

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA
SIDERÚRGICA NA DESCOLORIZAÇÃO DE
EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

2007

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA
SIDERÚRGICA NA DESCOLORIZAÇÃO DE
EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Camila Costa de Amorim

Camila Costa de Amorim

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA
SIDERÚRGICA NA DESCOLORIZAÇÃO DE
EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de Concentração: Meio Ambiente

Linha de Pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição industrial

Orientadora: Prof. Dr^a.Mônica Maria Diniz Leão

Co-Orientadora: Prof.Dr^a. Regina de Fátima M.P.Moreira

Escola de Engenharia da UFMG

Belo Horizonte

2007

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

*“Bom mesmo é ir a luta com determinação,
abraçar a vida e viver com paixão,
perder com classe e vencer com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve e*

*A VIDA É MUITO
para ser insignificante.”*

Chaplin

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha mãe, que sempre foi e sempre será minha eterna inspiração na busca do conhecimento.

As minhas irmãs, Rosana e Ivana por sempre terem me apoiado mesmo que à distância.

A Professora Mônica Leão pela incessante orientação, profissionalismo e amizade.

A Professora Regina Moreira pela atenção e valiosa orientação durante o mestrado sanduíche na UFSC.

Ao Professor Sérgio Aquino pela dedicação aos alunos do DESA-UFMG.

Ao meu companheiro Daniel pela paciência, e a minha segunda família: Karine, Lorena, Enrico e Olan obrigada por fazerem parte da minha vida.

Ao meu avô que nos deixou durante este período, mas que com certeza ficaria muito orgulhoso desta conquista.

Aos funcionários do DESA- UFMG, em especial à Olívia, Lucilaine e a Norma pelo apoio durante a realização dos experimentos.

Ao Rodrigo pela ajuda durante os experimentos de adsorção realizados na UFMG.

A Juçara pela valiosa contribuição durante a realização dos experimentos na UFSC.

Aos colegas do LEMA-UFSC, por me receberem e me ajudarem durante o mestrado sanduíche: Gean, Ailton, Rodrigo, Aziza, Glória, Tirzhá, Luciano, Elaine, Silvia, Fernanda e Ademir.

Aos recentes amigos: Rúbia, Dani e Marcus obrigada por me ajudarem a enfrentar esta fase com muita alegria.

A Tati por tornar minha estadia em Florianópolis inesquecível.

Ao Dângelle pela montagem do foto-reator.

À GERDAU – Aço Minas por conceder o resíduo para o estudo.

A CAPES pelo apoio financeiro do PROCAD e pela bolsa.

A Deus e a todos que acreditaram que eu seria capaz, obrigada!

RESUMO

Os efluentes líquidos advindos das indústrias têxteis caracterizam-se pela elevada carga orgânica, com parcela significativa resistente ao tratamento biológico. A remoção necessária da matéria orgânica para atendimento à legislação ambiental exige a implantação de unidades de tratamento mais caras, tais como floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado, evaporação, oxidação química ou incineração, combinados ou não ao processo biológico. Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como uma opção promissora para remoção de poluentes persistentes de efluentes de elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não apresentam a eficiência necessária. O uso do resíduo da indústria siderúrgica no processo alia o tratamento de efluentes à reutilização de resíduos. Nesta pesquisa foi testado o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto forno, que apresenta teores elevados de carbono e ferro total. Este resíduo foi utilizado como fonte de ferro na reação de Fenton para descolorização do corante Reactive Red 195. A adsorção do corante no resíduo foi primeiramente investigada. Os dados experimentais foram analisados através das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A capacidade adsorptiva do resíduo siderúrgico no equilíbrio seguiu o modelo de adsorção BET. As taxas de adsorção mostraram uma boa correlação segundo uma cinética de pseudo-segunda ordem. Foram testados nesta pesquisa os processos Fenton com e sem radiação ultravioleta. Os testes realizados indicaram que a maior parcela da descolorização foi devida à reação homogênea, entretanto a reação heterogênea contribuiu para o aumento da velocidade da reação. A aplicabilidade do resíduo como catalisador foi comprovada através da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo que seguiu o modelo composto de Eley-Rideal. A utilização da luz ultravioleta aumentou a taxa das reações, porém para aplicação dos processos fotoquímicos, a viabilidade econômica deve ser analisada. As reações de Fenton e Foto-Fenton estudadas seguem um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. A utilização prática do resíduo siderúrgico mostrou-se bastante promissora, possibilitando fácil separação sólido-líquido devido a alta densidade do resíduo.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Processos Oxidativos Avançados, Reactive Red 195, Resíduo do Alto Forno, Isotermas, Cinética, Fenton Homogêneo, Fenton Heterogêneo, Foto – Fenton.

ABSTRACT

The textile industrial wastewaters are characterized by the high organic load, and resistance towards biological treatment. In order to remove organic substances to comply with the environmental legislation it is normally required the implementation of more expensive treatment units, such as flocculation-precipitation, adsorption onto activated carbon, evaporation, chemical oxidation or incineration, either combined or not combined to biological treatment. The advanced oxidative processes (AOP) have been described as a promising option for the removal of persistent pollutants present in wastewaters of high organic load, since conventional treatment do not result in satisfactory efficiencies. This study aimed at the investigation of the applicability of a siderurgical waste in the Fenton process applied for the treatment of textile industrial wastewater. The waste tested in this research was a fine powder from blast furnace unit, which presented high carbon and iron content. This waste was used as source of iron in the Fenton reaction aiming at the decolorization of the dye Reactive Red 195. The adsorption of the dye onto the waste was first investigated, and the experimental data were analyzed by the Langmuir, Freundlich and Brunauer, Emmett and Teller (BET) adsorption isotherms. The capacity adsorption of the siderurgical waste in the equilibrium followed the BET model of adsorption. The rates of adsorption showed a good correlation with the pseudo-second order kinetics. In this research it was tested the Fenton process with and without ultraviolet radiation, as well as the nature of the Fenton reaction, i.e., homogeneous or heterogeneous. The results of such experiments indicated that the largest degree of decolorization was attained with the homogeneous reaction. Although the heterogeneous reaction resulted in less efficiency, it contributed for the increase in reaction velocities. The applicability of the residue as a catalyst has been proven through the kinetics of decomposition of hydrogen peroxide in the presence of the waste, which followed the Eley-Rideal model. The results showed that the use of the UV light increased the rate of reaction, eventhough for application of the photochemistry economic viability must be analyzed. The Fenton and Photo-Fenton reactions studied followed the pseudo-first order kinetics model. Therefore, the practical use of the siderurgical waste is promising, since it enables an easy solid-liquid separation due to its high density.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorption, Advanced Oxidative Processes, Reactive Red 195, Blast Furnace Waste, Isotherm, Kinetic, Heterogeneous Fenton's, Homogeneous Fenton's, Photo-Fenton.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. OBJETIVO GERAL:	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	19
3.2. RESÍDUO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	21
3.3. ADSORÇÃO	22
3.3.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	24
3.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	26
3.4.1. REAGENTE DE FENTON.....	28
3.4.2. FOTO-FENTON	34
3.4.3. OXIDAÇÃO DE CORANTES ATRAVÉS DO REAGENTE DE FENTON.....	35
3.5. CINÉTICA DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. MATERIAIS	39
4.1.1. REAGENTES	39
4.1.2. CATALISADOR.....	39
4.1.3. SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTE.....	40
4.1.4. REATORES	40
4.2. MÉTODOS.....	41
4.2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	41
4.2.2. ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	43
5. RESULTADOS.....	49
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO.....	49
5.2. ADSORÇÃO	50
5.2.1. INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO RESÍDUO.....	50
5.2.2. INFLUÊNCIA DO PH.....	50
5.2.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	51
5.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	54
5.3. ACTINOMETRIA	56
5.4. FATORES INTERVENIENTES	56
5.4.1. EFEITO DO PH.....	56
5.4.2. TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	57
5.4.3. TRATAMENTO COM RADIAÇÃO ULTRA VIOLETA	57
5.4.4. TRATAMENTO COM UV/H ₂ O ₂	58
5.5. DEGRADAÇÃO E FOTO-DEGRADAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	60

5.5.1.	DEGRADAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	61
5.5.2.	FOTO-DEGRADAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	65
5.6.	REAÇÕES DE FENTON	66
5.6.1.	LIXIVIAÇÃO DE FERRO.....	66
5.6.2.	FENTON HOMOGÊNEO.....	68
5.6.3.	FENTON HETEROGÊNEO	68
5.6.4.	FENTON LIXIVIADO	70
5.6.5.	CINÉTICA DE DESCOLORIZAÇÃO DA REAÇÃO FENTON.....	71
5.7.	REAÇÕES DE FOTO-FENTON.....	73
5.7.1.	FOTO-FENTON HOMOGÊNEO	73
5.7.2.	FOTO-FENTON HETEROGÊNEO.....	74
5.7.3.	FOTO-FENTON LIXIVIADO	76
5.7.4.	FOTO-FENTON CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO.....	77
6.	<u>DISCUSSÃO.....</u>	80
7.	<u>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</u>	85
8.	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	88

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

POA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

UV ULTRAVIOLETA

LD₅₀ DOSE LETAL PARA 50% DOS ORGANISMOS

DQO DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

COT CARBONO ORGÂNICO TOTAL

pH_{pcz} PONTO DE CARGA ZERO

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1.** Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção dos radicais hidroxila. Fonte: DEZZOTI, 2003,. 28
- Figura 4.1** Fórmula estrutural do corante Reactive Red 195..... 39
- Figura 4.2:** Esquema de montagem para os ensaios de foto-Fenton homogêneo e heterogêneo. Fonte: SAUER, 2002. 40
- Figura 5.1:** Influência da granulometria do resíduo na adsorção do corante Reactive Red 195. Condições experimentais: pH bruto; concentração do corante = 90 mg/L; concentração do resíduo = 60g/L; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm. 50
- Figura 5.2:** Efeito do pH na remoção do corante reativo vermelho 195 pelo resíduo da siderurgia. Condições experimentais: concentração do corante = 90mg/L; concentrações do resíduo = 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm..... 51
- Figura 5.3:** Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-primeira ordem. Condições experimentais: concentração do corante = 90mg/L; concentrações do resíduo = 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3,0. 52
- Figura 5.4:** Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: concentração do corante = 90mg/L; concentrações do resíduo = 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3,0. 52
- Figura 5.5:** Isotermas de adsorção para o corante Reactive Red 195 em resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentração do corante

variável; concentração do resíduo =10 g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3,0.	55
Figura 5.6: Intensidade luminosa da lâmpada de 80 W em função do tempo.....	56
Figura 5.7: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do corante Reactive Red 195. Condições experimentais: concentração do corante = 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40 e 20mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3.	57
Figura 5.8: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da Radiação Ultravioleta. Condições experimentais: concentração do corante = 100 mg/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = 25°C + 1; pH = 3.	58
Figura 5.9: (a) Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do Corante Reactive Red 195 através da radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. (b) Velocidade inicial da reação em função da concentração de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: concentração do corante = 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = 25°C + 1; pH = 3.	59
Figura 5.10: (a) Efeito da concentração de corante Reactive Red 195 na descolorização através da radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. (b) Velocidade inicial da reação em função da concentração de corante. Condições experimentais: concentrações do corante = 100, 80, 60, 40, 20mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = 25°C + 1; pH = 3.....	60
Figura 5.11: Decomposição do Peróxido de Hidrogênio na presença do resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentrações de peróxido de	

- hidrogênio: 100, 200, 400 e 1000mg/L; dosagem do resíduo 1g/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3..... 61
- Figura 5.12:** Efeito da dosagem do resíduo na degradação do peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: concentração de peróxido de hidrogênio: 500mg/L; dosagens de resíduo 1, 2, 5, 10 e 60g/L; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150 rpm; pH = 3..... 62
- Figura 5.13:** Foto-degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 200, 500 e 1000mg/L; dosagem do resíduo 1g/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = 25°C + 1; pH = 3..... 65
- Figura 5.14:** Efeito da dosagem do resíduo na foto-degradação do peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: concentração de peróxido de hidrogênio: 500mg/L; dosagens de resíduo 0,5, 1, 5 e 10g/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min temperatura = 25°C + 1; pH = 3..... 66
- Figura 5.15:** Lixiviação de Ferro Total Solúvel. Condições experimentais: tempo de contato = 41 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22 µm de diâmetro..... 67
- Figura 5.16:** Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Fenton Homogêneo. Condições experimentais: concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; concentração inicial de corante: 100 mg/L; concentração média de ferro total solúvel: 12 mg/L; temperatura = 25°C + 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas milipore 0,22µm de diâmetro..... 68
- Figura 5.17:** Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentração do corante: 100 mg/L; concentrações de peróxido

de hidrogênio: 20 a 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 31 horas; concentração média de ferro total solúvel:6,0 mg/L; temperatura = 25°C + 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro..... 69

Figura 5.18: Efeito da concentração do corante Reactive Red 195 na descolorização através da reação Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentrações do corante: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 41 horas; concentração média de ferro total solúvel:13 mg/L; temperatura = 25°C + 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22 µm de diâmetro..... 70

Figura 5.19: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Fenton Heterogênea e no Lixiviado. Comparação entre as reações de fenton na fase aquosa (lixiviado) após 30 horas de adsorção e fenton heterogêneo. Condições experimentais: concentrações do corante: 100 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 30 horas; concentração de ferro total solúvel: 7,8mg/L – lixiviado e 9,4mg/L - heterogêneo; tempo de reação: 60 minutos; temperatura = 25°C + 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro..... 71

Figura 5.20: (a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através do reagente de Fenton homogêneo, segundo modelo de pseudo-primeira ordem. (b): Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 12 mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0..... 72

Figura 5.21(a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através da reação de Fenton Heterogênea, segundo modelo de pseudo-primeira ordem.

(b): Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 13,9mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0..... 73

Figura 5.22: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton homogêneo. Condições experimentais: concentração de corante: 100mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40 e 20mg/L; concentração de ferro solúvel total: 5,2 mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro..... 74

Figura 5.23: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentração do corante: 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 48 horas; concentração média de ferro total solúvel = 4,8 mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro..... 75

Figura 5.24: Efeito da concentração do corante Reactive Red 195 na descolorização através da reação Foto-Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentrações iniciais de corante: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 45 horas; concentração média de ferro total solúvel: 5,2mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3; amostras filtradas em membranas milipore 0,22µm de diâmetro..... 76

Figura 5.25: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton heterogêneo e no lixiviado. Comparação entre as reações de foto-fenton na fase aquosa (lixiviado) após 45 horas de adsorção e foto-fenton heterogêneo. Condições experimentais: concentração do corante: 100 mg/L; concentração de

peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; concentração média de ferro total solúvel: 4,4mg/L - lixiviado e 6,4mg/L - heterogêneo; tempo de reação: 26 minutos; temperatura = 25°C + 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas milipore 0,22µm de diâmetro..... 77

Figura 5.26 (a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton Homogênea, segundo modelo de pseudo-primeira ordem.

(b): Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 5,2 mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0..... 78

Figura 5.27(a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton Heterogênea, segundo modelo de pseudo-primeira ordem

(b): Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 5,2 mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0..... 79

Figura 6.1: Decomposição do corante Reactive Red 195 na presença do resíduo da siderurgia através dos diferentes Processos de Oxidação Avançada. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0..... 80

Figura 6.2: Foto-Decomposição do corante Reactive Red 195 na presença do resíduo da siderurgia através dos diferentes Processos de Oxidação Avançada. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; intensidade da luz: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0..... 81

Figura 6.3: Decomposição do corante Reactive Red 195 na presença do resíduo da siderurgia através dos diferentes processos Fenton e Foto-Fenton. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido

de hidrogênio: 100mg/L; intensidade da luz: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^{\circ}\text{C} + 1$; pH = 3,0..... 82

Figura 6.4: Comparação dos processos utilizados na descolorização do corante Reactive Red 195 Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; intensidade da luz: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^{\circ}\text{C} + 1$; pH = 3,0..... 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Tipos de processos oxidativos avançados	27
Tabela 4.1: Condições experimentais para os diferentes ensaios testados.	47
Tabela 5.1 Resultados da caracterização do resíduo	49
Tabela 5.2: Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para o corante Reactive Red 195. Condições experimentais: concentração do corante = 90 mg/L; concentrações do resíduo: 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3.	53
Tabela 5.3: Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para adsorção do corante Reactive Red 195 em resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentração do corante variável; concentração do resíduo: 10 g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C + 1; agitação = 200 rpm; pH = 3.	54
Tabela 5.4: Equações dos modelos cinéticos testados na degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo.	64
Tabela 5.5: Valores das constantes experimentais para os diversos modelos cinéticos aplicados na degradação do peróxido de hidrogênio.	64

1. INTRODUÇÃO

Ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação, já que os recursos eram abundantes e a natureza aceitava passivamente os despejos realizados. O crescimento da atividade industrial, com a conseqüente geração de maior quantidade de resíduos e poluentes, tem forçado o desenvolvimento de novas tecnologias para os processos produtivos, simultaneamente à necessidade de novas técnicas administrativas voltadas ao gerenciamento dessas atividades, com preocupação ambiental. De acordo com a filosofia de reciclagem e utilização de rejeitos, que se baseia na possibilidade da máxima utilização destes, muitas empresas têm buscado a utilização racional de seus rejeitos, já que podem resolver um problema de ordem técnico/econômica e ambiental (MONTEDO *et al.*, 2003).

O conceito de ecologia industrial surgiu como uma tentativa de enfrentar os problemas relacionados ao consumo dos recursos naturais, à produção de resíduos, e à emissão de gases. Este conceito refere-se à transformação do sistema industrial através do conhecimento do funcionamento do ambiente natural. No sistema natural, todos os componentes são integrados e nenhum resíduo é produzido. Baseado no conceito da ecologia industrial, o conceito de simbiose industrial emergiu. Este conceito foi introduzido por LOWE e EVANS (1995), fundamentado em estudos de complexos industriais, surgidos espontaneamente, onde diferentes indústrias trocavam fluxos de materiais em larga escala, visando à vantagem mútua (LAMBERT & BOONS, 2002). Dessa forma, um resíduo sem utilidade para uma determinada indústria poderia servir como matéria prima para outra atividade industrial.

Desde então, a utilização de resíduos sólidos como matéria prima tem sido uma das grandes metas de projetos de pesquisas industriais, institutos de pesquisas e universidades que desenvolvem atividades em engenharia. Este conceito de aproveitamento e utilização de resíduos também está presente neste trabalho, que alia a utilização de um resíduo abundante e de baixo custo ao tratamento de efluentes líquidos.

A presença de poluentes orgânicos biorefratários tem motivado pesquisas para identificação de métodos de tratamento químicos e físicos de degradação de poluentes em águas residuárias e ambientes contaminados tais como solos, sedimentos e água subterrânea. Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como uma opção promissora para remoção de poluentes persistentes de efluentes de elevada carga orgânica, quando os tratamentos

convencionais não apresentam a eficiência necessária. Os POA se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila (HO^\bullet) (TARR, 2003).

O reagente de Fenton, que utiliza misturas aquosas de Fe(II) e H_2O_2 para a geração dos radicais hidroxila, tem sido aplicado na degradação de um amplo espectro de contaminantes, principalmente compostos refratários à degradação biológica. Os principais benefícios do reagente de Fenton são a sua habilidade de converter grande variedade de poluentes em produtos menos agressivos ou biodegradáveis, sua natureza benigna (os resíduos dos reagentes não constituem perigo ambiental) e o custo relativamente baixo dos reagentes utilizados.

As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e produtos químicos em seu processo. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos. A presença de baixíssimas concentrações de corantes (menor que 1 mgL^{-1}) no efluente é altamente visível e considerada indesejável (NIGAM *et al.*, 2000). O lançamento desses efluentes em ambientes naturais é bastante problemático tanto para a vida aquática quanto para os humanos devido aos seus efeitos mutagênicos (LUCAS *et al.*, 2006).

As técnicas de tratamento tradicionalmente aplicadas aos efluentes têxteis, como a coagulação/floculação, ultrafiltração, osmose reversa ou eliminação por adsorção em carvão ativado, somente fazem uma transferência de fase do poluente, e o tratamento biológico não apresenta uma solução completa para o problema devido à resistência biológica de muitos corantes. Sendo assim, a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POA), como o Fenton e o Foto-Fenton, podem ser uma boa opção para tratar e eliminar corantes têxteis. Estes processos resultam em completa descolorização e mineralização parcial dos corantes utilizados na indústria têxtil com um curto tempo de reação (LUCAS *et al.*, 2006).

O Fenton heterogêneo mostra vantagens sobre os sistemas homogêneos, favorecendo assim o seu uso: a não geração de lodo químico; a possibilidade de operação em uma faixa ampla de pH; a eliminação das etapas de acidificação e posterior neutralização; o menor consumo de peróxido de hidrogênio e o menor custo de manutenção de equipamento, uma vez que as condições de pH são mais brandas.

A aplicação do processo Fenton heterogêneo para degradação de corantes é incipiente e os relatos encontrados na literatura usam como catalisadores óxidos de ferro (HSUEH *et al.*, 2006) e argilas modificadas (SUM *et al.*, 2005). A melhor compreensão dos mecanismos de reação e estudo das condições operatórias ideais tem sido o foco das pesquisas.

O uso proposto do resíduo da indústria siderúrgica no processo heterogêneo alia o tratamento de efluentes à reutilização de resíduos. Neste trabalho utilizou-se o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto forno, que apresentam teores elevados de carbono e ferro total, para descolorização do corante Reactive Red 195 através dos processos oxidativos avançados fenton e foto-fenton homogêneo e heterogêneos.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo geral:*

O objetivo principal desta pesquisa é utilizar um resíduo sólido da indústria siderúrgica como catalisador na peroxidação do corante têxtil Reactive Red 195 e determinar a cinética de descolorização através de processos oxidativos avançados: Fenton e Foto-Fenton homogêneos e heterogêneos.

