente proveniente de uma vinícola utilizando foto-Fenton solar em um reator CPC; alcançando resultados altamente eficientes de mineralização e desintoxicação do efluente real.

Sarkar, Chakraborty e Bhattacharjee (2015) estudaram a degradação da solução aquosa de digluconato de clorexidina (droga antibiótica) por fotocatalise heterogênea, usando e comparando suspensão de dióxido de titânio e o mesmo impregnado com pérolas de alginato como catalisadores em um fotorreator de leito fixo. Embora a eficiência de degradação tenha reduzido consideravelmente utilizando as pérolas, o reciclo e reuso do catalisador melhorou de maneira satisfatória; assim como pode concluir que, para um modo contínuo de operação em um fotorreator de leito fixo, é viável a utilização das pérolas de alginato impregnadas no dióxido de titânio e que a variação do tempo de residência tem um significativo impacto na efetividade do reator.

3. Objetivos

3.1. Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi realizar a degradação do corante Azul Reativo BF-5G e de um efluente real de indústria têxtil (que contém o corante citado anteriormente) através de processo oxidativo avançado. Uma reação foto-Fenton heterogênea foi utilizada para se obter as respostas, tendo ferritas extraídas de pilhas descartadas como catalisador.

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Construir um fotoreator tubular de baixo custo para realização de reações foto-Fenton;
- ✓ Otimizar os parâmetros de degradação para o corante Azul Reativo BF-5G, como: pH, concentração de ferrita e peróxido de hidrogênio;
- ✓ Avaliar a remoção da coloração da solução de corante Azul Reativo BF-5G, carbono orgânico total (COT) e o consumo do reagente peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao decorrer do processo;
- ✓ Aplicar a metodologia desenvolvida na degradação do corante Azul Reativo BF-5G em um tratamento no mesmo reator com um efluente real da indústria têxtil, tendo como parâmetros analisados: remoção de cor, carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO).

4. Materiais e Métodos

4.1. Construção do Fotorreator Tubular

Primeiramente foi construída uma estrutura de madeira para servir como base do reator com uma inclinação de $22,5^\circ$ em relação ao solo para uma melhor incidência dos raios solares, inclinação correspondente à latitude da cidade de Itajubá/MG, cidade onde os experimentos foram realizados. Nesta estrutura, foi colocada uma placa plana de madeira de aproximadamente 1 m^2 , coberta com papel alumínio e mais uma camada de auto-adesivo transparente para melhor proteção, fazendo com que a placa de madeira obtivesse uma característica refletora e refratária. Na placa plana foi colado $29,5\text{ m}$ de mangueira de material PVC transparente ($Di = 8\text{ mm}$, $De = 10\text{ mm}$) de forma circular, partindo do ponto central até os extremos da placa. A mangueira foi fixada através de fita dupla face transparente e nos seus extremos foram realizados furos na placa para que pudesse passa-la para o outro lado.

A figura 11 demonstra o reator montado:

Figura 11 - Fotorreator para tratamento de efluentes têxteis após montagem



Debaixo da placa plana e dentro da estrutura de suporte foi usada uma bacia de plástico de aproximadamente 10 L como reservatório. Uma moto bomba submersa (Sarlobetter, modelo S300) foi anexada a uma das extremidades da mangueira para recircular

o efluente que se encontrava no reservatório, que por sua vez, era retornado para o mesmo através da outra extremidade. A bomba foi ligada a energia através de uma extensão de 20 m.

Algumas características básicas do fotorreator são demonstradas através das Equações 13 até 19:

$$\text{Volume tubular: } V_{tubular} = \pi \cdot r_i^2 \cdot L = \pi \cdot 0,004^2 \cdot 29,5 = 0,00148 \text{ m} = 1,48 \text{ L} \quad (13)$$

Vazão: A vazão do fotorreator foi medida através da coleta de 100 mL de água da torneira em uma proveta de mesmo volume, sendo o tempo anotado com o auxílio de um cronômetro. As medidas foram feitas em triplicata e os valores obtidos podem ser encontrados na Tabela 4 (os dados obtidos foram considerados os mesmos para a solução de corante).

Tabela 4 - Tempo de coleta de 100 mL de água recirculando no reator para medida de vazão

Coletas	Tempo (s)
1	10,5
2	10,1
3	10,0

$$t_{m\u00e9dio} = \frac{10,5+10,1+10,0}{3} = 10,2 \text{ s} \quad (14)$$

$$Q = \frac{V}{t_{m\u00e9dio}} = \frac{100}{10,2} = 9,804 \frac{\text{mL}}{\text{s}} = 35,3 \text{ L h}^{-1} \quad (15)$$

Escoamento: Um escoamento laminar é aquele em que as partículas se deslocam em lâminas individualizadas, enquanto em um escoamento turbulento as partículas apresentam um movimento aleatório macroscópico, isto é, movimentos transversais ao movimento geral do fluido. Segundo Reynolds em 1883, os tipos de escoamentos em tubos podem ser relacionados a números adimensionais, sendo eles: Laminar < 2000 e turbulento > 2400, quando o número encontra-se em um intervalo entre eles, o regime é chamado de transição (BRUNETTI, 2008). Neste trabalho encontrou-se um escoamento em transição (Equação 18),

o que possibilita ter um fluxo não tão rápido e ter maior tempo de contato na parte importante do reator e ao mesmo tempo um início de movimentação aleatória, não deixando que o catalisador deposite ao decorrer da tubulação.

$$A = \pi \cdot r_i^2 = \pi \cdot 0,004^2 = 5,03 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \quad (16)$$

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{0,0353}{5,03 \cdot 10^{-5}} = 702,27 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 0,195 \text{ m s}^{-1} \quad (17)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_i}{\mu} = \frac{994,032 \cdot 0,195 \cdot 0,008}{0,7255 \cdot 10^{-3}} = 2137 \quad (18)$$

Tempo de residência médio: É o tempo necessário para o reator processar uma vez seu próprio volume (FOGLER, 2004), como pode ser visto na Equação 19. Pode-se ressaltar também que, para processar todo reservatório de 5 L, são necessários aproximadamente 3,4 ciclos de escoamento na área tubular.

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{1,48}{35,3} = 0,0419 \text{ h} = 2,52 \text{ min} \quad (19)$$

4. 2. Planejamento para Otimização do Processo Foto-Fenton

Um modelo Box-Behnken com três variáveis (pH, concentração de ferrita e peróxido de hidrogênio) e três níveis foi utilizado para otimização da melhor condição de trabalho para a degradação do corante, tendo como resposta a remoção da cor do efluente simulado. Segundo Ferreira e colaboradores (2007), este modelo apresenta alta eficiência em otimizações de métodos analíticos na área da química, demonstrando vantagens como: redução no número de experimentos a serem realizados, diminuição no consumo de reagentes, menor tempo de trabalho laboratorial e a não necessidade de trabalho excessivo nas condições extremas (o modelo não contém combinações para que todas variáveis estejam em seus níveis mais altos ou baixos ao mesmo tempo).

A Tabela 5 demonstra os 15 experimentos gerados através do software STATISTICA 7 para encontrar o melhor ponto de trabalho de degradação do corante Azul Reativo BF-5G.

Tabela 5 - Combinação de experimentos gerados com três variáveis e em três níveis codificados (sendo eles +1, 0 e -1; representando o ponto máximo, central e mínimo, respectivamente)

Experimento	[H ₂ O ₂]	[Ferrita]	pH
1	0	0	0
2	0	+1	-1
3	0	0	0
4	0	-1	-1
5	-1	-1	0
6	-1	0	-1
7	+1	0	-1
8	+1	-1	0
9	+1	0	+1
10	0	0	0
11	0	+1	+1
12	-1	+1	0
13	+1	+1	0
14	-1	0	+1
15	0	-1	+1

Os níveis das variáveis foram definidos a partir dos valores mais utilizados na literatura em sistemas foto-Fenton e podem ser encontrados na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 - Valores dos níveis para cada variável selecionada para otimização

Variáveis	-1	0	+1
[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	5	10	15
[Ferrita] (mg L ⁻¹)	50	100	150
pH	2,5	3,5	4,5

Além dos 15 experimentos gerados para o processo de otimização, mais 4 foram realizados para melhor estudo do processo, sendo eles: apenas corante e radiação solar (sem alterar o pH), ausência do catalisador, ausência do reagente peróxido de hidrogênio, e um processo Fenton (todos os reagentes sem o auxílio de radiação) dentro do laboratório. A Tabela 7 demonstra com mais detalhes os experimentos citados.

Tabela 7 - Valores das variáveis utilizadas para os outros 4 experimentos extras

Experimento	Sol	[H₂O₂] (mmol L⁻¹)	[Ferrita] (mg L⁻¹)	pH
16	Sim	0	0	5,75
17	Sim	5	0	2,5
18	Sim	0	50	2,5
19	Não	5	50	2,5

4. 3. Ensaio de Fotodegradação

- *Equipamentos e materiais:*
 - Espectrofotômetro UV-Vis (Varian, modelo Cary 50);
 - Analisador de Carbono Orgânico Total (Analytik Jena, modelo Multi N/C 2100S);
 - Radiômetro (Solar Light, modelo PMA2100) com detector UV-A (Solar Light, modelo PMA2110);
 - pHmetro (EduTec, modelo JK-PHM-005);
 - Balança analítica (Marte, modelo AY220);
 - Cubeta de quartzo;
 - Imã de neodímio;
 - Micropipeta 100 – 1000 μ L;
 - Béquer;
 - Espátula, vidro de relógio, bastão de teflon e materiais de uso comum de laboratório.

- *Reagentes e padrões:*

- Azul Reativo BF-5G (Texpal Química);
- Ferritas de $Zn - Mn$ obtidas e previamente testadas pelo grupo de estudo do professor Dr. Rossano Gimenes;
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) 35 % m/v (Dinâmica);
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Alphatec 95-99%);
- Hidróxido de sódio ($NaOH$) (Dinâmica 97%);
- Soluções padrão para calibração do pHmetro (pH 4,0 e 7,0) (MS Tecnopon).

