

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON UTILIZANDO IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO

Diego Ricieri Manenti^{1,2}
Luis Fernando Souza Gomes¹
Fernando Henrique Borba²
Aparecido Nivaldo Módenes²
Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones²
Soraya Moreno Palácio²

Resumo: Este trabalho investigou a fotodegradação dos poluentes de um efluente têxtil sintético via processo foto-Fenton. O efluente foi preparado pela mistura de seis corantes. Como fontes de irradiação UV, foram utilizadas três lâmpadas comerciais de mercúrio. As variáveis do processo, pH inicial e as concentrações do íon ferro e peróxido de hidrogênio, foram otimizadas baseado nos resultados de redução da demanda química de oxigênio (DQO) e descoloração obtidos no planejamento fatorial 3^3 completo. Foi obtida uma boa representação dos dados experimentais para um modelo estatístico de quarta ordem, verificado pela aplicação de uma análise de variância. Os dados de degradação do ETS foram ajustados pelo modelo cinético de reação pseudo-primeira ordem. Com apenas 5 minutos de irradiação, o processo foto-Fenton apresentou ótima eficiência na redução da DQO, da turbidez, dos sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis, exceto para os compostos aromáticos, que apresentaram resultados significativos de degradação em 60 minutos.

Palavras-chave: corante têxtil; foto-Fenton artificial, planejamento experimental

Abstract: In this work, the pollutant photo-degradation of a synthetic textile effluent was investigated by using a lab-scale UV-based photo-Fenton reactor. As a synthetic textile effluent a mixture of six dyeing was prepared. As source of UV radiation three mercury commercial lamps were used. A 3^3 full factorial design was applied in order to seek the best values of initial pH, ion iron and hydrogen peroxide concentrations. The photo-Fenton process response was evaluated on the basis of chemical oxygen demand (COD), color and turbidity reduction values. A good representation of experimental data was obtained by a fourth order statistical model, which was checked out by applying a 2-way ANOVA analysis. A pseudo-first order reaction kinetic was applied to fit the substrate biodegradation data. A good performance of UV-based photo-Fenton process was achieved at 5 min, reducing COD, turbidity, total suspended, fixed and volatile solid, except for aromatic compound which was 95% significantly reduction at 60 min.

Keywords: textile dye; photo-Fenton artificial; experimental design

¹ Programa de Pós-graduação de Auditoria, Perícia e Gestão Ambiental da Faculdade Assis Gurgacz – FAG

² Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Rua da Faculdade, 645. Jardim La Salle. CEP 85902-000. E-mail: diegomanenti@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais devido aos seus processos consumirem elevadas quantidades de água, que posteriormente são convertidas em efluentes. Estes despejos são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associados à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (Cisneros, et al., 2002).

A preocupação com a qualidade dos recursos hídricos demanda novas tecnologias para a redução dos poluentes minimizando os impactos ambientais. Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) são aplicados como alternativa para o tratamento de efluentes de diversas matrizes ambientais (Habibi, et al., 2005). Os POAs são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), gerado a partir da combinação entre irradiação UV ou visível com substâncias como o H_2O_2 (Lucas & Peres, 2006), semicondutores como o TiO_2 (Habibi, et al., 2005; Garcia, et al., 2009), ZnO (Rivas, et al., 2008), Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Garcia, et al., 2007; Quici, et al., 2007; Liu, et al., 2007; Durán, et al., 2008), e outras variações e associações. Dentre os POAs destaca-se o processo foto-Fenton (FF), baseado na reação entre sais ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), associados à irradiação UV, proporcionando oxidações em tempos bem menores quando comparados aos outros POAs.

O objetivo deste trabalho é investigar a remoção dos poluentes do efluente têxtil pela aplicação do processo foto-Fenton, utilizando luz artificial como fonte de irradiação UV. Os parâmetros de avaliação da eficiência de oxidação foram a demanda química de oxigênio (DQO), a descoloração, a turbidez, os sólidos totais (ST), os sólidos totais fixos (STF), os sólidos totais voláteis (STV), e os compostos aromáticos simples e conjugados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O efluente têxtil sintético (ETS) estudado foi preparado pela mistura de seis corantes em água destilada, com concentração de 50 ppm. Os corantes Azul FGLE ($\text{C}_{40}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}_4$), Marinho BLE

($\text{C}_3\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Na}_3\text{O}_{13}\text{S}_3$), Escarlata BNLE ($\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$), Preto FR ($\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{13}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$), Laranja TGL ($\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClN}_6\text{O}_6\text{S}_2$) e Amarelo ARLE ($\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{S}_6$) foram fornecidos por uma lavanderia industrial localizada na cidade de Toledo – PR, Brasil. O H_2O_2 (30%), o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e outros reagentes são de grade analítica e foram utilizados com prévia purificação.

