

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO RODAMINA
B VIA PROCESSOS OXIDATIVOS (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, FENTON E
FOTO-FENTON)**

Dissertação de mestrado

MORGANA RAFAELA SECCO

Porto Alegre, 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO RODAMINA
B VIA PROCESSOS OXIDATIVOS (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, FENTON E
FOTO-FENTON)**

Morgana Rafaela Secco

Orientadora: Prof^a. Dra. Liliana Amaral Féris

**Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção de título de
Mestre em Engenharia.**

Porto Alegre, 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação *Descoloração de Rodamina B em soluções aquosas via Processos Oxidativos Avançados*, elaborada por Morgana Rafaela Secco, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Profa. Dra. Aline Schilling Cassini

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Lílíana Amaral Féris, pela orientação, dedicação, apoio e ensinamentos ao longo deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, pelas colaborações.

Ao bolsista Leando Marques Paim, pelo auxílio na realização dos experimentos.

Ao PPGEQ, seus professores e funcionários pela completa estrutura oferecida na qualidade de recursos e serviços

Ao Badesul, por flexibilizar meus horários, quando necessário, em função de atividades do mestrado.

À minha família, aos meus amigos e ao meu namorado, pelo apoio, paciência e incentivo.

RESUMO

A geração de efluentes industriais contendo corantes consiste em um importante problema ambiental a ser resolvido. Neste contexto, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a descoloração de soluções aquosas contendo o corante Rodamina B em soluções aquosas através dos processos de fotólise direta (UV), degradação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fotólise química (UV/ H_2O_2), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Experimentalmente, soluções de concentração de 20 mg.L^{-1} de Rodamina B foram submetidas a diferentes condições oxidantes, sendo analisadas as descolorações após cada experimento através de espectroscopia UV-Vis no decorrer do tempo. Os processos de fotólise e degradação por peróxido de hidrogênio apresentaram descolorações muito baixas quando utilizados isoladamente. Quando combinados, o melhor resultado encontrado foi para $14,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, que forneceu uma descoloração de 69,85% em 2 horas de reação. Foi alcançada descoloração completa nos processos Fenton e foto-Fenton. A melhor condição de reação encontrada para ambos os processos foi para concentração inicial de $0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Para tal concentração inicial de peróxido, a melhor concentração inicial de Fe^{2+} encontrada foi de $0,11 \text{ mmol.L}^{-1}$ (relação H_2O_2 : Fe^{2+} de 5:1) para o processo Fenton e de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ (relação H_2O_2 : Fe^{2+} de 10:1) para o processo foto-Fenton. As análises de Carbono Orgânico Total (COT) apresentaram redução de 23,9% para o processo Fenton e 28,7% para o foto-Fenton.

ABSTRACT

This work aims to study the decolorization of the dye Rhodamine B in water solutions by Advanced Oxidation Processes like direct photolysis (UV), hydrogen peroxide degradation (H_2O_2), chemical photolysis (UV/ H_2O_2), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) and photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Solutions with concentration of 20 mg.L^{-1} of Rhodamine B were treated in different conditions, and the decolorizations of each experiment were analyzed by spectroscopy UV-Vis during the time. Photolysis processes and hydrogen peroxide degradation showed insignificant when used singly. When combined, the best result found was for hydrogen peroxide initial concentration of 14.4 mmol.L^{-1} , which decolorization was 69.85% in 2 hours reaction. Total decolorization was observed for Fenton e photo-Fenton processes. The best reaction condition found for boths processes was in initial hydrogen peroxide of 0.53 mmol.L^{-1} . With this hydrogen peroxide initial concentration, the best Fe^{2+} initial concentration was $0.106 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ ratio of 5:1) for Fenton and $0.053 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ ratio of 10:1) for photo-Fenton process. The TOC analysis present reduction of 23.9 % for Fenton reaction and 28.7% for photo-Fenton reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular da Rodamina B.....	19
Figura 2. Fotografia do reator.....	36
Figura 3. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20$) sob influência de luz UV.....	40
Figura 4. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob variadas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio.....	41
Figura 5. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob variadas concentrações de peróxido de hidrogênio e luz UV.....	43
Figura 6. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob reações Fenton com variadas concentrações.....	46
Figura 7. Solução de Rodamina B antes da reação Fenton e após 60 minutos de reação, com $0,53\text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 5:1.....	47
Figura 8. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob reações foto-Fenton com variadas concentrações.....	49
Figura 9. Solução de Rodamina B antes da reação foto-Fenton e após 60 minutos de reação, com $0,53\text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:1.....	51
Figura 10. Remoção percentual de cor e COT para as condições ótimas de operação dos processos Fenton (relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 5:1) e foto-Fenton (relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:1), concentração inicial de H_2O_2 de $0,53\text{ mmol.L}^{-1}$	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Propriedades da Rodamina B.....	19
Quadro 2. Processos de tratamento para a Rodamina B em solução aquosa encontrados na literatura.....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos estudados.....	37
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Fe²⁺ - Íon Ferroso

Fe³⁺ - Íon Férrico

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

POA – Processo Oxidativo Avançado

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
OBJETIVOS	15
Objetivos específicos	15
CAPÍTULO 1	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 Corantes	17
1.1.1. Rodamina B	18
1.2 Aspectos ambientais	20
1.3 Processos de Tratamento	21
1.4 Processos Oxidativos Avançados	25
1.5 Processos utilizados no estudo	27
1.5.1. Oxidação por Fotólise – Radiação Ultravioleta (UV).....	27
1.5.2. Oxidação por Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	28
1.5.3. Oxidação por Peróxido de Hidrogênio mais Luz UV (H ₂ O ₂ /UV).....	30
1.5.4. Fenton.....	31
1.5.5. Foto-Fenton	33
CAPÍTULO 2	36
MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
2.1 Reagentes.....	36
2.2 Equipamentos	36
2.3 Métodos	Error! Bookmark not defined.
2.4 Análises	39
CAPÍTULO 3	40
RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
3.1 Fotólise – Radiação Ultravioleta (UV).....	40
3.2 Oxidação Química por Peróxido de Hidrogênio.....	42

3.3	Peróxido de Hidrogênio + UV	43
3.4	Fenton.....	46
3.5	Foto-Fenton	50
CAPÍTULO 4		55
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		55
4.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS.....		59
ANEXO		69

INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial e o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, avanços são diários. Entretanto, juntamente com esta evolução, há um custo ambiental. Entre as consequências deste rápido crescimento estão os impactos ambientais e os grandes problemas de poluição. Agregado ao crescimento populacional, encontra-se o aumento da atividade industrial, a qual também contribui como fonte de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. Indústrias de diferentes tipologias, como as químicas, petrolíferas, têxteis, de papel e celulose, entre outras, são responsáveis pelo descarte de poluentes nocivos à natureza.

No que se refere aos recursos hídricos, de acordo com o Relatório da UNESCO (2003) houve um significativo crescimento na demanda mundial de água nos últimos anos, com os setores agrícola, industrial e doméstico, consumindo, respectivamente, 70%, 22% e 8% da água doce disponível, resultando na geração de grandes quantidades de águas residuais.

Dentro deste cenário, ao longo dos últimos anos os problemas ambientais têm adquirido relevância crescente na sociedade. A questão da escassez da água é matéria amplamente discutida e assume papel fundamental na atualidade. Ao mesmo tempo, a legislação tem evoluído no sentido de exigir das empresas padrões cada vez mais rigorosos. Assim, além de atenderem à legislação, as empresas também têm se preocupado em apresentar uma imagem ambientalmente correta, buscando constantemente alternativas de tratamento de efluentes e/ou reuso que sejam viáveis econômica e tecnicamente.

Há, comercialmente, mais de 100.000 corantes disponíveis, usados nos mais diversos processos industriais, entre eles nas indústrias têxteis, de cosméticos, alimentares, farmacêuticas, de papel e celulose, tingimento de roupas, tratamento de couros e de impressão. A produção global supera 800.000 toneladas por ano, e estima-se que aproximadamente 10% a 15% desta produção é descartada em efluentes durante a síntese, processamento ou aplicação dos mesmos (Zollinger, 1991).

Com o intuito de manter sua estrutura e cor, a maioria dos corantes possui um alto grau de estabilidade química e fotolítica. São produzidos para resistir ao tempo e à exposição à luz, à água e outros parâmetros, tais como transpiração. A estabilidade e resistência dos corantes à degradação torna difícil a remoção de cor das águas residuárias, visto que as mesmas não são prontamente degradadas sob as condições aeróbias que prevalecem em sistemas de tratamento biológico e, portanto, os efluentes despejados nos corpos d'água são muitas vezes coloridos (Araújo, 2002).

Águas coloridas são geralmente censuradas por motivos estéticos para fins agrícolas e de consumo. Além disso, a cor afeta a natureza da água, inibindo a penetração da luz solar e reduzindo assim a ação fotossintética. Além do impacto visual e da necessidade de cumprimento dos parâmetros de despejo de efluentes da legislação, alguns corantes são cancerígenos e mutagênicos, havendo, portanto, uma necessidade considerável para o tratamento destas substâncias antes da descarga (Kadirvelu et al., 2005).

Como resultado, a eliminação de corantes dos efluentes industriais antes de serem descartados ao meio ambiente é um desafio ambiental. Entre as técnicas existentes de tratamento, processos biológicos não consistem em solução completa para o problema, principalmente devido à resistência à degradação de alguns compostos. A remoção pode ser realizada por diferentes processos físicos e químicos, como adsorção, separação por membranas, oxidação por ozônio ou hipoclorito. Entretanto, estes métodos muitas vezes são caros e podem não eliminar a cor totalmente (Konstantinou & Albanis, 2004), além da maioria deles produzir um poluente secundário.

Entre muitas opções, o desenvolvimento de processos que sejam capazes de transformar os poluentes tóxicos e perigosos em compostos inofensivos apresenta uma das soluções mais eficazes. Neste sentido, os processos oxidativos avançados têm se mostrado muito eficientes, já que eles são capazes de mineralizar uma ampla faixa de poluentes orgânicos (Muruganandham & Swaminathan, 2004) e possuem grande eficiência para tratamento de efluentes recalcitrantes (Oller et al., 2011).

Entre os POAs, a reação Fenton é muito atrativa devido a sua simplicidade, disponibilidade e baixa toxicidade dos reagentes. É uma técnica útil, capaz de degradar contaminantes orgânicos em efluentes (Gogate & Pandit, 2004) e que tem se mostrado eficiente para o tratamento de efluentes com corantes.

Para remoção econômica de efluentes de corantes por processos Fenton e foto-Fenton, há a necessidade de se determinar as condições ótimas dos parâmetros experimentais. Estas condições são muito particulares e dependem do componente a ser tratado. Entre os corantes, a Rodamina B é utilizada principalmente nas indústrias têxtil e de coloração de ágatas e como marcador fluorescente de água. Apesar de estudos recentes explorando este corante e os processos Fenton, há uma carência de estudos que abordem o tratamento deste corante por estes processos.

OBJETIVOS

O presente trabalho visa estudar a descoloração do corante Rodamina B em soluções aquosas sintéticas via Processos Oxidativos Avançados. Os processos aplicados envolvem os processos de oxidação por fotólise (UV), oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peróxido de hidrogênio e radiação UV (UV/ H_2O_2), reações Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) e foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$).

Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em

- avaliar os cinco processos estudados em termos de eficiência de descoloração do corante Rodamina B.
- estudar o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na descoloração da Rodamina B pelos processos de H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton.
- estudar o efeito da concentração inicial de sulfato ferroso na descoloração da Rodamina B nos processos Fenton e foto-Fenton.
- estudar o efeito da luz UV na eficiência de descoloração dos processos H_2O_2 versus UV/ H_2O_2 e Fenton versus foto-Fenton.
- avaliar a mineralização do corante a partir da avaliação inicial e final do carbono orgânico total (COT) para a condição que apresentar melhor descoloração.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados tópicos pertinentes à remoção de Rodamina B de efluentes, embasado em literatura especializada, para melhor entendimento e contextualização do tema abordado.

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial.

Neste contexto, os problemas devido a ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade. A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem. Aliado a isso, um aumento da demanda em um cenário de estiagem reforça a importância da utilização consciente, mas também de tratamentos de efluentes eficientes e viáveis.

Entre os diferentes tipos de compostos aplicados em processos industriais, encontram-se os corantes. A presença de corantes em água é facilmente detectável a olho nu, sendo visíveis mesmo em concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1} . Devido a este comportamento, uma pequena quantidade de solução de corante lançada em efluentes pode causar uma acentuada mudança na coloração dos rios e também pode ser facilmente detectada pelo público e fiscalização ambiental. Além disso, pode apresentar efeitos tóxicos para as populações microbianas e ser prejudicial e/ou carcinogênico para mamíferos (Bouasla et al., 2010).

1.1 Corantes

Os primeiros indícios que se tem do uso de corantes são pelo homem Neandertal, há aproximadamente 180 mil anos. Entretanto, o primeiro uso de um corante orgânico é muito mais recente, aproximadamente há 4 mil anos, de acordo com os registros de corante azul índigo descoberto nos invólucros das múmias nas tumbas egípcias. As tinturas mais antigas eram constituídas basicamente de plantas, de suas raízes, cascas, folhas ou bagas. Os primeiros corantes sintéticos, entretanto, somente foram descobertos e começaram a ser produzidos em larga escala no final do século 19 (Gupta, 2009).