- *Método:*

O método utilizado para os ensaios de fotodegradação foi o mesmo para otimização do processo e ponto ótimo trabalhado posteriormente aplicado na degradação do corante Azul Reativo BF-5G.

Inicialmente, era pesado aproximadamente 0,4 g do corante em um béquer de 250 mL para diluição em 5 L de água da torneira (poço) diretamente na bacia utilizada como reservatório do reator. A concentração da solução inicial é dada pela Equação 20 a seguir e resulta em torno de $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$C_{\text{solução inicial}} = \frac{m_{\text{corante}}}{V_{\text{solução inicial}}} \quad (20)$$

Após a solução inicial preparada, o pH (2,5; 3,5 ou 4,5) era ajustado através da adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e/ou hidróxido de sódio ($NaOH$), medindo sempre com pHmetro previamente calibrado. A bacia era então levada para fora do laboratório, onde o reator se encontrava posicionado na melhor posição de incidência solar e era unida ao sistema. A bomba de aquário era ligada a uma das extremidades da mangueira do reator e submersa na solução, como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 - Interior do reator demonstrando a conexão entre mangueira e bomba no reservatório de efluente



A ferrita de *Zn – Mn* era pesada em vidro de relógio de maneira que sua concentração fosse a desejada para o experimento em questão. Depois, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) era colocado em um béquer de 10 mL e pipetado para outro, também em um volume correspondente a concentração desejada pelo experimento.

As formulas a seguir demonstram como os cálculos de massa e volume foram feitos:

Ferrita de Zn – Mn

$$m_{ferrita} = C_{ferrita} \cdot V_{tratado} \quad (21)$$

Peróxido de Hidrogênio (35% m/V)

$$n_{H_2O_2} = C_{H_2O_2} \cdot V_{tratado} \quad (22)$$

$$m_{H_2O_2} = n_{H_2O_2} \cdot M_{H_2O_2} \quad (23)$$

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2} \cdot 100}{35} \quad (24)$$

sendo:

$$C_{ferrita} = 50,100 \text{ ou } 150 \text{ mg } L^{-1}$$

$$C_{H_2O_2} = 5,10 \text{ ou } 15 \text{ mmol } L^{-1}$$

$$V_{tratado} = 5 \text{ L}$$

$$MM_{H_2O_2} = 34,02 \text{ g } mol^{-1}$$

A Tabela 8 a seguir demonstra os valores utilizados de volume de peróxido de hidrogênio e massa de ferrita para cada concentração, sendo que os níveis -1, 0 e +1 correspondem a 5,10 e 15 $mmol L^{-1}$ para peróxido de hidrogênio e 50,100 e 150 $mg L^{-1}$ para a ferrita.

Tabela 8 - Quantidades de reagente e catalisador utilizados nos experimentos

	-1	0	+1
$V_{H_2O_2} (mL)$	2,43	4,86	7,29
$m_{Ferrita} (g)$	0,25	0,50	0,75

Com reagente e catalisador em mãos, o radiômetro era montado ao lado da estrutura do reator para captação da energia ultravioleta emitida pelo Sol. Um pequeno pedaço da própria mangueira do reator, cortada anteriormente, era colocado no sensor de UV-A para melhor simular a energia recebida pela solução de corante (Figura 13). Com toda estrutura montada, a bomba foi ligada e quando o reator completava seu primeiro ciclo, ferrita e peróxido de hidrogênio eram adicionados de uma só vez e o radiômetro dava início aos registros de tempo e energia total recebida.

Figura 13 - Sensor UV-A do radiômetro com um pedaço da própria mangueira do reator simulando a energia recebida pelo efluente



A própria bomba submersa na solução trabalha movimentando o líquido através de um pequeno orifício que divide sua vazão em duas, garantindo que a ferrita não se depositasse no fundo e se mantivesse em movimento ao decorrer da mangueira (um bastão de teflon era mantido ao lado para que de 5 em 5 minutos pudesse ser realizada uma agitação manual).

A figura 14 demonstra como todo o experimento ficava disposto no final da montagem:

Figura 14 - Experimento completo para degradação de contaminantes



Os experimentos foram realizados nos períodos em que se podia obter maior índice de radiação ultravioleta, entre 11:00 e 14:00 *hs*, durante um acúmulo total de $7 J cm^{-2}$. As alíquotas eram coletadas em um béquer de 10 *mL* diretamente da mangueira em 10 momentos diferentes (0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 $J cm^{-2}$), dos quais eram anotados os tempos em que se atingia o acúmulo de energia e levados para quantificação no espectrofotômetro (apenas um experimento realizado sem radiação ultravioleta não usou a mesma como referência de coleta, e sim o tempo em momentos diferentes, sendo eles: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 minutos).

Após a coleta, um ímã de neodímio era colocado embaixo do béquer para que a ferrita fosse imobilizada (posteriormente descartada) e não fosse junto da solução para a cubeta, o que também comprova a recirculação do catalisador por todo reator (Figura 15).

Figura 15 - Ferrita separada através do contato indireto do ímã de neodímio antes da alíquota coletada ser levada para análise



Um espectrofotômetro foi utilizado para a medida da absorvância do corante presente nas amostras coletadas, sendo que antes disso, uma amostra de água de poço (proveniente de torneira do laboratório da UNIFEI) era utilizada como branco analítico. O espectro de absorção das amostras de tempo zero e final eram obtidos, enquanto a absorvância era medida em triplicata para todas as amostras coletadas e por fim descartadas em um recipiente para posterior tratamento.

Uma curva de calibração foi realizada em triplicata em uma faixa de concentração de 2 a 120 $mg L^{-1}$ ($n = 9$), para que desta maneira, correlacionasse a absorvância obtida no equipamento com a concentração do corante ao decorrer do processo.

A ferrita era recuperada apenas com o auxílio do mesmo imã de neodímio por apresentar uma forte característica magnética, lavada três vezes com água destilada e colocada para secar em estufa para posterior reuso. O reator era esvaziado com o auxílio de uma bomba de colchão inflável, conectando-a em uma das extremidades da mangueira enquanto a outra expelia a solução.

4. 4. Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

A degradação do corante Azul Reativo BF-5G foi verificada através de um analisador de carbono orgânico total (Analytik Jena, modelo Multi N/C 2100S). As amostras foram trabalhadas no modo de análise de líquidos e eram injetadas no mínimo duas vezes, e caso tivesse uma diferença de $\pm 5\%$ entre os valores obtidos, uma terceira injeção acontecia para se trabalhar com a média dos valores mais próximos entre si. Uma diferença entre carbono total e carbono inorgânico da amostra era realizada para se obter a concentração desejada de carbono orgânico total, sendo que uma curva de calibração já determinada previamente era utilizada para determinação das respostas.

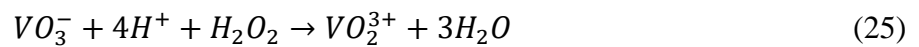
Para segurança de não contaminação do equipamento devido a forte coloração, as amostras foram coletadas e diluídas de acordo com a Tabela 9. Os experimentos de fotodegradação foram realizados em triplicata com os valores obtidos na otimização, sendo que as alíquotas eram retiradas do reator em intervalos de $1 J cm^{-2}$ de energia total recebida. Um branco para cada experimento contendo apenas água de torneira também foi realizado para posterior subtração dos resultados.

Tabela 9 - Diluições utilizadas para cada alíquota retirada do reator em seus respectivos momentos de radiação solar recebida

Amostra	Radiação total ($J cm^{-2}$)	Diluição
1	0,000	36x
2	1,000	21x
3	2,000	5x
4	3,000	4x
5	4,000	3x
6	5,000	2x
7	6,000	2x
8	7,000	2x

4. 5. Análise de Consumo de Peróxido de Hidrogênio

O consumo de peróxido de hidrogênio foi analisado através de sua reação com metavanadato de amônio, que forma o íon peroxovanádio (Equação 25). Este íon apresenta máxima absorvância em 450 nm e pode ser relacionado com a concentração de peróxido de hidrogênio (Equação 26) (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).



$$[H_2O_2] = \frac{\Delta A_{450}}{283} \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad (26)$$

sendo:

$[H_2O_2]$: concentração de peróxido de hidrogênio ($mol L^{-1}$)

ΔA_{450} : diferença de absorção entre as soluções de amostra e branco em 450 nm

283: absortividade molar

V_1 : volume da alíquota coletada para análise (mL)

V_2 : volume final após diluição (mL)

Assim como nos experimentos de fotodegradação já mencionados anteriormente, foram preparados 8 balões volumétricos de 10 mL contendo 1,03 mL de solução de metavanadato de amônio e levados para coletas de amostras de 0,5 mL do reator. Estas amostras eram coletadas nos intervalos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 J cm⁻² de radiação total recebida no experimento e adicionadas a seus respectivos balões, que por sua vez, eram avolumados e levados para leitura da absorção no espectrofotômetro (450 nm). Este experimento foi realizado em triplicata durante três dias de radiação ultravioleta solar semelhante para que representasse de maneira mais real os resultados da análise.

4. 6. Aplicação da Fotodegradação em um Efluente Real da Indústria Têxtil

Dois galões de 20 L de efluente têxtil foram coletados diretamente de uma indústria do ramo de tingimento e descoloração de calças situada na cidade de Pouso Alegre/MG. Estas amostras foram coletadas de um tanque que o efluente chegava sem qualquer tipo de tratamento com auxílio de uma jarra de plástico e logo depois, levados para a UNIFEI e estocados em temperatura ambiente e protegido de luz.