2.2 REATOR FOTOQUÍMICO

O sistema reacional é constituído por três copos becker de 500 mL, três agitadores magnéticos e coletores de alíquotas, montados na forma que a solução fique a aproximadamente 30 cm de distância das fontes de irradiação (três lâmpadas de alta pressão de mercúrio, Philips – 250 W). As lâmpadas são fixadas verticalmente na parte superior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm). Três ventiladores foram posicionados em diferentes posições com o propósito de minimizar os efeitos da temperatura nas lâmpadas. As paredes internas da caixa foram revestidas com papel alumínio evitando perdas de irradiação e mantendo a temperatura interna em torno de 40°C durante o processo.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de cada batelada experimental, o pH inicial do efluente foi ajustado utilizando as soluções padrões de NaOH (6 M) e H_2SO_4 (3 M). É adicionado 500 mL do efluente no reator seguido das soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} nas quantidades determinadas no planejamento experimental. Na etapa do planejamento experimental o tempo de reação estabelecido foi de 60 minutos, e nas demais foram retiradas alíquotas nos tempos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos para análise dos parâmetros físico-químicos.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A influência dos três parâmetros operacionais do reator (POR): pH inicial e a concentração dos reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} , foram investigadas baseadas na eficiência de redução da DQO e descoloração, de acordo com um planejamento experimental fatorial 3^3 completo com triplicatas. Os três níveis dos POR foram obtidos em testes preliminares e são apresentados na Tabela 1. Na análise do processo foto-Fenton, onde os valores dos POR podem influenciar nas respostas experimentais em termos de redução

dos valores da DQO e descoloração, espera-se que as respostas gráficas 3-D sejam certa função dos níveis dos parâmetros, permitindo a otimização dos valores dos POR. A análise de variância (ANOVA) permite avaliar que tipo de interação entre os POR são estatisticamente significantes para a função resposta.

Tabela 1 - Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator

POR	Variáveis	Níveis		
		-1	0	1
[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	q_1	5	10	15
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	q_2	50	70	90
pH inicial	q_3	2	5	8

2.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Todas as metodologias utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos seguiram o Standard Methods (APHA, 2005). O pH foi medido utilizando um pH metro digital (Tecnal TEC-2). A DQO foi determinada pelo refluxo fechado/método colorimétrico. A turbidez (Nephelometric Turbidity Unit, NTU) foi determinada com um turbidímetro Tecnal, modelo TB1000. A absorvância foi medida utilizando um Espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-1610PC) nos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) associados aos compostos aromáticos simples (228, 254 e 284 nm), aos compostos aromáticos conjugados (310 nm), e aos corantes Amarelo (404 nm), Laranja (416 nm), Preto (483 nm), Escarlate (494,5 nm), Azul e Marinho (588 nm). Na etapa do planejamento experimental a cor foi mensurada no comprimento de onda 430 nm (Pt-Co). O percentual de redução da absorvância (ΔAbs) foi calculado pela Equação (1)

$$\Delta Abs (\%) = 100 \frac{[Abs_0^M - Abs^M]}{Abs_0^M} \quad (1)$$

em que: Abs_0^M e Abs^M correspondem aos valores medidos nos comprimentos de onda de máxima absorção de cada composto antes e depois do tratamento, respectivamente. A análise dos teores de sólidos foi realizada através do método gravimétrico e os resultados expressos em mg L⁻¹. Os Sólidos Totais (ST) foram obtidos pela Equação (2)

$$ST (mg L^{-1}) = \frac{(P_2 - P_1) 1000}{V_a} \quad (2)$$

em que: P_2 corresponde a diferença entre a massa final do recipiente após a evaporação e secagem da amostra, P_1 é a massa do recipiente vazio e V_a corresponde ao volume da amostra (mL). Os Sólidos Totais Fixos (STF) foram calculados pela Equação (3)

$$STF (mg L^{-1}) = \frac{(P_3 - P_1) 1000}{V_a} \quad (3)$$

em que: o sólido obtido na determinação do resíduo total é submetido à ignição de 550 ± 20°C, e P_3 corresponde a diferença entre a massa final do recipiente após a calcinação da amostra, o P_1 é a massa do recipiente vazio e V_a é o volume da amostra (mL). E, os Sólidos Totais Voláteis (STV) são obtidos pela diferença entre os sólidos totais e os sólidos totais fixos conforme a Equação (4)

$$STV (mg L^{-1}) = ST - STF \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ETS NÃO TRATADO

As características físico-químicas do ETS não tratado são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físico-químicas do ETS não tratado

Parâmetros	Valores
pH	7,0 ± 0,2
Turbidez (NTU)	47 ± 3,9
DQO (mg L ⁻¹)	211 ± 12
ST (mg L ⁻¹)	94 ± 6,2
STF (mg L ⁻¹)	32 ± 4,4
STV (mg L ⁻¹)	62 ± 5,0

Os valores da absorvância medidos nos comprimentos de onda de máxima absorção de cada composto presente no ETS são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores da absorvância nos comprimentos de onda de máxima absorção dos compostos em estudo presentes no ETS

Compostos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Valores
Aromáticos Simples	228	1,180
	254	0,727
	284	0,675
Aromáticos conjugados	310	0,534
Amarelo ARLE	404	0,775
Laranja TGL	416	0,788
Cor (PtCo)	430	0,759
Preto FR	483	0,631
Escarlate BNLE	494,5	0,613
Azul FGLE e Marinho BLE	588	0,594

3.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos no planejamento experimental fatorial 3^3 completo para o tratamento do ETS são apresentados na Tabela 4. A redução da DQO apresentou variações entre 46,8 e 99,5%, enquanto a descoloração variou entre 80,4 e 99,5%.