Corantes são compostos químicos normalmente aplicados na forma de soluções, tanto em água quanto em outros solventes, que se fixam, predominantemente por fenômenos em escala molecular, a um substrato. Dentro de um conjunto de requerimentos ideais, as substâncias corantes devem ser estáveis à luz, especialmente a ultravioleta, aos processos de lavagem e à ação da água. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras do substrato.

Os corantes são classificados por sua habilidade de absorver luz visível (400 a 700 nm) e é por esta razão que eles aparecem coloridos. São separados inicialmente em dois grandes grupos: orgânicos e inorgânicos. Cada um destes grupos pode ser subdividido em compostos naturais e sintéticos. Esta última classificação nem sempre é significativa, já que há corantes que possuem uma fonte originalmente natural mas que hoje são produzidos sinteticamente (Zollinger, 1987).

As moléculas de corantes são constituídas por duas partes: pelas estruturas designadas como auxocromos, que apresentam grupos doadores e receptores de elétrons e que têm como função fixar a cor no substrato, e por um grupo denominado cromóforo, responsável pela presença da cor. Os grupos cromóforos são caracterizados por exibirem sistemas com anéis aromáticos ou com ligações duplas conjugadas, sendo as mais comuns: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ e $-N=N-$. Os auxocromos podem ser: CO , NO_2 , OH , OCH_3 , NCH_3 , entre outros (Bergamini, 2007).

A degradação dos grupos cromóforos e, conseqüentemente, a eliminação da coloração, é um dos principais objetivos que normalmente se busca quando se realiza o tratamento de efluentes coloridos. As ligações duplas dos grupos cromóforos podem ser degradadas, dando origem a outras moléculas de menor complexidade, as quais geralmente não possuem a propriedade de absorver radiação na região visível do espectro eletromagnético.

Os maiores consumos de corantes acontecem nas indústrias têxtil, de tingimento, de papel e celulose, curtumes e de pintura e os efluentes destas indústrias, bem como aqueles provenientes de fábricas de tintas, tendem a conter corantes em quantidade considerável (Gupta, 2009).

1.1.1. Rodamina B

Rodamina é um nome genérico para uma família de compostos orgânicos de 5 corantes chamados fluoronas, cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e massa molar é $479,03 \text{ g.mol}^{-1}$. São utilizados como corantes traçadores para determinação de vazão e direção de fluxos d'água. Os corantes de rodamina fluorescem e podem ser medidos facilmente e a baixo custo com instrumento chamado fluorímetro (Costa, 2009).

Os corantes do tipo Rodamina são usados extensivamente em aplicações biotecnológicas tais como a microscopia de fluorescência, citometria de fluxo e os testes do tipo ELISA. Também são muito utilizados na manufatura de cartuchos para impressoras a jato de tinta. Corantes do tipo Rodamina são geralmente tóxicos, e são solúveis em água, metanol e etanol (Almeida, 2011).

Além disso, as rodaminas fazem parte da classe de corantes chamada xantenos. Devido à estrutura rígida, corantes xantenos tem um alto rendimento quântico de fluorescência e são normalmente mais estáveis que os derivados de fluoresceína e cumarina em condições aquosas (Macedo, 2012).

A Rodamina B é um corante vermelho básico com estrutura química indicada pela Figura 1. Apresenta alta estabilidade sob vários pH com considerável

resistência a fotodegradação e degradação oxidativa (Mittal & Venkobachar, 1996; Ai et al., 2007). O Quadro 1 mostra as propriedades da Rodamina B.

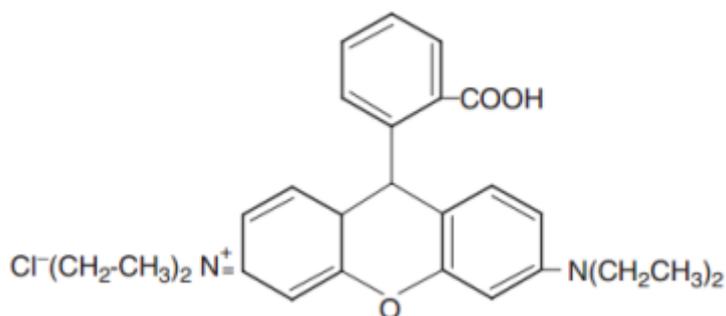


Figura 1. Estrutura molecular da Rodamina B.

Quadro 1. Propriedades da Rodamina B.

Nome sugerido	Rodamina B
Número CI	45170
Nome CI	Violeta Básico 10
Classe	Rodamina
Ionização	Básica
Solubilidade em água	0,78%
Solubilidade em etanol	1,47%
Adsorção máxima	56,5
Cor	Vermelha
Fórmula Empírica	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Massa Molar	479,03

Fonte: Kadirvelu et al., 2005.

A Rodamina B é um corante importante e é amplamente utilizado em várias indústrias, principalmente na produção de produtos têxteis e de produtos alimentares (Richardson et al., 2004). É utilizada também para o tingimento de produtos como algodão, seda, papel, bambu, palha e couro. Além disso, é amplamente utilizada como um corante biológico e encontra uma variedade de aplicações nas áreas de análise e fotoquímicas, especialmente nas análises de extração, espectrofotométricas e fluorométricas de urânio (Shakir, 2009). Também é um conhecido marcador fluorescente de água (Richardson et al., 2004).

Outra indústria que utiliza este corante é a de coloração de pedras preciosas. Pizzolato et al. (2002), descrevem impactos ambientais associados aos efluentes do tingimento de ágatas, especialmente com uso do corante Rodamina B. Valores elevados de cor, demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e baixa tensão superficial constituem pontos principais da indicação da carga poluente a ser tratada.

Mesmo sendo muito utilizada, a Rodamina B foi confirmada como agente cancerígeno e teratogênico, especialmente para as mulheres grávidas e crianças (Gupta e Suhas, 2009). De acordo com Rochat et al. (1978), é perigosa se ingerida por seres humanos e animais e causa irritação à pele, olhos e trato respiratório. A carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, neurotoxicidade e toxicidade crônica para os seres humanos e os animais foram comprovadas experimentalmente (IARC, 1987; Mirsalis et al., 1989; McGregor et al., 1991; Shimada et al., 1994). Assim, o desenvolvimento de métodos para a remoção deste corante de efluentes industriais assume elevada importância.

1.2 Aspectos ambientais

Apesar da grande quantidade de água nas correntes de efluente, corantes residuais podem se acumular na água de drenagem, causando um aumento gradativo na concentração de corante e na cor dessas correntes, reduzindo, assim, sua transparência. Isso pode vir a prejudicar as plantas presentes nos cursos d'água que receberão a água residuária, visto que os corantes absorvem a luz do sol, afetando, portanto, o processo de fotossíntese e causando a destruição das comunidades aquáticas presentes no ecossistema (Kuo, 1992). Além disso, alguns corantes podem apresentar toxicidade e carcinogenicidade.

No Brasil, não há legislação que estabeleça limites toleráveis de corantes nos efluentes e o mesmo se aplica para o caso da Rodamina B. Este controle de despejo é feito através do controle de cor de efluentes líquidos, de acordo com os padrões de qualidade dos corpos d'água (comumente rios) que recebem estes despejos. Os padrões de qualidade para corantes/cor encontram-se na Resolução Federal Conama número 20, de 18 de junho de 1986. Nesta mesma resolução,

limita-se a demanda bioquímica de oxigênio ($DBO_5^{20} = DBO$ 5 dias a $20^\circ C$) permitida nos corpos aquáticos.

Na legislação citada, cabe ressaltar pontos importantes no que se refere às águas doces:

- Artigo 4º (rios de classe 1): corantes artificiais virtualmente ausentes; cor natural; DBO_5^{20} até $3 \text{ mg O}_2.L^{-1}$.
- Artigo 5º e 6º (rios classe 2 e 3, respectivamente): não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais; cor até 75 mg Pt.L^{-1} ; DBO_5^{20} até $5 \text{ mg O}_2.L^{-1}$ (classe 2) e até $10 \text{ mg O}_2.L^{-1}$ (classe 3);

Considerando as águas salinas, os artigos 8º e 9º (corpos d'água de classe 5 e 6) destacam os parâmetros: corantes artificiais virtualmente ausentes, DBO_5^{20} até $5 \text{ mg O}_2.L^{-1}$ (classe 5) e até $10 \text{ mg O}_2.L^{-1}$ (classe 6).

Com relação à concentração de ferro solúvel, a Resolução CONAMA nº 430, em 13 de Maio de 2011, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece que os efluentes somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando o teor de ferro solúvel for inferior a 15 mg.L^{-1} .

Ressalta-se ainda que, no Estado do Rio Grande do Sul, a legislação é mais restritiva do que a legislação federal. O Conselho de Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) determinou por meio da Resolução nº 128/2006, que os efluentes somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo aos padrões de emissão para ferro solúvel de 10 mg. L^{-1} .

1.3 Processos de Tratamento

O crescente número de trabalhos avaliando a degradação do corante Rodamina B pode ser destacado como mais um indicativo da importância do tratamento de efluentes que possuem este corante.

O Quadro 2 apresenta os processos de tratamento para o corante Rodamina B em solução aquosa encontrados na literatura e os respectivos autores dos estudos.

Quadro 2. Processos de tratamento para a Rodamina B em solução aquosa encontrados na literatura.

Processo	Autores
Adsorção	Kannan & Sundaram, 2001; Guo et al., 2005; Kadirvelu et al., 2005; Jain et al., 2007; Gad et al., 2008; Selvam et al., 2008; Li et al., 2010; Prabhavathi et al., 2011; Khan et al., 2012;
Flotação iônica	Shakir et al., 2010
Degradação sonoquímica	Merouani et al., 2010; Zhu et al., 2012
Degradação fotocatalítica	Byrappa et al., 2006; Soares et al., 2006; Jain et al., 2007; Zhong et al., 2008; Liu et al., 2011; Li et al., 2013; .
Ozonização	Qin et al., 2009; Cuiping et al., 2011; Machado et al., 2012;
Fenton modificada	Xue et al, 2009; Fan et al., 2010; Zhang et al., 2012; .
Fenton heterogêneo	Hou et al., 2010; Cuiping et al., 2012; Gan et al., 2013.

Os estudos de adsorção da Rodamina B demonstram resultados satisfatórios para a remoção do corante e utilizam variados materiais como adsorventes, podendo-se citar: carvão ativado oriundo de subprodutos agrícolas (Gad et al., 2008); carvão ativado oriundo de sucata de pneus (Li et al., 2010); resíduos sólidos industriais (Kadirvelu et al., 2005); montmorilonita de sódio (Selvam et al., 2008); caulinita (Khan et al., 2012); casca de arroz e carvão ativado (Jain et al. 2007), dentre outros.

Apesar dos resultados positivos para a remoção do corante, evidencia-se que trata-se de um método onde há apenas a troca de fase do corante, e não sua degradação. Além disso, há a geração de um resíduo secundário que necessita ser posteriormente tratado. Além disso, segundo Guaritini & Zanoni (2000), apesar da técnica de adsorção ser bastante utilizada para volumes pequenos, este método é

considerado não econômico e muito lento.

Outra técnica utilizada para o tratamento da Rodamina B é a flotação. Este processo é baseado na diferença entre as propriedades superficiais das partículas. Através da adição de produtos químicos, as partículas que se deseja remover são tornadas hidrofóbicas. São então inseridas bolhas de ar no meio aquoso, que irão adsorver as partículas e estas serão arrastadas para a superfície. Assim como na adsorção, neste método há a separação do corante e não sua degradação, havendo a necessidade de tratamento posterior do resíduo. Shakir et al. (2009) obtiveram 95% de remoção de Rodamina B através do processo de flotação, utilizando brometo de cetiltrimetilamônio como agente tensoativo catiônico e lauril sulfato de sódio como agente tensoativo aniônico.

A degradação sonoquímica consiste na utilização de ondas de ultra-sons para a descoloração e degradação de corantes. O mecanismo proposto para os processos sonoquímicos é geralmente baseado na formação de espécies de radicais oxidantes gerados em eventos de cavitação violenta. Merouani et al. (2010), que estudaram a degradação sonoquímica da Rodamina B, obtiveram descoloração total da solução de 5 mg.L^{-1} com radiação ultrassônica de 300 kHz em 140 minutos de reação. Entretanto, a DBO não foi totalmente removida mesmo com um longo tempo de reação (240 minutos). A descoloração foi mais rápida quando foi adicionado ferro ao sistema, sendo que a velocidade de reação foi maior de acordo com a seguinte ordem: $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^0$. A taxa de reação também aumentou com a adição de peróxido de hidrogênio até uma concentração de 100 mg. L^{-1} . A principal desvantagem da degradação sonoquímica é a necessidade de estrutura adequada e gasto energético.

Fotocatálise também consiste em uma série de processos de oxidação avançada para a degradação do poluente. Neste processo, energia luminosa a partir de uma fonte de luz excita elétrons da banda de valência do catalisador para a banda de condução com uma série de reações que resultam na formação de radicais hidroxila. Os radicais hidroxila apresentam um elevado potencial de oxidação e, portanto, podem atacar a maioria das estruturas orgânicas, provocando a oxidação. Óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 ou sulfetos, tais como CdS , ZnS , entre outros, têm sido utilizados como fotocatalisadores no processo e o mesmo é

considerado adequado para uma vasta gama de corantes. As vantagens do processo são o potencial de utilização da luz solar sem a produção de lodos e redução considerável da DQO. No entanto, os principais inconvenientes são que existe limitação da penetração da luz, a incrustação de catalisadores e problema de separação fina de catalisador a partir do líquido tratado (Gogate & Pandit, 2004). Jain et al. (2007) demonstraram que a degradação fotocatalítica de 0,05 mmol.L⁻¹ de Rodamina B utilizando 0,015 g de TiO₂ como catalisador foi muito efetiva.