Para tratamento no fotorreator, foi coletado 5 L de efluente com auxílio de um béquer de 1000 mL e uma peneira (caseira) para rápida filtragem de partículas maiores. Assim como no processo de fotodegradação já descrito no item 4.3, o volume coletado foi levado para uma bacia que servia de reservatório e o pH ajustado para o ponto ótimo de trabalho. No experimento, 8 alíquotas foram obtidas diretamente do reator e diluídas 9 vezes para posterior análise no analisador de carbono orgânico total (Analytik Jena, modelo Multi N/C 2100S).

As alíquotas foram obtidas nos intervalos de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 J cm⁻² e foram diluídas para preservar o equipamento devido a forte coloração do efluente.

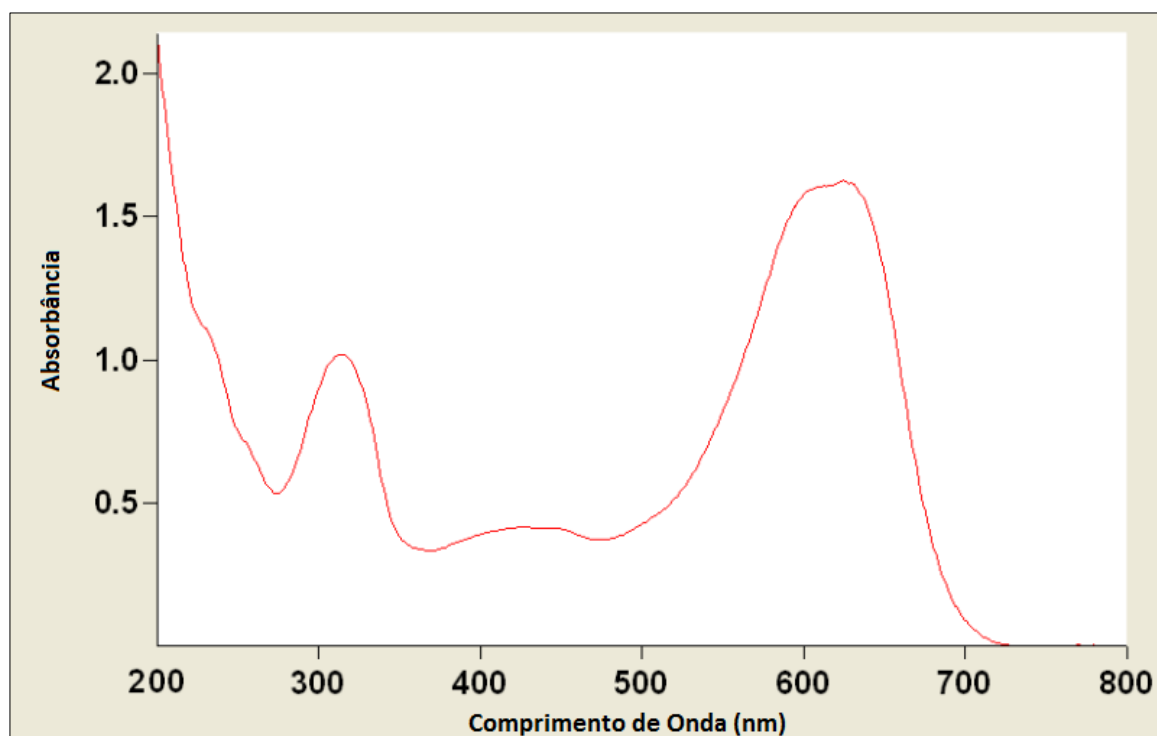
5. Resultados e Discussões

5. 1. Otimização do Processo

O primeiro passo foi realizar o espectro de absorção UV-Vis da solução de padrão contendo o corante Azul Reativo BF-5G (80 mg L⁻¹), para que, tomasse como referência a maior banda de absorção para quantificação deste analito durante o processo de remoção de cor. A banda encontrada em 625 nm corresponde a absorção da cor laranja (595 – 650 nm), que por sua vez, transmite uma cor complementar azul-esverdeada (SKOOG et al., 2006) e coincide com a coloração observada.

A Figura 16 demonstra o espectro obtido da solução de corante em meio ácido (pH 2,5) a uma concentração de 80 mg L⁻¹.

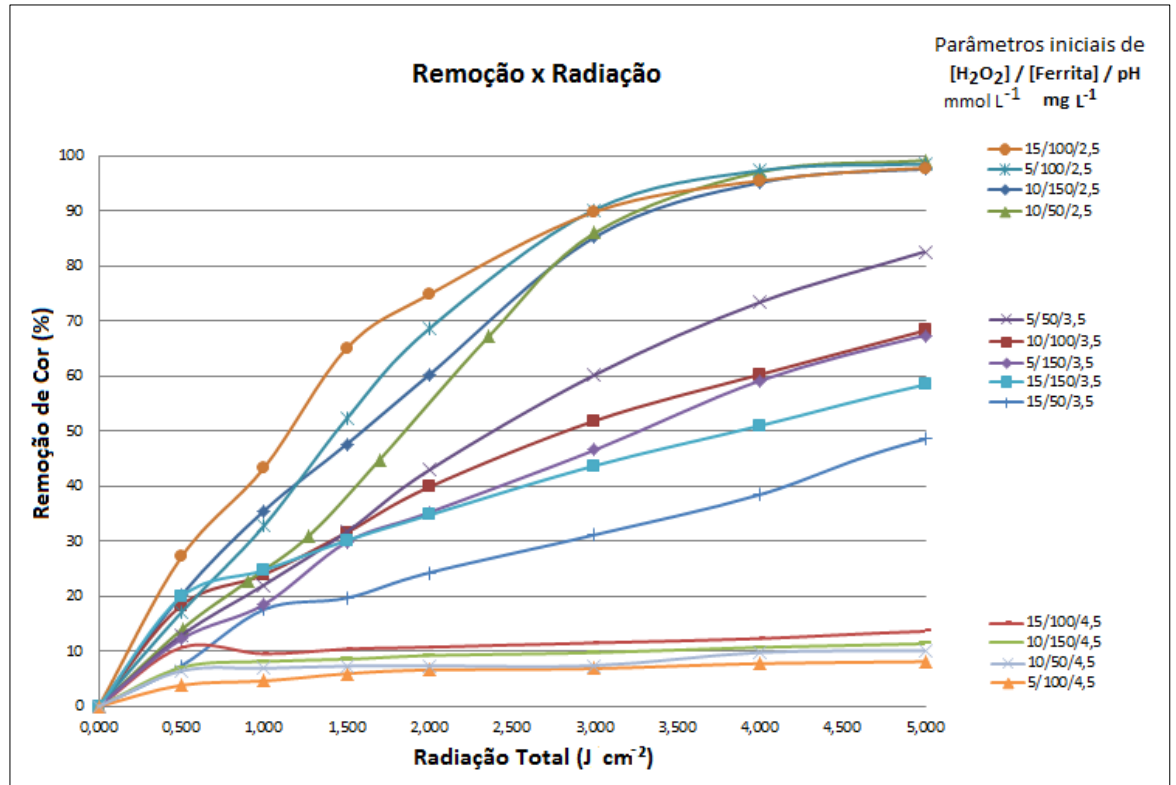
Figura 16 - Espectro de absorvância do Azul Reativo BF-5G em uma solução de concentração 80 mg L^{-1} e pH 2,5



A varredura foi realizada entre 200 nm e 800 nm , sendo que a banda de maior absorvância foi encontrado na região do visível em 625 nm , correspondente a grupos cromóforos do corante. Outra banda na região do ultravioleta também pode ser visto em 315 nm , provavelmente relacionado a grupos aromáticos que auxiliam na função de coloração.

Na otimização do processo de fotodegradação, o parâmetro remoção de cor foi utilizado para se encontrar o melhor ponto de trabalho através de 15 experimentos com três variáveis. A remoção foi determinada através da redução da banda de maior absorvância do espectro UV-Vis (625 nm) ao decorrer do tempo de contato com os reagentes para degradação e radiação solar recebida, demonstrando que os grupos cromóforos se desfazem através dos ataques dos radicais hidroxila. A Figura 17 mostra o comportamento dos experimentos de otimização através de um gráfico de remoção de cor em função da radiação ultravioleta recebida do sol.

Figura 17 - Gráfico de remoção de cor em função da radiação total recebida pelo sol para cada experimento gerado no planejamento Box-Behnken



Pode-se perceber que a Figura 17 apresenta apenas 13 experimentos dos 15 totais, isto acontece pelo planejamento gerar o ponto central em triplicata por razão de comparação. Neste processo, os três pontos centrais foram realizados para estudar o quanto diferentes radiações interferem na remoção da cor em um mesmo intervalo de tempo, já que as características ambientais deixam praticamente impossível a realização de testes em replicata perfeita. A discussão sobre este ponto será tratada mais a frente (página 64), enquanto no gráfico, foi plotado o resultado de maior remoção de cor para os três experimentos realizados com os mesmos níveis de variáveis: $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Ferrita] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 3,5$ (estes valores estão indicados a direita do gráfico para cada curva e separados por barras).

Todos os experimentos foram finalizados quando uma somatória de radiação UV-A de 5 J cm^{-2} era atingida, mesmo que alguns deles apresentassem maior potencial de remoção. Esta parada foi definida por perceber que os melhores experimentos já começavam a se estabilizar no seu máximo nível de remoção do corante, ponto principal para a otimização do processo.