Baseado nos resultados da eficiência de redução da DQO e da descoloração combinado as ações das variáveis dos POR, foi proposto um modelo em termos lineares e as interações dos coeficientes, de acordo com a Equação (5), resultando em um bom ajuste entre os valores previstos e observados para a redução da DQO e descoloração, como apresentado na Figura 1.

Tabela 4 - Planejamento fatorial 3^3 completo com triplicatas

Exp.	q_1	q_2	q_3	Remoção da DQO (%)			Descoloração (%)		
				DQO ₁	DQO ₂	DQO ₃	Des ₁	Des ₂	Des ₃
1	5	50	2	77,1	78,4	76,8	82,1	83,9	82,5
2	10	50	2	83,2	84,2	82,9	88,9	90,3	91
3	15	50	2	70,5	70,4	71	90,1	87,4	88,7
4	5	70	2	90,6	88,7	89,9	92,7	93	94,5
5	10	70	2	98,4	99,5	98,7	99,3	98,5	98,3
6	15	70	2	85,8	83,9	84,8	98,2	99,1	99,4
7	5	90	2	59,9	59,2	61,2	93,8	92	94
8	10	90	2	63,1	62,6	62,1	99,4	99,5	99
9	15	90	2	55,2	54,2	55,6	95	93,2	95,1
10	5	50	5	75	75,4	76,3	82,9	83,6	82,2
11	10	50	5	86,6	87,2	86,1	86,6	85,9	87,2
12	15	50	5	72,3	73,5	72,8	88,1	87,4	86,9
13	5	70	5	83,7	82,1	83,5	93,3	93,5	94,2
14	10	70	5	95,3	96,5	95,7	97,2	97,9	98,9
15	15	70	5	81,1	79,8	81,9	99	99,2	99,4
16	5	90	5	57,5	57,4	58,4	96,2	94,1	95
17	10	90	5	60,2	59,1	58,7	96,7	95,7	97,2
18	15	90	5	56	56,5	57,1	97,6	98,2	99
19	5	50	8	66,8	66,7	67,2	82	80,4	81,9
20	10	50	8	69,4	68,3	69	83	83,2	84,3
21	15	50	8	65,6	64,9	65,2	87	85,6	87,1
22	5	70	8	80,2	80,9	79,4	91,1	89,9	90,3
23	10	70	8	89,9	89,2	90	89,5	90,4	87
24	15	70	8	78,2	77,9	78,5	90	93	92,1
25	5	90	8	53,4	55	54,5	89	90,8	88,7
26	10	90	8	59,2	59,9	59	95	92,5	93,9
27	15	90	8	47,5	46,8	47,1	96,3	94,7	97

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_j q_i q_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v_j q_i^2 q_j^2 \quad (5)$$

em que: R é a resposta experimental; q é o valor do POR ajustado; a_0 é a constante; a é o coeficiente dos termos lineares ajustados; b , w e v são os coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados; e N é o número do POR.

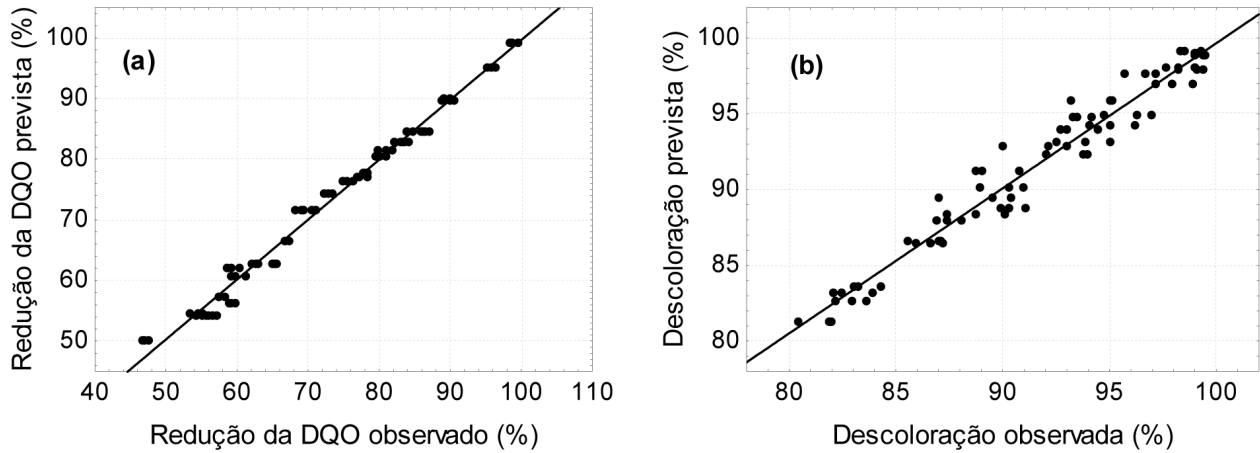


Figura 1 - Correlação entre os valores observados de redução da DQO (a) e descoloração (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto

As respostas experimentais, baseadas nos valores da DQO e descoloração, permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com o ajuste linear e quadrático dos coeficientes associados com os valores dos POR, conforme apresen-

tados nas Tabelas 5 e 6. A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (2-way ANOVA), utilizando o software Statistica®, como apresentado nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 5 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes do modelo previsto para a redução da DQO, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) e $r^2 = 0,98762$

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	$p(\%)$
q_0	a_0	72,633	0,194	375,065	<0,01
q_1	a_1	-3,744	0,474	-7,894	<0,01
$(q_1)^2$	b_{11}	8,494	0,411	20,677	<0,01
q_2	a_2	-17,274	0,474	-36,416	<0,01
$(q_2)^2$	b_{22}	21,278	0,411	51,795	<0,01
q_3	a_3	-8,081	0,474	-17,037	<0,01
$(q_3)^2$	b_{33}	2,478	0,411	6,032	<0,01
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-0,389	0,581	-0,669	50,57
$q_1 \times (q_2)^2$	w_{122}	0,550	0,503	1,093	27,85
$(q_1)^2 \times q_2$	w_{112}	-1,461	0,503	-2,904	0,51
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	v_{12}	2,608	0,436	5,986	<0,01
$q_1 \times q_3$	b_{13}	1,000	0,581	1,721	9,02
$q_1 \times (q_3)^2$	w_{133}	1,283	0,503	2,551	1,32
$(q_1)^2 \times q_3$	w_{113}	-0,672	0,503	-1,336	18,64
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	v_{13}	0,733	0,436	1,683	9,74
$q_2 \times q_3$	b_{23}	2,261	0,581	3,892	<0,01

$q_2 \times (q_3)^2$	w_{233}	-2,403	0,503	-4,776	<0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	w_{223}	-0,281	0,503	-0,558	57,9
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	v_{23}	-2,079	0,436	-4,772	<0,01

Tabela 6 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes do modelo previsto para a descoloração, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) e $r^2 = 0,95684$.

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	$p(\%)$
q_0	a_0	91,823	0,145	634,307	<0,01
q_1	a_1	4,304	0,355	12,137	<0,01
$(q_1)^2$	b_{11}	1,504	0,307	4,897	<0,01
q_2	a_2	9,570	0,355	26,990	<0,01
$(q_2)^2$	b_{22}	4,426	0,307	14,413	<0,01
q_3	a_3	-4,193	0,355	-11,824	<0,01
$(q_3)^2$	b_{33}	1,881	0,307	6,127	<0,01
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-0,794	0,434	-1,830	7,22
$q_1 \times (q_2)^2$	w_{122}	-0,153	0,376	-0,406	68,6
$(q_1)^2 \times q_2$	w_{112}	0,197	0,376	0,524	60,2
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	v_{12}	-0,624	0,326	-1,915	60,16
$q_1 \times q_3$	b_{13}	0,056	0,434	0,128	89,87
$q_1 \times (q_3)^2$	w_{133}	0,089	0,376	0,236	81,39
$(q_1)^2 \times q_3$	w_{113}	-2,306	0,376	-6,130	<0,01
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	v_{13}	-0,428	0,326	-1,313	19,4
$q_2 \times q_3$	b_{23}	0,406	0,434	0,934	35,40
$q_2 \times (q_3)^2$	w_{233}	1,064	0,376	2,829	<0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	w_{223}	-1,831	0,376	-4,867	<0,01
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	v_{23}	1,043	0,326	3,202	<0,01

Baseado no total de 27 experimentos foi construído os gráficos 3-D em função das respostas (R), e os dados experimentais foram previstos utilizando um modelo de quarta ordem (ver Eq. (5)) para os valores de redução da DQO e descoloração, apresentando suas dependências em relação aos valores dos POR.

A análise da ANOVA mostrou que o modelo previsto (Equação (5)) é válido, resultando em uma reprodução muito boa das respostas experimentais conforme apresentado nas Tabelas 7 e 8.