Outra técnica utilizada é a ozonização, que consiste em um método baseado na remoção de cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante. Uma grande vantagem deste processo é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto, não aumenta o volume da água residuária, podendo ser usado para grandes volumes de efluente, de modo razoavelmente rápido. As principais desvantagens são o curto tempo de vida deste oxidante (20 minutos) e os elevados custos do tratamento por este processo (Robinson et al., 2001).

Machado et al. (2012) obtiveram descoloração total da Rodamina B quando trataram 20 mg.L⁻¹ de corante por ozonização, em 40 minutos de reação, com fluxo de 1.141,08 mg.h⁻¹ de ozônio. Entretanto, perceberam não haver alteração relevante na DQO. Cuiping et al. (2011), que também estudaram métodos de degradação por ozônio (UV/O₃, US/O₃, O₃), encontraram os melhores resultados para o sistema UV/O₃ com 97,76% de descoloração e 39,72% de remoção de DQO, quando uma solução de 100 mg.L⁻¹ de corante foram tratados com 30 mL.min⁻¹ de ozônio durante 15 minutos.

O processo Fenton modificado consiste em utilização de peróxido de hidrogênio juntamente com Fe³⁺, ao invés do Fe²⁺ utilizado no processo tradicional. Esse processo possui a vantagem de não necessitar de acidificação inicial. Entretanto, a taxa de decomposição dos contaminantes orgânicos do Fenton modificado heterogêneo é menor do que a do Fenton convencional (Xue et al., 2012).

Outro método utilizado para tratamento de Rodamina B, o Fenton heterogêneo consiste na catálise heterogênea através da utilização do ferro oriundo de suportes insolúveis, como argila saponita, carbono, caulino, zeólita e sílica. A

principal vantagem deste processo com relação ao Fenton tradicional é a simplicidade na remoção de ferro ao final do processo. Embora estes catalisadores heterogêneos sejam eficazes, o método geralmente necessita processos sintéticos complexos e exigentes, tais como calcinação a temperatura elevada (Cuiping et al., 2012). Cuiping et al. (2012) estudaram a degradação de Rodamina B pelo processo Fenton heterogêneo com resíduos de grafite. Para uma solução inicial de 100 mg.L^{-1} de Rodamina B, a melhor condição encontrada foi para 50 g.L^{-1} de catalisador, com $350 \mu\text{m}$ e obtiveram 93,39% de descoloração e 49,02% de redução no carbono orgânico total.

Percebe-se uma grande quantidade de trabalhos envolvendo processos oxidativos avançados, que degradam o corante a partir de reações com agentes oxidantes, principalmente o radical hidroxila. Entretanto há uma carência de estudos sobre a degradação de Rodamina B em soluções aquosas a partir do processo Fenton tradicional, que é um processo simples e rápido. Esta é, portanto, a proposta deste estudo.

1.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados têm atraído grande interesse no tratamento de águas residuais desde a década de 90. Em princípio, POAs são baseados na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), os quais são altamente reativos e não seletivos oxidantes ($E^\circ=2,80 \text{ V}$), sendo capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como cátions e ânions, gerando dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos como produtos finais (Feng et al., 2003). Os POAs agem nos efluentes de modo a detoxificar, desinfetar, descolorir, desodorizar e aumentar a biodegradabilidade, apresentando ótimos resultados no tratamento de efluentes considerados recalcitrantes (Bacarim, 2007).

De maneira geral, a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações, muitas das quais envolvem radicais livres, iniciadas, por exemplo, pela remoção de um átomo de hidrogênio da molécula orgânica pelo

radical hidroxila. A baixa seletividade do radical hidroxila possibilita a transformação de um grande número de compostos tóxicos e ou recalcitrantes em tempos relativamente curtos. Devido ao alto poder oxidativo, pode conduzir à oxidação parcial ou à completa mineralização e/ou oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, como apresentado nas equações (1), (2) e (3), a seguir.



O ataque do radical hidroxila aos compostos orgânicos pode ocorrer devido a três mecanismos distintos (Gomes, 2009):

- remoção de hidrogênio a partir de ligações C-H, formando radicais R•;
- os HO• são transformados em hidróxido (HO⁻), ocorrendo, assim, uma reação de transferência de elétrons;
- os radicais orgânicos são formados devido às reações de adição que ocorrem entre o HO• e os compostos insaturados. Reações em cadeia vão surgindo devido aos radicais secundários, formados nas reações de adição, que podem novamente reagir com os outros HO• ou com outros compostos – mecanismo de adição radicalar.

Segundo Catalkaya & Kargi (2007), para que ocorra uma oxidação eficaz dos compostos orgânicos por parte do radical hidroxila (HO•), estes têm de ser formados continuamente *in situ* através de reações químicas e fotoquímicas, devido à sua grande instabilidade. A formação deste radical é normalmente acelerada pela combinação de agentes oxidantes, tais como ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sais férricos (Fe³⁺) e luz UV.

Como os POAs provocam a destruição dos contaminantes através de uma série de reações químicas, e não os transferindo para outra fase, faz com que esses métodos sejam muito vantajosos em relação aos processos de tratamento convencionais. Outra vantagem importante é a possível redução da toxicidade do

efluente durante seu tratamento. Isto se deve à curta existência do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$): o oxidante somente existe durante o processo de oxidação, sendo posteriormente reduzido a hidróxido ou combinado com íons H_3O^+ para produzir água.

Algumas outras vantagens com relação a estes métodos são: rapidez e eficiência das reações; grandes modificações no efluente, muitas vezes mineralizando-o completamente; não geração de lodo na maioria dos casos; transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis; possibilidade de serem utilizados para tratamento de contaminantes em concentrações muito baixas, tais como partes por bilhão (ppb); possibilidade de utilização como pré-tratamento ou como tratamento final (Bacarin, 2007). Além disso, requerem baixas áreas de tratamento e baixo consumo de energia (Manenti, 2011).

Entretanto, como desvantagens pode-se citar ser um processo relativamente caro, apresentando algumas dificuldades na sua implementação em grande escala, tais como a necessidade de fontes de radiação ou eletrodos, adição constante de reagentes instáveis como ozônio, peróxidos, entre outros (Bacarin, 2007). Além disso, as reações necessitam de meio ácido para ocorrer e as reações Fenton necessitam de ferro extra que, algumas vezes, tem de ser posteriormente removido (Alhamedi et al., 2009).

1.5 Processos utilizados no estudo

A seguir, são apresentados e discutidos os processos de oxidação química que foram objeto de estudo deste trabalho. Ressalta-se que o estudo dos processos de UV e peróxido de hidrogênio utilizados isoladamente tiveram como principal objetivo avaliar as suas influências sobre a descoloração do corante quando os mesmos foram utilizados sozinhos.

1.5.1. Oxidação por Fotólise – Radiação Ultravioleta (UV)

Este processo envolve o uso de lâmpadas UV sem oxidantes ou catalisadores, e a fotodegradação está limitada a compostos que absorvem extensamente luz entre os comprimentos de onda determinados pela lâmpada utilizada, os quais mudam sua estrutura molecular por rearranjo ou por fragmentação. Apesar da maioria dos contaminantes e corantes serem estáveis à exposição de luz UV, em alguns casos a utilização isolada de incidência desta radiação é suficiente para descolorir parcial ou totalmente alguns tipos de corantes.

Segundo Legrini et al. (1993), a foto-oxidação ocorre pela excitação eletrônica do contaminante orgânico. Esta transformação química, na sua maior parte, ocorre por rearranjo, ou seja, por reações de transferência de energia e elétrons e, por reações de fragmentação, que podem ser homolíticas ou heterolíticas.

A fotólise é um processo de baixa eficiência quando comparada com as tecnologias que geram radicais hidroxila. Normalmente é praticada para tratamento de compostos simples na água, mas geralmente a mineralização não ocorre, necessitando a adição de oxidantes. A maioria dos estudos é feita para quantificar a sua contribuição em processos de degradação, atuando geralmente de forma combinada, como exemplo, com H_2O_2 e Fenton.

Para que se possa avaliar a influência da luz UV, vários estudos fazem a análise da sua influência isolada e depois a comparam com a utilização do agente oxidante, como Jaim et al. (2005), que estudou a degradação da Rodamina B; Araújo (2002), que analisou Azul Reativo 19; Muruganandham & Swaminathan (2004), estudaram Laranja Reativo 4; Yassumoto (2007), estudou quatro corantes azo (AO7, DO34, DR23, DY36) e Lucas & Peres (2006), Preto Reativo 5.

1.5.2. Oxidação por Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

De acordo com US Peroxide (2015), a utilização de peróxido de hidrogênio para redução de DBO e DQO de águas residuárias é praticada há muitos anos. Embora o custo da remoção de DBO e DQO por oxidação química seja tipicamente

maior do que por métodos físicos ou biológicos, existem situações específicas que justificam o seu uso, as quais incluem:

- pré-digestão de águas residuárias que contenham nível moderado a alto de compostos tóxicos, inibidores ou recalcitrantes para tratamento biológico, como por exemplo pesticidas, resinas, fluidos refrigerantes e corantes;
- pré-tratamento de águas residuárias com elevadas ou muito baixas vazões;
- intensificação da separação de orgânicos em processos de flotação e sedimentação;
- suplemento de oxigênio dissolvido (OD) quando ocorre sobrecarga temporária ou falha de equipamentos em sistemas de tratamento biológico.

Assim, dependendo da situação, o peróxido de hidrogênio pode ser usado como um processo individual, ou em conjunto com outros processos (físicos ou biológicos) existentes. Ozônio, radiação ultravioleta e ferro podem também ser combinados com peróxido de hidrogênio. Se uma grande fração da DBO/DQO da água residuária for devido à presença de compostos inorgânicos reduzidos de enxofre, o tratamento com apenas peróxido de hidrogênio é geralmente efetivo. Entretanto, se compostos tais como fenóis, aminas, parafinas ou outros de difícil degradação por peróxido de hidrogênio forem os principais contaminantes, torna-se necessária a combinação do peróxido com ozônio (H_2O_2/O_3), radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) ou ferro (H_2O_2/Fe^{2+}), obtendo-se processos oxidativos avançados. O tipo de sistema a ser escolhido depende do tipo de composto a ser degradado (US Peroxide, 2015).

Geralmente este processo é estudado em comparação com outros processos, como Fenton e foto-Fenton, para que a influência dos reagentes fique evidenciada. Alguns estudos que utilizaram oxidação por peróxido de hidrogênio para tratamento de corantes foram: Araújo (2002), Azul Reativo 19; Lucas et al. (2006), Preto Reativo; Muruganandham & Swaminathan (2004), Laranja Reativo 4;

Yassumoto (2007); quatro corantes azo; Hou et al. (2010) e Cuiping et al. (2012), para a Rodamina B.

1.5.3. Oxidação por Peróxido de Hidrogênio e Luz UV (H₂O₂/UV)

A combinação entre a fotólise ultravioleta e o peróxido de hidrogênio é um dos processos oxidativos avançados mais apropriados na degradação dos compostos orgânicos tóxicos, uma vez que este processo ocorre na natureza de modo espontâneo (Catalkaya & Kargi, 2007), além de não gerar poluente secundário quando há consumo total do peróxido.

De acordo com Machado (2007), embora ocorra a degradação de algumas moléculas orgânicas somente pela radiação UV, através da quebra de ligações e da geração de HO•, a sinergia entre a fotólise ultravioleta e o peróxido de hidrogênio torna-se muito mais eficiente do que esta e o agente oxidante isolados, visto que ocorre uma maior formação dos HO• a uma velocidade bem superior.

De acordo com Hunt & Taube (1952), a geração de HO• pelo processo UV/H₂O₂ se dá conforme a equação (4):



Onde $h\nu$ representa radiação ultravioleta.

Em um meio com excesso de peróxido e altas concentrações de HO•, há a tendência de existirem reações competitivas que possuem um efeito inibitório para a degradação, pois os radicais HO• tendem a se recombinar e reagir, de acordo com as equações (5) a (7) (Hunt & Taube, 1952).



É de extrema importância a determinação da quantidade ideal de peróxido de hidrogênio para cada reação. Uma vez que radicais hidroxila são formados, eles podem reagir com compostos orgânicos (conduzindo a espécies oxidadas), com íons ou com peróxido de hidrogênio não reagido, conduzindo, neste caso, formação de oxigênio molecular inativo. Um aumento na concentração do oxigênio dissolvido durante o andamento da reação é, então, um sinal de uso ineficiente de peróxido de hidrogênio, como exposto por Santos-Juanes et al. (2011). As reações parasíticas afetam a eficiência da degradação global e podem causar um crescimento significativo dos custos operacionais (Doumic et al., 2012).

Fatores como pH, temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio devem ser monitorados. Assim, torna-se necessário determinar, para cada caso, uma quantidade ótima de peróxido de hidrogênio, de modo a evitar seu excesso e, conseqüentemente, evitar que haja redução na degradação dos contaminantes.