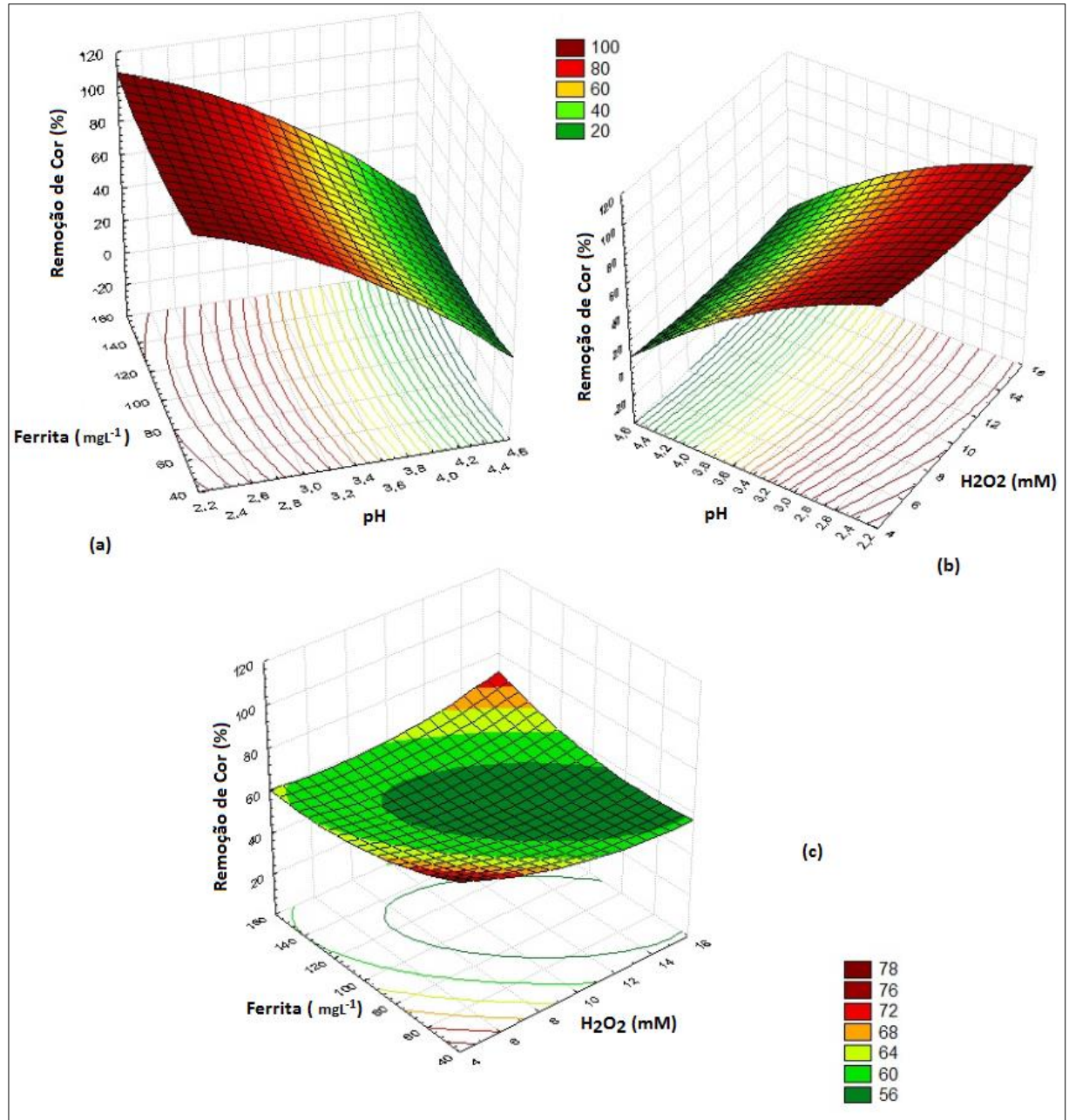
A máxima remoção de cor nos processos de otimização foi de aproximadamente 98% para os experimentos com pH 2,5 e começou a se estabilizar a partir de $4,5 J.cm^{-2}$ de radiação total. Dentre essas quatro melhores curvas, percebe-se que no início do processo ocorrem variações na eficiência de acordo com as concentrações utilizadas para peróxido de hidrogênio e ferrita.

Para os dois primeiros experimentos (ou curvas) que apresentam concentrações de ferrita iguais, a eficiência para aquele com maior concentração de peróxido de hidrogênio é mais alta inicialmente por causa da maior probabilidade de reagir com a ferrita; hipótese a qual, se iguala ao decorrer do tempo de acordo que as reações com a menor concentração de peróxido de hidrogênio acontecem. Os dois últimos experimentos dos quatro melhores pontos também podem ser explicados pelo mesmo raciocínio; inicialmente, a probabilidade das reações entre peróxido de hidrogênio e ferrita acontecerem é maior para aquele sistema que apresenta uma maior quantidade de catalisador quando se tem peróxido de hidrogênio em mesmo número.

Algumas variações nas curvas dos experimentos podem acontecer devido ao tempo de contato da reação. Todos os experimentos foram finalizados com uma somatória de radiação recebida, mas não quer dizer que o tempo de contato entre catalisador e reagente foi o mesmo; por exemplo, um experimento com maior tempo de contato, apesar da baixa potência de radiação, pode demonstrar uma eficiência maior do que o mesmo realizado em um tempo menor de exposição com alta potência de radiação.

Superfícies de respostas foram geradas através do software STATISTICA 7 para melhor observação da tendência dos dados obtidos e escolha do ponto ótimo de trabalho. Estas superfícies podem ser vistas na Figura 18.

Figura 18 - Superfícies de respostas para os parâmetros variados no processo de otimização, sendo elas: (a) relação entre ferrita e pH na remoção, (b) relação entre peróxido e pH na remoção, (c) relação entre ferrita e peróxido na remoção



As Equações 25, 26 e 27 a seguir, representam as superfícies de respostas dos gráficos (a), (b) e (c), respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{Remoção} = & 125,7788 + 16,2596 \text{ pH} - 0,331 [\text{Ferrita}] - 8,5192 \text{ pH}^2 \\ & - 4,2188 \times 10^{-15} \text{ pH} [\text{Ferrita}] + 0,0016 [\text{Ferrita}]^2 \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção} = & 141,8029 - 4,6135 [H_2O_2] + 12,1635 pH + 0,1269 [H_2O_2]^2 + 0,45 [H_2O_2] \\ & - 8,5769 pH^2 \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção} = & 119,25 - 6,1077 [H_2O_2] - 0,6333 [Ferrita] + 0,1654 [H_2O_2]^2 \\ & + 0,023 [H_2O_2][Ferrita] + 0,002 [Ferrita]^2 \end{aligned} \quad (27)$$

sendo: Remoção = Remoção da cor em %

pH = concentração ácida do meio

$[Ferrita]$ = concentração do catalisador em $mg L^{-1}$

$[H_2O_2]$ = concentração de peróxido de hidrogênio em $mmol L^{-1}$

De acordo com os gráficos (a) e (b) da Figura 18, quando se analisa individualmente os parâmetros ferrita e peróxido de hidrogênio, observa-se uma melhor resposta no pH mínimo de 2,5 indiferente da concentração de cada um dos parâmetros. Por este motivo e também pela análise das curvas da Figura 17, determina-se que o melhor ponto de trabalho para o parâmetro pH do meio é o mínimo de 2,5; porém, por não apresentarem variações consideráveis individualmente, a análise das outras duas variáveis em conjunto ainda se fez necessário.

Através do gráfico (c), pode-se notar que existem duas regiões de melhor resposta; uma na combinação entre as menores concentrações dos parâmetros e outra na combinação das maiores do mesmo, sendo observada uma leve diferença positiva nas menores concentrações. Um possível motivo para a remoção diminuir quando se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio e mantém baixa a concentração de ferrita, é que a falta de sítios ativos do catalisador faz com que o excesso de peróxido, sem lugar para reduzir e gerar mais radicais hidroxila, comece a sequestrar os já existentes (Equação 6, página 26) e diminua a eficiência do processo. Esta possibilidade se torna ainda mais real quando se percebe que aumentando a concentração de ferrita e tornando os parâmetros proporcionais novamente a eficiência se eleva mais uma vez.

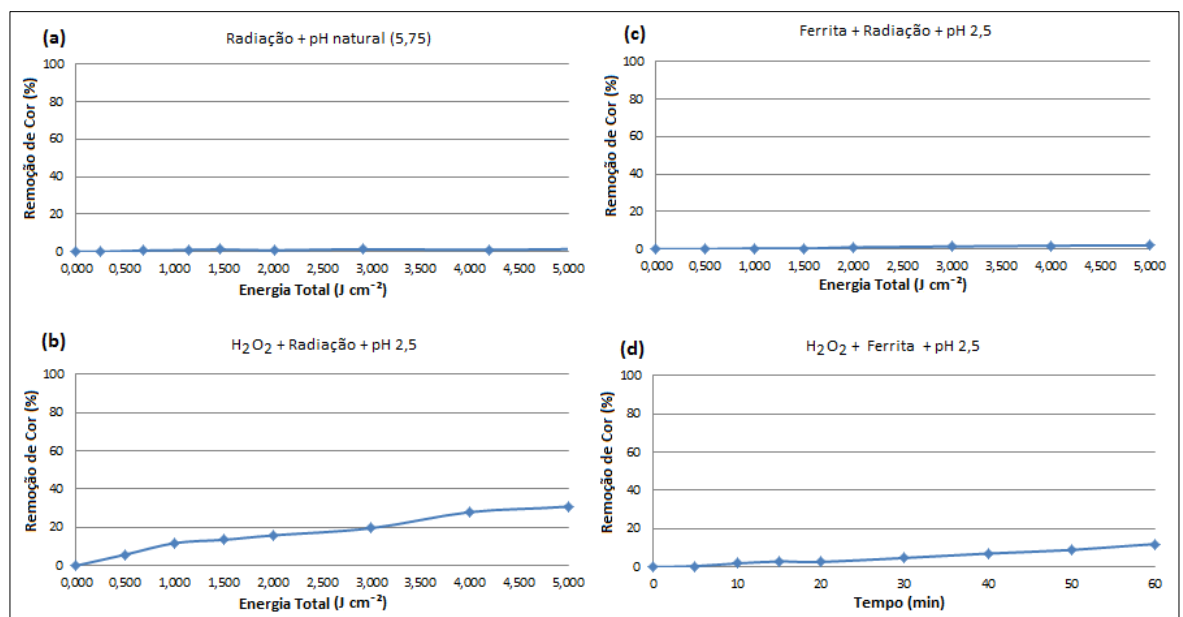
Tendo em vista que as duas melhores eficiências do processo são dos máximos e mínimos de concentração de ferrita e peróxido, foi optado por questões financeiras e ambientais o uso da menor quantidade juntamente com a melhor resposta do pH; ficando disposto segundo a Tabela 10:

Tabela 10 - Ponto ótimo de trabalho para o processo de fotodegradação do corante Azul Reativo BF-5G

Parâmetro	Valor
Peróxido de Hidrogênio	5 mmol L ⁻¹
Ferrita	50 mg L ⁻¹
pH	2,5

Outros três experimentos foram realizados com o ponto ótimo encontrado afim de se fazer um comparativo destes resultados; além de um quarto sem modificação de pH ou qualquer adição de reagente e catalisador, apenas luz solar. A Figura 19 demonstra os resultados obtidos através de quatro gráficos:

Figura 19 - Experimentos de fotodegradação na ausência de (a) reagente e catalisador, (b) ferrita, (c) peróxido de hidrogênio e (d) radiação solar



Pode-se perceber através do gráfico (a), durante uma radiação total de $5 J cm^{-2}$, que o corante Azul Reativo BF-5G não sofre qualquer tipo de degradação apenas com a luz solar, portanto, se faz necessário o tratamento fotoquímico aplicado. O mesmo acontece quando se trabalha apenas utilizando o catalisador de ferrita $Zn - Mn$ (c), não apresentando remoção de cor durante a mesma quantidade de radiação ultravioleta.

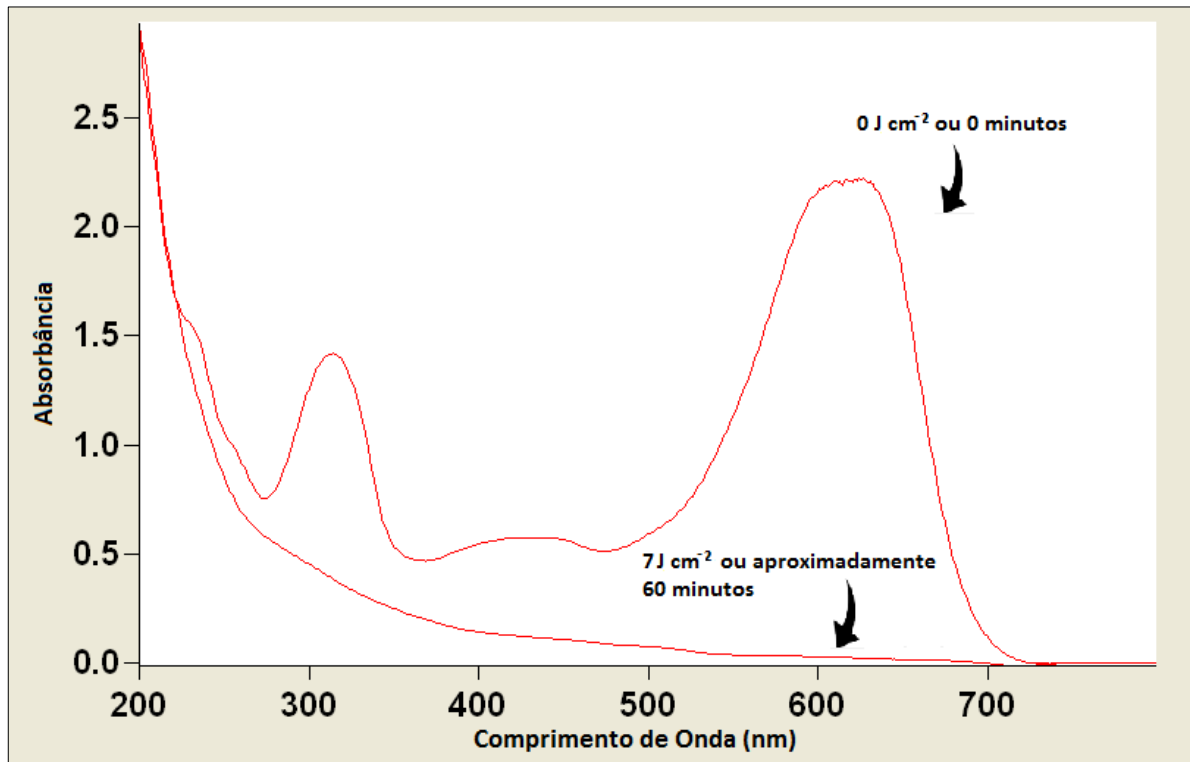
Pelo gráfico (b) nota-se que existe remoção de cor trabalhando apenas com o reagente peróxido de hidrogênio e na ausência da ferrita, porém com uma efetividade menor da encontrada quando se trabalha com a catálise. A remoção de corante chega a atingir um pouco mais de 30% com uma radiação total de $5 J cm^{-2}$ e provavelmente continue ao decorrer de um maior tempo de exposição; este perfil já era esperado, pois o próprio peróxido de hidrogênio sem se decompor em radicais hidroxila apresenta potencial oxidativo, assim como em menor velocidade, o mesmo pode sofrer fotólise gerando radicais hidroxila.

Não só foto-Fenton, mas também Fenton pode estar ocorrendo no processo quando se analisa o gráfico (d). Uma pequena remoção de cor pode ser notada durante 60 minutos de experimento em local protegido de radiação solar, demonstrando a possibilidade de Fenton em pequena quantidade estar ocorrendo através de $Fe(II)$ na superfície do catalisador, além do próprio peróxido de hidrogênio estar atuando novamente como agente oxidante.

5. 2. Remoção da Cor no Ponto Ótimo de Trabalho

Após a determinação do ponto ótimo de trabalho através da otimização do processo, procurou-se encontrar três dias semelhantes em radiação ultravioleta solar para realização dos experimentos em triplicata, obtendo assim, resultados mais confiáveis e próximos aos verdadeiros. A Figura 20 demonstra o espectro de absorção da solução contendo o corante Azul Reativo BF-5G no ponto inicial e final do procedimento.

Figura 20 - Espectro de absorção do corante Azul Reativo BF-5G no ponto inicial e final (60 minutos) do processo de tratamento

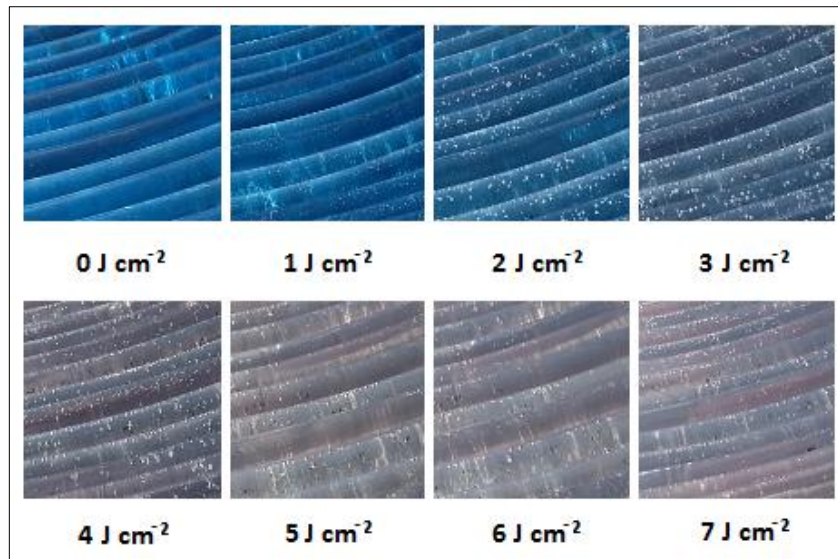


Dois dias de experimento apresentaram o mesmo tempo de tratamento no reator (56 minutos) e um terceiro um pouco a mais que os outros (69 minutos). Esta diferença ocorre devido a entrada de algumas nuvens na frente do Sol, acarretando em uma diminuição considerável de incidência ultravioleta no reator (de 50% a 30% a menos); portanto, os dados selecionados para estudo, assim como da Figura 20 foram feitos através da média dos experimentos.

Pode-se perceber que após $7 J cm^{-2}$ de radiação total recebida, ou aproximadamente 60 minutos, o pico de $625 nm$ foi completamente removido pelo tratamento foto-Fenton, assim como o pico em $315 nm$ houve a quase completa remoção. Confirma-se que os picos são relacionados aos grupos responsáveis pela coloração quando se analisa a remoção da cor a olho nu ao decorrer do processo, pois a medida que os radicais hidroxila gerados quebram as duplas ligações entre nitrogênios do grupo azo (pico em $625 nm$) e anéis aromáticos auxiliares (pico em $315 nm$); a remoção da coloração azulada diminui na mesma proporção em que os picos, se tornando uma solução incolor no fim do processo. Esta diferença de cor

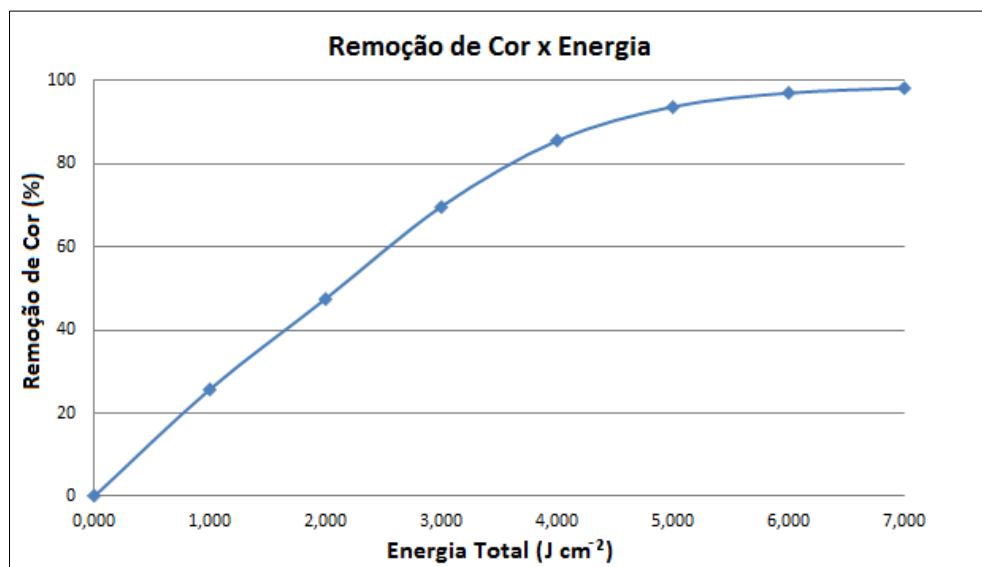
pode ser vista através da Figura 21, a qual foi montada através de fotos retiradas da superfície da mangueira do reator:

Figura 21 - Diferença entre coloração ao decorrer do processo para cada somatória de energia ultravioleta recebida diretamente do reator



A remoção de cor tendo o pico de máxima absorbância como referência, pode ser visto na Figura 22:

Figura 22 - Remoção de cor da solução de corante durante 7 J cm⁻² de radiação



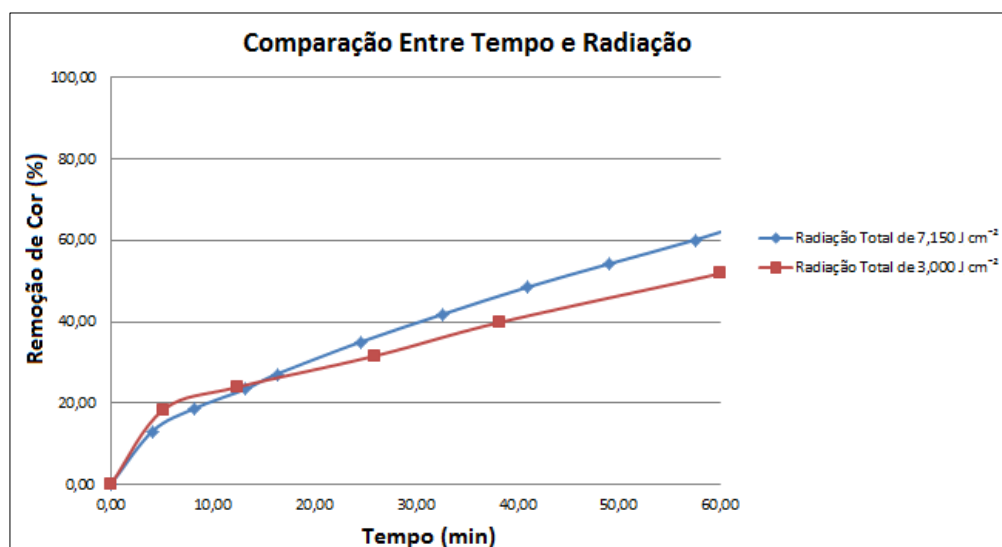
Assim como pode ser observado na Figura 20 o desaparecimento de qualquer pico que representasse grupos responsáveis pela coloração, pode-se também perceber pela Figura 22,

99% de remoção da cor depois do tratamento foto-Fenton realizado. Vale ressaltar que após a somatória de energia solar recebida de $7 J cm^{-2}$ a eficiência de remoção se manteve estável, fato o qual foi percebido através de experimentos finalizados com um maior tempo de radiação.

Wang e colaboradores (2015) trabalhando com Fenton heterogêneo obtiveram resultados semelhantes a deste trabalho na descoloração de alaranjado de metila, com concentrações de reagente um pouco mais baixa e catalisador seis vezes maior ($[H_2O_2] = 3,88 mmol L^{-1}$ e $[Goethita] = 0,3 g L^{-1}$), alcançaram 98,9% em 70 minutos. Yao e colaboradores (2013) com Fenton heterogêneo, também obtiveram a completa remoção de cor do Vermelho Reativo M-3BE em apenas 30 minutos, porém com uma concentração inicial de corante menor que a usada neste trabalho ($57 mg L^{-1}$) e concentração de reagente e catalisador bem maiores ($[H_2O_2] = 30 mmol L^{-1}$ e $[ion\ de\ ferro\ suportado] = 5 g L^{-1}$). Li e colaboradores (2015) usaram concentrações também maiores de reagente e catalisador ($[H_2O_2] = 13,5 mmol L^{-1}$ e $[alumínio\ suportado\ em\ esmectita] = 0,5 g L^{-1}$) para alcançar 80% de remoção após 150 minutos de foto-Fenton heterogêneo aplicado.

Utilizando os dois experimentos realizados a mais para o ponto central da otimização, foi possível analisar a remoção da cor comparando o tempo de residência no reator e a energia total recebida. Os experimentos foram realizados sem variação dos níveis dos parâmetros de otimização e podem ser vistos na Figura 23.

Figura 23 - Comparação entre dois experimentos realizados com os mesmos valores de níveis das variáveis

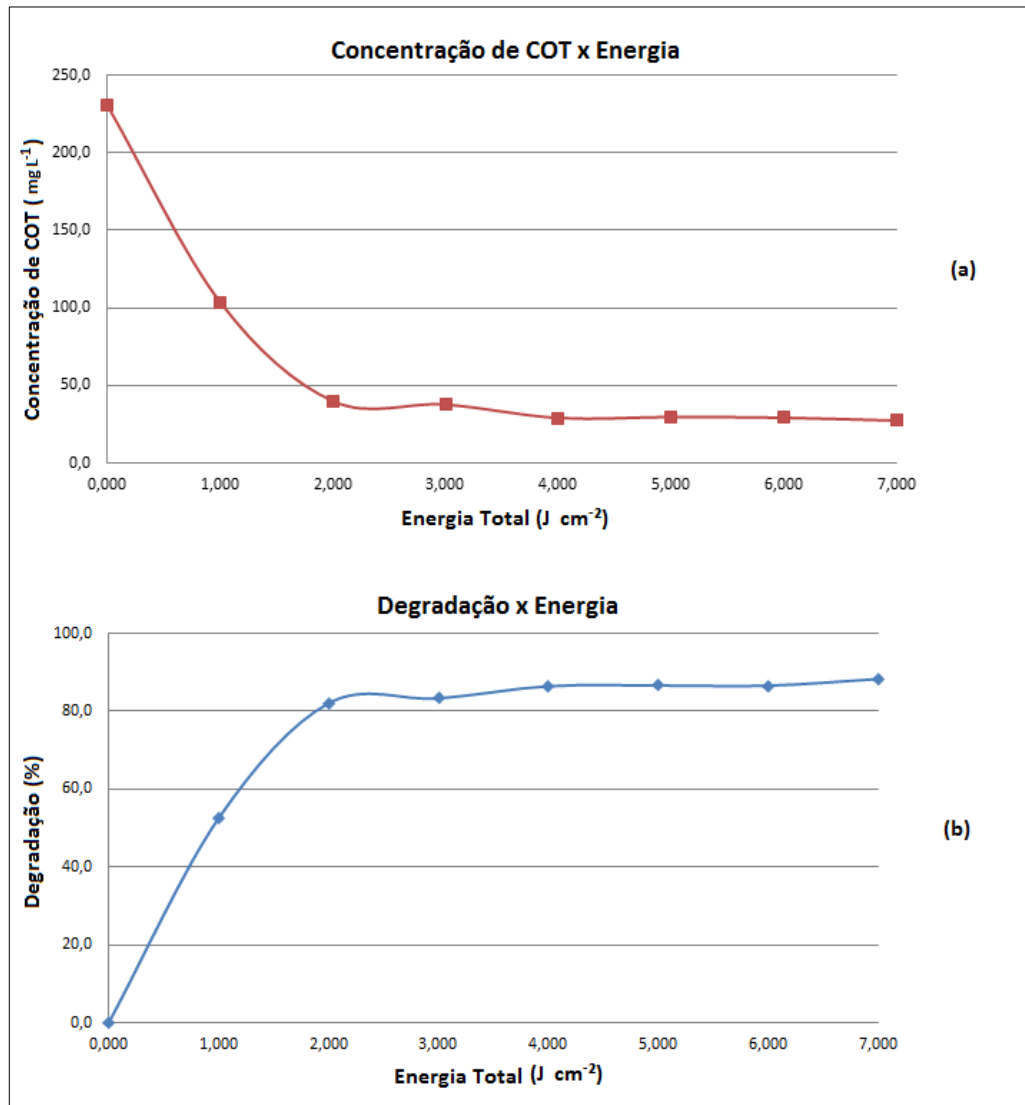


Pode-se perceber que para um mesmo tempo de residência no reator, o experimento que recebeu uma maior quantidade de energia ultravioleta total conseguiu uma maior remoção de coloração. O experimento realizado em um dia menos nublado, recebeu uma somatória de energia de $7,150 J cm^{-2}$ durante 60 minutos e apresentou uma remoção de cor de aproximadamente 62%; já o outro, realizado em um dia mais instável e com nuvens cobrindo a incidência solar no reator, apresentou uma remoção de cor de aproximadamente 52% para o mesmo tempo de 60 minutos. Esta comparação demonstra como o catalisador pode ser útil para o processo aumentando sua eficiência em menores intervalos de tempo, pois com uma maior incidência de radiação ultravioleta, mais facilmente a ferrita é ativada pela energia gerando radicais hidroxila.

5. 3. Degradação do Corante Azul Reativo BF-5G

A degradação do corante foi estudada através dos mesmos experimentos em triplicata citados no item anterior. Das mesmas alíquotas retiradas para medida de absorção no espectrofotômetro, uma parte foi reservada para diluição e levada para o analisador de carbono orgânico total. Os dados obtidos para a média dos experimentos podem ser vistos na Figura 24, que apresenta a degradação em concentração e porcentagem.