2.2. *Objetivos específicos:*

- caracterizar o resíduo sólido da indústria siderúrgica;
- investigar a capacidade de adsorção do corante Reactive Red 195 sobre o resíduo sólido da indústria siderúrgica e a influência do pH do meio reacional na capacidade de adsorção;
- avaliar a aplicabilidade do resíduo no processo de peroxidação catalítica por reagente de Fenton;
- investigar a cinética da descolorização fotocatalítica do corante Reactive Red 195, através da peroxidação catalítica;
- avaliar o efeito dos parâmetros operacionais, concentração do corante e concentração de peróxido de hidrogênio, na cinética de descolorização;
- avaliar a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença deste catalisador e propor um modelo cinético para a reação;
- comparar os processos de oxidação avançada: Fenton, UV, UV/H₂O₂ e UV/Fenton na cinética de degradação do corante Reactive Red 195.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Corantes na indústria têxtil

Segundo LEÃO e colaboradores (2002) o Estado de Minas Gerais apresentava, em 2001, 618 indústrias têxteis cadastradas na Secretaria do Estado da Fazenda, havendo predominância de indústrias de pequeno e médio porte. Deste total, 70 empresas de pequeno porte estão concentradas na Região Metropolitana de Belo Horizonte e o restante distribuído pelo interior do Estado.

A água é utilizada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido; dessa forma, a geração de efluentes líquidos é o principal problema ambiental da atividade de acabamento primário e secundário de produtos têxteis. Os efluentes líquidos advindos das etapas de limpeza e tingimento dos tecidos são os mais problemáticos, caracterizando-se pela elevada carga orgânica, com parcela significativa resistente ao tratamento biológico e concentrações residuais de corantes muitas vezes elevadas, especialmente no caso de corantes reativos, cuja fixação ao tecido é da ordem de 70% do total aplicado.

A remoção necessária da matéria orgânica e da cor, para atendimento à legislação ambiental, exige a implantação de unidades de tratamento mais caras, tais como floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado, evaporação, oxidação química, combinados ou não ao processo biológico. Além disso muitas dessas tecnologias somente transferem o corante de fase, não resolvendo essencialmente o problema.

Embora a quantidade exata de corantes produzidos atualmente seja desconhecida, estima-se que existam mais de 100.000 corantes avaliados comercialmente e uma produção de 700.000 toneladas anuais de produtos corantes (NIGAM *et al.*, 2000). A descolorização dos corantes é dificultada pela complexidade da estrutura molecular e sua origem sintética. Existem muitas variedades estruturais de corante, como os azo, diazos, baseado no antraquinona e complexos metálicos (WILLMOTT *et al.*, 1998). Estes corantes podem ser ainda dos tipos catiônico, aniônico e não-iônico.

Os corantes aniônicos são os corantes diretos, ácidos e reativos. Brillantemente coloridos e solúveis em água, os corantes reativos e ácidos são mais problemáticos, pois tendem a passar através dos sistemas de tratamento convencionais sem degradação.

Corantes não iônicos referem-se aos corantes dispersos pois estes não ionizam em meio aquoso. Inspiram interesse, pois muitos desses corantes são feitos de compostos carcinogênicos conhecidos como a benzidina e outros compostos aromáticos. Além disso, tem sido demonstrada a bioacumulação de alguns corantes dispersos (ROBINSON *et al.*, 2001).

Mais de 90% dos 4000 corantes testados pela Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (EDTA) apresentaram valores de LD₅₀ maiores que 2000 mg/Kg. As maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes básicos e diretos diazo (SHORE, 1996 *apud* ROBINSON *et al.*, 2001). Além disso, o extenso uso de corantes azo tem mostrado que alguns destes formam subprodutos carcinogênicos como as aminas aromáticas (ÇIÇEK *et al.*, 2007).

A descolorização e mineralização de corantes é objeto de inúmeros estudos, com intensa utilização do reagente de Fenton, em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação de luz ultravioleta. A reação de Fenton e Foto-Fenton em sistemas homogêneos é relatada em vários estudos (GARCIA-MONTANO *et al.*; LEDAKOWICZ *et al.*, 2000; SEVIMLL & KINACI, 2002; BALI *et al.*, 2004; ASHRA *et al.*, 2006; LUCAS & PERES, 2006) que apresentam determinação das taxas de reação, influência da presença de sais, determinação das condições ótimas de operação, etc. Nestes estudos foram relatadas remoção de até 100% da cor e mineralização da matéria orgânica da ordem de 80% em termos de DQO e até 98% de COT. A comparação dos dois sistemas indica sempre o desempenho superior do processo fotoquímico, e a avaliação da biodegradabilidade indica uma redução da carga biorefratária após a oxidação química (TOSIK & WIKTOROWSKI 2001). O processo Fenton heterogêneo com TiO₂ tem sido bastante estudado para a remoção de corantes, e publicações mais recentes relatam o uso de catalisadores variados: composto Fe₂O₃/C (DANTAS *et al.*, 2006), zeólitas (WANG & ZHU, 2006; KUZNETSOVA *et al.*, 2004), carvão ativado (GEORGI & KOPINKE, 2005), carvão ativado com ferro (FAN *et al.*, 2006), e escória de aciaria (CHIOU *et al.*, 2006).

3.2. Resíduo da indústria siderúrgica

No processo siderúrgico o ferro fundido é obtido por meio da reação de redução do óxido de ferro pelo carvão e pelo monóxido de carbono no alto-forno. Essa mistura ao reagir dará origem ao ferro gusa e algumas impurezas. O ferro fundido obtido por meio do resfriamento desta mistura contém teores variados de impurezas e é muito quebradiço, não podendo ser utilizado comercialmente. Estas impurezas são removidas posteriormente na aciaria, com o processo de produção do aço (ORTIZ, 2000).

Na redução dos óxidos de ferro há a geração de resíduos como a escória, as lamas e os pós do sistema de desempoeiramento primário e secundário do alto forno.

As escórias se formam pela fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque. A escória fundida é uma massa que, por sua insolubilidade e menor densidade, sobrenada no ferro gusa e é conduzida por canais, até o lugar de resfriamento. A escória de alto forno tem sido aplicada na fabricação de cimento.

A lama de alto forno é proveniente da lavagem do sistema de coleta dos gases gerados durante a fusão. Geralmente utilizam-se lavadores do tipo Venturi para limpeza do gás de alto forno e a separação dos particulados sólidos. A lama de alto forno tem sido utilizada na indústria cerâmica e empregada como matéria prima na sinterização.

A área onde está localizado o canal que conduz o ferro gusa a altas temperaturas até o lugar de resfriamento é chamada de ala de corrida. Durante esta etapa há formação intensa de material particulado, proveniente do vazamento do gusa fundido. Este material, geralmente, é coletado através de sistemas exaustores aglomerando desta forma o resíduo. Este resíduo recebe a denominação de pó do desempoeiramento da ala de corrida do Alto-Forno, e é geralmente um material rico em carbono e óxidos de ferro. Este resíduo é objeto de estudo nesta pesquisa.

Dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) apontam que, no ano de 2003, a indústria do aço produziu 13,5 milhões de toneladas de resíduos, uma média de 435 kg/t de aço produzida. As escórias de alto-forno e de aciaria representaram 80% desse total, com 10,8 milhões de toneladas. O restante era formado por material particulado dos sistemas de desempoeiramento (11%) e lamas coletadas nas estações de tratamento de efluentes (9%) (REVISTA METALURGIA & MATERIAIS, 2004).

3.3. Adsorção

Na catálise heterogênea o fenômeno de adsorção tem extrema importância, pois pelo menos um dos reagentes deve estar aderido, de alguma maneira, sobre a superfície do catalisador e por um período significativo. Como este processo de adesão sobre a superfície é de importância primordial na catálise, é imperativo que primeiro se preocupe com os detalhes da sua natureza. Além do mais, existe pouca esperança de se entender qual é realmente o mecanismo e a cinética da catálise heterogênea, a não ser que primeiro compreenda-se as características do processo de adsorção (CIOLA, 1981).

A concentração preferencial de moléculas sobre a superfície de um sólido é chamada de adsorção. Quando uma superfície limpa de um catalisador ou de um sólido qualquer for exposta a uma mistura de solutos, a concentração deles, ou de um deles, sobre a superfície do sólido, será muito maior do que no centro da massa líquida.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podemos diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física é devido às forças de Van der Waals e é reversível. Quando as forças de atração molecular entre o soluto e o adsorvente são maiores que as forças de atração entre o soluto e o solvente, o soluto irá ser adsorvido na superfície do adsorvente. Na adsorção química, a reação química ocorre entre o sólido e o soluto adsorvente e a reação é geralmente irreversível (REYNOLDS & RICHARDS, 1996).

Quando partículas de um adsorvente são colocadas em uma solução contendo solutos orgânicos e a mistura é agitada para alcançar o contato adequado, a adsorção do soluto ocorre. A concentração do soluto irá decrescer de uma concentração inicial C_0 , até um valor de equilíbrio C_e , se o tempo de contato for suficientemente longo. À temperatura constante, o balanço de massa no sistema (equação 3.1) permite calcular a concentração do soluto na fase sólida (x/m) em equilíbrio com a concentração na fase fluida (C_e) (REYNOLDS & RICHARDS, 1996).

$$\frac{x}{m} = q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad 3.1$$

Onde:

x = massa de soluto adsorvido (mg);

m = massa de adsorvente utilizada (g);

q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

C₀ = concentração inicial do soluto (mg/L);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (resíduo) (g).

A velocidade de adsorção é limitada por um dos vários mecanismos de transporte de massa envolvidos. São eles (REYNOLDS & RICHARDS, 1996):

1. movimento do soluto da solução para a película líquida ou camada de limite que cerca o sólido adsorvente;
2. difusão do soluto através do filme líquido;
3. difusão do soluto interno através dos capilares ou poros presentes no adsorvente sólido;
4. adsorção do soluto nas paredes ou superfícies dos capilares.

O mecanismo 2 é frequentemente chamado de difusão de filme ou película e o 3 é geralmente referenciado como difusão porosa.

A adsorção utilizando um adsorvente granular pode ser realizada por operações em batelada ou contínua em coluna (leito fixo ou leito fluidizado), sendo que em geral os sistemas em colunas são mais utilizados devido ao baixo custo e alta utilização da capacidade de adsorção do adsorvente. O leito fixo pode empregar fluxo ascendente ou descendente.

3.3.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção. Existem uma série de equações que há muito tempo vem sendo empregadas no estudo da adsorção. Apresenta-se neste trabalho uma revisão de três isotermas utilizadas para ajuste dos dados experimentais: isoterma de Freundlich, isoterma de Langmuir e isoterma de BET.

3.3.1.1. Isoterma de Freundlich

Esta isoterma empírica, razoavelmente satisfatória, pode ser usada para a sorção não ideal que envolve sistemas heterogêneos de energia superficial (MALIK, 2004).

A isoterma freqüentemente irá representar o equilíbrio de adsorção sobre uma escala limitada em concentração do soluto (REYNOLDS & RICHARDS, 1996). A equação (3.2) representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad 3.2$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

K = constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção ;

$1/n$ = constante experimental que representa a intensidade de adsorção.

Em geral, o valor de K aumenta quando a capacidade de adsorção dos adsorventes para um dado adsorvato aumenta. A magnitude do expoente $1/n$ representa uma indicação da favorabilidade da adsorção. Valores de $n > 1$ indicam a condição de adsorção favorável (MALIK, 2004).

3.3.1.2. Isoterma de Langmuir

Esta isoterma tem sido extensamente aplicada para descrever os dados experimentais de adsorção baseados na suposição que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente com uma energia constante e não há transmigração do adsorvato no plano da superfície do adsorvente (MALIK, 2004).

Dessa forma, a isoterma de Langmuir considera que (REYNOLDS & RICHARDS, 1996):

1. há uma área limitada disponível para adsorção;
2. o material soluto é adsorvido na superfície somente na forma de monocamada; e
3. a adsorção é reversível e a condição de equilíbrio é alcançada.

A equação (3.3) representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.3)$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente – determinado experimentalmente (mg/g) ;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

K = constante experimental relacionada à energia de adsorção (1/mg).

As constantes K e q_m podem ser determinadas através linearização da equação (3.3), onde plotando-se $1/q_e$ versus $1/C_e$ tem-se um gráfico linear onde a inclinação é igual ao valor de $(K q_m)^{-1}$ e o intercepto é o valor de q_m^{-1} .

3.3.1.3. Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A equação de Brunauer, Emmett e Teller permite entrar em mais detalhes no fenômeno de adsorção física, e é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisadores. Foi proposta em 1938 e marcou o ponto chave da história da catálise, pois forneceu um meio, de alta precisão e exatidão para a medida da área da superfície de catalisadores e sólidos porosos. Além disso, seu estudo na teoria da adsorção química é tão importante quanto a equação de Van der Waals na teoria dos líquidos (CIOLA, 1981).

A teoria BET, como é designada, leva a uma equação com duas constantes e emprega as mesmas considerações iniciais feitas com a equação de Langmuir, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas.

Cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante.

A equação (3.4) é denominada BET :

$$\frac{C_e / C_{sat}}{q_e (1 - C_e / C_{sat})} = \frac{1}{\Phi q_m} + \frac{(\Phi - 1)}{\Phi q_m} \cdot \frac{C_e}{C_{sat}} \quad (3.4)$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g);

Φ = termo relacionado à diferença entre a entalpia de adsorção e ao calor de precipitação;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

C_{sat} = concentração de saturação do soluto na fase líquida (mg/L);

q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg/g);

A interseção do gráfico de $C_e/q_e(C_{sat} - C_e)$ versus (C_e/C_{sat}) corresponde ao recíproco de q_m , isto é, da massa de soluto necessária para cobrir uma monocamada. Este é, possivelmente, o mais simples método para se estimar o volume da monocamada e, portanto, a área superficial de um adsorvente.

Para corantes solúveis em água pode-se afirmar que o termo (Φ) é um número muito grande, tendendo ao infinito, pois o calor de adsorção é em geral muito maior do que o de precipitação (MALIK *et al.*, 2007).

3.4. Processos Oxidativos Avançados

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível, vem se tornando constante; devido às imposições legais cada vez mais rigorosas de qualidade de descarte de efluentes líquidos (DANTAS, 2005).

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) têm sido recentemente propostos como uma alternativa aos processos biológicos, especialmente no tratamento de efluentes contendo compostos biologicamente recalcitrantes. São tecnologias extremamente eficientes para

destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. (DEZOTTI, 2003).

Os POA são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que destrói inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. Podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de catalisadores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos. A **Tabela 3.1** exemplifica alguns processos oxidativos avançados com ou sem radiação UV.

Tabela 3.1 Tipos de processos oxidativos avançados

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneos	catalisador sólido/UV	catalisador sólido/ H_2O_2
	catalisador sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

A oxidação através do H_2O_2 , somente, não é eficiente para altas concentrações de certos contaminantes refratários, como compostos altamente clorados e compostos inorgânicos (e.g. cianeto), devido às baixas taxas de reação com H_2O_2 . Sais de metais de transição (e.g. sais de ferro), ozônio e luz UV podem ativar o H_2O_2 formando radicais hidroxila que possuem alto poder oxidante. O processo de oxidação que envolve a ativação do H_2O_2 pelos sais de ferro, refere-se ao reagente de Fenton (NEYENS & BAEYENS, 2003).

A versatilidade dos POA está no fato dos radicais hidroxila poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos. A **Figura 3.1** mostra os meios atualmente conhecidos para obtenção dos radicais hidroxila.

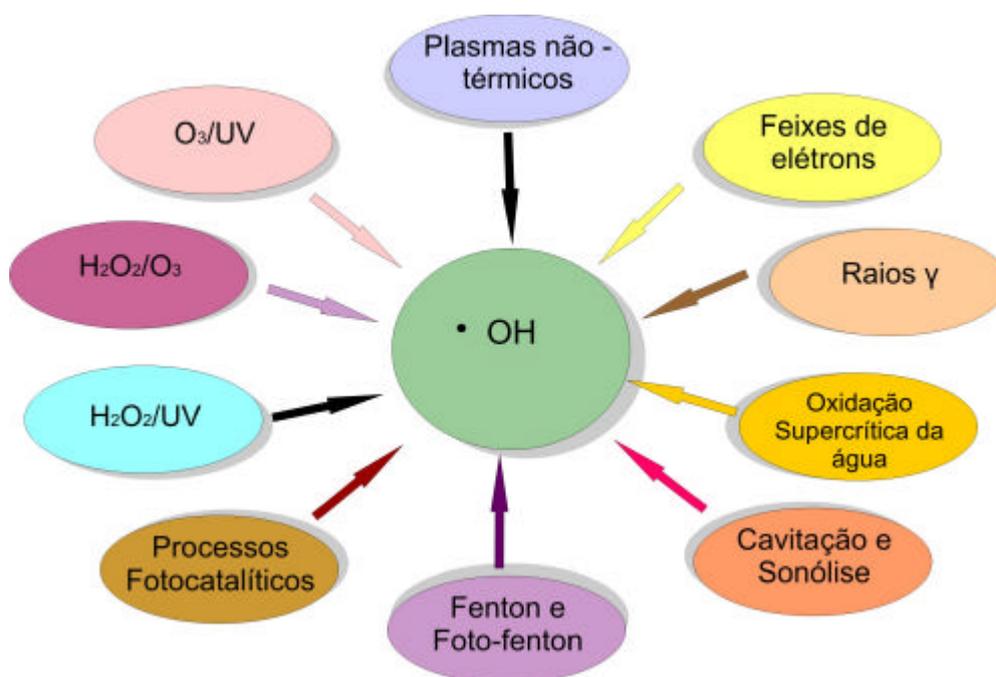


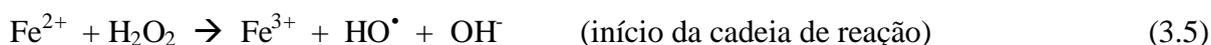
Figura 3.1. Processos Oxidativos avançados; formas de obtenção dos radicais hidroxila. Fonte: DEZZOTI, 2003,.

A utilização dos Processos Oxidativos Avançados como o Fenton e o Foto-Fenton pode ser uma boa opção para tratar e eliminar corantes têxteis. Estes processos apresentam completa descolorização, e mineralização parcial dos corantes utilizados na indústria têxtil em um curto tempo de reação (LUCAS *et al.*, 2006).

3.4.1. Reagente de Fenton

O Reagente de Fenton foi descoberto há aproximadamente 100 anos atrás, mas sua aplicação como um processo oxidante para destruir compostos orgânicos tóxicos é mais recente, iniciada em meados de 1960 (NEYENS & BAEYENS, 2003).

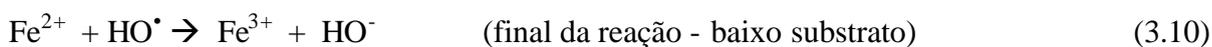
O termo “reagente de Fenton” se refere a misturas aquosas de Fe(II) e peróxido de hidrogênio. O reagente foi descrito pela primeira vez por Fenton, em 1876 (TARR, 2003). Embora Fenton não tenha elucidado o mecanismo da reação, pesquisas posteriores mostraram que o processo global pode ser representado pela equação:



onde Fe^{2+} e Fe^{3+} representam as espécies hidratadas, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente. A reação 3.5 é conhecida como a reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram nos sistemas Fenton. A utilidade básica do reagente de Fenton na degradação

de poluentes é a formação do radical hidroxila, que é um oxidante muito forte e não seletivo, capaz de degradar uma grande variedade de poluentes. Vários estudos têm relatado a aplicabilidade do reagente de Fenton na degradação de poluentes e remediação de ambientes contaminados.

Embora a formação do radical hidroxila seja a etapa chave na reação de Fenton, várias outras reações importantes também ocorrem. Na realidade, o processo global é fortemente afetado pelas condições sob as quais a reação se desenvolve. Reações que ocorrem em misturas de ferro e peróxido de hidrogênio em meio aquoso incluem:



As reações (3.8) e (3.9) indicam processos que regeneram Fe^{2+} no ciclo catalítico. Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro.

A taxa de formação do radical hidroxila pode ser expressa como:

$$r = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3.12)$$

No entanto, a concentração de Fe^{2+} é resultante de todos os processos envolvendo ferro (reações (3.5) a (3.10)) assim como de outras reações que podem controlar a concentração dos radicais livres no sistema. Além disso, a constante cinética k_1 é dependente da química de coordenação do ferro. Por exemplo, Fe^{2+} em solução aquosa pura pode existir como espécie hexa-hidratada, que tem uma constante cinética diferente daquela apresentada pelo ferro ligado a outros ligantes como fosfato. Assim, a presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos no meio em que ocorre a reação pode afetar enormemente o seu desenvolvimento. Não

somente a taxa da reação (3.5) é afetada, mas também o tempo de vida dos radicais livres, resultando em alterações na concentração de Fe^{2+} , e novamente na taxa de formação do radical hidroxila. Espécies adicionais podem também afetar a eficiência de formação do radical hidroxila por competição pelo peróxido de hidrogênio. Um exemplo é o manganês, que reage com o peróxido de hidrogênio para formar produtos que não incluem o radical hidroxila.