Este processo apresenta algumas limitações e desvantagens. O elevado consumo de energia e de agente oxidante que são regulados pela intensidade da radiação UV e pelo tempo de reação para uma remoção eficaz dos poluentes, assim como o custo dos reatores fotoquímicos e fontes de radiação podem tornar o método H_2O_2/UV pouco viável.

Alguns estudos que abordaram a degradação de corantes pelo processo peróxido de hidrogênio mais radiação UV foram: Martins et al. (2011), com o corante Preto Biozol UC; Araujo (2002), com o Azul Reativo 19; Muruganandham & Swaminathan (2005), com Amarelo Reativo 14.

1.5.4. Fenton

Entre os POAs, a reação Fenton é muito atrativa devido a sua simplicidade, baixo custo, disponibilidade e baixa toxicidade dos reagentes. É uma técnica útil, capaz de degradar contaminantes orgânicos em efluentes até certo nível de toxicidade (Gogate & Pandit, 2004). Os reagentes necessários são relativamente baratos e não há necessidade de equipamentos especiais. A reação (8), a seguir,

ocorre quando, em um meio ácido, peróxido de hidrogênio é adicionado a um sistema aquoso contendo o substrato orgânico e íons ferrosos (Lucas & Peres, 2006):



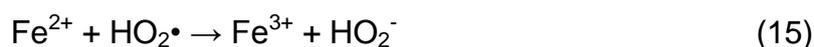
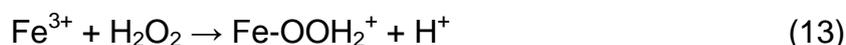
O íon ferroso inicia e acelera a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais hidroxila. Então, os radicais hidroxila são capazes de atacar rapidamente os substratos orgânicos (RH) e causar decomposição química desses compostos por abstração do H e adição de ligações insaturadas C-C, conforme reações (9) a (11).



Várias reações competitivas envolvendo Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , radicais hidroxila e hidroperoxila, e radicais derivados do substrato, podem também estar envolvidas. Radicais hidroxila podem também ser expulsos por reagirem com Fe^{2+} ou peróxido de hidrogênio:



O Fe^{3+} formado nas reações (8) e (12) pode reagir com o H_2O_2 seguindo um mecanismo que envolve os radicais hidroxila e hidroperoxila, com geração de Fe^{2+} (Lucas & Peres, 2006), de acordo com as reações (13) a (16), a seguir.



Kang et al. (2000) demonstraram que processos Fenton poderiam ser adotados rapidamente em um sistema de tratamento de efluentes têxteis, sem a

necessidade de alterações nas instalações existentes. As únicas mudanças na operação do processo seriam na adição de H_2O_2 e Fe^{2+} , assim como o ajuste de pH. O uso de Fe^{2+}/H_2O_2 como um oxidante para tratamento de água é atrativo já que ferro é altamente abundante e não tóxico, e a solução aquosa a 30% de peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio e não prejudicial ao ambiente.

A literatura apresenta diversos estudos que abordam o tratamento de efluentes contendo corantes através do processo Fenton, geralmente obtendo resultados satisfatórios, o que pode ser um indicador da eficiência deste processo para o tratamento desta classe de poluentes. O Quadro 3 apresenta uma listagem destes estudos com os autores e os respectivos corantes tratados.

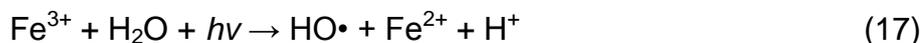
Quadro 3. Estudos encontrados na literatura da utilização do processo Fenton para tratamento de diversos corantes.

Autores	Corantes
Araujo (2002)	Azul Reativo 19
Meriç et al. (2004)	Preto Reativo 5
Muruganandham & Swaminathan (2004)	Laranja Reativo 4
Hsueh et al. (2005)	Corantes azo: Vermelho MX-5B, Preto Reativo 5, Laranja G
Muruganandham & Swaminathan (2005)	Amarelo Reativo 14
Lucas & Peres (2006)	Preto Reativo 5
Modirshahla et al. (2007)	Amarelo Ácido 23
Papic et al. (2009)	Corantes reativos: RY3, RB2 e RV2
Gomes (2009)	Corantes azo: azorubina e tartrazina
Martins et al. (2011)	Preto Biozol UC
Doumic et al. (2013)	Laranja G

1.5.5. Foto-Fenton

No processo foto-Fenton, além das reações anteriores referentes ao processo Fenton, a formação de radical hidroxila também ocorre pela reação (4),

apresentada anteriormente no processo H₂O₂/UV, e pela reação (17), ambas apresentadas a seguir.



A adição de luz UV ao processo Fenton pode ser um interessante aliado na descoloração do corante em virtude de sua capacidade de aumentar a formação de radicais hidroxila. Além disso, a luz UV leva também à reciclagem de catalisador ferroso pela redução de Fe³⁺, conforme equação (17). Neste sentido, a concentração de Fe²⁺ é aumentada e a reação global é acelerada.

Entre os POAs, a oxidação usando reagentes Fenton e foto-Fenton tem se mostrado como um método de tratamento atrativo e promissor para a efetiva descolorização e degradação de corantes. Malik & Saha (2003) demonstraram que a taxa de remoção é fortemente dependente da concentração inicial de corante, Fe²⁺ e H₂O₂. Muruganandham & Swaminathan (2004) conduziram estudos nos quais resultados similares foram obtidos. Eles sugerem um pH de 3 como ótimo pH para processos Fenton e foto-Fenton.

Hsueh et al. (2005) estudaram o efeito do pH nos sistemas Fenton e Fenton modificado (Fe³⁺ em solução) na remoção de corantes azo, e observaram valores de pH ótimos na faixa de 2,5 a 3,0, para ambas as reações. Para o valor de pH igual a 1,5, a taxa de descoloração do corante diminuía drasticamente, revelando o efeito dos íons H⁺ sobre a atividade dos radicais hidroxila. Quando o pH foi superior a 3, foi observada baixa eficiência na descoloração. Isto pode ser explicado pela hidrólise do Fe³⁺ em solução, reduzindo a taxa de produção dos radicais hidroxila.

Muitos dos trabalhos que estudam o processo Fenton também analisam a eficiência do processo foto-Fenton. O Quadro 4 apresenta uma listagem do tratamento de diferentes corantes utilizando o processo foto-Fenton tradicional.

Quadro 4. Estudos encontrados na literatura da utilização do processo foto-Fenton para tratamento de diversos corantes.

Autores	Corantes
---------	----------

Araujo (2002)	Azul Reativo 19
Muruganandham & Swaminathan (2004)	Laranja Reativo 4
Muruganandham & Swaminathan (2005)	Amarelo Reativo 14
Lucas & Peres (2006)	Preto Reativo 5
Modirshahla et al. (2007)	Amarelo Ácido 23
Papic et al. (2009)	Corantes reativos: RY3, RB2 e RV2
Martins et al. (2011)	Preto Biozol UC
Punzi et al. (2012)	Vermelho Remazol e Azul Remazol

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, equipamentos e metodologias utilizados na realização dos experimentos. Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no Laboratório de Separação e Operações Unitárias - LASOP do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: Rodamina B (Dinâmica®); peróxido de hidrogênio P.A. (Química Moderna®), 30-32% (P/V); sulfato ferroso heptahidratado (Synth®), 99%; ácido clorídrico (Synth®), 1 M,; hidróxido de sódio(Synth®), 1 M.

2.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para as reações com peróxido de hidrogênio e reações Fenton foram: agitador magnético Fisatom modelo 754A e frasco Becker de 250 mL.

Para as reações com utilização de luz UV (UV, Peróxido de Hidrogênio + UV e Foto-Fenton) foi utilizado um reator, conforme fotografia apresentada na Figura 2, com as seguintes características: frasco de vidro de 2 L, com 8 lâmpadas fluorescentes da marca Xelux, com comprimento de onda de 365 nm, na parte externa. Cada lâmpada tem 8 W de potência e $0,7 \text{ mW.cm}^{-2}$ de intensidade média de radiação UV. A intensidade da radiação foi medida por um radiômetro marca Cole-

Parmer Instruments Co. Também foi utilizado agitador mecânico da marca Tecnal (modelo TE-039).

Para as análises, os equipamentos utilizados foram os seguintes: espectrofotômetro UV-VIS (PG Instruments T80); analisador de pH (Digimed, modelo DM 22); cronômetro (Unilab); analisador de carbono (Shimadzu modelo TOC-5000A).



Figura 2. Fotografia do reator com luz UV utilizado nos experimentos em laboratório.

2.3 Procedimento Experimental

O corante Rodamina B foi pesado e dissolvido em água para preparo de solução estoque na concentração aproximada de 1 g.L^{-1} . A partir desta solução foram preparadas soluções de 20 mg.L^{-1} de Rodamina para cada experimento. Esta concentração inicial do corante foi a mesma escolhida por Machado e Stülp (2013), que simularam a concentração de um efluente real de tingimento de ágatas. Os experimentos realizados para os processos peróxido de hidrogênio e Fenton foram realizados a partir de soluções iniciais de 200 mL. Para os experimentos que utilizaram luz UV (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton) as reações de concentração de 20

mg.L⁻¹ de Rodamina B foram preparadas em soluções de 2 L, no reator. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A solução de inicial Rodamina B foi colocada no reator ou frasco e, em seguida, foi ajustado o pH para 3. A seguir foi adicionado sulfato ferroso heptahidratado (apenas para Fenton e Foto-Fenton) e peróxido de hidrogênio (exceto para o processo UV). Simultaneamente foram ligadas as lâmpadas, para o caso das reações com presença de luz UV, e acionado o cronômetro.

A Tabela 1 apresenta as concentrações dos reagentes utilizados nos processos estudados.

Tabela 1. Processos estudados.

Processo	C _{H₂O₂} (mmol.L ⁻¹)	C _{Fe₂₊} (mmol.L ⁻¹)	Relação H ₂ O ₂ :Fe ²⁺
UV	-	-	-
Peróxido de Hidrogênio	1,6	-	-
	4,8	-	-
	14,4	-	-
	43,2	-	-
Peróxido de Hidrogênio + UV	1,6	-	-
	4,8	-	-
	14,4	-	-
	43,2	-	-
Fenton	0,53	0,05	10:1
	0,53	0,11	5:1
	1,6	0,16	10:1
	1,6	0,32	5:1
	4,8	0,48	10:1
	4,8	0,96	5:1
Foto-Fenton	0,53	0,05	10:1
	0,53	0,11	5:1
	1,6	0,16	10:1
	1,6	0,32	5:1
	4,8	0,48	10:1
	4,8	0,96	5:1

Para todas as condições estudadas a concentração inicial de Rodamina B utilizada foi de 20 mg.L⁻¹.

2.4 Análises

Durante a realização de todos os experimentos, amostras de 2 mL foram retiradas para análise em tempos pré-determinados (1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 segundos). Cada amostra retirada foi diluída para 20 mL e basificada para pH 10, para que ocorresse o término da reação. Foram feitas análises de espectrofotômetro UV para avaliar a descoloração do corante.

A remoção de cor foi avaliada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda de absorbância máxima das soluções, que no caso da Rodamina B é de 556 nm, conforme análise de varredura feita no equipamento.

Foi feita análise de Carbono Orgânico Total (COT) para a solução final das melhores condições de operação para Fenton e foto-Fenton. Para o COT das amostras foi utilizado um analisador de carbono marca Shimadzu modelo TOC-5000A. Esse sistema é baseado em uma oxidação via combustão catalítica usando um método de detecção por infravermelho não dispersivo. O gás de arraste utilizado foi ar sintético ultrapuro e a temperatura de combustão é de 680°C. Os resultados foram expressos em mg C.L⁻¹.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos experimentos em bancada e suas análises. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos nos processos de fotólise, peróxido de hidrogênio e peróxido de hidrogênio mais luz UV e, posteriormente, os resultados de Fenton e foto-Fenton. O Anexo 1 apresenta uma tabela com todos os resultados, concentrações e índices de remoção dos experimentos realizados.

3.1 Fotólise – Radiação Ultravioleta (UV)

Estes experimentos objetivaram observar os efeitos da luz UV na descoloração da Rodamina B para que se pudesse verificar a influência deste processo quando aplicado isoladamente. Assim, foi analisado o comportamento da remoção de cor da solução sob este efeito no decorrer do tempo, conforme mostra Figura 3. Os pontos experimentais estão unidos por linha tracejada para facilitar a visualização.