Figura 24 - Gráficos de degradação do corante Azul Reativo BF-5G em (a) concentração de COT em mg L^{-1} e (b) porcentagem



Para uma concentração inicial de aproximadamente 80 mg L^{-1} de corante, pode-se ver pelo gráfico (a) da Figura 24, que 230 mg L^{-1} de carbono orgânico total estão presentes na solução antes do tratamento foto-Fenton. Após 7 J cm^{-2} de radiação ultravioleta, ou aproximadamente 60 minutos, essa concentração diminui consideravelmente para 27 mg L^{-1} de carbono orgânico total. Segundo o gráfico (b) da mesma Figura, este valor de degradação chega a 88%, sendo que a maior parte desta degradação acontece durante os primeiros 2 J cm^{-2} de radiação recebida, ou aproximadamente 18 minutos de reação.

Esses 88% de degradação do corante equivalem a mineralização quase total do composto em gás carbônico e água, restando apenas uma pequena parte de produtos

intermediários ainda não conhecidos. Uma possibilidade de não mineralização mesmo com esses valores de concentração de carbonos orgânicos totais seria a adsorção do corante na estrutura da ferrita durante o processo; porém o gráfico (c) da Figura 19 mostra que esse processo não existe, já que o experimento realizado apenas com ferrita não apresentou qualquer tipo de remoção de cor da solução.

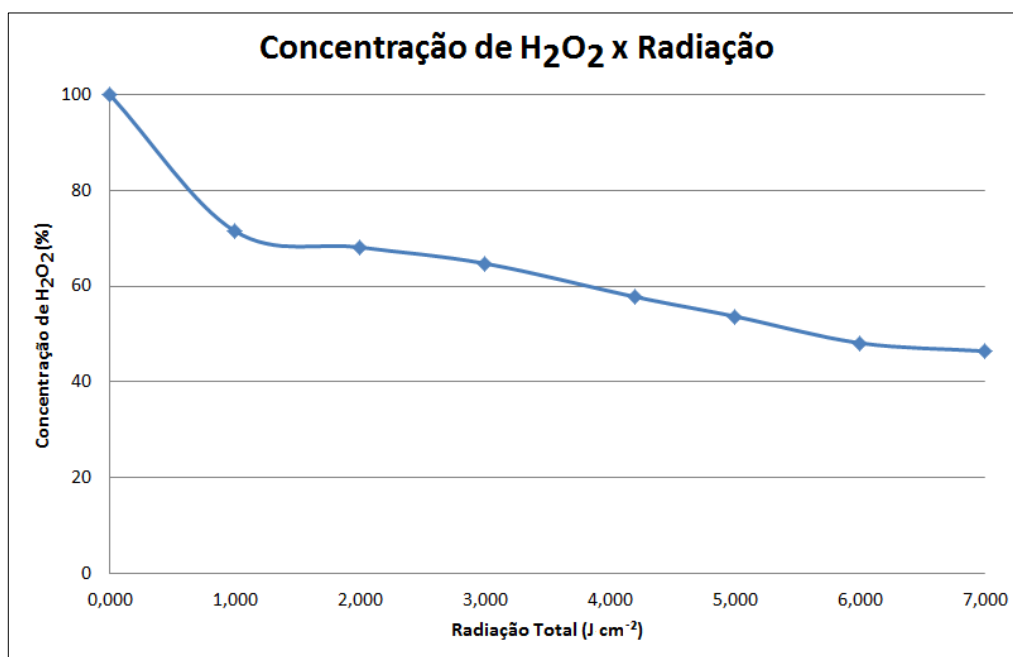
Percebe-se também comparando com a Figura 22, que mesmo com 80% de carbonos orgânicos totais mineralizados, as características de coloração ainda se mantêm durante um maior tempo, já que nesta mesma quantidade de energia apenas 47% de remoção de cor foi alcançado. Isto demonstra que a oxidação da estrutura do corante se dá primeiramente em partes menos responsáveis pela coloração e só depois os grupos cromóforos mais importantes começam a se desfazer.

Novamente comparando estes resultados com Wang e colaboradores (2015), mais uma semelhança foi encontrada na questão da mineralização do composto ocorrer em sua maior parte nos primeiros 20 minutos de processo (cerca de 88%), porém, continuou-se até atingir a quase total mineralização em 70 minutos e se mostrou um pouco mais eficiente que este trabalho. No trabalho de Zhao e colaboradores (2013), foi encontrada uma menor mineralização do corante Vermelho Reativo 195 após 60 minutos de irradiação produzida por uma lâmpada de mercúrio; essa mineralização encontrada foi de 63,28% através de um processo foto-Fenton heterogêneo, com concentração semelhante a usada neste trabalho para o peróxido de hidrogênio.

5. 4. Consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante Azul Reativo BF-5G

O consumo do reagente peróxido de hidrogênio foi analisado através de espectrofotometria após reação com metavanadato de amônio que, proporcionalmente a sua concentração, forma íons de peroxovanádio de acordo com a Equação 25. As médias dos resultados obtidos por triplicata são demonstrados na Figura 25.

Figura 25 - Consumo do reagente peróxido de hidrogênio durante a degradação do corante Azul Reativo BF-5G no ponto ótimo



As médias das absorções do íon peroxovanádio em 450 nm foram convertidas em concentração de peróxido de hidrogênio no sistema de acordo com a Equação 26 (página 51), e posteriormente, convertidas em porcentagem utilizando a concentração inicial de peróxido de hidrogênio como 100% do reagente ainda sem ser consumido no tempo inicial da fotodegradação. Essa concentração foi relacionada com o total de energia ultravioleta solar recebida pelo experimento até o máximo de degradação do corante atingido pelo ponto ótimo de trabalho.

Como pode ser visto na Figura 25, após $7 J cm^{-2}$ (60 minutos) de radiação ultravioleta solar recebida ainda havia no sistema aproximadamente 45% de peróxido de hidrogênio, que corresponde a uma concentração de $2,25 mmol L^{-1}$, já que os experimentos foram realizados no ponto ótimo de trabalho que apresenta uma concentração inicial de peróxido de hidrogênio de $5 mmol L^{-1}$. Percebe-se também que com apenas $1 J cm^{-2}$ a maior parte do reagente que seria consumido já se concretizou, gerando radicais hidroxila para degradação do corante. Este rápido consumo do peróxido de hidrogênio inicial pode ser relacionado com a rápida degradação do corante logo no início do processo (Figura 24), o qual necessita de uma maior quantidade de radicais hidroxila para que aconteça.

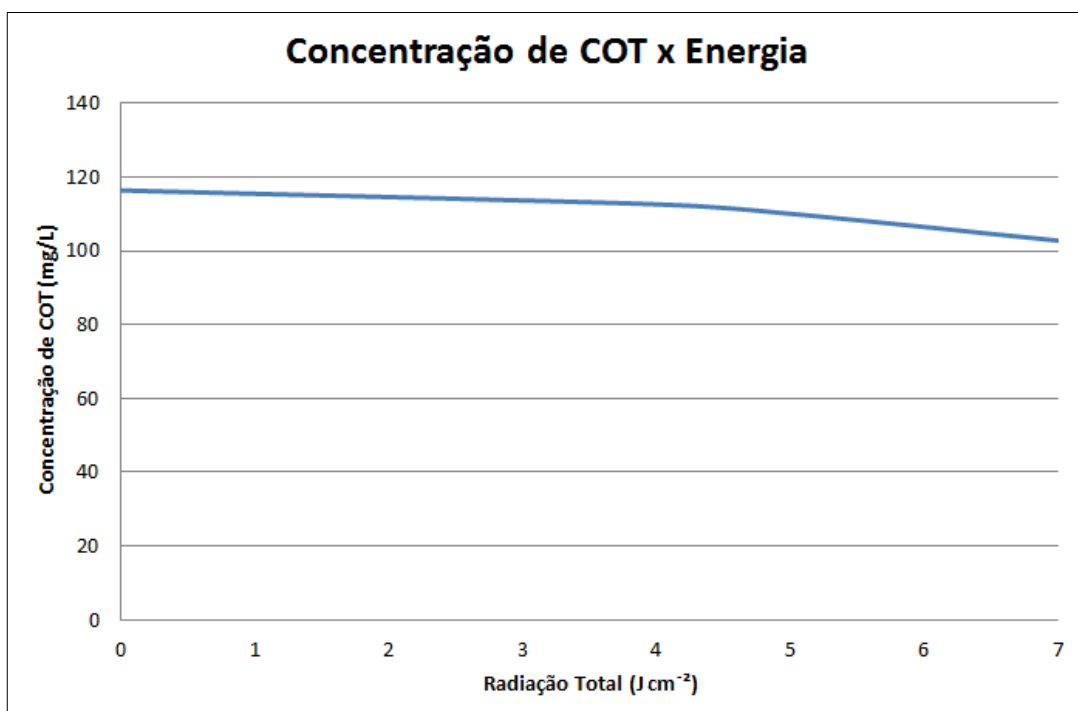
A concentração final de peróxido de hidrogênio demonstra que a degradação do corante não se limita a 88% pela falta de reagente no processo, já que após os $7 J cm^{-2}$, ou 60 minutos, ainda resta aproximadamente metade da concentração inicial.

5. 5. Aplicação da Fotodegradação em um Efluente Real da Indústria Têxtil

Após encontrar o melhor ponto de trabalho para a degradação do Azul Reativo BF-5G e algumas análises, aplicou-se também em um efluente real da indústria têxtil estas mesmas concentrações de reagente e catalisador durante os mesmos $7 J cm^{-2}$ de energia ultravioleta solar recebida. O efluente têxtil avaliado apresentou uma concentração inicial de carbono orgânico total de aproximadamente $118 mg L^{-1}$ e pH 6,5 (o qual foi abaixado até o valor de 2,5 para o processo foto-Fenton). Este efluente obtido diretamente na indústria continha várias classes de corantes e produtos auxiliares, inclusive o próprio Azul Reativo BF-5G.