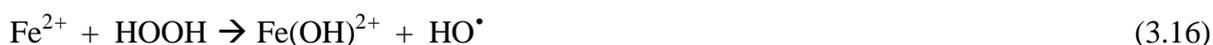
A constante de segunda ordem k_1 na equação (3.5) foi reportada como $76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $41,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na presença de HClO_4 0,1M (TARR, 2003). O mecanismo proposto para a reação (3.5) foi:



representando a reação (3.13) a etapa limitante. Se em uma solução ácida houver excesso de Fe^{2+} , uma reação adicional (reação (3.16)) resultará na conversão estequiométrica de peróxido de hidrogênio a água:



com as seguintes etapas:



Se o peróxido de hidrogênio em excesso ou quantidade adicional de Fe^{3+} estiverem presentes, a reação global proporcionará a formação de quantidades maiores de O_2 favorecendo a reação (3.8).

A presença de espécies consumidoras de radicais hidroxila também é importante nas reações envolvendo o peróxido de hidrogênio. Consumidores de radical hidroxila minimizam a ocorrência das reações (3.10), (3.11) e (3.16). Espécies orgânicas geralmente reagem com o radical de acordo com uma das duas reações:





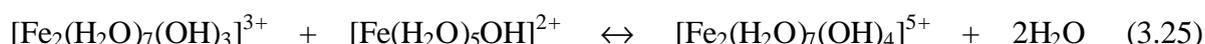
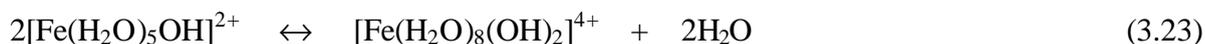
A reação (3.19) é típica de alifáticos e álcoois, enquanto a reação (3.20) é comum para ligações duplas, especialmente em sistemas conjugados e aromáticos. Para formar os produtos finais, os radicais R^\bullet e ROH^\bullet sofrem reações adicionais.

3.4.1.1. Fenton Homogêneo

O processo Fenton homogêneo requer quantidades estequiométricas de Fe^{2+} e grandes quantidades de ácido, usualmente H_2SO_4 , para produzir o pH ótimo (em torno de 3). Após o processo, o efluente deve ser neutralizado para descarga. Na neutralização é formada quantidade significativa de lodo, que é uma importante limitação do processo. A coagulação química pode ocorrer associada ao reagente de Fenton, e é explicada pela geração de íons Fe^{3+} que, ao reagirem com íons hidróxido, dão origem a complexos hidroxio-férricos (LIN *et al.*, 1997; NEYENS & BAEYENS, 2003; NEYENS *et al.*, 2004):



que entre pH 3 e 7 tornam-se:



Esses complexos são os responsáveis pela capacidade de coagulação química do Reagente de Fenton. KANG e colaboradores (2002) citam a ação dupla de oxidação e coagulação do Reagente de Fenton em processos de tratamento, uma vez que tanto o íon férrico quanto o íon ferroso são agentes coagulantes. Em outro trabalho os autores mencionam que a eficiência de remoção de DQO devida à coagulação química ocasionada pela formação de complexos hidroxio-férricos pode ser até mesmo maior que aquela exercida pela oxidação com peróxido de hidrogênio (KANG & HWANG, 2000).

O consumo de ácido e base, e a formação de lodo, são desvantagens do processo homogêneo (CHACÓN *et al.*, 2006). O processo Foto-Fenton apresenta várias vantagens sobre o processo

Fenton, principalmente o aumento na taxa de degradação e menor geração de lodo (ROBINSON *et al.*, 2001; MALATO *et al.*, 2002; BERNINI *et al.*, 2002).

3.4.1.2. Fenton Heterogêneo.

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Óxidos de ferro são catalisadores efetivos na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio e este processo é também chamado Fenton heterogêneo (DANTAS *et al.*, 2006).

O oxidante primário no reagente Fenton é o radical hidroxila gerado pela reação de peróxido de hidrogênio com íon ferroso. Entretanto, apesar da alta eficiência, o processo é limitado pelo pH ácido requerido (pH 2-4) e a grande quantidade de lodo gerado na etapa de coagulação. Sendo assim, a degradação de compostos orgânicos através de um processo Fenton em que o ferro esteja imobilizado num suporte sólido é bastante promissora (DANTAS, 2005).

O processo Fenton heterogêneo tem demonstrado a potencialidade para uso em larga escala, porém os catalisadores à base de óxido de ferro têm apresentado baixa estabilidade química para aplicações por tempos prolongados. Goetita, ferridrita, magnetita e hematita são catalisadores heterogêneos efetivos na oxidação avançada de diversos compostos orgânicos. Apesar da atividade catalítica dos óxidos de ferro ser reconhecida por vários pesquisadores, a maioria dos óxidos de ferro é disponível somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Nessa forma, esses óxidos retêm suas propriedades, mas as aplicações práticas são limitadas (TARR, 2003).

Óxidos de ferro têm área superficial relativamente elevada e, freqüentemente, controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsorptivos.

O processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, mas foi recentemente sugerido (KWAN, 2003, *apud* DANTAS, 2005) que a formação de radicais hidroxila deveria acontecer através das reações representadas pelas equações 3.26 a 3.28.





A oxidação de compostos orgânicos parece depender da fase de óxido de ferro presente no compósito; podendo ocorrer através dos radicais $\bullet OH$ ou HO_2^{\bullet} (Equações 3.29 a 3.30).



O desenvolvimento de sistemas heterogêneos para aplicação do reagente de Fenton que possam operar em pH próximo do neutro é de grande interesse, pois oferece vantagens por não ser necessária a utilização de ácidos ou bases, não gerar lodo e possibilitar a reciclagem do catalisador (BERNINI *et al.*, 2002).

Muitos estudos recentes têm investigado o uso de ferro metálico ou sólidos contendo ferro para a reação de Fenton, tais como $FeOOH$ (CHOU & HUANG, 1999; CHOU *et al.*, 1999; CHOU *et al.*, 2001), goetita (LIN & GUROL 1998; ANDREOZZI *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2002; FENG *et al.*, 2003), $Fe(II)$ em zeólita, Al_2O_3 e SiO_2 (AL-HAYEK & DORE 1990; CENTI *et al.*, 2000), magnetita (COSTA *et al.*, 2006), Fe_2O_3 /carbono (DANTAS *et al.*, 2006), ferro/fibras de carbono ((BOZZI *et al.*, 2003; YURANOVA *et al.*, 2004), resinas impregnadas com ferro (III) (LV *et al.*, 2005), ferro metálico (TANG & CHEN 1996; LUCKING *et al.*, 1998; CAO *et al.*, 1999) e escória de aciaria (LI *et al.*, 1999).

Porém, nestes estudos não foi investigada a contribuição da reação homogênea com o ferro lixiviado dos sólidos para o sistema, desse modo ainda há dúvidas sobre a existência de reações, utilizando sólidos contendo ferro, que sejam na sua totalidade heterogêneas.

3.4.1.3. Fenton Modificado - “Fenton-like”

Embora Fenton não tenha observado reações mediadas pelo radical hidroxila em misturas de Fe^{3+} e peróxido de hidrogênio, trabalhos recentes mostram que tais sistemas podem produzir radicais hidroxilas, e são atualmente denominados como processos Fenton modificados (“Fenton-like”) (NTAMPEGLIOTIS, RIGA *et al.* 2005). O mecanismo proposto para a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por Fe^{3+} inclui as reações:



A soma global destas reações, na ausência de espécies consumidoras de radicais livres, indica a decomposição catalítica de 2 moles de peróxido de hidrogênio em 2 moles de água e 1 mol de oxigênio diatômico. O radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) formado nas reações (3.32) e (3.34) é um bom agente redutor e pode reduzir espécies poluentes sob condições específicas.

3.4.2. Foto-Fenton

Na presença de luz, reações adicionais que produzem o radical hidroxila ou aumentam a sua produção podem ocorrer (TARR, 2003):

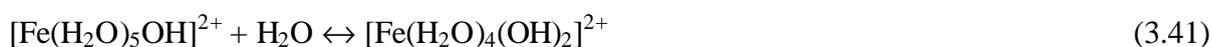
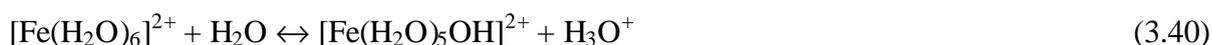


onde L é um ligante orgânico. Neste sistema, chamado Foto-Fenton, a irradiação das soluções ferro-peróxido pode resultar em degradação mais efetiva dos poluentes que sistemas não irradiados, devido a regeneração do Fe^{2+} conseguida através da fotólise dos hidróxidos de Fe^{3+} sintetizados, como também pelas reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação ou substratos orgânicos (DANTAS, 2005).

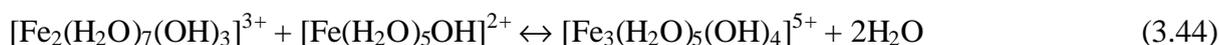
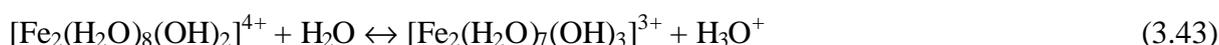
Embora as reações (3.37) e (3.38) possam ser importantes, o ciclo fotoquímico $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é o mais importante no processo. Lembrando que a taxa de formação do radical hidroxila é governada pela concentração de Fe^{2+} (equação (3.39)), qualquer rota adicional de redução do ferro ao estado +2 aumentará a taxa de produção do radical hidroxila.

3.4.3. Oxidação de corantes através do Reagente de Fenton

KUO (1992), citado por TANG (2004) menciona que a descolorização de corantes é resultante de ambos os processos de oxidação e coagulação que ocorrem na reação de Fenton. Durante o processo de oxidação, o radical hidroxila pode atacar os substratos orgânicos como por exemplo moléculas insaturadas de corante, destruindo o grupo cromóforo da molécula efetivando a descolorização. Os íons férricos gerados na reação de Fenton formam complexos hidróxidos-férricos com os íons hidróxidos, como mostra as Equações (3.40 e 3.41):



Esses complexos tendem a serem formados no pH entre 3,5 a 7,0, como mostrado nas Equações (3,42) a (3.44).



Os experimentos mostraram que o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso, no pH menor que 3,5 foram mais estáveis do que no pH maior que 3,5. Em soluções básicas, o peróxido de hidrogênio era instável e decompõe-se facilmente. Corantes dispersos têm mostrado notável remoção de cor em pH maior que 9, o que é atribuído à geração dos íons ferrosos na etapa de coagulação. Os íons ferrosos doam elétrons em soluções básicas e forma íons férricos, estes íons férricos podem formar complexos hidróxidos-férricos, os quais podem coagular os corantes dispersos.

SPADARO e colaboradores (1994), citado por TANG (2004) afirmam que o ataque dos radicais hidroxila na ligação azo (N=N) conecta uma amina a um anel substituído pela hidroxila durante a oxidação Fenton. A quebra do radical hidroxila adicionado leva a produção do fenildiazeno e do radical fenoxila. Os radicais hidroxila ou oxigênio molecular podem oxidar facilmente o fenildiazeno formando o radical fenildiazeno que é extremamente instável. O radical fenildiazeno instável é quebrado homoliticamente gerando radical fenil e

nitrogênio molecular. O radical fenil, por sua vez, liga-se ao radical peroxil ($\text{H}_2\text{O}^\bullet$) ou a produtos da degradação do corante gerando o benzeno.

Radicais fenil não são comumente eliminados através do oxigênio molecular, pois reagem muito lentamente com oxigênio. O radical fenoxil reage com o radical hidroxila e oxigênio resultando na degradação do anel aromático. Dessa forma, a geração do benzeno ocorre com a substituição do fenilazo na molécula dos corantes azo.

3.5. Cinética das Reações Heterogêneas

Uma vez que o reagente tenha sido adsorvido na superfície de um sólido, ele é capaz de reagir de diferentes maneiras para formar o produto da reação. Três dessas maneiras são (FOGLER, 2002):

1. A reação na superfície pode ser um mecanismo de sítio único no qual apenas o sítio em que o reagente é adsorvido está envolvido na reação.
2. A reação na superfície pode ser um mecanismo de sítio duplo no qual o reagente adsorvido interage com outro sítio (tanto vazio quanto ocupado) para formar o produto.
3. A reação ocorre entre uma molécula adsorvida e uma molécula proveniente diretamente da fase fluida.

As reações que envolvem tanto mecanismos de sítio único quanto de sítios duplos são conhecidas como aquelas que seguem uma cinética de Langmuir-Hinshelwood. O terceiro mecanismo apresentado é conhecido como mecanismo de Eley-Rideal.

Segundo FOX e DUALY (1993), citado por CESCINETTO NETO (2002), a importância do substrato pré-adsorvido no fotocatalisador pode ser provado pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), modificado para acomodar as reações que ocorrem na interface sólido-líquido. Este modelo assume que o equilíbrio do número de sítios de adsorção na superfície é fixo; apenas um substrato pode ocupar o sítio por vez; o calor de adsorção pelo substrato é idêntico para cada sítio e é independente da superfície coberta; não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; a velocidade de adsorção na superfície é maior que qualquer outra velocidade de reações químicas subsequentes; não ocorre adsorção irreversível de sítios ativos por produtos. Com estas definições, a fração da superfície do sólido coberta

pelo substrato θ é relacionada para a concentração de substrato C na fase líquida (Equação 3.45)

$$\theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.45)$$

A velocidade de formação dos produtos pode ser então escrita como expressão cinética de LH para um único componente (Equação 3.46) onde k_v é a constante de velocidade aparente da reação ocorrendo no sítio ativo da superfície do fotocatalisador.

$$r_{LH} = \frac{k_v \cdot \theta \cdot C}{1 + (\theta \cdot C)} \quad (3.46)$$

$$\frac{1}{r_{LH}} = \frac{1}{k_v} + \frac{1}{k_v \cdot K} \cdot \frac{1}{C} \quad (3.47)$$

A linearização da equação (Equação (3.47)) através do gráfico plotado de $1/r_{LH}$ versus $1/C$ mostra a validade do modelo de LH, onde $1/k_v$ é a intersecção do eixo y , e $1/k_v K$ é o coeficiente angular. Entretanto, essa equação só pode ser utilizada para reações que envolvam a pré-adsorção, não sendo possível ser aplicada para reações que ocorram em sua maioria em fase homogênea.

O método das velocidades iniciais é utilizado para determinar a ordem da reação e sua velocidade específica. Nesse método, uma série de experimentos é realizada com diferentes concentrações iniciais, C_{A0} , e a velocidade inicial de reação, $-r_{A0}$, é determinada para cada ensaio. A velocidade inicial, $-r_{A0}$, pode ser encontrada diferenciando-se os dados e extrapolando-se o resultado para o tempo zero. Se a lei de velocidade for da forma da Equação (3.48):

$$-r_{A0} = k \cdot C_{A0}^a \quad (3.48)$$

Então, a inclinação do gráfico de $\ln(-r_{A0})$ em função de $\ln C_{A0}$ fornecerá a ordem da reação, a .

Quando nos deparamos com uma reação que desencadeiam reações secundárias em paralelo, o estudo cinético da reação primária é possível através do método das velocidades iniciais.

A vantagem de se utilizar este método se deve ao fato de podermos excluir possíveis interferências advindas das outras reações que ocorrem em paralelo com a reação em estudo.

Dessa forma conseguiu-se avaliar a cinética da reação de acordo com apenas uma variável em estudo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no laboratório do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais e no Laboratório de Energia e Meio Ambiente – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, onde foi realizado o mestrado sanduíche contemplado pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica – PROCAD, financiado pela CAPES.

4.1. *Materiais*

4.1.1. Reagentes

Nesse trabalho foi utilizado o corante Reactive Red 195, um corante azo da classe reativa, extensivamente usado pelas indústrias têxteis, cuja estrutura complexa e origem sintética dificultam a sua descolorização nos sistemas de tratamento convencionais. O corante foi obtido junto à uma indústria têxtil e foi utilizado sem nenhum tipo de tratamento prévio. A **Figura 4.1** apresenta a fórmula estrutural do corante em estudo.

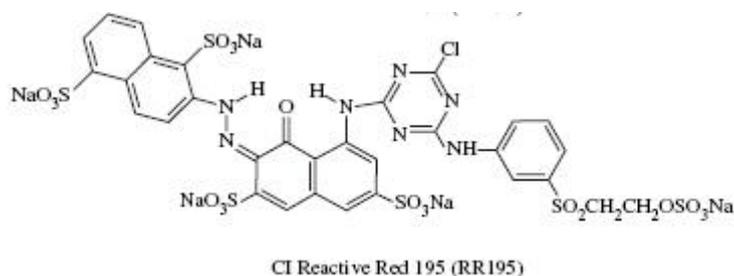


Figura 4.1 Fórmula estrutural do corante Reactive Red 195.

Foi utilizado peróxido de hidrogênio P.A. 30% (m/v), marca Merck.

Os valores do pH da solução corante foram controlados e ajustados com NaOH, 1N; e H₂SO₄, 1N. Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica.

4.1.2. Catalisador

A fonte de ferro utilizada na pesquisa foi o pó do desempoeiramento da ala de corrida do Alto-Forno, um resíduo com altos teores de ferro e carbono. O resíduo sólido utilizado neste trabalho foi doado pela Gerdau Açominas – Unidade Ouro Branco.

4.1.3. Solução aquosa de corante

A solução aquosa de corante foi preparada através da dissolução do corante Reactive Red 195, na concentração desejada, em água destilada. A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria visível, relacionando a concentração do corante à absorbância no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}} = 517 \text{ nm}$), para concentrações de até 100mg/L de solução, que representou a concentração máxima permitida para a linearidade de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

4.1.4. Reatores

Para a realização dos ensaios de Fenton foram utilizados béqueres de 1 litro colocados em agitação no Jar Test, com intuito de permitir a mistura do resíduo na solução corante.

O reator utilizado para os ensaios de Foto-Fenton era constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro interno de 10 cm e altura de 15 cm, uma lâmpada de vapor de mercúrio, potência de 80W, protegida por um tubo de quartzo de 2 cm de diâmetro por 15 cm de altura, fixado no centro da tampa do foto-reator. Também possui um agitador mecânico para manter o catalisador em suspensão. A capacidade do foto reator era de 0,9 litros. A parte externa deste tubo de vidro foi revestida com papel alumínio para proteção externa da radiação UV e permitir que os raios fossem refletidos para dentro do reator. Além disso, o reator era encamisado com um tubo de PVC para manter a temperatura constante (25°C) através da circulação de água e evitar o contato dos raios com o meio ambiente, já que os mesmos podem causar sérios danos à saúde. Um desenho esquemático do sistema utilizado está demonstrado na **Figura 4.2**.

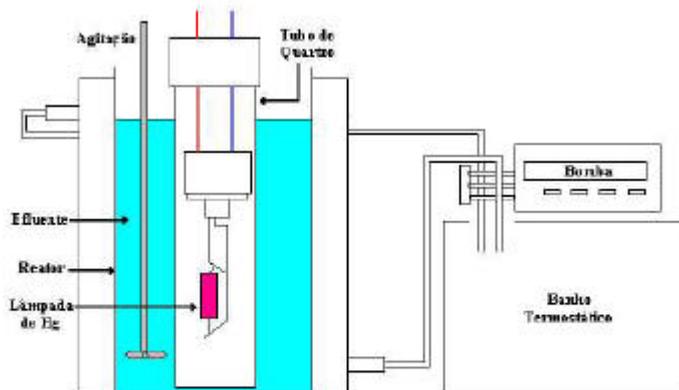


Figura 4.2: Esquema de montagem para os ensaios de foto-Fenton homogêneo e heterogêneo. Fonte: SAUER, 2002.

4.2. Métodos

4.2.1. Métodos analíticos

4.2.1.1. Medida de pH

O pH foi medido potenciométricamente usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro (Quimis 400.A de bancada) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

4.2.1.2. Filtração das amostras

Todas as amostras analisadas para cor e ferro total foram previamente filtradas em membranas GV (durapore) em PVDF com diâmetro do poro de 0,22 μm da marca Milipore (GVWP01300).

4.2.1.3. Análise de cor

As análises de cor foram determinadas em espectrofotômetro UV- Visível (UV- 1650 PC, Shimadzu). Foram detectados dois comprimentos de onda de maior absorvância ($\lambda_{\text{máx}}$) para o corante em estudo, um a 517 nm e o outro a 542nm. O comprimento de onda escolhido foi $\lambda=517$ nm.

4.2.1.4. Peróxido de hidrogênio residual

A eficiência do processo foi avaliada também pela concentração de peróxido de hidrogênio residual. As análises de H_2O_2 residual foram realizadas através do método iodométrico (KOLTHOFF, 1920), que é menos susceptível à interferência de compostos orgânicos.

4.2.1.5. Concentração de ferro

As análises de ferro total solúvel foram realizadas pelo método colorimétrico com orto-fenantrolina, de acordo com Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Com intuito de eliminar a interferência da cor estas análises foram realizadas após terminada a reação de descolorização nos processos Fenton e Foto-Fenton.

4.2.1.6. Análises de caracterização do resíduo

Todas as análises de caracterização foram feitas na forma *in natura* do resíduo, nos Departamentos de Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica da UFMG.

O resíduo utilizado como catalisador foi caracterizado pela determinação da área específica BET e distribuição de tamanho de poros (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, NOVA1200 Versão 5.25); os minerais e elementos presentes no resíduo foram identificados por Difração e Fluorescência de raios-X (Philips X'PERT).