A análise da ANOVA apresentou nível de confiança de 99,99%, quando o nível de significância foi calculado na proporção do erro da média quadrática devido a regressão e os resíduos, sendo $< 0,01$. A análise estatística do planejamento fatorial 3^3 completo apresentou os valores dos POR que tem influência significativa na redução da DQO e descoloração, proporcionando os valo-

res estimados dos coeficientes a_1 , a_2 e a_3 . Todos os parâmetros em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ($p < 0,01\%$) para a eficiência do processo na redução da DQO e descoloração. O efeito negativo ($a_3 < 0$, ver Tabelas 5 e 6) em relação ao nível do pH inicial, sugere que a melhor eficiência do processo FF para a redução dos poluentes é obtida com pH inicial em meio ácido, resultados similares foram encontrados em outros trabalhos que afirmam a melhor eficiência dos POAs nas mesmas condições (Kajitvichyanukul & Jamroensan, 2008; Knittel & Schollmeyer, 2008; Makhotkina, et al., 2008; Primo, et al., 2008). A ação do Fe^{2+} exerce influência significativa na eficiência do processo FF para a redução da DQO, apresentando efeito negativo para os termos lineares ($a_1 = -3,744$) e efeito positivo para os termos quadráticos ($b_{11} = 8,494$) como apresentado na Tabela 5.

Tabela 7 - Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para a redução da DQO

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
				Calculado	Estatístico	
Regressão	15025,64	18	834,75	274,588	1,8	<0.01
Resíduos	188,34	62	3,04			
Total	15213,98	80				

Tabela 8 - Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para a descoloração

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
				Calculado	Estatístico	
Regressão	2333,02	18	129,61	76,36	1.8	<0.01
Resíduos	105,24	62	1,697			
Total	2438,27	80				

Resultados similares ocorrem para a ação do H_2O_2 , porém, em maiores proporções, sendo o efeito negativo para os termos lineares ($a_2 = -17,274$) e o efeito positivo para os termos quadráticos ($b_{22} = 21,278$) na redução da DQO (ver Tabela 5). Para a descoloração, os efeitos dos termos lineares e quadráticos do Fe^{2+} e do H_2O_2 são positivos (ver Tabela 6).

Combinando Fe^{2+} e H_2O_2 , estes apresentam significância na eficiência do processo apenas para a ação entre os termos quadráticos ($v_{12} = 2,608$, $p < 0,01\%$), e a combinação destes com o pH inicial apresenta influência significativa ($p < 0,01\%$) apenas para as ações com o H_2O_2 (b_{23} , w_{233} e v_{23}) como apresentado na Tabela 5. Resultados similares são verificados para a descoloração, quando apenas as interações quadráticas entre o pH inicial e o H_2O_2 (w_{233} , w_{223} e v_{23} , ver Tabela 6) apresentam influência significativa ($p < 0,01\%$).

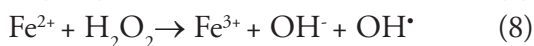
Os resultados apresentados podem ser visualizados na Figura 2. As melhores condições do processo FF são com o pH inicial 2,3 e as concentrações de $Fe^{2+} = 9,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $H_2O_2 = 65,5 \text{ mg L}^{-1}$, obtendo cerca de 97% de eficiência na redução da DQO.

3.3 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO ETS

A eficiência de oxidação foi monitorada com a redução da DQO, da turbidez, dos ST, STF, STV e em nove comprimentos de onda (228, 254, 284, 310, 404, 416, 483, 494,5 e 588 nm). Estes comprimentos de onda foram selecionados por estarem relacionados aos comprimentos de onda de máxima absorção dos compostos aromáticos simples (228nm), compostos aromáticos conjugados (254, 284 e 310 nm) e aos corantes Amarelo (404 nm), Laranja (416 nm), Preto (483 nm), Escarlate (494,5), Azul e Marinho (588 nm).

Utilizando as melhores condições operacionais do processo FF encontradas no planejamento fatorial 3^3 completo, foi obtido o espectro UV/vis em função do ETS não-tratado e tratado com o tempo de degradação estabelecido em 60 minutos conforme apresentado na Figura 3. O espectro apresenta que com 60 minutos de irradiação não há mais absorvâncias nos comprimentos de onda referentes aos corantes e que os compostos aromáticos são mais persistentes. A redução da absorvância indica a fragmentação das estruturas orgânicas com completa descolo-

ração do ETS e a perda parcial dos compostos aromáticos. Estes resultados podem ser explicados pela seguinte reação



representando a possível formação dos radicais hidroxila, que são as espécies responsáveis pela reação de caráter oxidativo do processo em estudo.

Baseado nos resultados obtidos na análise estatística foi realizado diferentes experimentos de FF utilizando as condições ótimas de processo, ou seja: pH inicial em 2,3 e as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 9,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 65,5 \text{ mg L}^{-1}$.