Os resultados obtidos durante o processo podem ser vistos na Figura 26.

Figura 26 - Degradação do efluente real de indústria têxtil através da aplicação do ponto ótimo obtido no Azul Reativo BF-5G



Pode-se perceber que para um efluente têxtil real a eficiência do processo, utilizando um fotoreator de escoamento contínuo, não foi a mesma. A concentração inicial de aproximadamente 118 mg L^{-1} diminuiu para 111 mg L^{-1} após 7 J cm^{-2} , o que corresponde a 6% de degradação. Vale ressaltar que o efluente coletado foi deixado em repouso para que as classes de corantes menos solúveis pudessem decantar, fazendo assim com que apenas a parte homogênea do efluente fosse para tratamento no reator.

A Figura 27 a seguir demonstra como a coloração no início do processo e final não apresentou qualquer tipo de mudança perceptiva a olho nu.

Figura 27 - Comparação da remoção da coloração do efluente têxtil antes e depois do tratamento foto-Fenton no reator



Além da degradação e remoção de cor não terem sido eficientes através do processo, analisou-se também a demanda química de oxigênio inicial e final do efluente têxtil (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, sessão 5220 D), sendo elas de $325 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e $315 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Estes valores se encontram acima do permitido pela legislação do estado de Minas Gerais (Tabela 1) para liberação de efluente têxtil no meio ambiente em questão de concentração ou abaixo do mínimo de 70% de redução da demanda química de oxigênio inicial.

6. Conclusão

O projeto se mostrou viável em questão financeira e de montagem estrutural do fotorreator. O peróxido de hidrogênio, reagente utilizado para a reação de degradação do Azul Reativo BF-5G, foi aplicado em pequena quantidade ($2,43 \text{ mL}$ para 5 L de solução), assim como o catalisador do processo, obtido através de pilhas já utilizadas, não necessitando a compra e proporcionando um destino alternativo e correto para um material que não seria aproveitado ou mal descartado no ambiente.

O processo de degradação do Azul Reativo BF-5G apresentou uma remoção de cor próxima a 100% após 7 J cm^{-2} de radiação solar, ou aproximadamente 60 minutos; assim como 88% de mineralização em gás carbônico e água após o mesmo tempo e radiação solar, o que demonstrou ser um bom resultado comparado a outros estudos semelhantes na literatura. A utilização da luz solar fornece a vantagem de não haver gastos com outras fontes de energia necessárias para gerar o mesmo tipo de radiação, sendo que o fornecido conseguiu ser suficiente para a proposta de degradação.

A análise de consumo de reagente (peróxido de hidrogênio) durante o processo foto-Fenton demonstrou que após o término ainda pode ser encontrado 45% deste. Esta concentração final indicou que o máximo de degradação foi alcançado de maneira natural e não por falta de reagente.

Quando usou-se do ponto ótimo encontrado para a solução de corante Azul Reativo BF-5G (simulação de efluente industrial) na aplicação de um efluente têxtil real, a mesma eficiência não foi encontrada para o processo de degradação e nem mesmo para remoção da coloração. Para o primeiro item, apenas 6% de degradação foi atingido após 7 J cm^{-2} de

radiação recebida (aproximadamente 60 minutos), e para o segundo, nenhuma mudança a olho nu foi perceptível. Além destes dados, o efluente em estado inicial e final encontrou-se proibido para descarte, sem tratamento prévio, no meio ambiente segundo legislação do estado de Minas Gerais.

Como perspectiva futura, o estudo do corante Azul Reativo BF-5G se mostra bastante interessante, já que é um corante realmente usado nas indústrias têxteis do Brasil devido seu baixo custo e alta eficiência. Até então, poucos estudos são encontrados sobre o mesmo na literatura, o que também proporciona uma série de desafios de pioneirismo na área. Referente a este projeto, alguns pontos podem ser citados para continuidade dos estudos, como:

- Aprimoramento das condições ótimas de degradação por foto-Fenton heterogêneo em um reator tubular a partir dos perfis das superfícies de resposta que ainda aparentam algumas melhoras;
- Aumentar a quantidade de vezes que se alimenta peróxido de hidrogênio no processo, fazendo com que sua concentração se mantenha alta durante os $7 J cm^{-2}$ de radiação recebida e analisar o quanto a eficiência se altera;
- Análise e caracterização da estrutura química do Azul Reativo BF-5G e dos possíveis produtos intermediários gerados durante a degradação.

7. Referências

ABIT. Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/quemsomos>>. Acesso em: 11 de Julho de 2016.

AHMED, B. et al. Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 6673-6680, 2011.

ALVARENGA, R. N. **Tratamento de Efluente Têxtil Através de Processos Redox e Separação com Membranas Combinados [Dissertação]**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

AMINI, M. et al. Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane. **Desalination**, v. 267, p. 107-113, 2011.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANASTASI, A. et al. Integrated fungal biomass and activated sludge treatment for textile wastewaters bioremediation. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 106-111, 2012.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, p. 245-273, 2005.

ANTIC, B. et al. Cation distribution and size-strain microstructure analysis in ultrafine Zn-Mn ferrites obtained from acetylacetonato complexes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 12646-12651, 2004.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using Halomonas sp.. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6365-6369, 2011.

BALDISSERA, M. R. et al. Síntese e caracterização de ferritas de Zn e Mn provenientes de pilhas inutilizadas. **Cerâmica**, v. 60, p. 52-56, 2014.

BERGAMINI, R. B. M.; AZEVEDO, E. B.; ARAÚJO, L. R. R. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 215-220, 2009.

BOUYAKOUB, A. Z. et al. MnCl₂ and MgCl₂ for the removal of reactive dye Levafix Brilliant Blue EBRA from synthetic textile wastewaters: An adsorption/aggregation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 264-273, 2011.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos**. 2. Ed. Rev. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials B112**, p. 269-278, 2004.

COLINA-MÁRQUEZ, J. A.; LÓPEZ-VÁSQUEZ, A. F.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F. Modeling of direct solar radiation in a compound parabolic collector (CPC) with the ray tracing technique. **Dyna**, v. 163, p. 132-140, 2010.

CPTEC. Divisão de satélites e sistemas ambientais. Disponível em:<<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 11 de Agosto de 2016.

DOJCINOVIC, B. P. et al. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 763-771, 2011.

DUARTE, E. T. F. M. et al. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (“Compound Parabolic Concentrator”). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 921-926, 2005.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1418-1426, 2011.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179-186, 2007.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3. Ed. New Delhi: Prentice-Hall of India, 2004.

FRANZ, S. et al. Photoelectrochemical advanced oxidation processes on nanostructured TiO₂ catalysts: Decolorization of a textile Azo-Dye. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 37, n. 3, p. 108-115, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. 1. Ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

INPE. Introdução ao sensoriamento remoto. Disponível em: <<http://www.inpe.br/unidades/cep/atividadescep/educasere/apostila.htm#top>>. Acesso em: 11 de Agosto de 2016.

KIM, T. et al. Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process – chemical coagulation – electrochemical oxidation). **Water Research**, v. 36, p. 3979-3988, 2002.

KIMURA, I. Y. **Remoção de Corantes Reativos Contendo Grupos Vinilsulfona e Triazina por Adsorção e Coagulação/Floculação com Quitosana [Tese]**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. Ed. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 1998.

LI, G.; PARK, S.; RITTMANN, B. E. Degradation of reactive dyes in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 4, p. 884-893, 2012.

LI, H. et al. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 32-42, 2015.

LOTITO, A. M. et al. Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems. **Water Research**, v. 54, p. 337-346, 2014.

LUNA, L. A. V. et al. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332-338, 2014.

MANENTI, D. R. et al. Insights into solar photo-Fenton process using iron (III) – organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203-212, 2015.

MARIN, P. **Remoção do corante Azul Reativo 5G em colunas de leito fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex Optipore SD-2 [Dissertação]**. Centro de Engenharias e Ciências Exatas, UNIOESTE, Toledo, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.

MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics**. 1. Ed. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

ORTEGA-GÓMEZ, E. et al. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. **Water Research**, v. 46, p. 6154-6162, 2012.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 7.Ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Handbooks, 1999.

PRATO-GARCIA, D.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; HERNANDEZ-ESPARZA, M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. **Solar Energy**, v. 83, p. 306-315, 2009.

PUNZI, M. et al., Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 290-299, 2015.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RICE, E. W. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. Ed. Estados Unidos da América: Amer Public Health, 2012.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. V. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewater: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 263-270, 2015.

SEMAD. Consulta de normas. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 28 de Julho de 2016.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. Ed. São Paulo: Cengage Learnig, 2006.

SPASIANO, D. et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 90-123, 2015.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry**. 3. Ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1990.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL H. David. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. Ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill, 2003.

TEXPAL. Lavanderia. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/lavanderia7.html> >. Acesso em: 28 de Julho de 2016.

TISA, F.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260-275, 2014.

TODA, K et al. Sulfurized limonite as material for fast decomposition of organic compounds by heterogeneous Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 426-432, 2014.

VELEGRAKI, T.; MANTZAVINOS, D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. **Catalysis Today**, v. 240, p. 153-159, 2015.

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

VILAR, V. J. P. et al. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. **Solar Energy**, v. 85, p. 1927-1934, 2011.

WANG, Y. et al. Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. **Catalysis Today**, v. 252, p. 107-112, 2015.

XI, G.; LI, Y.; LIU, Y. Study on preparation of manganese-zinc ferrites using spent Zn-Mn batteries. **Materials Letters**, v. 58, p. 1164-1167, 2004.

YAO, Y. et al. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. **Chemical Engineering Science**, v. 101, p. 424-431, 2013.

YU, L. et al. Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 80-87, 2016.

ZHAO, X. et al. Removal of textile dyes from aqueous solution by heterogeneous photo-Fenton reaction using modified PAN nanofiber Fe complex as catalyst. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-9, 2013.