4.2.1.7. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para obtenção do ponto de carga zero do resíduo utilizou-se o método citado por RIVERA-UTRILLA (2000). Colocou-se 50 mL da solução de NaCl 0,1M em vários frascos fechados. O pH inicial de cada frasco foi ajustado entre 2 e 12 através da adição de soluções de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M; em seguida adicionou-se 0,15 gramas de resíduo em cada frasco. Os frascos foram colocados sob agitação em shaker com temperatura controlada a $\pm 25^{\circ}\text{C}$ por 48 horas; após este período fez-se a leitura do pH novamente. O valor de pH_{pcz} é obtido no gráfico pH final versus pH inicial, correspondendo ao valor de pH no ponto de intersecção das linhas pH inicial e pH final.

4.2.1.8. Actinometria

Para a determinação do fluxo de radiação da lâmpada, foi utilizado o método de actinometria de ferrioxalato de potássio (MUROV, 1973). Os testes de actinometria foram realizados nas mesmas condições experimentais dos testes de foto reação.

Através do método actinométrico de ferrioxalato de potássio pode-se obter a intensidade do fluxo de radiação, onde o Fe^{3+} é transformado fotoquimicamente em Fe^{2+} conforme a equação (4.1).



A quantidade de Fe^{2+} produzida é medida espectrofotometricamente pela sua complexação com 1-10 fenantrolina a 510nm (CESCONETTO NETO, 2002).

Por medidas espectrofotométricas obtém-se as medidas de absorvância em um tempo determinado experimentalmente, correspondente ao final da reação. Usando a absorvância obtida calcula-se a intensidade da luz através da equação 4.2:

$$I = \frac{A.V_2.V_3}{e.\Phi.d.t.V_1} \quad (4.2)$$

Onde:

I = intensidade da luz (Einstein/min)

A = absorvância ($\lambda=510\text{nm}$) da solução actinométrica;

d = largura da cubeta utilizada para a medida de absorvância (A);

e = coeficiente de extinção do complexo de ferro 1-10 fenantrolina para 510 nm ($\sim 1,11 \times 10^4 \text{L/mol.cm}$);

Φ = rendimento quântico da produção de ferro para o comprimento de onda da luz utilizada;

V_1 = volume para análise (mL) da solução actinométrica irradiada;

V_2 = volume total (mL) da solução actinométrica irradiada;

V_3 = volume (mL) do balão volumétrico utilizado para a diluição da alíquota irradiada;

t = tempo de radiação (min).

4.2.2. Ensaio Experimentais

4.2.2.1. Adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em triplicata, em frascos fechados colocados sob agitação em um shaker com controle de temperatura a $25^\circ\text{C} \pm 1$ e a 200 ± 2 rpm, o interesse era de deixar o resíduo em suspensão e em contato com o corante. Brancos com água destilada e resíduo também foram colocados nas mesmas condições a fim de eliminar possíveis interferências.

A influência da granulometria na adsorção foi testada escolhendo-se duas faixas granulométricas do resíduo, uma abaixo de $75\mu\text{m}$ ($<200\#$) e outra com o resíduo bruto. Esta faixa granulométrica foi escolhida uma vez que mais de 85% do resíduo apresenta diâmetro menor que $75\mu\text{m}$. Foram testadas duas dosagens do resíduo (60g/L e 120 g/L); testes iniciais indicaram pequena adsorção para dosagens menores que 50g/L.

Com intuito de testar a influência do pH na adsorção realizou-se três experimentos com diferentes valores de pH para cada uma das dosagens de resíduo e concentração de corante de 90 mg/L. O primeiro teste, denominado pH Bruto foi conduzido no pH (8,5 a 9,5) da mistura de solução corante, na concentração de 90mg/L, mais o resíduo, . Para o segundo, denominado pH inicial=3, o pH da mistura foi inicialmente ajustado para 3 e mensurado no final da adsorção. E no terceiro teste, referenciado como pH = 3, o pH da mistura foi mantido em 3 durante todo o teste de adsorção.

O estudo da cinética de adsorção foi realizado através do acompanhamento da concentração do corante ao longo do tempo. Dessa forma a solução corante na concentração de 90mg/L foi colocada em contato com as duas dosagens do resíduo (60g/L e 120g/L), nas mesmas condições descritas anteriormente, com pH= 3 durante o período de 40 horas.

Para a obtenção das isothermas, diferentes concentrações da solução corante (20 a 100mg/L) foram colocadas em contato com uma massa constante (10g/L) de resíduo, até atingir o tempo de equilíbrio (30 horas), o pH foi mantido em 3 durante a condução dos experimentos. A faixa de concentração da solução corante utilizada foi assim escolhida devido à faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer. O tempo de equilíbrio foi determinado experimentalmente.

A concentração do corante foi determinada através de espectrofotometria. A quantidade de corante adsorvido no resíduo e as isothermas de adsorção foram calculadas de acordo com as equações 3.1 a 3.4.

4.2.2.2. Reação com peróxido de hidrogênio

Os ensaios que avaliaram a descolorização através do peróxido de hidrogênio foram conduzidos em béqueres de 1 litro e colocados sob agitação no Jar-Test, ajustando-se o pH da solução corante para 3. A influência da concentração de H₂O₂ na descolorização foi estudada através da adição de diferentes concentrações de H₂O₂, entre 20mg/L e 100 mg/L, para concentração inicial de corante igual a 100mg/L.

Da mesma forma, a influência da concentração de corante na reação foi obtida através da variação da concentração de corante, entre 20mg/L e 100mg/L, para concentração de 100mg/L de H₂O₂. A tabela 4.2, apresentada no final deste item, resume as condições experimentais de todos os testes realizados. Todos os ensaios foram realizados em batelada.

4.2.2.3. Reação com luz ultra-violeta

Durante o ensaio de descolorização pela luz UV, a solução corante, na concentração de 100 mg/L, foi exposta à radiação no foto-reator, em pH=3, a $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, sob agitação constante. Em intervalos regulares de tempo eram tomadas alíquotas para determinação da concentração de corante não degradado.

4.2.2.4. Reação com luz UV e peróxido de hidrogênio

Os ensaios que avaliaram a descolorização pela utilização da radiação UV e do peróxido de hidrogênio foram conduzidos no foto-reator, com pH = 3, temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, sob agitação constante. A influência da concentração de H_2O_2 na descolorização foi estudada através da adição de diferentes concentrações de H_2O_2 , entre 20mg/L e 100 mg/L, a uma solução corante na concentração inicial de 100mg/L. Da mesma forma a influência da concentração de corante na reação foi obtida através da variação da concentração de corante, entre 20mg/L e 100mg/L, adicionando 100mg/L de H_2O_2 .

4.2.2.5. Lixiviação de ferro total solúvel

Com o intuito de obter os dados de lixiviação de ferro total solúvel ao longo do tempo, o resíduo na dosagem de 1g/L foi colocado com água destilada em um Jar-test, com velocidade de agitação de 120 rpm, pH= 3 e temperatura ambiente, durante 41 horas; pois o tempo de contato deve ser superior ao tempo de equilíbrio da adsorção, ou seja, maior que 30 horas. A concentração de ferro total solúvel foi mensurada ao longo do tempo.

4.2.2.6. Reação Fenton homogêneo

Uma vez conhecido a quantidade de ferro lixiviado no final do período de adsorção, partiu-se para o estudo da reação Fenton homogêneo. Neste ensaio adicionou-se soluções de diferentes concentrações de corante (20mg/L a 100 mg/L) 100 mg/L de peróxido de hidrogênio e 14mg/L de Fe^{2+} , que foi a concentração média de ferro lixiviado pelo resíduo.

4.2.2.7. Reação Fenton heterogêneo

A reação de Fenton heterogêneo foi conduzida colocando-se 1g/L do resíduo em contato com diferentes concentrações da solução corante (20 a 100mg/L) em béqueres de 1 litro no Jar-Test, com pH=3, velocidade de agitação igual a 120 rpm, em temperatura ambiente, durante período superior a 30 horas. Após este tempo, a concentração inicial de corante era mensurada

e iniciava-se o Fenton heterogêneo através da adição de 100 mg/L de peróxido de hidrogênio em cada uma das soluções de corante.

Posteriormente a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na reação também foi estudada, através da variação da concentração de peróxido de hidrogênio (20 a 100mg/L) com a concentração inicial de corante igual a 100mg/L, nas mesmas condições experimentais de temperatura, pH, velocidade de agitação e tempo de reação descritas anteriormente.

4.2.2.8. Reação Fenton no lixiviado

A reação de Fenton na massa líquida sobrenadante da mistura de 1g/L de resíduo com solução corante, em pH=3, após adsorção por 30 horas, foi referenciada como a reação de Fenton ocorrida no lixiviado. Desta forma, após o período de adsorção, as amostras foram filtradas em membranas de nitrato celulose, diâmetro do poro de 0,45µm, marca Sartorius (11406-47-ACN), e no filtrado, denominado lixiviado, foi promovida a reação de Fenton através da adição de peróxido de hidrogênio. Foi avaliada a influência da concentração do corante e do peróxido de hidrogênio na cinética de descolorização.

4.2.2.9. Ensaio de Foto-Fenton

Para a condução dos experimentos de foto-oxidação catalítica foram feitos os mesmos ensaios descritos para as reações Fenton com a diferença da utilização da radiação UV nos testes através do foto-reator.

A **Tabela 4.1** resume as condições experimentais utilizadas para cada ensaio.

Tabela 4.1: Condições experimentais para os diferentes ensaios testados.

Variáveis	Ensaio								
	H ₂ O ₂	UV	UV+ H ₂ O ₂	Fenton Homogêneo	Fenton Heterogêneo	Fenton Lixiviado	UV+ Fenton Homogêneo	UV+ Fenton Heterogêneo	UV+ Fenton Lixiviado
H ₂ O ₂ (mg/L)*	20-100		20-100	20-100	20-100	100	20-100	20-100	100
Corante (mg/L)*	20-100	100	20-100	100	20-100	100	100	20-100	100
Resíduo (g/L)	---	---	---	---	1,0	1,0	---	1,0	1,0
Ferro (mg/L)**	---	---	---	12,5	14,0	8,0	5,0	4,5	4,5

*Faixa de concentração

** Concentração de Ferro mensurada no final do experimento

4.2.2.10. Decomposição do peróxido de hidrogênio

As reações de decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador foram realizadas em ensaios de batelada em béqueres de 1 litro mantidos a 25°C, em dois testes. No primeiro, a massa de resíduo foi mantida constante, 900 mL de água destilada foram colocados no reator, o pH foi ajustado para 3, e adicionou-se uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio para obtenção de uma solução na concentração desejada, de 0,1 a 1,0 g/L. Em seguida, foi adicionado 1g/L do resíduo e novamente ajustou-se o pH para 3, pois o resíduo causa a elevação do pH da solução, em seguida a dosagem de peróxido de hidrogênio residual foi medida ao longo do tempo.

No segundo teste, a massa de resíduo foi variada entre 1 e 60g/L, e a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida constante em 0,5g/L; da mesma forma, a dosagem do peróxido de hidrogênio residual era medida ao longo do tempo. As condições experimentais de temperatura e pH foram as mesmas para o primeiro teste.

4.2.2.11. Foto-Decomposição do peróxido de hidrogênio

As reações de foto-decomposição de peróxido de hidrogênio sobre o catalisador foram realizadas em ensaios de batelada no foto-reator mantidos a 25°C, em dois testes. No primeiro, a massa de resíduo foi mantida constante: 900 mL de água destilada foram colocados no foto-reator, o pH foi ajustado para 3, e adicionou-se uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio para obtenção de uma solução na concentração desejada, de 0,1 a 1,0 g/L. Em seguida, foi adicionado 1g/L do resíduo e novamente ajustou-se o pH para 3, e a dosagem de peróxido de hidrogênio residual foi medida ao longo do tempo.

No segundo teste, a massa de resíduo foi variada entre 0,5 e 10g/L, e a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida constante em 0,5g/L, e em seguida a dosagem de peróxido de hidrogênio residual era medida ao longo do tempo. As condições experimentais de temperatura e pH foram as mesmas para o primeiro teste.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização do resíduo

Na **Tabela 5.1** são apresentados os resultados da caracterização do resíduo.

Tabela 5.1 Resultados da caracterização do resíduo

Parâmetros	Valores	
Área BET (m ² /g)	3,4	
Volume total do poro (cm ³ /g)	1,11x10 ⁻³	
Diâmetro do poro (nm)	13,2	
Tamanho das partículas	99,6% < 75µm	
pH _{pcz}	10,0	
Fluorescência de raios-X	Elementos maiores:	F, O
	Elementos menores:	Si, Al, S, P, Mg
	Elementos traços:	Mn, Cr, Ti, V, Ca, K, Cl, Na

De acordo com CIOLA (1981), quanto maior for a superfície disponível do catalisador para os reagentes, melhor será a conversão aos produtos. Portanto, a medida da área da superfície é extremamente importante na predição do desempenho do catalisador e na determinação do papel que a superfície do catalisador desempenha na reação heterogênea.

Como pode ser observado na **Tabela 5.1**, a área superficial para o resíduo em estudo é relativamente pequena quando comparado com os valores obtidos para sólidos comumente utilizados como adsorventes. ÓRFÃO e colaboradores (2006) relatam uma área superficial BET da ordem de 1100m²/g para um tipo de carvão ativado utilizado em sua pesquisa de adsorção de corantes reativos. WANG e ZHU (2006) utilizaram zeólitas naturais para remoção de corantes têxteis e encontraram como características deste sólido uma área BET de 16 m²/g, volume do poro de 3,9 x 10⁻² cm³/g e tamanho da partícula < 75µm. Este resultado é perfeitamente aceitável uma vez que tal resíduo não é caracterizado como adsorvente e tão pouco recebeu algum tratamento para que tivesse propriedades adsorptivas.

O valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) encontrado para o resíduo sugere que a adsorção de compostos aniônicos é favorecida para valores de pH menores que 10, o que foi comprovado quando estudado a influência do pH na adsorção (5.2.2).

Os resultados da análise de difração por raios-X confirmaram a elevada presença de óxidos de ferro, sendo que a hematita e a magnetita estão presentes em grandes quantidades. Há também uma quantidade moderada de quartzo.

5.2. Adsorção

5.2.1. Influência da granulometria do resíduo

Como os testes preliminares indicaram que não houve diferença significativa na adsorção entre o resíduo peneirado ($< 75\mu\text{m}$ ou 200 #) e o resíduo bruto desse modo, os testes subsequentes foram realizados com o resíduo bruto. Os resultados indicaram ainda que quantidades menores que 50g/L do resíduo não apresentaram adsorção significativa mesmo após 48 horas de reação. A **Figura 5.1** ilustra os resultados da adsorção no resíduo bruto e na fração peneirada do resíduo.

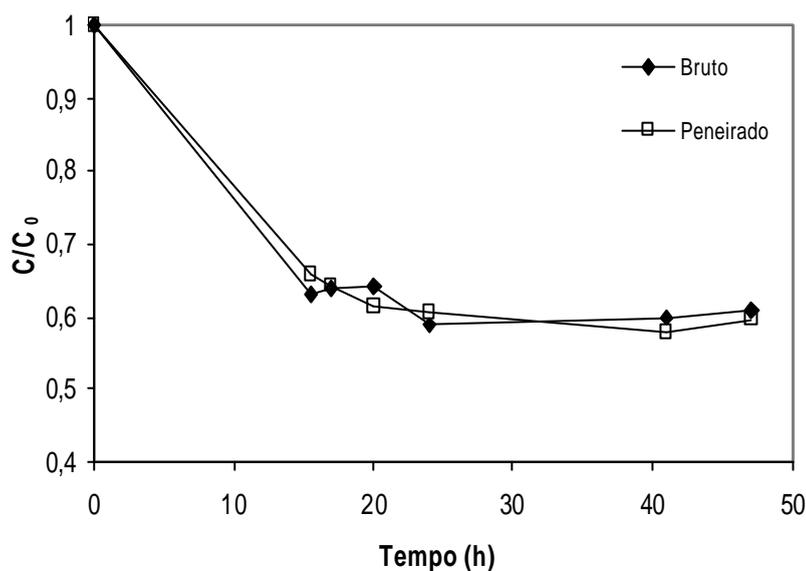


Figura 5.1: Influência da granulometria do resíduo na adsorção do corante Reactive Red 195. Condições experimentais: pH bruto; concentração do corante = 90 mg/L; concentração do resíduo = 60g/L; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; agitação = 200 rpm.

5.2.2. Influência do pH

Os resultados dos testes de adsorção indicam que valores baixos de pH influenciam positivamente a adsorção; isto pode ser observado na **Figura 5.2** ao compararmos os resultados de adsorção para 60g/L de resíduo em pH inicial igual a 3 (pH inicial=3; 60g/L) com os resultados para 120g/L com pH bruto (pHbruto = 8,5-9,5; 120g/L). Mantendo-se o pH

constante e igual a 3 do início ao fim dos experimentos, conseguiu-se um aumento considerável tanto na remoção da cor como na velocidade da reação.

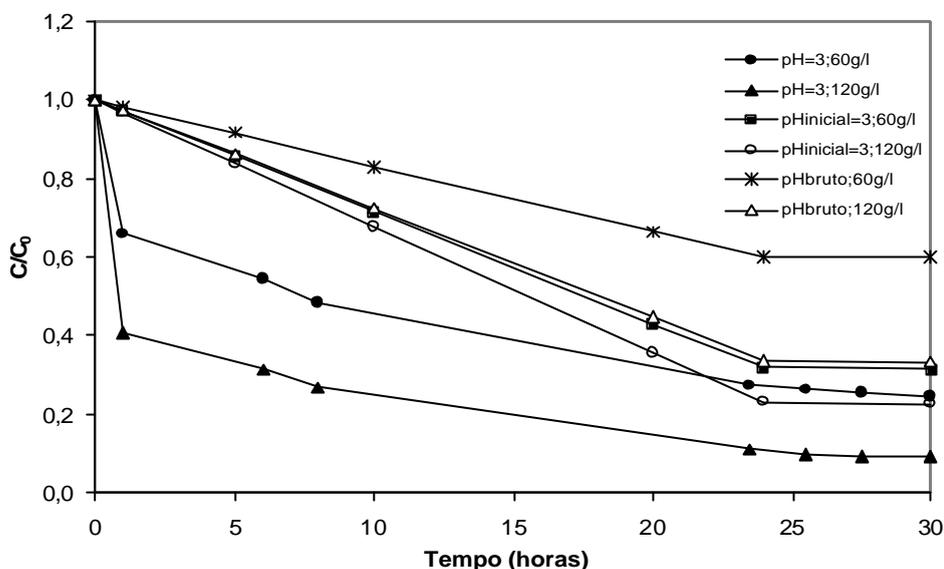


Figura 5.2: Efeito do pH na remoção do corante reativo vermelho 195 pelo resíduo da siderurgia. Condições experimentais: concentração do corante = 90mg/L; concentrações do resíduo = 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 200 rpm.

Estes resultados são coerentes devido ao valor de pH_{pcz} do resíduo e a natureza aniônica do corante reativo. Quando o valor de pH da solução corante for menor que o pH_{pcz} , a superfície do catalisador desenvolve uma carga positiva e as forças de atração entre o catalisador e o corante aniônico promoverão o processo de adsorção. O aumento do pH da solução corante leva à uma situação onde as cargas eletrostáticas na superfície do catalisador poderão ser menos positivas, ou sempre negativas se o ponto de carga zero for ultrapassado, desenvolvendo forças repulsivas entre o catalisador e o corante, sendo assim a adsorção do corante irá decrescer (SILVA *et al.*, 2006).

5.2.3. Cinética de adsorção

Os dados da cinética de adsorção foram processados para entendimento da dinâmica do processo de adsorção de acordo com a ordem da reação. Foram utilizados para tratamento dos dados as equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. As **Figura 5.3** e **5.4** ilustram os gráficos da cinética de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente.

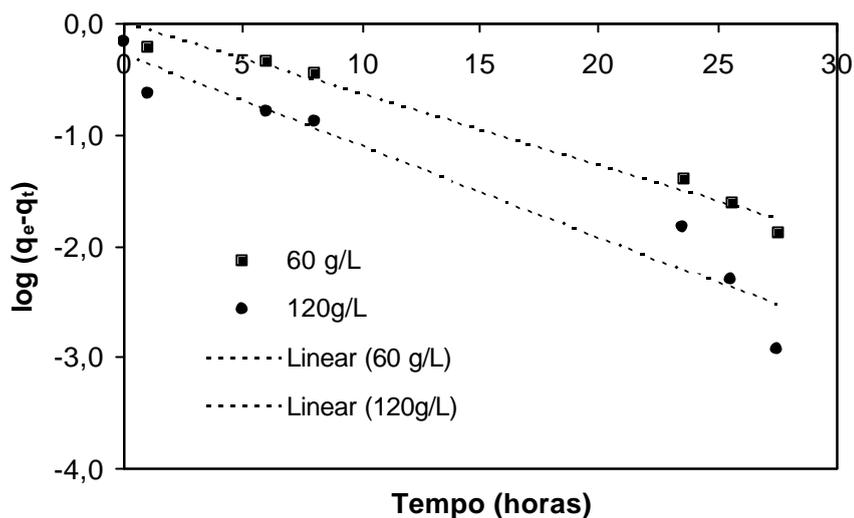


Figura 5.3: Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-primeira ordem. Condições experimentais: concentração do corante = 90mg/L; concentrações do resíduo = 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 200 rpm; pH = 3,0.