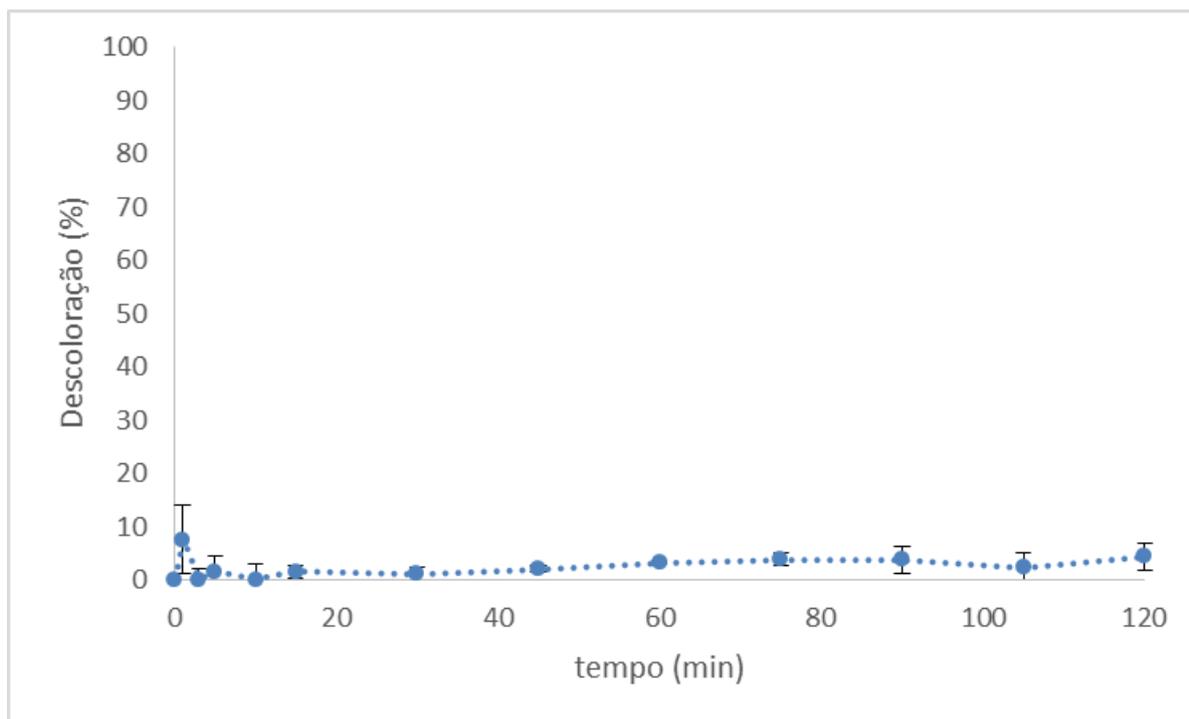


Figura 3. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob influência de luz UV.

Percebe-se que houve pouca descoloração utilizando somente luz UV. O valor máximo foi de 7,6% após um minuto. Entretanto, esse valor reduziu em seguida e finalizou em 4,4% nos 120 minutos de reação.

No estudo do corante Laranja Reativo 4 com concentração inicial de $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, Muruganandham & Swaminathan (2004) também observaram descoloração desprezível quando as soluções de corantes foram submetidas somente ao efeito de luz UV durante 150 minutos. Yassumoto (2007) obteve máximo de 6% de descoloração entre os quatro corantes azo estudados (AO7, DO34, DR23, DY86), com concentração inicial dos corantes de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ durante 6h. Já os estudos de Araújo (2002), que analisou Azul Reativo 19, mostraram um decréscimo na descoloração conforme se aumentava a concentração inicial de corante (de 10 mg.L^{-1} a 91 mg.L^{-1}), variando de 4,5% a 32,1%. Lucas & Peres (2006) demonstraram descoloração relevante, neste caso para o corante Preto Reativo 5, com concentração inicial de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, que apresentou descoloração de 79,7% quando submetido somente à luz UV durante 240 minutos.

Jaim et al. (2005) estudaram a descoloração de Rodamina B, com concentração inicial de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($2,4 \times 10^{-5} \text{ mg.L}^{-1}$) na presença de luz UV e

verificaram que não houve alterações significativas na absorbância quando a luz UV foi usada isoladamente durante 60 minutos.

Estes resultados confirmam a estabilidade fotolítica da maioria dos corantes utilizados, entre eles a Rodamina B. Segundo Yassumoto (2007), a maioria dos corantes usados na indústria é resistente à degradação UV e, assim, a fotólise direta dessa classe de compostos, presentes em água residuária, pode ser difícil e/ou extremamente lenta.

3.2 Oxidação Química por Peróxido de Hidrogênio

Para estudo da influência do peróxido de hidrogênio na descoloração do corante, foram feitas análises de absorbância no decorrer de 60 minutos de reação para diferentes concentrações iniciais de peróxido. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos.

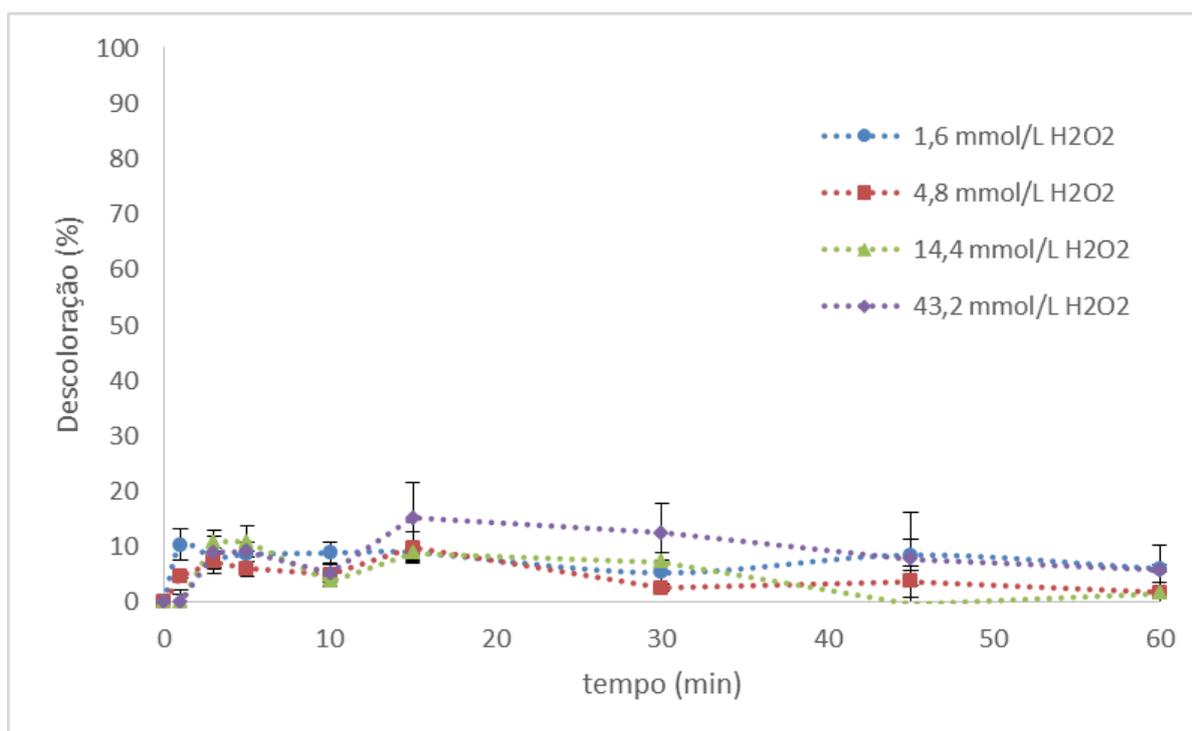


Figura 4. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob variadas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio.

Os dados demonstram que, para todas as concentrações iniciais analisadas, a utilização de peróxido de hidrogênio não pode ser considerada relevante, pois atinge valores inferiores a 11% de descoloração.

Araújo (2002) não verificou descoloração do corante Azul Reativo 19 com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} quando peróxido de hidrogênio foi utilizado isoladamente durante 200 minutos, assim como Lucas et al. (2006) também não observaram descoloração para o corante Preto Reativo 5 com concentração inicial de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em reação de 240 minutos. Muruganandham & Swaminathan (2004) obtiveram somente 8,6% de descoloração de Laranja Reativo 4, com concentração inicial de $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, na oxidação com peróxido de hidrogênio em 150 minutos. Yassumoto (2007) obteve máximo de 6,5% de descoloração em 3h de reação para os quatro corantes azo estudados (AO7, DO34, DR23, DY86), com concentração inicial dos corantes de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em 3 diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio quando realizou as reações com o reator fechado; com o reator aberto as descolorações foram superiores a 30%, obtendo até 96% de descoloração máxima, demonstrando uma possível influência da presença do oxigênio atmosférico na oxidação do corante.

Para a Rodamina B, Hou et al. (2010) verificaram descoloração desprezível para concentração inicial de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($47,9 \text{ mg.L}^{-1}$) de corante quando utilizado 2 mmol.L^{-1} de peróxido de hidrogênio durante 60 minutos. Cuiping et al. (2012) obtiveram descoloração de Rodamina B ($C_{\text{inicial}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) de 5% com utilização de 10 g.L^{-1} ($293,97 \text{ mmol.L}^{-1}$) de H_2O_2 durante 240 minutos.

Os resultados demonstram que, além da estabilidade fotolítica, a maioria dos corantes, incluindo a Rodamina B, também apresenta estabilidade química. Assim, o poder oxidante do peróxido do hidrogênio utilizado isoladamente não é suficiente para degradar o corante.

3.3 Peróxido de Hidrogênio + UV

Para as mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas na análise anterior, foi realizada análise combinada com luz UV, conforme Figura 5.

Como não se verificou uma estabilização na descoloração durante os primeiros 60 minutos de reação, optou-se por aumentar o tempo de reação para 120 minutos.

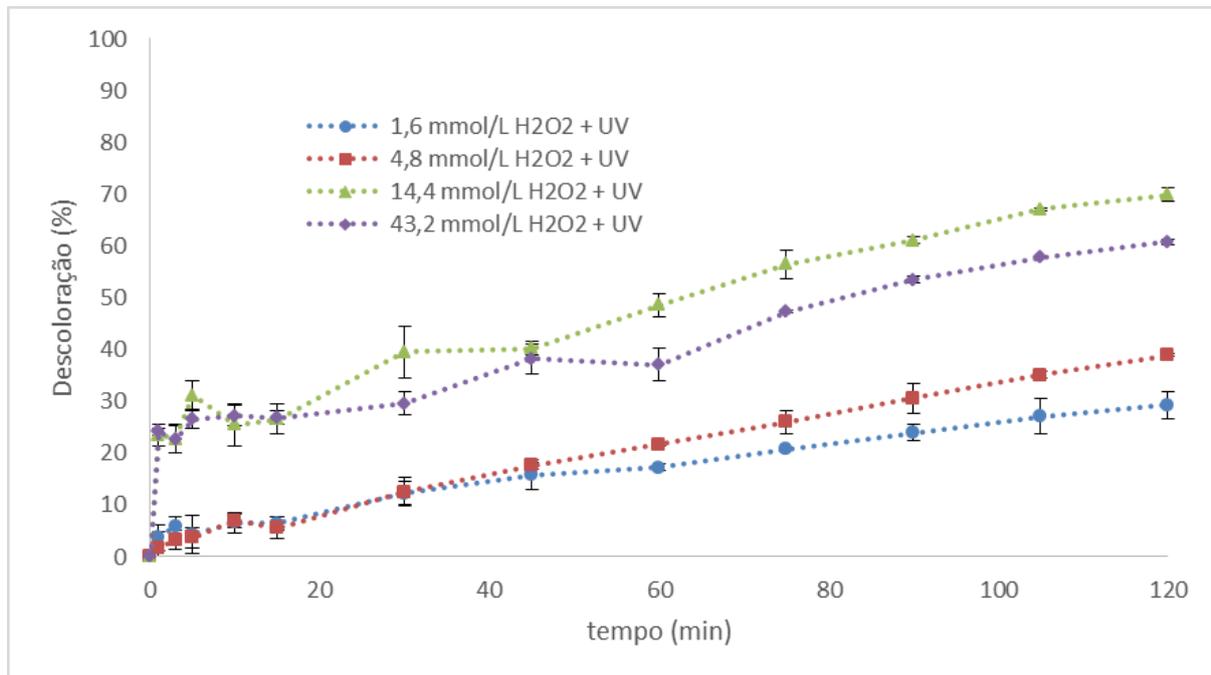


Figura 5. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob variadas concentrações de peróxido de hidrogênio e luz UV.

Comparando-se com a Figura 4, nota-se um aumento da descoloração de corante quando há incidência de luz utilizando-se as mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio. Tal resultado encontra-se em acordo com a equação (4), que demonstra a formação de íons hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio quando há a presença de luz. Esse comportamento também foi observado por Muruganandham & Swaminathan (2004), cujos estudos demonstraram haver pouca influência na utilização de UV ou H_2O_2 quando utilizados sozinhos, porém obtiveram 88,7% de descoloração do corante Laranja Reativo 4 quando os mesmos foram utilizados em conjunto.

Quando se avalia a influência das diferentes concentrações de peróxido com incidência da luz UV, percebe-se que há um crescimento da descoloração conforme se aumenta a quantidade de peróxido até $14,4\text{ mmol.L}^{-1}$. Isso ocorre porque quando grandes quantidades de peróxido estão presentes, há um aumento na fração de radiação absorvida e, conseqüentemente, sua velocidade de fotólise também aumenta. Assim, há uma maior produção de radicais hidroxila para a oxidação do

corante. Entretanto, isso só acontece até um certo limite, além do qual pode haver diminuição da velocidade de degradação do corante, devido ao "sequestro" dos radicais $\cdot\text{OH}$ pelo H_2O_2 . É o que se observa para a concentração de $43,2 \text{ mmol.L}^{-1}$, na qual há uma diminuição na curva de descoloração, evidenciando um excesso de peróxido. Quando o peróxido de hidrogênio está em excesso, há uma reação competitiva entre os radicais hidroxila livres e o peróxido de hidrogênio (equações 5 a 7).

Apesar dos radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) promoverem reações de radical em cadeia e também serem oxidantes, o potencial de oxidação do radical hidroxila é muito maior. Além disso, os radicais hidroperoxila reagem com a radical hidroxila formando moléculas de H_2O e O_2 , impedindo assim a utilização de radicais hidroxila, principais responsáveis pela descoloração do corante. Uma evidência deste fato pode ser considerada devido à formação de pequenas bolhas nas soluções com maiores concentrações de peróxido, provavelmente causadas pela formação de O_2 .