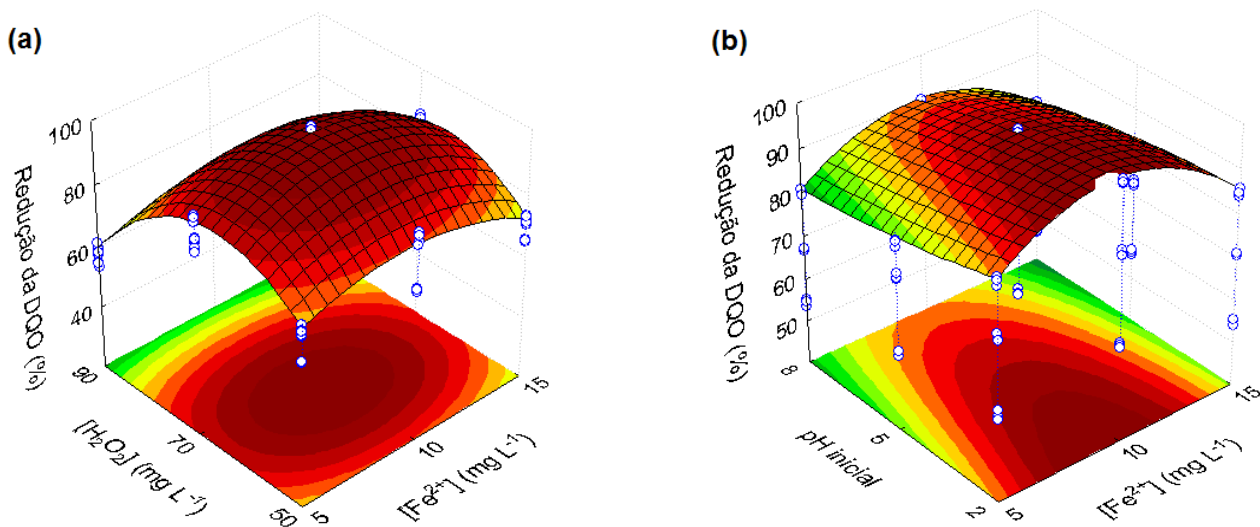


Figura 2 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento factorial 3^3 completo para o processo FF, utilizando o ETS tratado, com os dados experimentais (a) redução da DQO em função da concentração de Fe^{2+} (q_1) e concentração de H_2O_2 (q_2) e (b) redução da DQO em função da concentração de Fe^{2+} (q_1) e pH inicial (q_3)

Com o reator operando nestas condições foram retiradas alíquotas entre 5 e 90 minutos para verificar o efeito do tempo de irradiação para os melhores resultados na eficiência de redução da DQO, da turbidez, ST, STF e STV conforme apresentado na Figura 4. Após 5 minutos de tratamento via processo FF foi obtido o percentual de redução de 45%, 8%, 64%, 91% e 95% dos valores de ST, STF, STV, DQO e turbidez, respectivamente.

Após 30 minutos os valores de redução permanecem praticamente constantes, obtendo cerca de 52%, 15%, 70%, 99% e 99,5% de remoção dos valores de ST, STF, STV, DQO e turbidez, respectivamente.

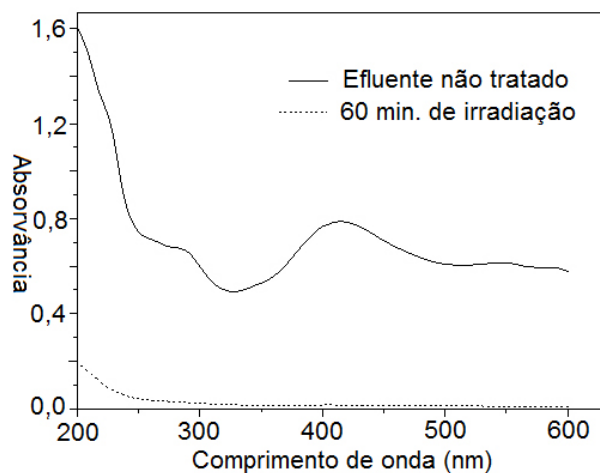


Figura 3 - Redução no valor da absorvância do ETS em função do tempo de irradiação

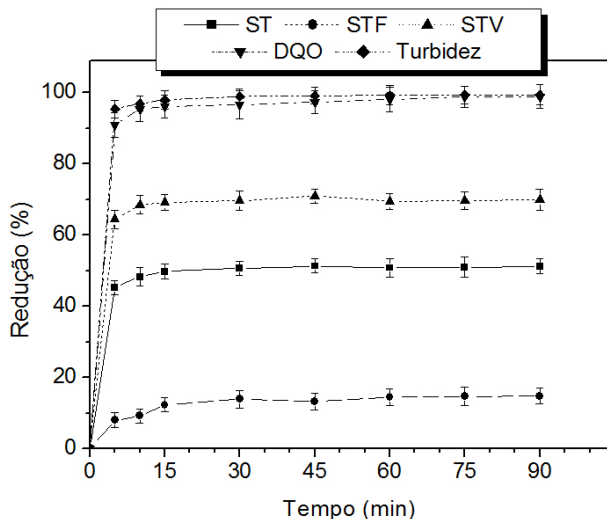


Figura 4 - Perfis de redução (ST, STF, STV, DQO e turbidez, %) em função do tempo de irradiação no processo FF quando utilizado o ETS não-tratado com pH inicial em 2,3 e as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 9,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 65,5 \text{ mg L}^{-1}$

A degradação dos corantes foi obtida com descoloração de 93%, 93%, 95%, 96% e 98% para os corantes Amarelo, Laranja, Preto, Escarlata, Azul e Marinho, respectivamente. O percentual de descoloração nos comprimentos de onda de máxima absorção de cada corante em função do tempo de reação é apresentado na Figura 5.