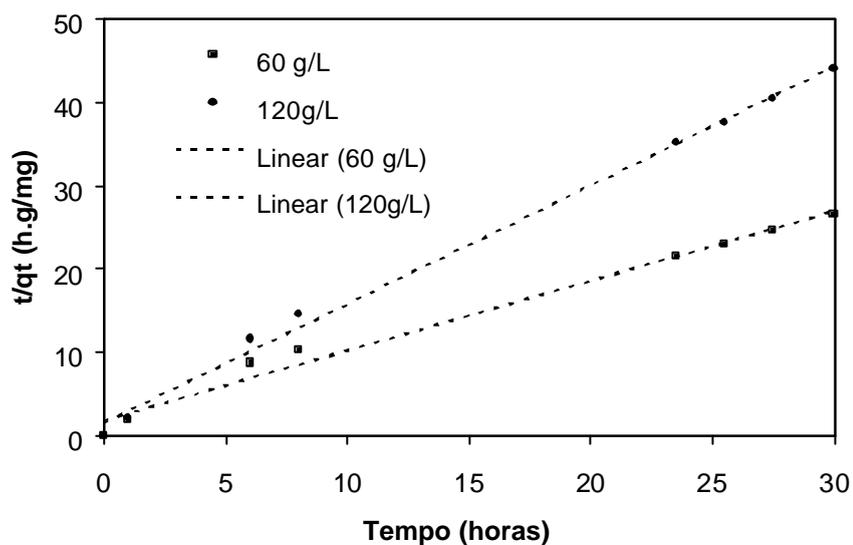


Figura 5.4: Cinética de adsorção segundo modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: concentração do corante = 90mg/L; concentrações do resíduo = 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 200 rpm; pH = 3,0.

A **Tabela 5.2** mostra os resultados das constantes obtidas experimentalmente e calculadas de acordo com os dois modelos estudados.

Tabela 5.2: Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para o corante Reactive Red 195. Condições experimentais: concentração do corante = 90 mg/L; concentrações do resíduo: 60g/L e 120g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 200 rpm; pH = 3.

Concentração do resíduo	q_e (exp) (mg/g)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_e (calc) (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg.h)	q_e (calc) (mg/g)	r^2
60 g/L	1,1328	0,1467	1,0039	0,9845	0,3587	1,2008	0,9857
120 g/L	0,6831	0,1872	0,5079	0,9363	1,2733	0,7035	0,9964

De acordo com os resultados da **Tabela 5.2** verifica-se que os coeficientes de correlação (r^2) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, para ambas concentrações de resíduos, são menores que para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os valores calculados para as capacidades de adsorção no equilíbrio - $q_e(\text{calc})$ - estão mais próximos dos valores das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente - $q_e(\text{exp})$ - na cinética de pseudo-segunda ordem do que na de pseudo-primeira ordem, o que indica que a adsorção do corante Reactive Red 195 no resíduo da siderurgia ocorre através de um processo de pseudo-segunda ordem.

5.2.4. Isotermas de Adsorção

A **Tabela 5.3** apresenta os resultados obtidos experimentalmente das constantes de cada uma das isotermas de adsorção investigada.

Tabela 5.3: Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para adsorção do corante Reactive Red 195 em resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentração do corante variável; concentração do resíduo: 10 g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = $25^\circ\text{C} \pm 1$; agitação = 200 rpm; pH = 3.

Modelo	Resultados
Langmuir	$b = 0,14 \text{ l/mg}$ $q_m = 4,12 \text{ mg/g}$ $r^2 = 0,8488$
Freundlich	$K = 0,82$ $n = 2,43$ $r^2 = 0,8657$
BET	$q_m = 1,61 \text{ mg/g}$ $\zeta = > 10^4$ $C_{\text{sat}} = 74,75 \text{ mg/L}$ $r^2 = 0,9939$
Linear	$K = 0,10$ $r^2 = 0,6655$

No cálculo das variáveis da isoterma BET, como o corante utilizado é solúvel em água, considerou-se para ζ um número relativamente alto. O valor de C_{sat} foi obtido para o melhor ajuste do coeficiente de correlação.

As isotermas de adsorção que mostram a quantidade de corante adsorvida (q_e) em função da concentração de equilíbrio (C_{eq}) são mostradas na **Figura 5.5**.

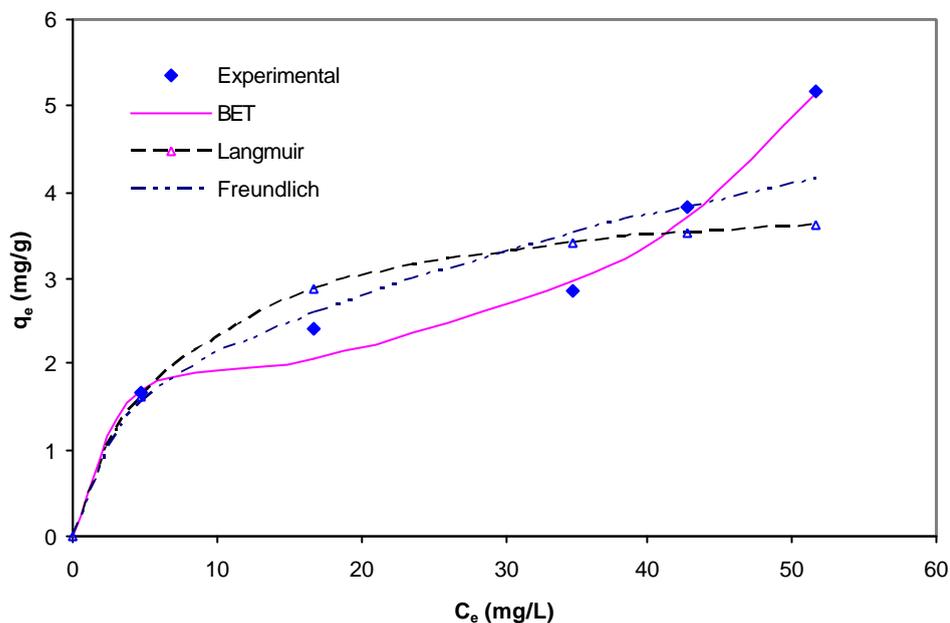


Figura 5.5: Isotermas de adsorção para o corante Reactive Red 195 em resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentração do corante variável; concentração do resíduo = 10 g/L; tempo de contato = 30 horas; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; agitação = 200 rpm; pH = 3,0.

Observa-se que, para concentrações de equilíbrio de até aproximadamente 30 mg/L, a isoterma assemelha-se ao modelo de Langmuir, com concavidade inicial em relação ao eixo de concentração; após este ponto, no entanto, há uma inflexão da curva, que não pode ser explicada pelo modelo de Langmuir e nem tão pouco pelo modelo de Freundlich. A isoterma que teve melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de BET.

De acordo com CIOLA (1981), a curva encontrada para a isoterma BET representa uma isoterma do tipo II que é encontrada quando adsorção ocorre em pós não-porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da concentração do soluto, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito. Ou seja, poderia-se dizer que a adsorção, inicialmente, independe do aumento da concentração de resíduo na solução e que o sólido possui afinidade pelo metal iônico, com o aumento chega-se a saturação das áreas de adsorção.

5.3. Actinometria

A **Figura 5.6** mostra a cinética de decomposição do ferrioxalato para a formação de Fe^{2+} .

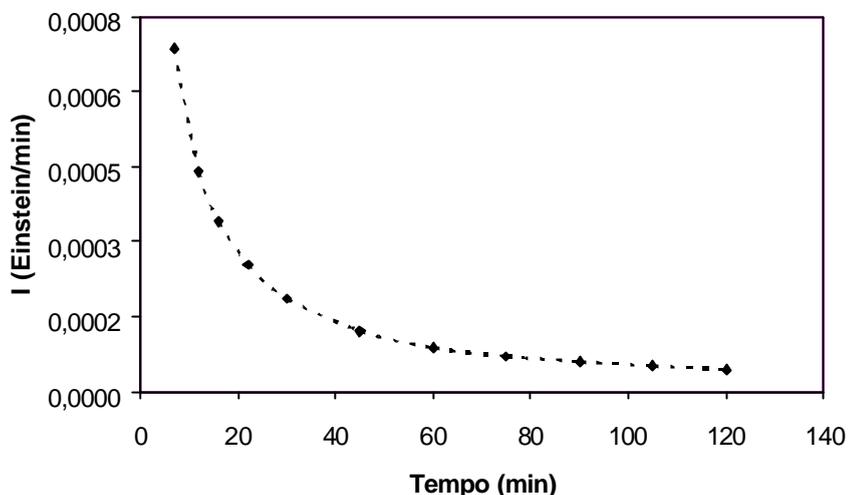


Figura 5.6: Intensidade luminosa da lâmpada de 80 W em função do tempo.

Na equação 4.2., o tempo (t) é o tempo que a reação atinge um patamar de estabilização, onde sua intensidade luminosa fica constante. Este tempo deve ser determinado experimentalmente. Observa-se na **Figura 5.6** que o tempo de estabilização é superior a 75 minutos; a intensidade luminosa é calculada então através da média dos valores encontrados após o tempo de estabilização. Dessa forma a intensidade luminosa para a lâmpada utilizada (80 W) foi de $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein.min⁻¹.

5.4. Fatores Intervenientes

5.4.1. Efeito do pH

Testes preliminares mostraram que as reações Fenton heterogêneas foram mais eficientes para valores de pH igual a 3. Dessa forma todos os outros testes foram realizados mantendo este valor de pH, com intuito de compararmos os resultados entre os diferentes processo oxidativos estudados.

HSUEH e colaboradores (2005) estudaram o efeito do pH nos sistemas Fenton e tipo *Fenton-like* (Fe^{3+} 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 descolorização 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 descolorização. Isto pode ser explicado pela hidrólise do Fe^{3+} em solução, reduzindo a taxa de produção dos radicais hidroxila.

5.4.2. Tratamento com peróxido de hidrogênio

A **Figura 5.7** representa a descolorização obtida com a utilização de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

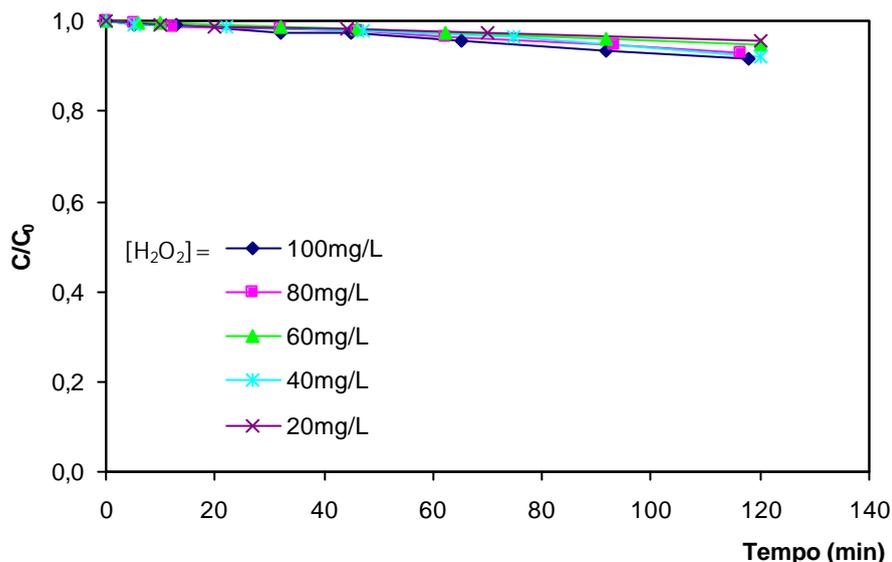


Figura 5.7: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do corante Reactive Red 195. Condições experimentais: concentração do corante = 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40 e 20mg/L; temperatura = 25°C \pm 1; pH = 3.

Como pode ser observado na **Figura 5.7**, a descolorização utilizando-se somente o peróxido de hidrogênio não apresenta eficiência elevada, mesmo para as maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (100mg/L). Em geral, os resultados apresentaram remoção de cor menor que 9% em até 2 horas de reação.

5.4.3. Tratamento com radiação Ultra Violeta

A **Figura 5.8** ilustra a remoção de cor através do tratamento com radiação ultravioleta.

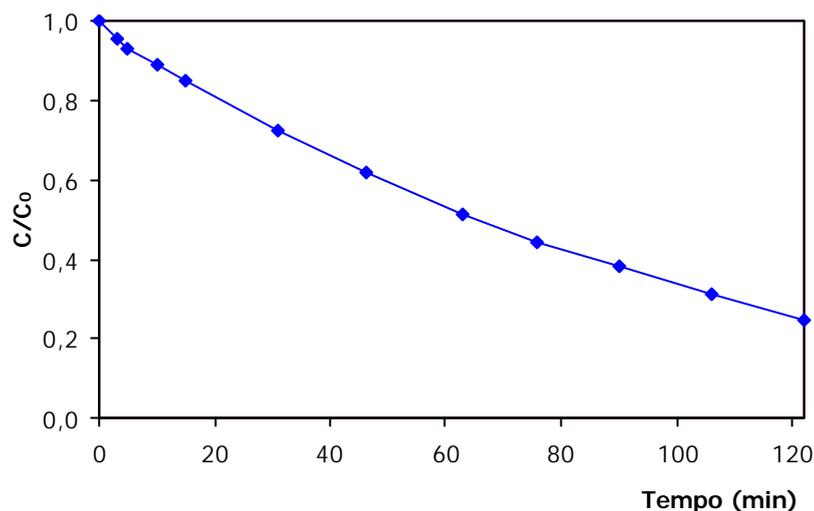


Figura 5.8: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da Radiação Ultravioleta. Condições experimentais: concentração do corante = 100 mg/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; pH = 3.

Na **Figura 5.8** observa-se que a radiação UV é capaz de degradar o corante Reactive Red 195, porém a velocidade da reação é relativamente lenta, quando comparamos com as reações Fenton (item 5.6.). A reação de descolorização pela luz UV alcançou, ao final de 120 minutos, uma eficiência de remoção de 75%, para as condições experimentais citadas.

5.4.4. Tratamento com UV/H₂O₂

Na **Figura 5.9(a)** apresentam-se os resultados da descolorização através dos tratamentos combinados de peróxido de hidrogênio com luz ultravioleta, para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e concentração da solução corante igual a 100mg/L. Na **Figura 5.9(b)** tem-se a representação da velocidade inicial da reação em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

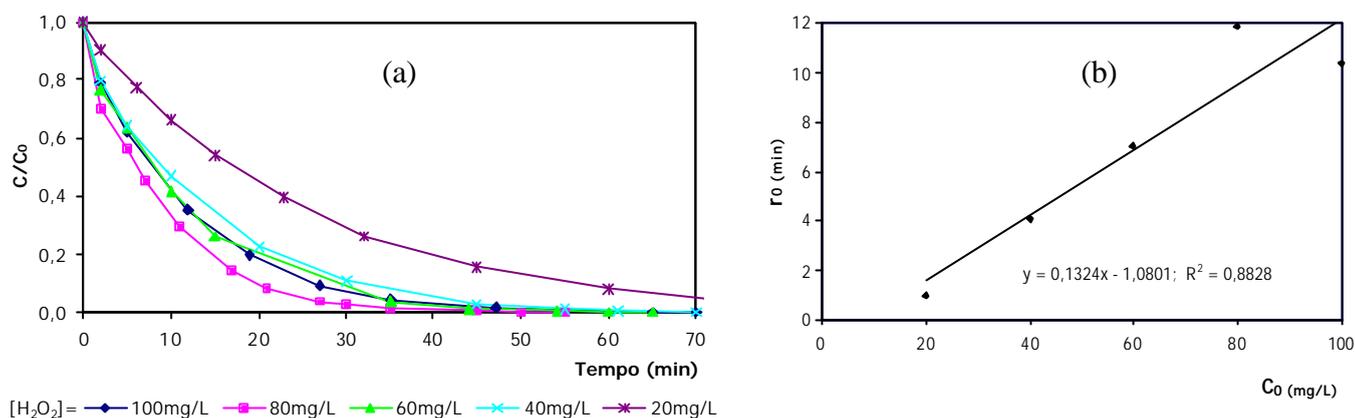


Figura 5.9: (a) Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do Corante Reactive Red 195 através da radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. (b) Velocidade inicial da reação em função da concentração de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: concentração do corante = 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^5$ Einstein/min; temperatura = $25^\circ\text{C} \pm 1$; pH = 3.

Os resultados mostram que a reação de descolorização não é altamente dependente da concentração de peróxido de hidrogênio pois resulta em uma dependência da concentração de H_2O_2 na ordem de 0,13. Para tempos de reação maiores, acima de 30 minutos, a eficiência de remoção é praticamente igual para as concentrações de 100 a 40 mg/L de H_2O_2 , levando a conclusão que pode-se trabalhar com menores concentrações de peróxido de hidrogênio, para a concentração de corante igual a 100mg/L, otimizando assim o custo do tratamento.

A **Figura 5.10(a)** mostra os resultados da descolorização através dos tratamentos combinados de peróxido de hidrogênio com luz ultravioleta, para diferentes concentrações de corante, a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida constante. Na **Figura 5.10(b)** tem-se a variação da velocidade de descolorização em função da concentração de corante, que mostra que a velocidade inicial é praticamente independente da sua concentração inicial, sugerindo um processo de ordem zero.

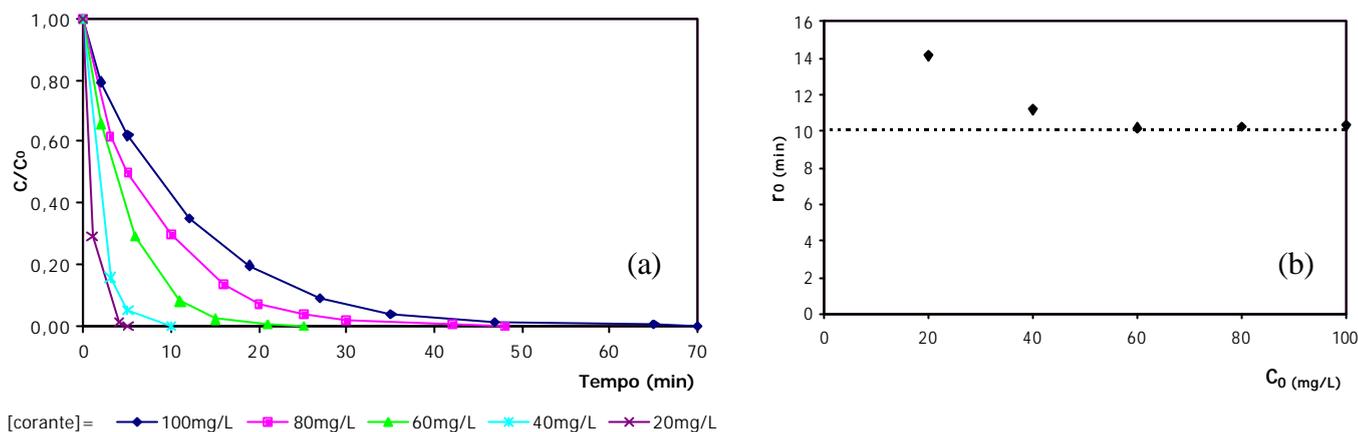


Figura 5.10: (a) Efeito da concentração de corante Reactive Red 195 na descolorização através da radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio. (b) Velocidade inicial da reação em função da concentração de corante. Condições experimentais: concentrações do corante = 100, 80, 60, 40, 20mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^\circ\text{C} \pm 1$; pH = 3.

5.5. Degradação e foto-degradação do peróxido de hidrogênio

Para que o resíduo em estudo fosse considerado um catalisador efetivo na peroxidação catalítica, a avaliação da decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo tornou-se necessária. Somente catalisadores com alta atividade catalítica são potencialmente úteis para serem utilizados no processo Fenton heterogêneo. Dessa forma o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e o efeito da dosagem do resíduo foram estudados na degradação e foto-degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo.

Existem poucos trabalhos na literatura (AL-HAYEK & DORE, 1990; HUANG *et al.*; 2001) que propõem modelos cinéticos para a decomposição catalítica heterogênea de H_2O_2 em sólidos contendo ferro.

Neste trabalho foi utilizado o método das velocidades iniciais para proposição do modelo cinético de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença do resíduo da indústria siderúrgica, uma vez que através dos ensaios de lixiviação de ferro total verificou-se a lixiviação crescente e contínua de ferro para o sistema (item 5.6.1). Dessa forma, através do método das velocidades iniciais estaremos excluindo a interferência da lixiviação na degradação do peróxido de hidrogênio.

5.5.1. Degradação do peróxido de hidrogênio

Resultados prévios mostraram que, na ausência do catalisador, a decomposição de peróxido de hidrogênio é desprezível. Já na presença do catalisador, observa-se degradação de mais 50% ao final de duas horas para a concentração inicial de peróxido de hidrogênio igual a 100 mg/L (Figura 5.11).

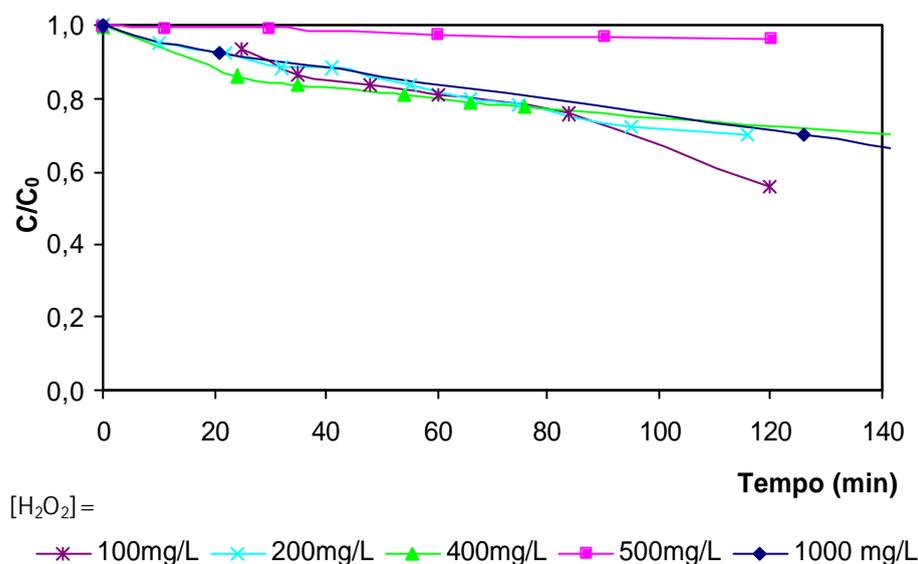


Figura 5.11: Decomposição do Peróxido de Hidrogênio na presença do resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 200, 400 e 1000mg/L; dosagem do resíduo 1g/L; temperatura = 25°C ± 1; pH = 3.