Evidencia-se, assim, a importância da otimização da dose de peróxido de hidrogênio aplicada para maximizar a eficiência do processo.

Herrera et al. (2000), que estudaram a degradação da forma hidrolisada do corante Azul Reativo 19, também observaram a redução na descoloração quando houve excesso de peróxido de hidrogênio.

Os resultados da Figura 5 demonstram que, apesar da luz UV e peróxido de hidrogênio, isoladamente, não terem sido eficientes para a geração de íons hidroxila em quantidade suficiente para a degradação do corante, com a combinação dos dois processos obtêm-se resultados mais satisfatórios. Nos ensaios realizados neste estudo, a máxima descoloração que se obteve, com 2 horas de duração da reação, foi de 69,9% para uma concentração inicial de $14,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio.

3.4 Fenton

Para as condições da reação Fenton foram escolhidas inicialmente as duas menores concentrações de peróxido de hidrogênio (1,6 e 4,8 mmol.L⁻¹) utilizadas nos experimentos anteriores. Para estas concentrações foram utilizadas quantidades de ferro correspondentes à relação das concentrações molares de H₂O₂:Fe²⁺ de 5:1 e 10:1, conforme detalhado na Tabela 1, apresentada no item 2.3.

De acordo com Gulkaya et al. (2006), a relação H₂O₂:Fe²⁺ é um parâmetro crítico para melhorar a eficiência dos processos Fenton. Há uma grande variação nesta razão dependendo dos tipos de compostos orgânicos a serem tratados e das suas cargas. Araújo (2002) obteve relação ótima de reagentes de 10:1 g/g (equivalente a 16,4 mmol/mmol) para o processo Fenton e 5:1 g/g (equivalente a 8,2 mmol/mmol) para o foto-Fenton quando estudou a degradação do corante Azul Reativo 19 com concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. Manenti (2011) encontrou relação ótima de 7,2 g/g (equivalente a 11,9 mmol/mmol) para degradação de corantes têxteis via foto-Fenton. Gomes (2009) estudou a azorubina e a tartrazina e encontrou relação ótima de 0,64:1 e 0,32:1 mmol/mmol, respectivamente. Os estudos de Lucas & Peres (2006) demonstraram relação H₂O₂:Fe²⁺ ótima de 9,6:1 para o corante Preto Reativo 5, enquanto os de Papic et al. (2009) apresentaram relação de 40 mmol/mmol para corantes comerciais reativos.

Conforme a Figura 6, com estas concentrações já se obteve um resultado de descoloração bastante satisfatório nos primeiros minutos de reação. Para 4,8 mmol.L⁻¹ de peróxido observou-se reação quase instantânea com descoloração de 95,2% na relação 5:1 de H₂O₂:Fe²⁺ e 97,8% na relação de 10:1. Percebe-se que há um leve decréscimo na descoloração com o passar do tempo, principalmente para a relação 5:1, o que pode evidenciar novamente o excesso de peróxido de hidrogênio.

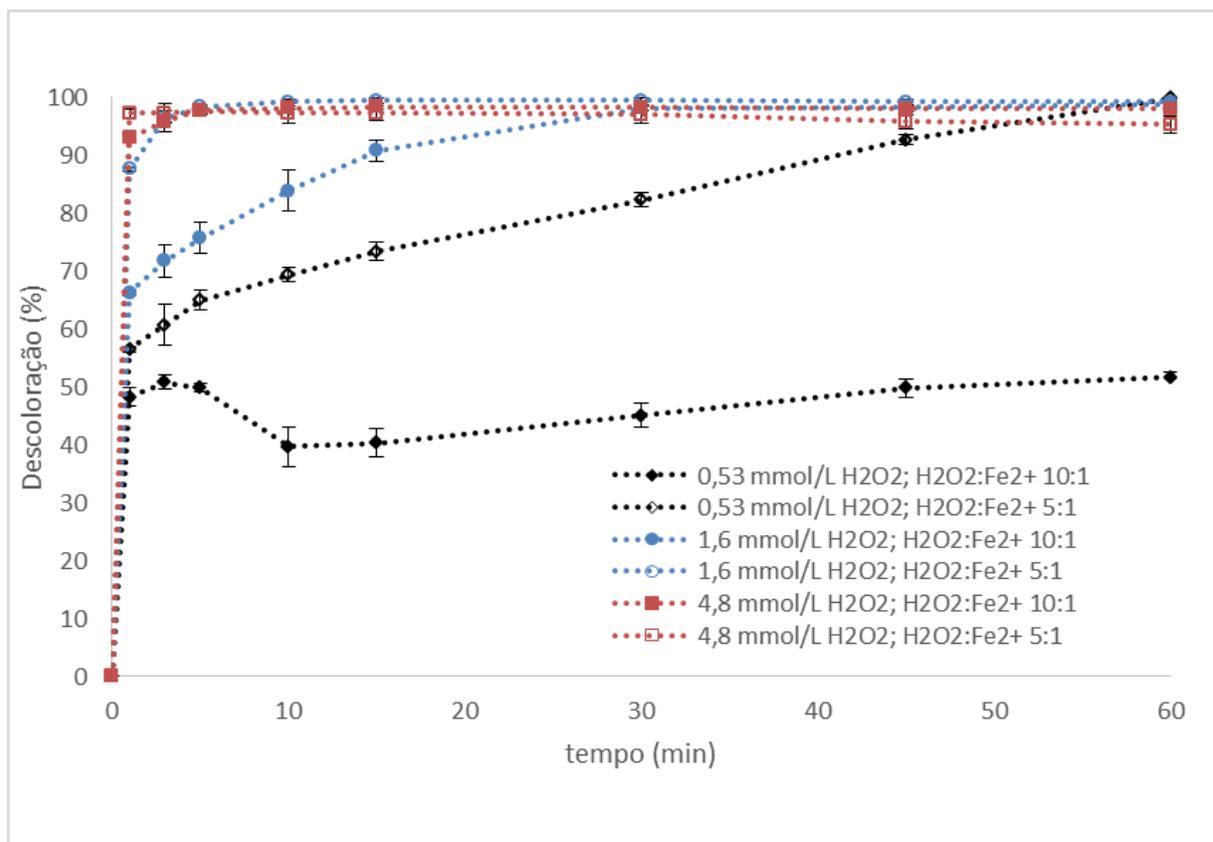


Figura 6. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob reações Fenton com variadas concentrações.

Para concentração inicial de $1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio a reação também foi instantânea para relação 5:1, porém para 10:1 demora aproximadamente 30 minutos para alcançar valor máximo de descoloração, praticamente não se alterando até o final dos 60 minutos.

Como houve uma rápida descoloração do corante nos primeiros 5 minutos para as concentrações de 1,6 e 4,8 mmol.L^{-1} de peróxido, optou-se por realizar experimentos com quantidades menores de reagentes, com o intuito de buscar concentrações mais próximas da concentração ótima e, assim, minimizar as quantidades de reagentes utilizados e de possíveis resíduos. Neste sentido, foram feitos os experimentos com concentração de $0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e concentrações de ferro com relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 5:1 e 10:1. Para estas concentrações percebe-se uma descoloração mais lenta, o primeiro alcançando valor de aproximadamente 100%, próximo a uma hora de reação, e o segundo, com menor quantidade de ferro, atingindo 51,6% em 60 minutos. Isso ressalta que os valores estão próximos dos

valores ótimos, pois se consegue obter total descoloração em 1h para a reação com quantidade de ferro maior, o que não acontece para o menor.

Não foi observada formação de precipitado em nenhuma das reações, somente observada alguma turbidez na concentração mais alta de peróxido (4,8 mmol.L⁻¹). Todas as reações resultaram em uma solução amarelo-clara, evidenciando a presença de hidróxido férrico formado durante a reação. A Figura 7 apresenta fotografias da solução de Rodamina B antes da reação e após 60 min sob as condições de 0,53 mmol.L⁻¹ de peróxido e relação H₂O₂:Fe²⁺ de 5:1. Esta condição foi considerada a melhor condição de operação para o processo Fenton por utilizar a menor quantidade de reagentes e atingir descoloração total dentro dos 60 minutos. Na mesma concentração de peróxido, porém com menos ferro (relação 10:1), a quantidade de reagente utilizada é menor, entretanto não se atinge total descoloração em 1 hora de reação.

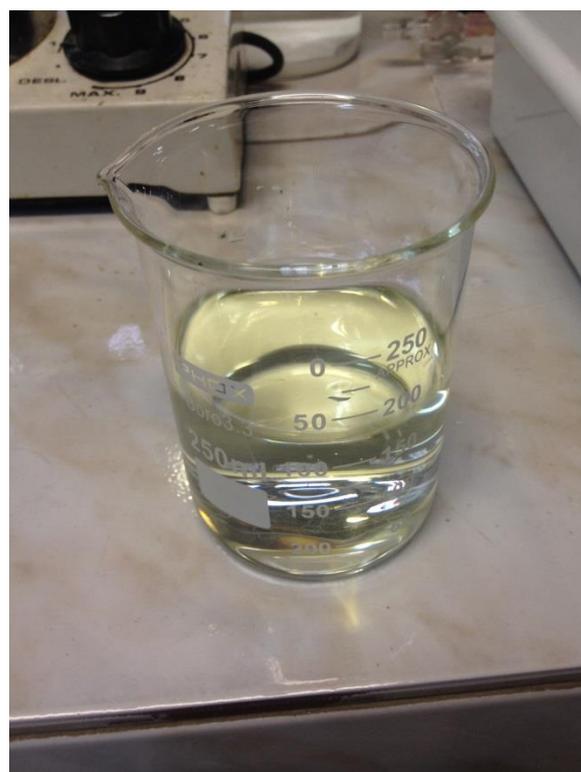


Figura 7. Solução de Rodamina B antes da reação Fenton e após 60 minutos de reação, com 0,53 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e relação H₂O₂:Fe²⁺ de 5:1.

Foi feita a análise de Carbono Orgânico Total (COT), antes e depois da reação, para a melhor condição de operação ($0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 5:1, ou $0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Fe^{2+}). Houve redução de 23,9% na COT, de $14,03 \text{ mg.L}^{-1}$ na solução inicial para $10,68 \text{ mg.L}^{-1}$ após uma hora de reação. Isso evidencia que houve degradação do corante, com destruição do grupo cromóforo (já que a descoloração foi total), porém a mineralização da Rodamina B foi somente parcial.

Outros autores também verificaram através da redução de carbono orgânico total a degradação do corante estudado. Cuiping et al. (2012) trataram solução aquosa de 100 mg.L^{-1} de Rodamina B com Fenton heterogêneo e obtiveram descoloração de 93,39% e redução de COT de 49,02% em 240 minutos nas condições ótimas de operação, utilizando 294 mmol.L^{-1} (10 g.L^{-1}) de H_2O_2 . Para Hou et al. (2010), também utilizando Fenton heterogêneo, houve descoloração total para a concentração inicial de $47,9 \text{ mg.L}^{-1}$ de Rodamina B e redução de 69% no COT em 30 minutos de reação, com 6 mmol.L^{-1} de H_2O_2 . Ambos os estudos apresentaram resultados de COT inferiores aos valores obtidos de descoloração, indicando também mineralização parcial do corante. Observa-se que os valores de COT encontrados foram maiores do que os do presente estudo, porém a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada também foi maior.

No estudo de degradação de outros corantes, os resultados de Araújo (2002) apresentam comportamento similar para o tratamento do corante Azul Reativo 19, com descoloração de 100% e redução do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) de 36% em 26 minutos de reação (C_{inicial} de corante = 100 mg.L^{-1} , $C_{\text{inicial}} \text{ H}_2\text{O}_2$ = 9 mmol.L^{-1} , $C_{\text{inicial}} \text{ Fe}^{2+}$ = $0,63 \text{ mmol.L}^{-1}$). Os resultados de Hsueh (2005) para três diferentes tipos de corantes azo (Vermelho MX-5B, Preto Reativo 5 e Laranja G) também apresentaram descoloração completa do corante na primeira hora de reação e remoção de COT máxima de aproximadamente 40% mesmo em 480 minutos.

Nas melhores condições de reação, a quantidade de ferro adicionada foi de $0,11 \text{ mmol.L}^{-1}$, que é equivalente a $6,14 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro. Nota-se que a legislação federal prevê limite de 15 mg.L^{-1} e a legislação estadual (Rio Grande do Sul) de 10 mg.L^{-1} de ferro dissolvido para descarte de efluentes, logo não há necessidade de

avaliação da quantidade residual e nem tratamento posterior para a remoção de ferro, evidenciando a eficiência do método.

3.5 Foto-Fenton

As mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro utilizadas nas reações Fenton foram utilizadas sob influência de radiação UV. As reações foram praticamente instantâneas para as concentrações de 1,6 e 4,8 mmol.L⁻¹ de peróxido e para ambas as relações de ferro utilizadas, ocorrendo nos primeiros minutos, como se observa no gráfico da Figura 8.