Nos comprimentos de onda 228, 254, 284 e 310 é revelada a degradação dos compostos aromáticos em função dos efeitos do peróxido. A Figura 6 apresenta o percentual de degradação nos comprimentos de onda de máxima absorção dos compostos aromáticos em função do tempo de irradiação. A eficiência na degradação apresenta aumentos regulares em todos os comprimentos de onda, em proporções menores para o 228 nm, por causa da interferência causada pelo H_2O_2 adicionado no início da reação. Após 60 minutos a eficiência de redução permanece constante obtendo 93%, 94%, 96% e 96,5% de redução da absorvância nos comprimentos de onda 228, 254, 284 e 310 nm, respectivamente.

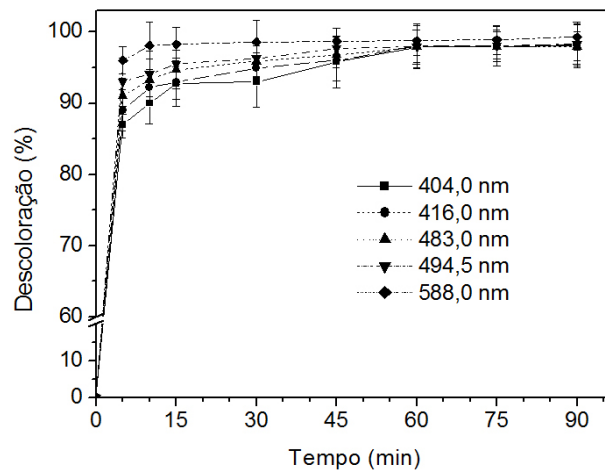


Figura 5 - Perfis de descoloração (%) nos comprimentos de onda de máxima absorção de cada corante em função do tempo de irradiação no processo FF, quando utilizado o ETS não-tratado com pH inicial em 2,3 e as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 9,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 65,5 \text{ mg L}^{-1}$

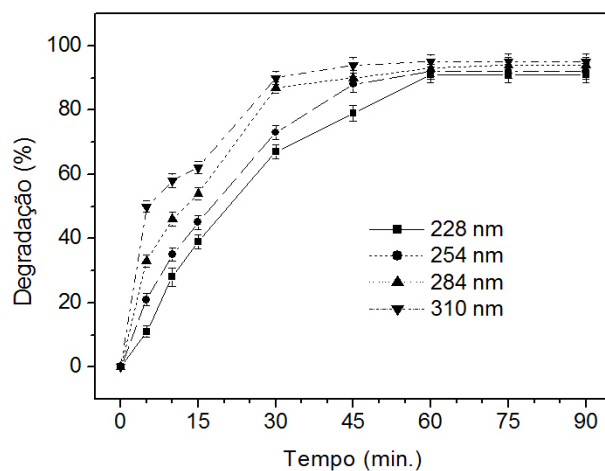


Figura 6 - Perfis de degradação (%) nos comprimentos de onda de máxima absorção dos compostos aromáticos em função do tempo de irradiação, quando utilizado o ETS não-tratado com pH inicial em 2,3 e as concentrações de $\text{Fe}^{2+} = 9,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 65,5 \text{ mg L}^{-1}$

Em geral, cinéticas de reações pseudo-primeira ordem podem prever a evolução na degradação de substratos com propriedades persistentes (Konstantinou & Albanis, 2004). A Tabela 9 apresenta o decaimento na absorvância para o ETS tratado via processo FF, em função das constantes da taxa de reação pseudo-primeira ordem e suas respectivas regressões lineares nos comprimentos de onda dos compostos aromáticos.

Tabela 9 - Porcentagem de degradação em 60 minutos de irradiação FF, constantes de reação (k) e regressão linear (R) para o ETS.

ETS	228 nm	254 nm	284 nm	310 nm
Degradação (%)	93	94	96	96,5
k (min ⁻¹)	0,048	0,064	0,073	0,090
R	0,997	0,991	0,993	0,992

Esta mesma análise não foi realizada nos comprimentos de onda dos corantes devido a degradação ser muito rápida. A Figura 7 apresenta a regressão linear encontrada no estudo cinético proposto. Assumindo que para esta reação, o radical hidroxila e o efluente são determinantes para a taxa de reação, podemos utilizar a Equação (9):

$$v = k_{OH} [OH^{\bullet}] C = k_{ap} C \quad (9)$$

onde C é a absorvância do efluente (Abs), k_{OH} é a constante da taxa de reação, e k_{ap} é a constante de pseudo-primeira ordem. Assim, a linearização encontrada com $\ln(Abs_0 \times 100 / Abs_t)$ é confirmada (Malato, et al., 2003).