Ao se aumentar a dosagem de catalisador, verificou-se um aumento na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, o que já era esperado uma vez que o aumento da quantidade de óxidos de ferro, aumenta proporcionalmente o número de sítios ativos do catalisador. A Figura 5.12 apresenta decomposição de peróxido de hidrogênio em função da concentração de catalisador.

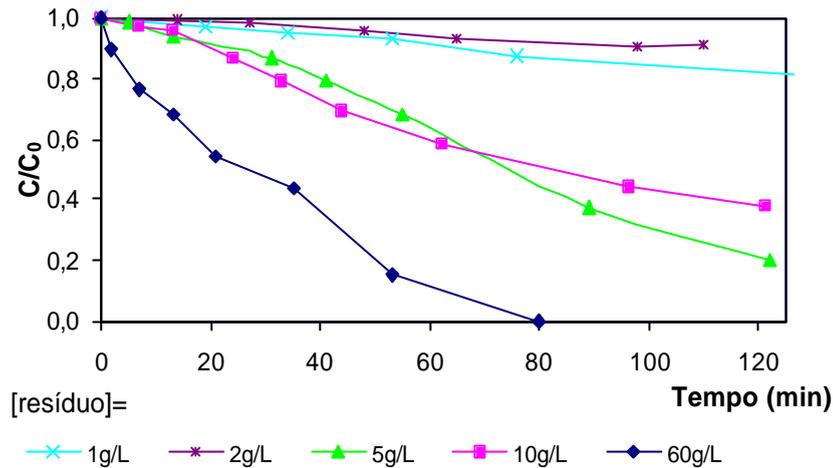


Figura 5.12: Efeito da dosagem do resíduo na degradação do peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: concentração de peróxido de hidrogênio: 500mg/L; dosagens de resíduo 1, 2, 5, 10 e 60g/L; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 150 rpm; pH = 3.

Com intuito de propor um modelo de degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo siderúrgico foram testados, os modelos de primeira ordem, modelo de velocidade de Langmuir-Hinshelwood (LH), Langmuir-Hinshelwood de segunda ordem e o modelo de velocidade de Eley-Riedel. Estes modelos foram utilizados na tentativa de se aproximar os dados experimentais obtidos a diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e distintas dosagens de resíduo. Na verificação do modelo que melhor se aplicava aos dados experimentais, os gráficos das velocidades iniciais foram plotados em função das concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio. Os interceptos e coeficientes lineares dos gráficos foram utilizados para a determinação dos valores das constantes de velocidade (k) e de equilíbrio (K), calculados para a dosagem de resíduo constante (0,5g/L) e concentração de H_2O_2 variável. Em seguida, foi plotado outro gráfico que levou em consideração a variação da dosagem do resíduo, dessa forma plotou-se a velocidade inicial em função da dosagem do resíduo. Sendo assim, para o modelo de Langmuir-Hinshelwood (equação 5.1) temos:

$$r_0 = \frac{k.K.C_0}{(1 + K.C_0)} \quad (5.1)$$

- Considerando a variação da concentração de H_2O_2 :

Linearizando a equação de LH tem-se a equação 5.2:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k.K} + \frac{1}{C_0} \cdot \frac{1}{k} \quad (5.2)$$

Onde:

r_0 = recíproco da velocidade inicial (mg/L.min);

k = constante de velocidade (min^{-1});

K = constante de equilíbrio;

C_0 = concentração inicial de peróxido de hidrogênio (mg/L);

Plotando-se $1/r_0$ versus $1/C_0$ encontramos os valores das constantes de velocidade (k) e de equilíbrio (K).

- Considerando a variação da dosagem do resíduo, e uma vez que $k = k'$. dosagem do resíduo, a equação de LH pode ser escrita da seguinte forma (equação 5.3):

$$r_0 = \frac{k'.dosagem.K.C_0}{(1 + K.C_0)} \quad (5.3)$$

Dessa forma a inclinação do gráfico r_0 versus dosagem é igual ao valor do termo de referência (termo R) descrito na equação 5.4:

$$\left(\frac{k'.K.C_0}{(1 + K.C_0)} \right) \quad (5.4)$$

A validação do modelo de melhor ajuste será quando o valor do termo R calculado para diferentes dosagens, for igual ao valor do termo R calculado com os coeficientes de velocidade (k) e equilíbrio (K) encontrados para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

A **Tabela 5.4** traz as equações dos modelos cinéticos testados juntamente com o termo de referência (termo R) de cada modelo.

Tabela 5.4: Equações dos modelos cinéticos testados na degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo.

Modelos	Equações	Termo R
Primeira ordem	$r_0 = k.C_0$	$(k'.C_0)$
Langmuir-Hinshelwood	$r_0 = \frac{k.K.C_0}{(1 + K.C_0)}$	$\left(\frac{k'.K.C_0}{(1 + K.C_0)} \right)$
LH - Segunda ordem	$r_0 = \frac{k.K.C_0^2}{(1 + K.C_0)}$	$\left(\frac{k'.K.C_0^2}{(1 + K.C_0)} \right)$
Eley-Rideal	$r_0 = \frac{k.C_0}{(1 + K.C_0)}$	$\left(\frac{k'.C_0}{(1 + K.C_0)} \right)$

Como nenhum dos modelos se ajustou aos dados experimentais, foram testados, da mesma forma citada acima, os modelos compostos, considerando que podem existir dois sítios na superfície do sólido, onde H₂O₂ possa ser decomposto ou somente adsorvido. Dessa forma para as equações apresentadas na **Tabela 5.4** foi adicionado o termo $\{1/(1+K_2.dosagem)\}$ que leva em consideração a variação da dosagem do resíduo.

A **Tabela 5.5** informa os valores das constantes experimentais encontradas para cada modelo testado, os coeficientes de correlação, o termo R calculado com os coeficientes encontrados para a variação da concentração de peróxido de hidrogênio e o termo R encontrado graficamente para a variação da dosagem do resíduo.

Tabela 5.5: Valores das constantes experimentais para os diversos modelos cinéticos aplicados na degradação do peróxido de hidrogênio.

Modelos	k velocidade (min ⁻¹)	Kequilíbrio	r ²	Termo R calculado	Termo R gráfico
Primeira Ordem	3,65x10 ⁻³		0,9389	1,83x10 ⁻³	3,56x10 ⁻⁴
Langmuir Hinshelwood	2,77x10 ⁻²	0,1679	0,9823	2,15x10 ⁻³	1,53x10 ⁻⁴
Segunda Ordem - LH	7,63x10 ⁻³	5,6302	0,9612	2,82x10 ⁻³	1,53x10 ⁻⁴
Eley-Rideal	4,65x10 ⁻³	0,1679	0,9823	2,15x10 ⁻³	1,53x10 ⁻⁴
Modelo Composto					
Primeira Ordem	1,10x10 ⁻¹		0,9389	5,52x10 ⁻²	1,52x10 ⁻²
Langmuir Hinshelwood	8,39x10 ⁻¹	0,1679	0,9823	6,50x10 ⁻²	1,52x10 ⁻²
Segunda Ordem - LH	2,31x10 ⁻¹	5,6302	0,9612	8,52x10 ⁻²	1,52x10 ⁻²
Eley-Rideal	1,41x10 ⁻¹	5,9560	0,9823	1,77x10 ⁻²	1,52x10 ⁻²

De acordo com a **Tabela 5.6** observa-se que o modelo que melhor se aplica a degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo siderúrgico foi o modelo composto de Eley-Rideal.

5.5.2. Foto-Degradação do peróxido de hidrogênio

Assim como foi analisado a degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo, analisou-se também a foto-degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo. A **Figura 5.13** ilustra o efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na foto-degradação do peróxido de hidrogênio.

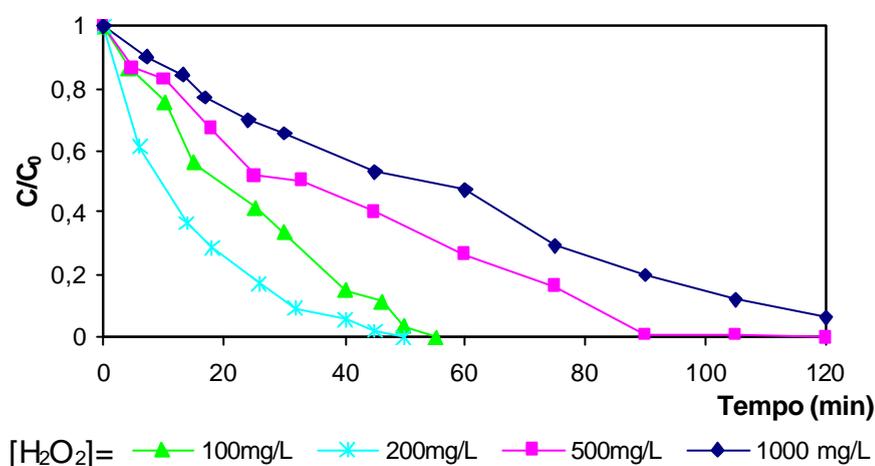


Figura 5.13: Foto-degradação do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo da indústria siderúrgica. Condições experimentais: concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 200, 500 e 1000mg/L; dosagem do resíduo 1g/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; pH = 3.

De acordo com a **Figura 5.13** e comparando com a **Figura 5.11** pode-se perceber que o emprego da radiação ultravioleta aumenta a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo, conseguindo eficiência de remoção de mais de 90% até mesmo para a maior concentração de H₂O₂ testada (1000 mg/L) ao final de 2 horas de reação.

Da mesma forma como realizado no teste sem radiação ultravioleta, a dosagem do catalisador foi variada. O aumento da dosagem do catalisador provocou um aumento na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, devido ao aumento do número de sítios ativos do catalisador. Entretanto, quando a dosagem do catalisador é muito alta (10g/L), verificou-se uma diminuição considerável da velocidade da reação. Isto pode ser explicado pelo fato desta quantidade excessiva de resíduo provocar um significativo aumento da turbidez na solução,

impossibilitando a iluminação eficiente de todas as partículas em suspensão, reduzindo desta forma a fotólise direta. A **Figura 5.14** apresenta decomposição de peróxido de hidrogênio em função da concentração de catalisador.

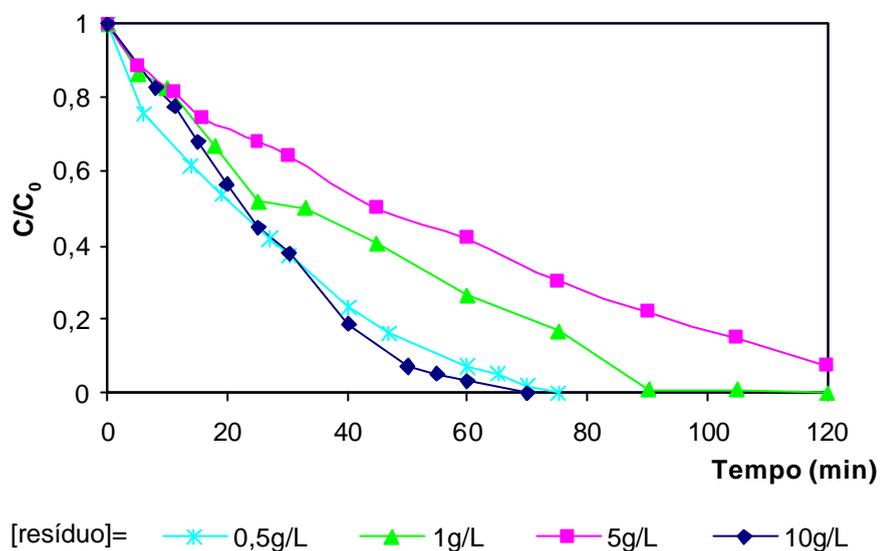


Figura 5.14: Efeito da dosagem do resíduo na foto-degradação do peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: concentração de peróxido de hidrogênio: 500mg/L; dosagens de resíduo 0,5, 1, 5 e 10g/L; intensidade da luz UV: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min temperatura = $25^\circ\text{C} \pm 1$; pH = 3.

5.6. Reações de Fenton

5.6.1. Lixiviação de ferro

A **Figura 5.15** ilustra os resultados de lixiviação de ferro total solúvel obtido ao longo de 41 horas.

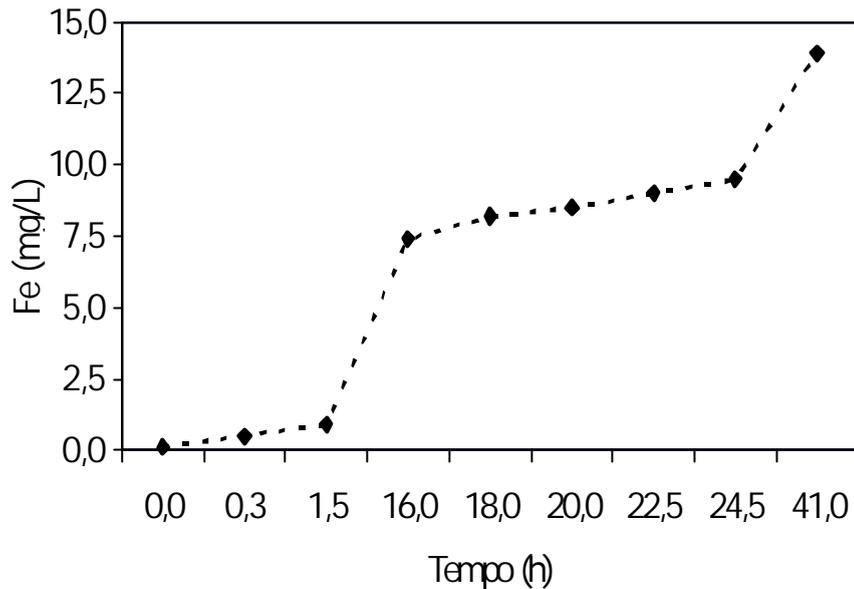


Figura 5.15: Lixiviação de Ferro Total Solúvel. Condições experimentais: tempo de contato = 41 horas; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; agitação = 200 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas $0,22 \mu\text{m}$ de diâmetro.

De acordo com a **Figura 5.15** verifica-se a liberação de ferro solúvel crescente e contínua ao longo das 41 horas. Isto levou-nos a conclusão de que as reações de Fenton seriam mais eficientes após algum tempo de contato do resíduo com a solução corante e em pH igual a 3. Teste posteriores confirmaram esta afirmação.

Estes resultados indicaram a necessidade de se investigar a ocorrência de reações homogêneas e heterogêneas, uma vez que havia intensa lixiviação de ferro. A reação Fenton utilizando o resíduo sem a pré-adsorção foi ineficiente e os melhores resultados encontrados foram para valores de pH igual a 3.

È importante esclarecer que por se tratar de um resíduo siderúrgico heterogêneo, os resultados de ferro solúvel nem sempre apresentam o mesmo valor para uma mesma dosagem de resíduo. Sendo assim, as dosagens de ferro citadas nas reações Fenton referem-se às concentrações de ferro total solúvel mensuradas para a dosagem de 1g/L de resíduo. Conforme mencionado na metodologia, estas análises foram realizadas nas amostras após terminada as reações de Fenton.

5.6.2. Fenton homogêneo

Com intuito de analisar a descolorização do corante através da reação Fenton, foram feitos testes de Fenton homogêneo adicionando-se uma concentração de Fe^{2+} próxima da obtida nos ensaios de lixiviação de ferro total solúvel, entre 12 mg/L e 14 mg/L.

Dessa forma pode-se entender melhor os mecanismos de degradação do Fenton heterogêneo, uma vez que a comparação dos resultados permite identificar se a degradação é devido à reação homogênea ou heterogênea.

A **Figura 5.16** demonstra a remoção do corante através da reação de Fenton homogêneo. A concentração do peróxido de hidrogênio foi variada e a concentração inicial de corante foi mantida em 100 mg/L.

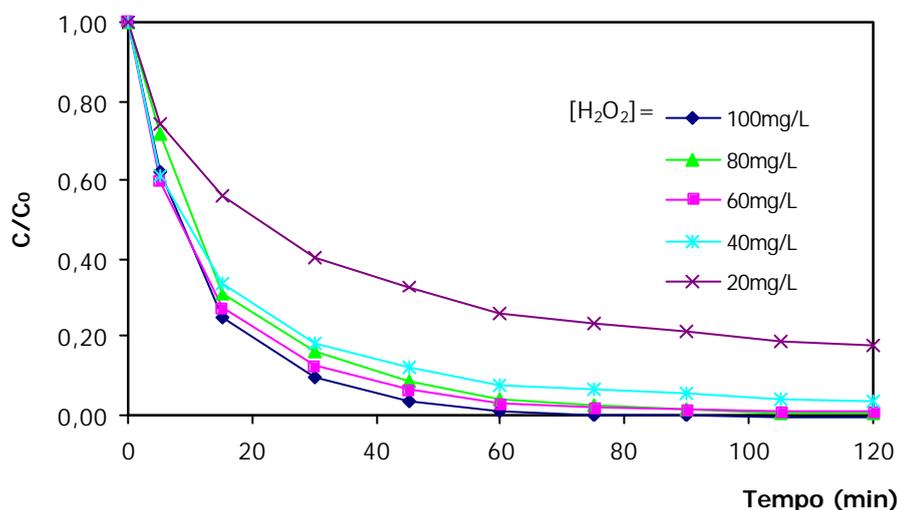


Figura 5.16: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Fenton Homogêneo. Condições experimentais: concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; concentração inicial de corante: 100 mg/L; concentração média de ferro total solúvel: 12 mg/L; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas milipore 0,22 μm de diâmetro.

A discussão dos resultados relacionados com as diferentes reações Fenton estudadas estão apresentadas no item 6.

5.6.3. Fenton heterogêneo

As reações de Fenton heterogêneo foram realizadas após a adsorção durante um tempo mínimo de 30 horas, para eliminar a interferência da adsorção na descolorização; além disso,

este tempo de contato possibilita a lixiviação do ferro necessário para a reação. Na catálise heterogênea o fenômeno de adsorção tem extrema importância, pois pelo menos um dos reagentes deve estar aderido, de alguma maneira, sobre a superfície do catalisador e por um período significativo. Como este processo de adesão sobre a superfície é de importância primordial na catálise, é imperativo que primeiro se preocupe com os detalhes da sua natureza.

A **Figura 5.17** ilustra a descolorização do corante através da reação de Fenton heterogêneo. Neste ensaio foi avaliada a influência da concentração do peróxido de hidrogênio na remoção da cor. Dessa forma a concentração de peróxido de hidrogênio foi variada entre 20 e 100mg/L e a concentração de corante foi mantida em 100 mg/L.

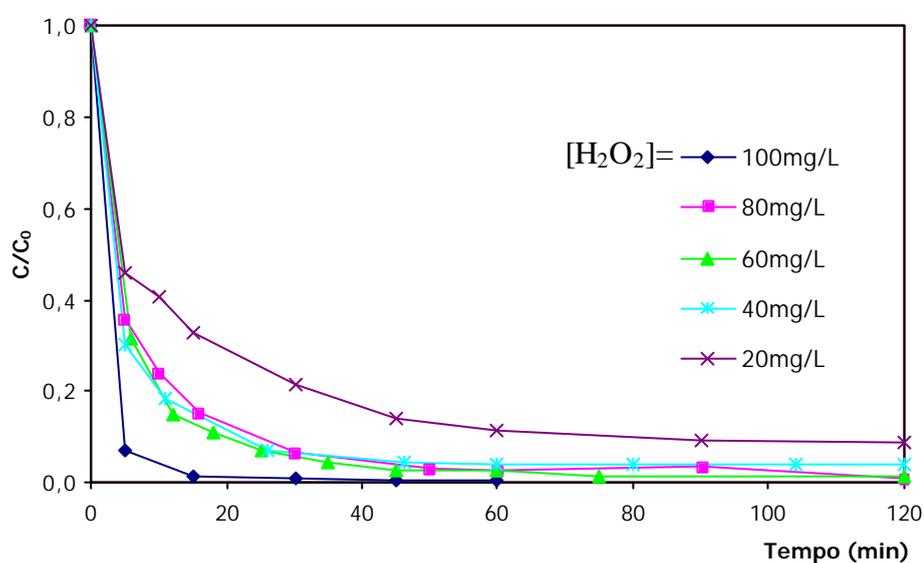


Figura 5.17: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentração do corante: 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 20 a 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 31 horas; concentração média de ferro total solúvel: 6,0 mg/L; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro.

A velocidade da reação aumenta à medida que se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio, uma vez que o aumento da concentração de H₂O₂ provoca um aumento na formação dos radicais hidroxila. Entretanto, para concentrações de H₂O₂ entre 80 e 40 mg/L a eficiência na remoção de cor é praticamente a mesma; além disso, para tempos de reação maiores que 45 minutos, com exceção para a concentração de 20mg/L, todas as outras

concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas alcançam mais de 98% de eficiência de descolorização.