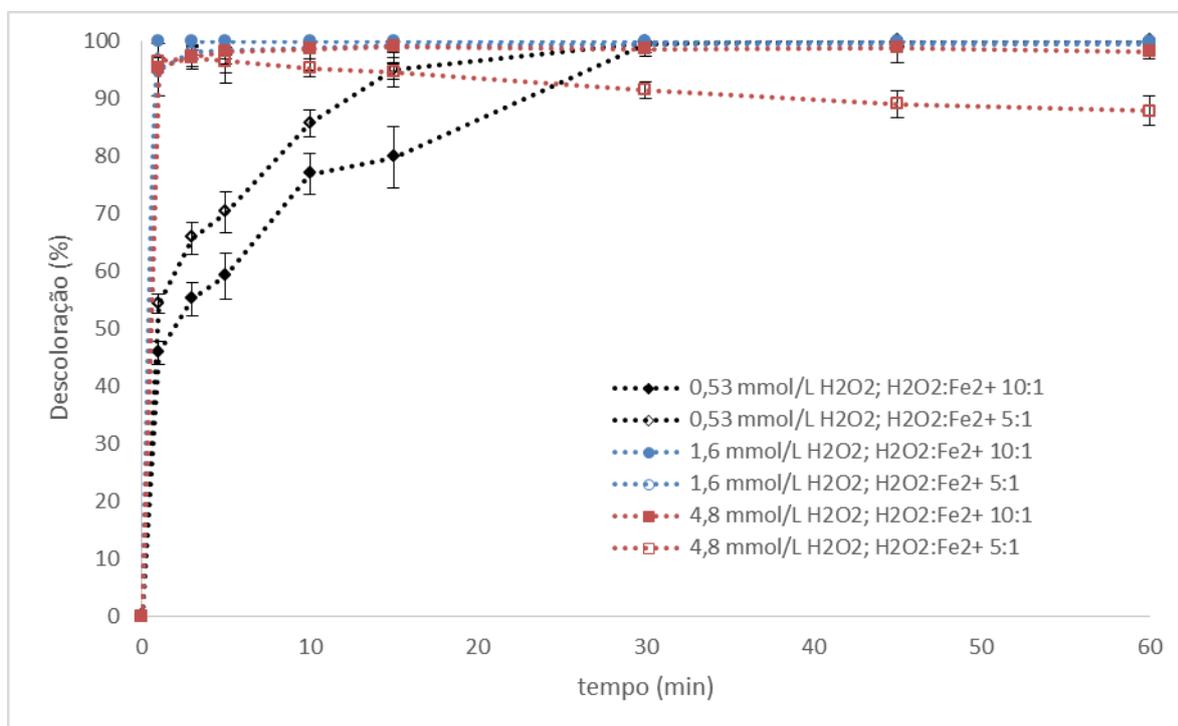


Figura 8. Descoloração de Rodamina B ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$) sob reações foto-Fenton com variadas concentrações.

Comportamento similar de decréscimo da descoloração com o passar do tempo foi observado para a reação Fenton com concentração de 4,8 mmol.L⁻¹ de peróxido e relação H₂O₂:Fe²⁺ de 5:1 também foi observado para a reação foto-Fenton, porém ocorrendo um decréscimo maior neste caso. Uma possível explicação para este fato poderia ocorrer analisando-se as equações anteriormente descritas. Pelas reações (4) e (17) percebe-se a influência da presença da luz UV

para a geração de radicais hidroxila. Uma maior quantidade de radicais hidroxila em um meio com excesso de peróxido de hidrogênio pode deslocar as equações (5), (6) e (7) para uma maior formação de produtos, reduzindo assim o potencial de descoloração.

Para a concentração de $0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio percebe-se um aumento nas velocidades da reação quando comparadas ao processo Fenton. Para as duas concentrações de ferro, o máximo de descoloração é atingido aproximadamente aos 30 minutos de reação, evidenciando um aumento na velocidade de formação de íons hidroxila na presença de luz UV, o que está de acordo com as equações (4) e (17).

Para o processo foto-Fenton, a melhor concentração de reagentes utilizada foi $0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio com relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:1 (Figura 9), pois é a que utiliza a menor quantidade de reagentes e obtém descoloração dentro dos 60 minutos da reação (diferentemente do que acontecia para estas concentrações na reação Fenton). Neste caso, porém, deve-se levar em consideração que, apesar da economia de reagentes utilizados, há um consumo energético relativo às lâmpadas UV, não necessário quando se trata de processo Fenton.



Figura 9. Solução de Rodamina B antes da reação foto-Fenton e após 60 minutos de reação, com $0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:1.

Conforme se observa na Figura 9, a solução final apresentou um líquido transparente, levemente amarelado, muito mais claro que o resultante do processo Fenton. Este resultado está de acordo com a equação (17), na qual se pode observar que a presença de luz reduz o Fe^{3+} a Fe^{2+} , diminuindo a cor amarelada da solução, característica do Fe^{3+} . Houve formação de precipitado somente para a reação com a maior quantidade de peróxido de hidrogênio ($4,8 \text{ mmol.L}^{-1}$).

O parâmetro Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado na solução inicial e na final, posterior à reação. A Figura 10 apresenta os resultados das reações Fenton e foto - Fenton.

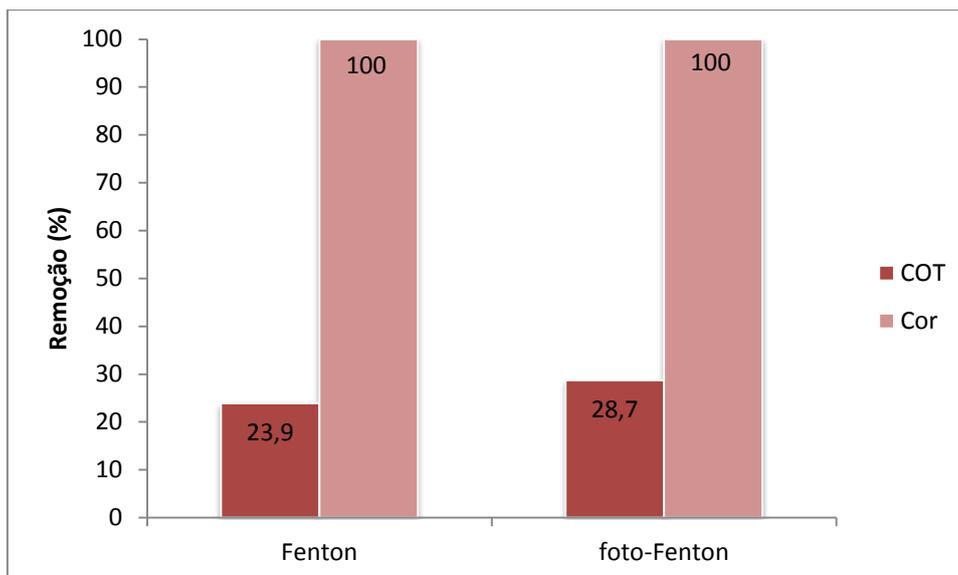


Figura 10. Remoção percentual de cor e COT para as condições ótimas de operação dos processos Fenton (relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 5:1) e foto-Fenton (relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:1), concentração inicial de H_2O_2 de $0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$.

O valor de COT passou de $14,03 \text{ mg.L}^{-1}$, no início, para $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$, no final da reação, representando uma remoção de 28,7%, o que evidencia, da mesma forma que aconteceu para a reação Fenton, uma mineralização parcial do corante com desativação do grupo cromóforo. Neste caso, houve uma maior remoção de COT (28,7%) na reação foto-Fenton quando comparada a reação Fenton (23,9%).

Lucas & Peres (2006) estudaram o corante Preto Reativo 5 com concentração inicial de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e constataram descoloração semelhante para os processos Fenton e foto-Fenton nas condições ótimas para cada operação, 97,5% e 98,1%, respectivamente, para 240 minutos de reação. Também observaram uma maior remoção de COT quando a reação foto-Fenton foi utilizada, de 21,6% na reação Fenton para 46,4% na reação foto-Fenton. Nesse caso mais do que o dobro de remoção na reação foto-Fenton, constatando uma influência da luz UV na mineralização do corante.

Papic et al. (2009) analisaram três corantes reativos (RY3, RB2 e RV2), com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , e concluíram que os parâmetros da reação interferem na mineralização de maneira diferente dependendo do corante estudado. Além disso, destacaram que a utilização de lâmpadas UV afetou a descoloração e a mineralização dos corantes, sendo que a última foi muito mais afetada com a

presença da luz. O processo foto-Fenton obteve mineralização máxima de 78% a 84% para os corantes estudados, alcançados em 60 a 90 minutos de reação e de 95% a 100% de descoloração.

Para a melhor condições de reação ($0,53 \text{ mmol.L}^{-1}$ de peróxido e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 10:1), conforme também ocorreu para a reação Fenton, a quantidade de ferro adicionada na reação foi de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$, que é equivalente a $2,79 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro. Novamente a quantidade ficou abaixo das legislações federal e estadual, que preveem limite de 15 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} de ferro dissolvido, respectivamente. Da mesma maneira, não há necessidade de avaliação da quantidade residual e nem tratamento posterior para a remoção de ferro.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A eficiência de descoloração da Rodamina B foi estudada com aplicação das técnicas fotólise, degradação por peróxido de hidrogênio, Fenton e foto-Fenton. Quando utilizados isoladamente, os processos de fotólise e de degradação por peróxido de hidrogênio não apresentaram descoloração significativa para o tratamento da Rodamina B, apresentando valores inferiores a 11% de descoloração. Entretanto, quando utilizados em conjunto, peróxido de hidrogênio e luz UV, observa-se descoloração mais relevante, porém lenta. Em 2 horas de reação a descoloração máxima obtida foi de 69,85% para 14,4 mmol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio iniciais.

As técnicas de Fenton e foto-Fenton apresentaram descolorações totais para quase todas as quantidades de reagentes analisadas. As melhores condições obtidas, com menor quantidade de reagentes e que apresentaram descoloração total dentro do tempo de reação foram 0,53 mmol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e relação H₂O₂:Fe²⁺ de 5:1 (0,11 mmol.L⁻¹ Fe²⁺) para a reação Fenton e 0,53 mmol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e relação H₂O₂:Fe²⁺ de 10:1 (0,05 mmol.L⁻¹ Fe²⁺) para a reação foto-Fenton.

Na avaliação da eficiência com relação a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, a variação na concentração inicial de peróxido não apresentou alteração relevante no resultado de descoloração do corante para as concentrações estudadas (1,6, 4,8, 14,4, 43,2 mmol.L⁻¹) no processo de oxidação por H₂O₂. No processo UV/H₂O₂, houve um aumento na descoloração conforme a concentração inicial de peróxido aumentava, até um limite (43,2 mmol.L⁻¹), onde se observa diminuição da descoloração devido ao excesso de peróxido. Para os processos Fenton e foto-Fenton, houve também aumento na velocidade de reação com o

aumento da concentração inicial de peróxido para as concentrações de 0,53 e 1,6 mmol.L⁻¹. Para concentração inicial de 4,8 mmol.L⁻¹ também houve indicação de excesso de peróxido com a diminuição da descoloração.

O efeito da concentração inicial de sulfato ferroso foi analisado nas reações Fenton e foto-Fenton para as relações H₂O₂:Fe²⁺ estudadas, com razões 5:1 e 10:1. Foi possível observar que, para uma concentração inicial fixa de peróxido de hidrogênio, um aumento na concentração inicial de ferro implicou em uma melhor eficiência de reação.

A influência da luz UV na eficiência dos processos foi evidente nos processos H₂O₂ versus UV/H₂O₂ e Fenton versus foto-Fenton. Para ambos os casos houve aumento da descoloração quando a luz UV foi utilizada em conjunto com os reagentes.

Quando a quantidade de matéria orgânica removida nas duas reações foi analisada, através da análise de COT, se obteve remoção de 23,9% para a reação Fenton e 28,7% para a reação foto-Fenton, utilizando-se as respectivas condições ótimas de operação para cada caso. Isso evidencia que houve degradação do corante, com destruição do grupo cromóforo (já que a descoloração foi total), porém a mineralização da Rodamina B foi somente parcial. Além disso, a remoção de COT foi maior para o processo foto-Fenton, evidenciando melhora na eficiência com a utilização de luz UV (mesmo com quantidade inferior de ferro neste caso).

O processo foto-Fenton apresentou, portanto, vantagens de economia de reagentes, já que a sua condição ótima utiliza quantidade menor de ferro, e uma maior mineralização do corante, resultando em uma menor quantidade de matéria orgânica ao final do processo. A escolha entre os dois processos, entretanto, deve levar em consideração não somente a quantidade de reagentes, mas os custos extras relacionados ao processo foto-Fenton, de investimento em reator e do custo de utilização das lâmpadas UV.

Apesar de uma das desvantagens do processo Fenton ser a geração de precipitado, para as melhores condições encontradas esta formação não foi observada, não sendo necessário, conseqüentemente, realizar tratamento de lodo. Além disso, como as quantidades de sulfato ferroso adicionados às melhores

condições de reação encontram-se abaixo dos valores imposto pela legislação para descarte de efluentes líquidos, também não há necessidade de tratamento posterior para a remoção do ferro.

As técnicas aplicadas de Fenton e foto-Fenton se mostraram simples, rápidas e com alta eficiência para o corante Rodamina B, especialmente o processo Fenton.