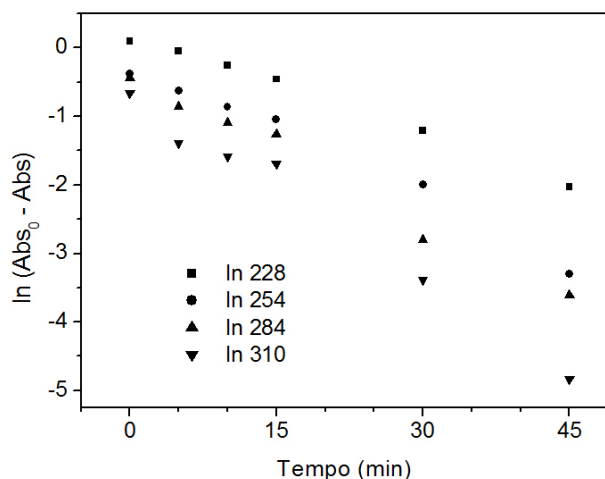


Figura 7 - Porcentagem de degradação do ETS em função do tempo de reação no processo FF para os comprimentos de onda de máxima absorção referentes aos compostos aromáticos

4. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos no planejamento fatorial 3³ completo, as variáveis pH ini-

cial e as concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ apresentam parâmetros estatisticamente significativos, há um nível de significância de 95%, para a eficiência de degradação pelo processo FF do ETS. Foram obtidos resultados satisfatórios com o processo FF operando nas melhores condições, sendo: pH inicial 2,3 e as concentrações de Fe²⁺ = 9,3 mg L⁻¹ e H₂O₂ = 65,5 mg L⁻¹. Nestas condições, os parâmetros físico-químicos e os corantes foram oxidados com apenas 5 minutos de irradiação, diferentemente dos compostos mais persistentes como os compostos aromáticos, que apresentaram resultados significantes de degradação com 60 minutos. Com o modelo estatístico e a cinética de reação propostos, o processo em estudo pode ser relacionado com a aplicação deste em escala real, já que os mesmos geraram um bom ajuste linear. Com os resultados apresentados, o processo FF pode ser considerado eficiente para a degradação dos compostos orgânicos podendo ser incorporado como parte dos sistemas de tratamento de efluentes tipicamente biológicos, já que estes caracterizam-se essencialmente por uma simples transferência de fases dos poluentes, geralmente ocasionando acúmulos de resíduos sólidos como o lodo, que por sua vez, continua sendo um problema de poluição ambiental. Desta forma, o processo FF é alternativa eficaz para a degradação completa dos poluentes amenizando os impactos nos recursos hídricos bem como reduzindo contaminações por subprodutos finais do processo.

5. AGRADECIMENTOS

À CAPES e a Fundação Parque Tecnológico Itaipu – PTI C&T/FPTI, pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Cisneros, R.L., Espinoza, A.G., Litter, M.I., 2002. Photodegradation of an azo dye on the textile industry. *Chemosphere*, 48, pp.393-399.
- Habibi, M.H., Hassanzadeh, A., Mahdavi S., 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal Photochemistry Photobiological. A: Chem.* 172, pp.89-96.

- Lucas, M.S., Peres, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 71, pp.236-244.
- Garcia, J.C., Simionato, J.I., da Silva, A.E.C., Nozaki, J., de Souza, N.E., 2009. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Solar Energy*. 83, pp.316-322.
- Rivas, F.J., Carbajo, M., Beltrán, F., Gimeno, O., Frades, J., 2008. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. *Journal of Hazardous Materials*. 155, pp.407-414.
- Garcia, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J., de Souza, N.E., 2007. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*. 147, pp.105-110.
- Quici, N., Morgada, M.E., Gettar, R.T., Bolte, M., Litter, M.I., 2007. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 71, pp.117-124.
- Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C., Yeh, R.Y., Hung, Y., 2007. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*. 73, pp.1-6.
- Durán, A., Monteagudo, J.M., Amores, E., 2008. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 80, pp.42-50.
- APHA, AWWA, WPCF, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Kajitvichyanukul, P., Jamroensan, A., 2008. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. *Journal of Environmental Management*. 86, pp.545-553.
- Knittel, D., Schollmeyer, E., 2008. Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers. *Journal of Hazardous Materials*. 154, pp.83-91.
- Makhotkina, O. S., Preis, S. V., Parkhomchuk, E. V., 2008. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 74, pp.134-140.
- Primo, O., Rivero, M. J., Ortiz, I., 2008. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. 153, pp.834-842.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 49 pp.1-14.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcón, D., Maldonado, M.I., Cáceres, J., Gernjak, W., 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*. 75, pp.329-336.