A **Figura 5.18** ilustra a descolorização do corante através da reação de Fenton heterogêneo. Neste ensaio avaliou-se a influência da concentração do corante na remoção da cor. Dessa forma a concentração de corante foi variada entre 20 e 100mg/L e a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida em 100 mg/L.

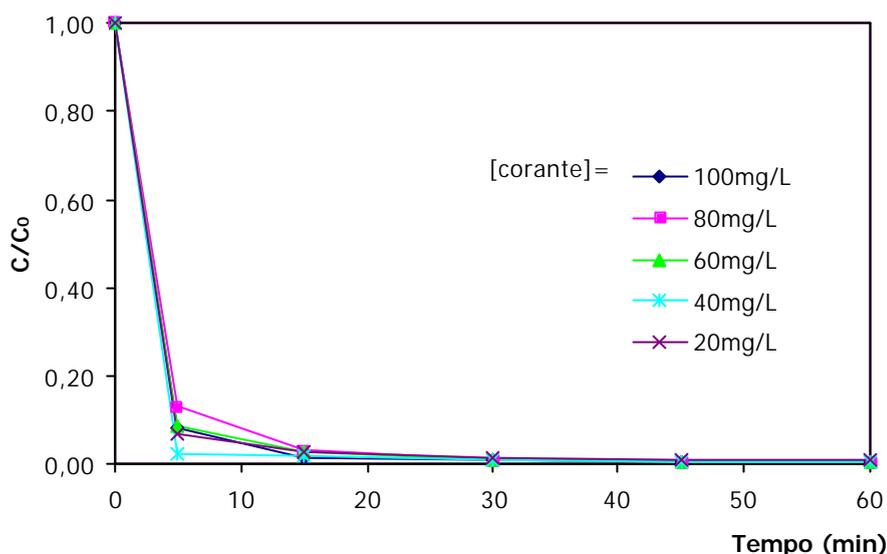


Figura 5.18: Efeito da concentração do corante Reactive Red 195 na descolorização através da reação Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentrações do corante: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 41 horas; concentração média de ferro total solúvel: 13 mg/L; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22 μm de diâmetro.

Pode-se perceber que a concentração do corante apresenta pouca influência na descolorização através da reação de Fenton heterogêneo.

5.6.4. Fenton lixiviado

Com intuito de identificar a contribuição da reação homogênea no sistema heterogêneo, foi realizado um ensaio com o líquido sobrenadante após a adsorção (aqui denominado de lixiviado). Dessa forma as amostras foram filtradas e o no filtrado foi feita a reação de Fenton (Fenton lixiviado). Paralelamente, outro ensaio de Fenton heterogêneo foi feito nas mesmas condições do anterior.

A **Figura 5.19** ilustra a descolorização do corante através das reações de Fenton heterogêneo e no lixiviado. A concentração de peróxido de hidrogênio foi de 100mg/L e a concentração de corante foi mantida em 100 mg/L.

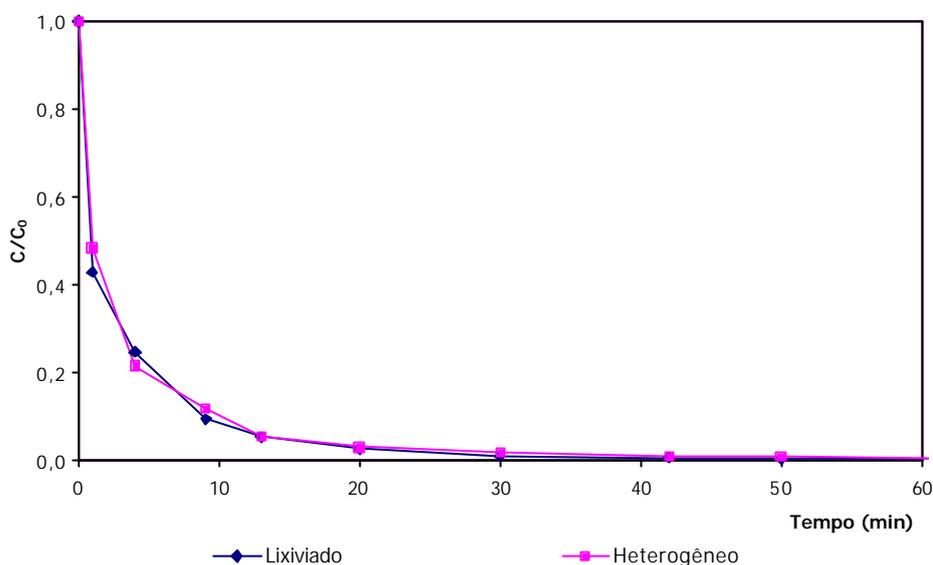


Figura 5.19: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Fenton Heterogênea e no Lixiviado. Comparação entre as reações de fenton na fase aquosa (lixiviado) após 30 horas de adsorção e fenton heterogêneo. Condições experimentais: concentrações do corante: 100 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 30 horas; concentração de ferro total solúvel: 7,8mg/L – lixiviado e 9,4mg/L - heterogêneo; tempo de reação: 60 minutos; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro.

De acordo com a **Figura 5.19** percebe-se que a maior parte da reação ocorre na fase homogênea, e o catalisador sólido atua como fonte de ferro.

5.6.5. Cinética de descolorização da reação Fenton

Para estudarmos a cinética de descolorização do corante através da reação de Fenton foi utilizado o método das velocidades iniciais

5.6.5.1. Fenton homogêneo

A **Figura 5.20** representa o recíproco de velocidade da remoção de cor em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

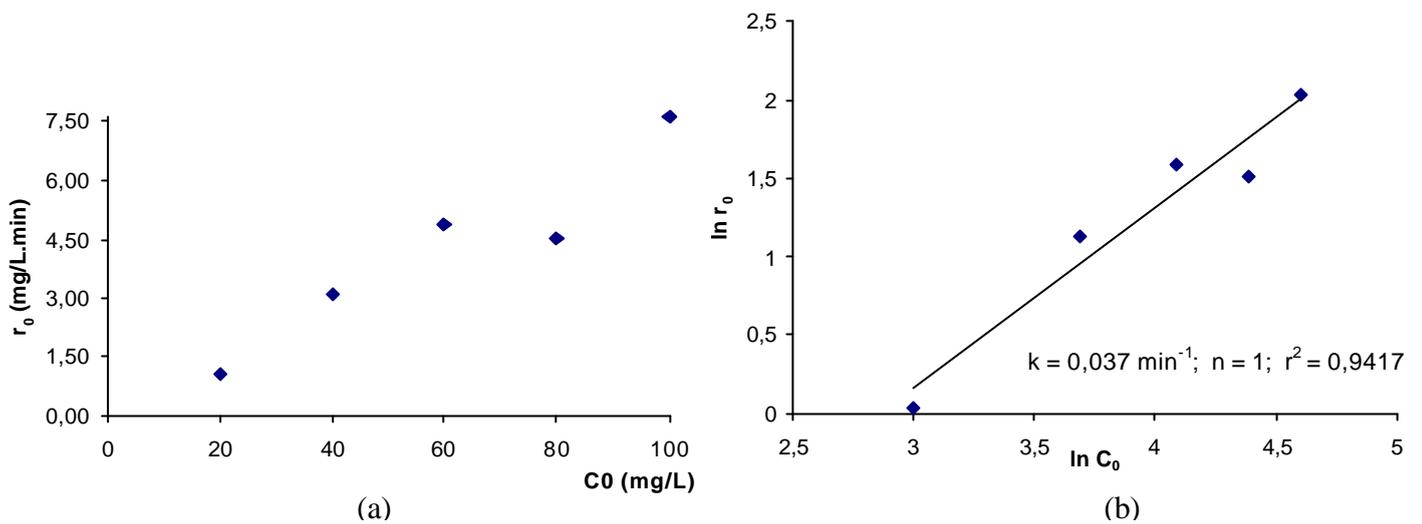


Figura 5.20: (a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através do reagente de Fenton homogêneo, segundo modelo de pseudo-primeira ordem. (b): Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 12 mg/L; temperatura = 25°C \pm 1; pH = 3,0.

Como pode ser visualizado na **Figura 5.20(a)**, a descolorização do corante através da reação de Fenton homogênea ocorre de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de peróxido de hidrogênio, na **Figura 5.20(b)** temos a confirmação através do gráfico plotado em escala log com $n = 1$ e $r^2 = 0,9417$. Desta forma, quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, maior será a velocidade da reação.

5.6.5.2. Fenton heterogêneo

A **Figura 5.21** representa o recíproco de velocidade da remoção de cor em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

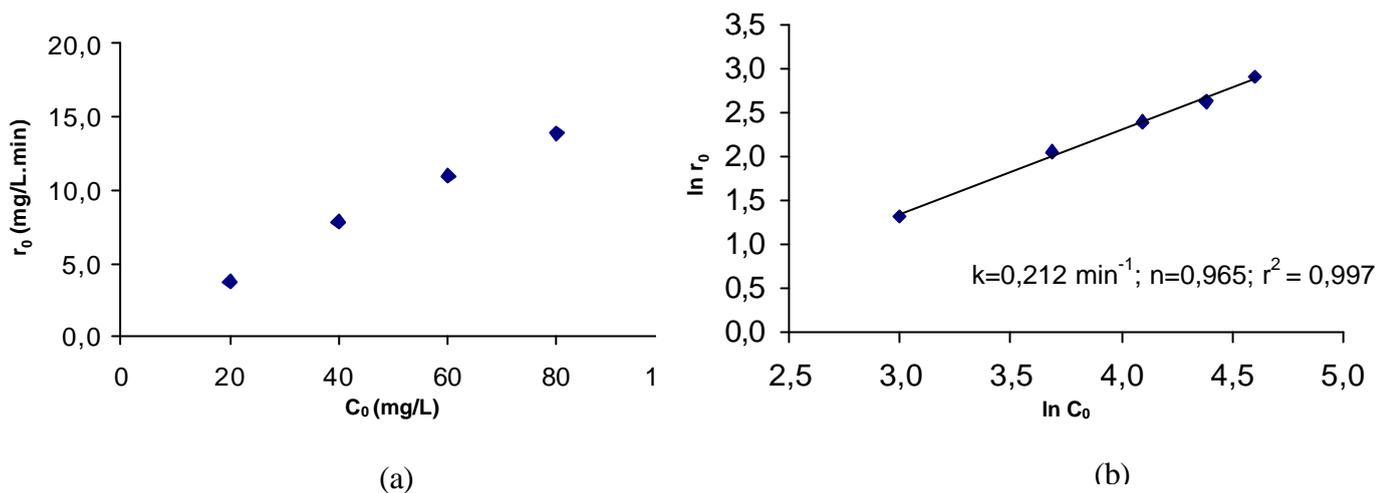


Figura 5.21(a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através da reação de Fenton Heterogênea, segundo modelo de pseudo-primeira ordem. **(b):** Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 13,9mg/L; temperatura = 25°C + 1; pH = 3,0.

Pode-se observar, novamente, uma cinética de pseudo-primeira ordem para a descolorização do corante através da reação de Fenton heterogênea (**Figura 5.21(a)**). Na **Figura 5.21(b)** temos a confirmação através do gráfico plotado em escala logarítmica com $n = 0,967$ e $r^2 = 0,997$. Desta forma quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio maior será a velocidade da reação.

O valor da constante de velocidade (k) indica que a reação do sistema heterogêneo ocorre em uma maior velocidade do que a reação do Fenton homogêneo comprovando a capacidade catalítica do resíduo da indústria siderúrgica.

5.7. Reações de Foto-Fenton

Os mesmos ensaios testados para as reações de Fenton foram repetidos para as reações com Foto-Fenton. A discussão dos resultados relacionados com as diferentes reações Foto-Fenton estudadas estão apresentadas no item 6.

5.7.1. Foto-Fenton homogêneo

A **Figura 5.22** demonstra a remoção do corante através da reação de Foto-Fenton homogêneo. A concentração do corante foi mantida em 100mg/L variada e a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida em 100 mg/L.

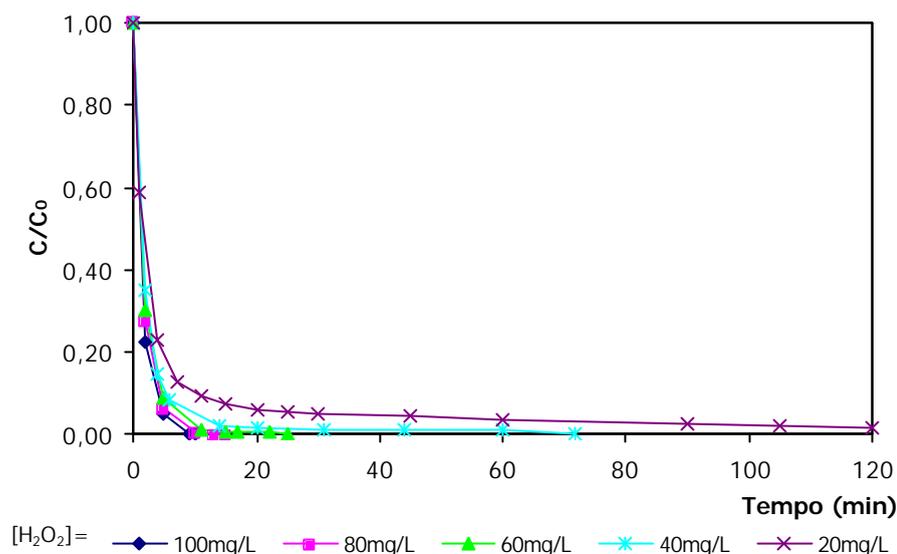


Figura 5.22: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton homogêneo. Condições experimentais: concentração de corante: 100mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40 e 20mg/L; concentração de ferro solúvel total: 5,2 mg/L; temperatura = 25°C ± 1; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro.

5.7.2. Foto-Fenton heterogêneo

A **Figura 5.23** ilustra a descolorização do corante através da reação de Foto-Fenton heterogêneo. Neste ensaio foi avaliada a influência da concentração do peróxido de hidrogênio na remoção da cor. Dessa forma a concentração de peróxido de hidrogênio foi variada entre 20 e 100mg/L e a concentração inicial de corante foi mantida em 100 mg/L.

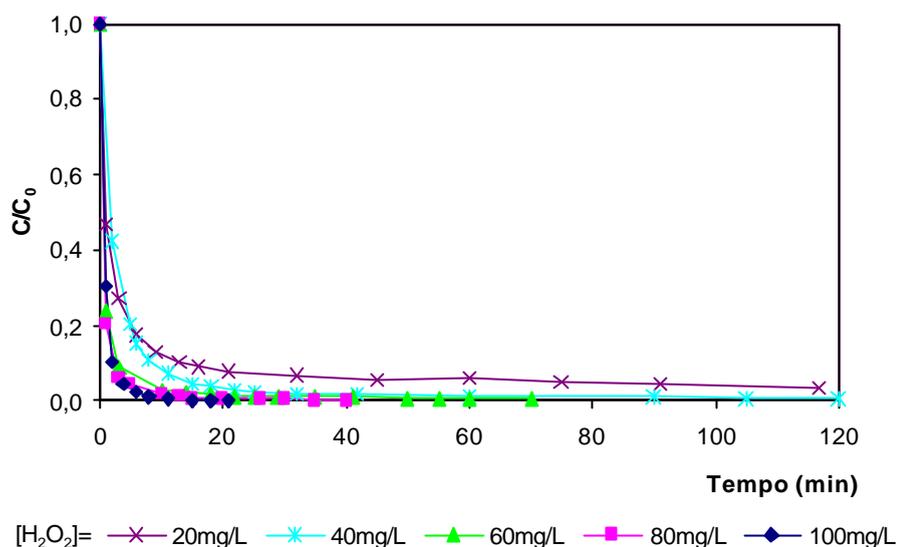


Figura 5.23: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentração do corante: 100 mg/L; concentrações de peróxido de hidrogênio: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 48 horas; concentração média de ferro total solúvel = 4,8 mg/L; temperatura = 25°C ± 1; pH = 3; amostras filtradas em membranas 0,22µm de diâmetro.

A **Figura 5.23** mostra que a velocidade da reação, assim como ocorreu nos sistemas sem radiação UV, aumenta à medida que se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio. Entretanto, para concentrações de H₂O₂ entre 100 e 60 mg/L a eficiência na remoção de cor é praticamente a mesma (maior que 90%), em um curto espaço de tempo (cerca de 2 minutos). Para tempos de reação maiores que 10 minutos, com exceção para a concentração de 20mg/L, todas as concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas alcançam mais de 95% de eficiência de descolorização. Estes resultados nos levam a conclusão de que se pode trabalhar com menores concentrações de H₂O₂ entre 60 mg/L para curtos tempos de reação e para tempos de reação maiores pode-se utilizar concentrações entre 40 e 60 mg/L, para a concentração de corante igual a 100mg/L.

A **Figura 5.24** ilustra a descolorização do corante através da reação de Foto-Fenton heterogêneo. Neste ensaio foi avaliado a influência da concentração do corante na remoção da cor. Dessa forma a concentração de corante foi variada entre 20 e 100mg/L e a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida em 100 mg/L.

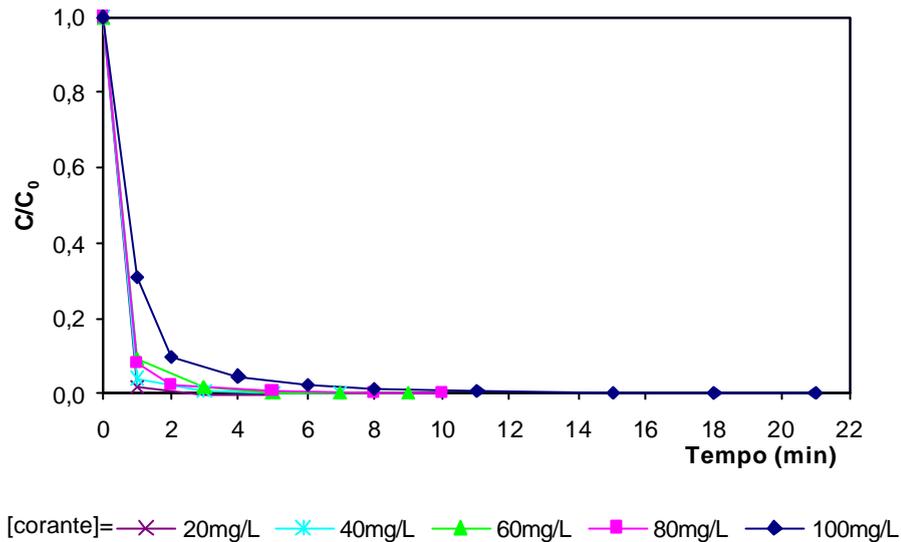


Figura 5.24: Efeito da concentração do corante Reactive Red 195 na descolorização através da reação Foto-Fenton Heterogêneo. Condições experimentais: concentrações iniciais de corante: 100, 80, 60, 40, 20 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; tempo de adsorção: 45 horas; concentração média de ferro total solúvel: 5,2mg/L; temperatura = 25°C ± 1; pH = 3; amostras filtradas em membranas milipore 0,22µm de diâmetro.

Pode-se perceber que a concentração do corante apresenta pouca influência na descolorização através da reação de Foto-Fenton heterogêneo.

5.7.3. Foto-Fenton lixiviado

Com intuito de identificarmos a parcela de remoção de cor advinda da reação homogênea e a advinda da reação heterogênea, foi realizado um ensaio com o líquido sobrenadante após a adsorção (aqui denominado de lixiviado). Dessa forma as amostras foram filtradas e o no filtrado foi feito a reação de Foto-Fenton (Foto-Fenton lixiviado). Paralelamente, outro ensaio de Foto-Fenton heterogêneo foi feito nas mesmas condições do anterior.

A **Figura 5.25** ilustra a descolorização do corante através da reação de Foto-Fenton lixiviado e heterogêneo. A concentração de peróxido de hidrogênio foi de 100mg/L e a concentração de corante foi mantida em 100 mg/L.

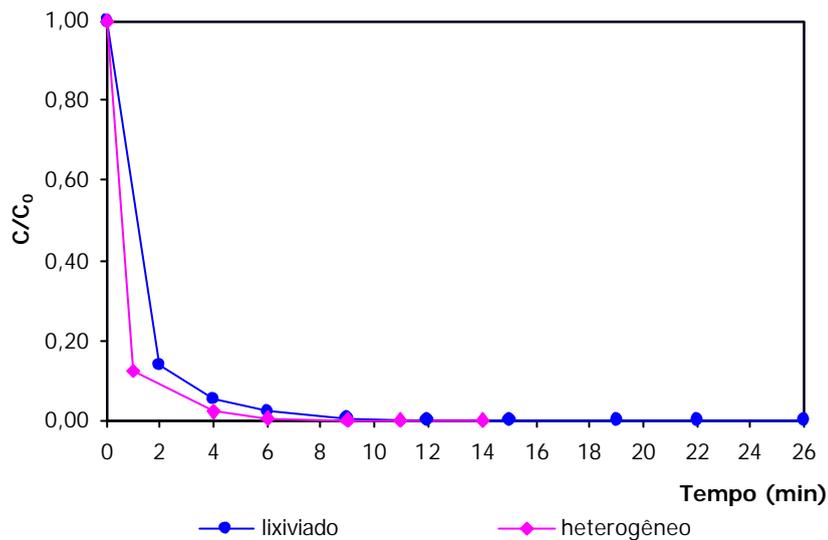


Figura 5.25: Decomposição do Corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton heterogêneo e no lixiviado. Comparação entre as reações de foto-fenton na fase aquosa (lixiviado) após 45 horas de adsorção e foto-fenton heterogêneo. Condições experimentais: concentração do corante: 100 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100 mg/L; dosagem do resíduo: 1g/L; concentração média de ferro total solúvel: 4,4mg/L - lixiviado e 6,4mg/L - heterogêneo; tempo de reação: 26 minutos; temperatura = 25°C ± 1; agitação = 120 rpm; pH = 3; amostras filtradas em membranas milipore 0,22µm de diâmetro.