Cabe-se ressaltar que os banhos de corantes geralmente possuem outros compostos como outros corantes, sais, aditivos, entre outros. Como o radical hidroxila é não seletivo, o mesmo pode degradar mais de um composto ao mesmo tempo, podendo ser vantajosa sua utilização. Entretanto alguns compostos também podem prejudicar o tratamento por POAs. Em geral, os processos utilizados possuem resultados muito particulares para cada corante ou conjunto de compostos analisados, evidenciando a necessidade de serem feitas análises em efluentes reais. Por outro lado, a investigação do efluente sintético, como foi feito neste trabalho, também tem sua importância, pois evidencia um indicativo de eficiência para o tratamento de resíduos que possuem o corante estudado quando da utilização dos processos Fenton e foto-Fenton.

4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, ressalta-se a importância de realização de estudos complementares, principalmente para aplicações em efluentes industriais. Neste contexto, propõe-se:

- estudar o efeito da variação da concentração inicial de corante;
- avaliar a influência da utilização de lâmpadas de diferentes potências ou utilização da luz solar como fonte de radiação;
- avaliar a aplicação do processo para soluções contendo diferentes tipos de íons ou avaliar a aplicação do processo para efluente industrial.
- avaliar a alteração de COT em todas as condições de processo, para que a

mineralização do corante possa ser melhor investigada;

- analisar economicamente o processo Fenton e foto-Fenton para verificar qual resulta em melhores resultados econômicos;
- analisar quais os subprodutos formados e qual a toxicidade das soluções inicial e final.

REFERÊNCIAS

Ai, Z.; Lu, L.; Li, J.; Zhang, L.; Qiu, J.; Wu, M. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine by a novel sono-fenton process. *The Journal of Physics Chemistry C*, v. 111 p. 4087-4093, 2007.

ALATON, I., BALCIOGLU, I. A., BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-A processes. *Water Research*, v. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALATON, I. A.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 202, p. 142–153, 2009.

ALHAMEDI, F. H.; RAUF. M. A.; ASHRAF, S. S. Degradation studies of Rodhamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination*, v. 239, p. 159-166, 2009.

ALMEIDA, M. K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. Dissertação de Mestrado, UNISC, Santa Cruz do Sul , RS, Brasil, 2011.

ARAÚJO, R. N. *Degradação do corante Azul Reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis.* Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2002.

BACARIM, G. *Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O₃/TiO₂.* Dissertação de mestrado, UNISC, Santa Cruz do Sul, RS, Brasil, 2007.

BERGAMINI, R. B. M. Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO_2 como fotocatalisador. Dissertação de mestrado, UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

BYRAPPA, K.; SUBRAMANI, A. K.; ANANDA, S.; LOKANATHA RAI, K. M.; DINESH, R.; YOSHIMURA, M. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bulletin of Materials Science*, v. 29, p. 433-438, 2006.

BOUASLA, C.; SAMAR, M.E.-H.; ISMAIL, F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, v. 254, p. 35–41, 2010.

CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 39, p. 244-253, 2007.

CONAMA, Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

CONAMA, Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357. Diário Oficial da União, Brasília, 2011.

CONSEMA, Resolução nº 128 de 07 de dezembro de 2006, dispõe sobre a fixação de padrões de emissões de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul, 2006.

COSTA L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, UNB. Brasília, 2009.

CUIPING, B.; XIANFENG, X.; WENQI, G.; DEXIN, F.; MO, X.; ZHONGXUE, G.; NIAN, X. Removal of Rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. *Desalination*, v. 278, 84-90, 2011.

CUIPING, B.; WENQI, G.; DEXIN, F.; MO, X.; QI, Z.; SHAOHUA, C.; ZHONGXUE, G.; YANSHUI, Z. Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B. *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 306-313, 2012.

DOUMIC, L. I.; HAURE, P. M.; CASSANELLO, M. C.; AYUDE, M. A. Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142– 143, p. 214-221, 2013.

FAN, Y.; AI, Z.; ZHANG, L. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 678-684, 2010.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P.L.; ZHU, H.Y.; LU, G.Q. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Research*, v. 37 p. 3776-3784, 2003.

GAN, P. P.; LI, S.F.Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, v. 229, p. 351-363, 2013.

GAD, H. M. H.; EL-SAYER, A. A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1070-1081, 2009.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advanced in Environmental Research*, v. 8, p. 553-597, 2004.

GOMES, L. M. *Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento dos Corantes Azo*. Dissertação de mestrado, USP, São Carlos, SP, Brasil, 2009.

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

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 763-769, 2006.

GUO, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, H.; YANG, S.; QI, J.; WANG, Z.; XU, H. Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, v. 66, p. 123–128, 2005.

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

HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Photochemically activated degradation of reactive dyes statistical modeling of the reactor performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 135, p. 45-51, 2000.

HOU, M.F.; LIAO, L.; ZHANG, W.D.; TANG, X.Y.; WANG, H.F.; YIN, G.C. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton Process with H_2O_2 . *Chemosphere*, v. 83, p. 1279-1283, 2011.

HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, W. W.; CHEN, C. Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*, v. 58, p. 1409-1414, 2005.

HUNT, J. P.; TAUBE, H. The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. Quantum Yields, Tracer and Fractionation Effects. *Journal of the American Chemical Society*, v. 74, p. 5999-6002, 1952.

IARC. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, vol. 1–42 (Suppl. 7), 1987.

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 956-964, 2007.

KADIRVELU, K.; KARTHIKA, C.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B

from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, v. 60, p. 1009-1017, 2005.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Studies on the removal of Rhodamine B by adsorption using various carbons – a comparative study. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 10, p. 814-822, 2001.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; PO, S. T. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, v. 41, p. 1287-1294, 2000.

KHAN, T.; DAHYIA, S.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, v. 69, p. 58–66, 2012.

KORNEBRUST, D.; BARFTKNECH, T. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyteprimary culture/DNA repair assays. *Environmental Mutagenesis*, v. 7, p. 101-120, 1985.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 1–14, 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671-698, 1993.

LI, L.; LIU, S.; ZHU, T. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, p. 1273-1280, 2010.

LI, T.; ZHAO, L.; HE, Y.; CAI, J.; LUO, M.; LIN, J. Synthesis of g-C₃N₄/SmVO₄ composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation, *Applied Catalysis B*, v. 129, p. 255-263, 2013.

LIU, S. Q.; CHENG, S.; LUO, L.; CHENG, H. Y.; WANG, S. J.; LOU, S. Degradation of dye Rhodamine B under visible irradiation with Prussian blue as a photo-Fenton reagent, *Environmental Chemistry Letters*, v. 9, p. 31-35, 2011.

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

MACEDO, E. R. *Fotofísica das Rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e de engrandecimento da fluorescência*, UNIVASF, Juazeiro, BA, Brasil, 2012.

MACHADO, E.; SALES DAMBROS, V.; KIST, L.; ALCAYAGA LOBO, E.; TEDESCO, S.; MORO, C. Use of ozonization for the treatment of dye wastewaters containing Rhodamine B in the agate industry. *Water Air Soil Pollut*, v. 223, p. 1753–1764, 2012.

MACHADO, V. R.; STÜLP, S. Avaliação de um sistema oxidativo avançado aplicado na degradação do corante orgânico Rodamina B. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p. 67-77, 2013

MALIK, P. K.; SAHA S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion catalyst. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 241-250, 2003.

MANENTI, D. R. *Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-Fenton*. Dissertação de mestrado, UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil, 2011.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Eng. Sant Ambiente*, v.16 n.3, p. 261-270, 2011.

MCGREGOR, D.B., BROWN, A.G., HOWGATE, S., MCBRIDE, D., RIACH, C., CASPARY, W.J. Responses of the I5178y mouse lymphoma cell forward mutation assay 5,27 coded chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, v. 17, p. 196-219, 1991.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; OLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, v. 54, p. 435–441, 2004.

MEROUANI, S.; HAMDAOUI, O.; SAOUDI, F.; CHIHA, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chemical Engineering Journal (Lausanne)*, v. 158, p. 550-557, 2010.

MIRSALIS, J. C., TYSON, C. K., STEINMETZ, K. L., LOH, E. K., HAMILTON, C. M., BALEKE, J. P., SPALDING, J. W. Measurement of unscheduled DNA synthesis and s-phase synthesis in rodent hepatocytes following in vivo treatment: testing of 24 compounds. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, v. 14, p. 155–164, 1989.

MITTAL, A.K.; VENKOBACHAR, C. Uptake of cationic dyes by sulfonated coal: sorption mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 1472-1474, 1996.

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

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

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - a comparative study. *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 297–303, v. 63, p. 315-321, 2004.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

PAPIC, S.; VUJEVIC, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1137–1145, 2009.

PRABHAVATHI, S. P.; RAJAM, P. S.; SIVAPRIYA, S.; VIJAYARAJ, R. A comparative study of the adsorption capacities of the adsorbents rice husk and activated alumina in the removal of the dye-Rhodamine B using adsorption technique. *Indian Journal of Environmental Protection*, v. 31, p. 819-824, 2011.

PAPIC, S.; VUJEVIC, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1137-1145, 2009.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.

PIZZOLATO, T. M.; CARISSIMI, E.; MACHADO, E. L.; SCHNEIDER, I. A. H. Color removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul. *International Journal of Mineral Processing*, v. 65, p. 203–211, 2002.

PUNZI, M.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 248, p. 30-35, 2012.

QIN, W.; LI, X.; QI, J. Catalytic ozonation of Rhodamine B over CuO catalyst confined in multiwalled carbon nanotubes: an experimental and theoretical account. *Langmuir*, v. 27, p. 11729, 2009.

Relatório da UNESCO sobre o Desenvolvimento Mundial da Água das Nações Unidas. *Water for people water for life*, 2003.

RICHARDSON, S. D.; WILSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*, V. 42, p. 678-688, 2004.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. 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.

ROCHAT, J.; DEMENGE, P.; RERAT, J. C. Toxicological study of a fluorescent tracer: Rhodamine B. *Toxicological European Research*, v. 1, p. 23-26, 1978.

SANTOS-JUANES, L.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; MALATO, S.; PÉREZ, J. A. S. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, p. 316-323, 2011.

SHAKIR, K.; ELKAFRAWYB, A.F.; GHONEIMY, H. F.; BEHEIR, S.G.E.; REFAAT, M. Removal of Rhodamine B (a basic dye) and Thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. *Water research*, v. 44, p. 1449-1461, 2009.

SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH; F. P. Interindividual variations in human liver cytochrome p-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens, toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 japanese, 30 caucasians. *Journal of pharmacology and experimental therapy*, v. 270, p. 414-423, 1994.

SELVAM, P. P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.; SIVASAMY C, A.; SIVANESAN, S. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 39-44, 2008.

SOARES, E. T.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of Rodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 29-36, 2007.

US PEROXIDE. BOD and COD removal Hydrogen Peroxide/H₂O₂. Disponível no site da US Peroxide. URL:

<http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=104&name=BOD-COD-Removal>

WANG, Y. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. *Water Research*, v. 34, p. 990-994, 2000.

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the

presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 407-414, 2009.

YASSUMOTO, L. *Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processos de oxidação avançados*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Londrina, PR, Brasil, 2007.

ZHANG, L.; NIE, Y.; HU, C.; QU, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite, *Applied catalysis B*, v. 125, p. 418-424, 2012.

ZHONG, H.; SHAOGUI, Y.; YONGMING, J.; CHENG, S. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: mechanism implication. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 268–272, 2009.

ZHU, L.; GHOSH, T.; PARK, C-Y.; MENG, Z.-D.; OH, W.-C. Enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B by graphene-TiO₂ composites synthesized by an ultrasonic-assisted method. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33, p.1276-1283, 2012.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry – Synthesis, properties and Applications of Organic Dyes and pigments*. VCH Publishers, New York, 1987.

ANEXO I

Processo	Tempo de reação (min)	C _{H₂O₂} (mmol.L ⁻¹)	C _{Fe²⁺} (mmol.L ⁻¹)	Relação H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	C _{inicial} RdB (mmol.L ⁻¹)	C _{final} RdB (mmol.L ⁻¹)	Remoção (%)	Desvio Padrão
UV	120	-	-	-	20,28	19,38	4,4	2,50
H ₂ O ₂	60	1,60	-	-	22,64	21,30	5,9	0,66
	60	4,80	-	-	21,06	20,72	1,6	0,66
	60	14,40	-	-	21,75	21,43	1,5	2,00
	60	43,20	-	-	21,22	20,01	5,7	4,34
H ₂ O ₂ +UV	120	1,60	-	-	19,60	13,86	29,3	2,58
	120	4,80	-	-	19,05	11,65	38,8	0,33
	120	14,40	-	-	20,76	6,26	69,8	1,31
	120	43,20	-	-	20,88	8,18	60,8	0,52
Fenton	60	0,53	0,05	10:1	19,00	0,00	100,0	1,00
	60	0,53	0,11	5:1	20,19	9,78	51,6	0,33
	60	1,60	0,16	10:1	20,83	0,18	99,1	0,50
	60	1,60	0,32	5:1	21,15	0,27	98,7	0,51
	60	4,80	0,48	10:1	18,91	0,91	95,2	0,43
	60	4,80	0,96	5:1	21,15	0,46	97,8	1,50
foto-Fenton	60	0,53	0,05	10:1	19,23	0,00	100,0	1,08
	60	0,53	0,11	5:1	20,18	0,00	100,0	0,36
	60	1,60	0,16	10:1	19,46	0,09	99,5	0,01
	60	1,60	0,32	5:1	19,85	0,00	100,0	0,09
	60	4,80	0,48	10:1	18,91	2,28	87,9	1,30
	60	4,80	0,96	5:1	21,11	0,37	98,3	2,60