5.7.4. Foto-Fenton cinética de degradação

Para estudarmos a cinética de descolorização do corante através da reação de Foto-Fenton foi utilizado o método das velocidades iniciais

5.7.4.1. Foto-Fenton homogêneo

A

Figura 5.26 representa o recíproco de velocidade da remoção de cor em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

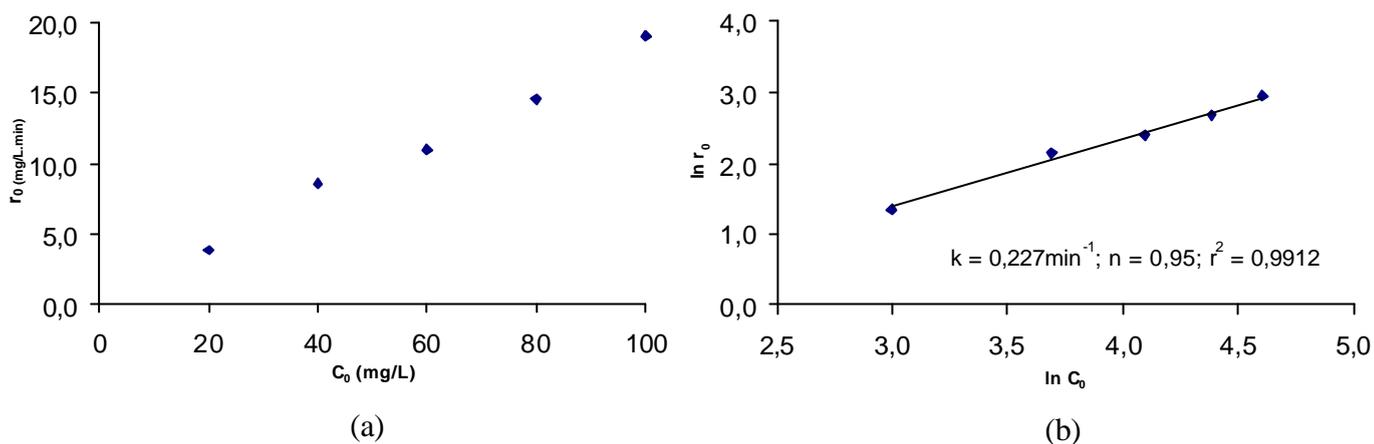


Figura 5.26 (a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton Homogênea, segundo modelo de pseudo-primeira ordem. **(b):** Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 5,2 mg/L; temperatura = 25°C \pm 1; pH = 3,0.

A interpretação dos resultados apresentados nas

Figura 5.26(a) e **(b)** mostra que a reação de descolorização do corante através da reação de Foto-Fenton homogênea ocorre de acordo com uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de peróxido de hidrogênio.

5.7.4.2. Foto-fenton heterogêneo

A **Figura 5.27** representa o recíproco de velocidade da remoção de cor em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

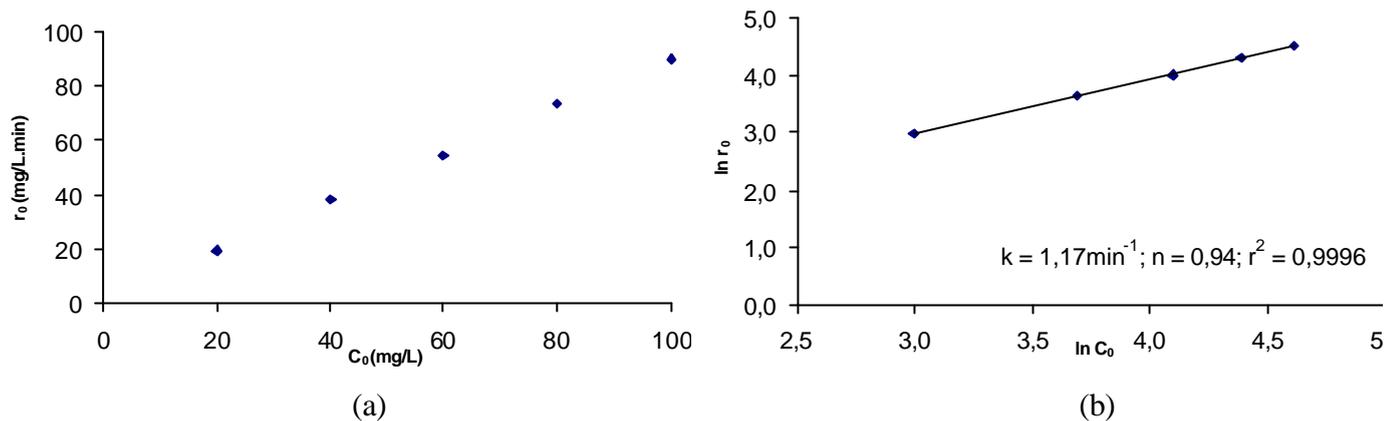


Figura 5.27(a): Cinética de degradação do corante Reactive Red 195 através da reação Foto-Fenton Heterogênea, segundo modelo de pseudo-primeira ordem **(b):** Ordem da reação e constante de velocidade. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de Ferro Total Solúvel 5,2 mg/L; temperatura = 25°C \pm 1; pH = 3,0.

Pode-se observar, novamente, uma cinética de pseudo-primeira ordem para a descolorização do corante através da reação de Foto-Fenton heterogênea (**Figura 5.27(a) e (b)**). Desta forma quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio maior será a velocidade da reação.

6. DISCUSSÃO

Após análise individual dos processos oxidativos em estudo, uma avaliação comparativa da eficiência de descolorização entre os processos estudados torna-se necessária. Primeiramente as reações Fenton foram comparadas com os processos oxidativos que envolvem H_2O_2 , UV e UV+ H_2O_2 . Posteriormente, as reações Foto-Fenton foram comparadas com os mesmos processos. E, finalmente, compara-se as reações de Fenton e Foto-Fenton.

A **Figura 6.1** compara as reações de descolorização do corante Reactive Red 195 obtidas através dos ensaios de oxidação com H_2O_2 ; UV; UV+ H_2O_2 ; Fenton homogêneo, Fenton heterogêneo e o denominado Fenton lixiviado. A concentração da solução corante utilizada foi de 100mg/L e a concentração de peróxido de hidrogênio em solução foi de 100mg/L.

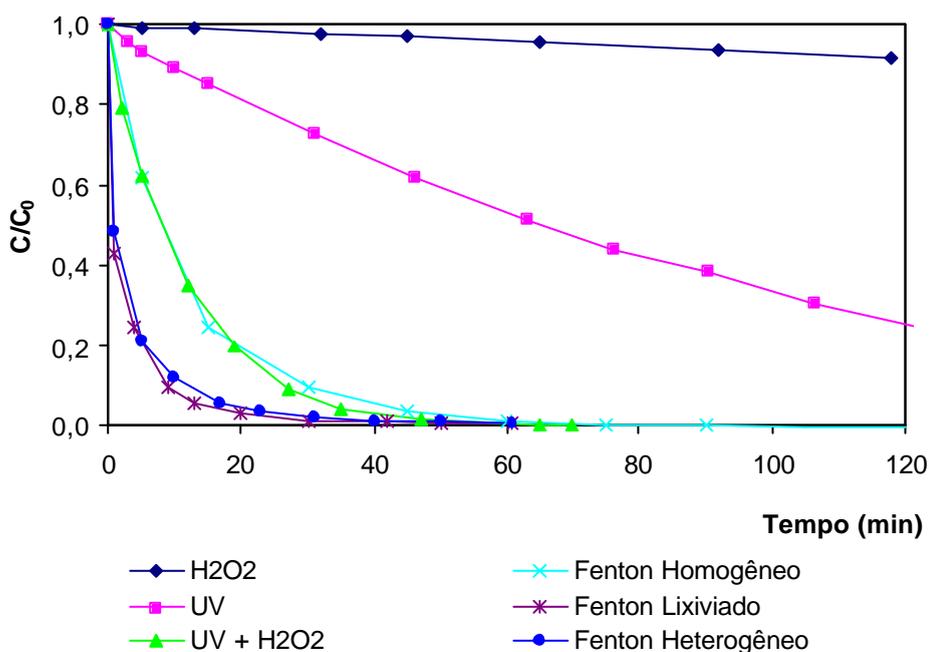


Figura 6.1: Decomposição do corante Reactive Red 195 na presença do resíduo da siderurgia através dos diferentes Processos de Oxidação Avançada. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; temperatura = $25^{\circ}C \pm 1$; pH = 3,0.

De acordo com a **Figura 6.1** o sistema heterogêneo é mais eficiente na descolorização do corante Reactive Red 195 quando comparado com os outros processos apresentados. O sistema heterogêneo mostrou-se capaz de remover 80% da cor em apenas 5 minutos de reação, chegando a completa descolorização em 35 minutos. Os resultados dos testes com o

lixiviado (Fenton lixiviado) indicam que a maior parte da reação, nos testes de Fenton heterogêneo, ocorre com o ferro que foi lixiviado para o sistema, caracterizando uma reação homogênea, e não com o metal presente nas partículas do sólido; entretanto, ao compararmos com os resultados do Fenton homogêneo percebe-se um ganho na velocidade da reação para o processo heterogêneo, mesmo com este processo apresentando maiores concentrações de ferro em solução (itens 5.6.1 a 5.6.3). A oxidação apenas com a adição de peróxido de hidrogênio pode ser considerada desprezível em relação às obtidas com os outros processos, sendo que a combinação UV e H₂O₂ levou a uma eficiência de descolorização similar à eficiência encontrada no processo Fenton homogêneo.

A

Figura 6.2 compara as reações de descolorização do corante Reactive Red 195 obtidas através dos ensaios de oxidação com H₂O₂; UV; UV+H₂O₂; Foto-Fenton homogêneo, Foto-Fenton heterogêneo e o denominado Foto-Fenton lixiviado. A concentração da solução corante utilizada foi de 100mg/L e a concentração de peróxido de hidrogênio em solução foi de 100mg/L.

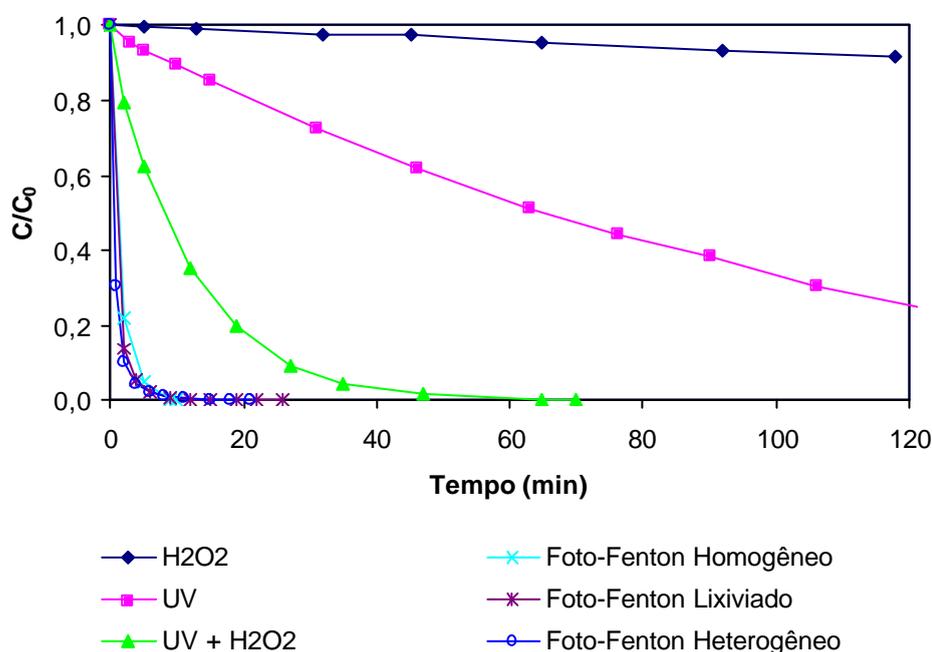


Figura 6.2: Foto-Decomposição do corante Reactive Red 195 na presença do resíduo da siderurgia através dos diferentes Processos de Oxidação Avançada. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; intensidade da luz: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^\circ\text{C} \pm 1$; pH = 3,0.

Nos resultados apresentados na

Figura 6.2, as reações de Foto-Fenton mostraram-se consideravelmente mais eficientes que os outros processos em análise. Os ensaios de Foto-Fenton levaram a níveis de remoção de cor maiores que 80% nos primeiros 2 minutos da reação. Este resultado era esperado uma vez que as reações fotocatalíticas possuem velocidades de reação maiores que as outras reações em estudo. Estes ensaios confirmaram a similaridade das reações de Foto-Fenton homogêneo com o heterogêneo e o Foto-Fenton lixiviado, o que nos leva a afirmar que grande parte da reação é homogênea.

Na **Figura 6.3** estão apresentados os resultados das reações de descolorização do corante Reactive Red 195 obtidas através dos ensaios de oxidação com o reagente de Fenton e Foto-Fenton. A concentração da solução corante utilizada foi de 100mg/L e a concentração de peróxido de hidrogênio em solução foi de 100mg/L.

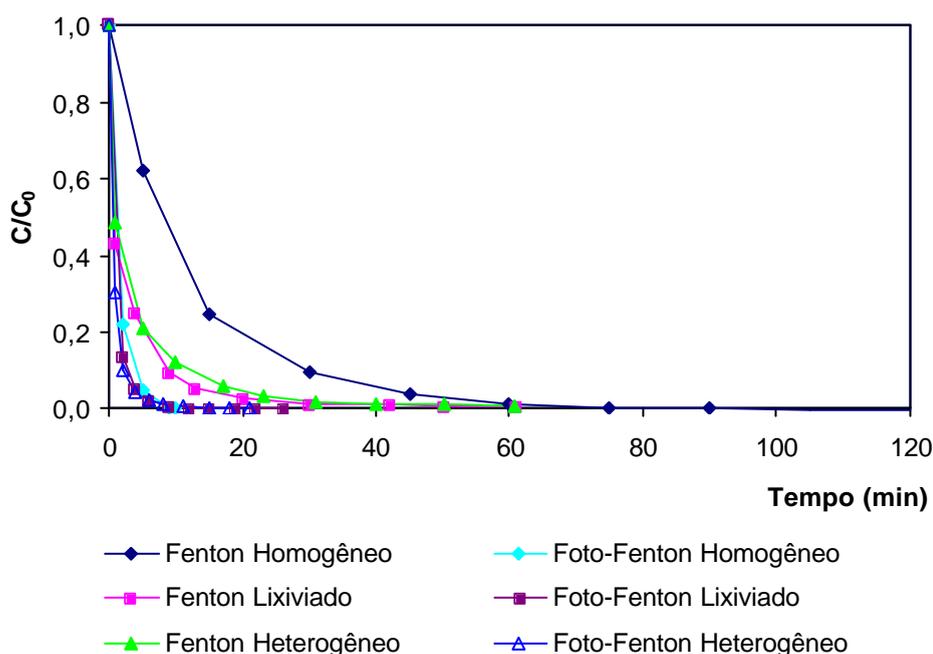


Figura 6.3: Decomposição do corante Reactive Red 195 na presença do resíduo da siderurgia através dos diferentes processos Fenton e Foto-Fenton. Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; intensidade da luz: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; pH = 3,0.

De acordo com a **Figura 6.3** os processos Fenton na presença da radiação ultravioleta mostraram-se mais eficientes do que os processos Fenton sem radiação. Levando em

consideração as aplicações práticas destes resultados, deve-se proceder uma análise da relação custo benefício no emprego da radiação ultravioleta, pois os resultados mostraram que o Fenton heterogêneo atinge a mesma eficiência de descolorização obtida para o processo fotocatalítico em alguns poucos minutos a mais de reação (~15min).

A **Figura 6.4** mostra a eficiência de remoção de cor de cada um dos processos oxidativos estudados, indicando o tempo que cada um dos processos levou para atingir a eficiência mostrada.

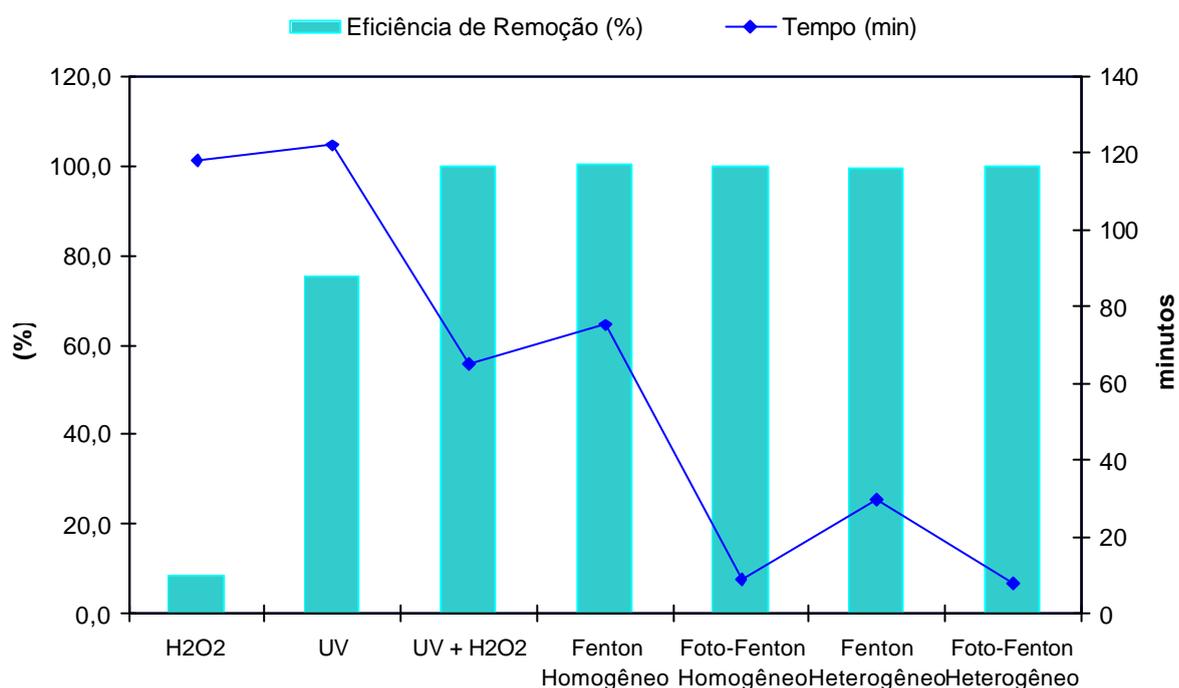


Figura 6.4: Comparação dos processos utilizados na descolorização do corante Reactive Red 195 Condições experimentais: concentração do corante = 100mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio: 100mg/L; intensidade da luz: $5,64 \times 10^{-5}$ Einstein/min; temperatura = $25^{\circ}\text{C} \pm 1$; pH = 3,0.

Ao analisarmos a **Figura 6.4** percebe-se que o tratamento somente na presença da luz ultravioleta mostrou uma eficiência de descolorização relativamente baixa se comparado com os outros processos em estudo; além disso, este tratamento precisou de um longo tempo de reação. O processo que utilizou a luz UV e o peróxido de hidrogênio (UV+H₂O₂), alcançou alta eficiência de remoção de cor em um período de tempo relativamente baixo, porém esta forma de tratamento pode se tornar inviável devido aos custos com a utilização da radiação ultravioleta.

Dentre os processos Fenton estudados, os que utilizam a radiação ultravioleta mostraram-se, conseqüentemente, mais eficientes e com maiores taxas de reação, porém estudos quanto a relação custo-benefício tornam-se necessários para investigar a viabilidade desse processo. Comparando os processos Fenton heterogêneo e Fenton homogêneo percebe-se que o uso do resíduo siderúrgico como fonte de ferro aumentou a velocidade da reação confirmando assim a sua eficiência como catalisador na peroxidação catalítica.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho conclui que o resíduo testado, o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto forno, um resíduo da indústria siderúrgica, foi considerado eficiente para utilização como catalisador na peroxidação catalítica através do reagente de Fenton, na remoção do corante Reactive Red 195, amplamente utilizado na indústria têxtil. Dessa forma apresentam-se as seguintes conclusões:

- Na caracterização do resíduo ficou constatado a presença de grandes quantidades de óxido de ferro e entre eles, em maior abundância, a hematita e a magnetita.
- O resíduo não apresentou taxas elevadas de adsorção; sua utilização para este fim exige grandes quantidades de resíduo (> 50 g/L) e elevados tempos de contato (> 30 horas), tornando-a inviável.
- A adsorção do corante Reactive Red 195 no resíduo da siderurgia foi favorecida para valores de pH igual a 3,0.
- A cinética de adsorção do corante no resíduo seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem.
- A isoterma BET foi o modelo que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção, para o sistema corante resíduo.
- As reações Fenton utilizando o resíduo como catalisador, apresentaram melhores resultados em pH ácido (igual a 3). Sendo assim, uma das vantagens do processo heterogêneo – de operar em pH próximo ao neutro – não foi aplicável no sistema estudado.
- A etapa de adsorção é essencial para que ocorra a catálise heterogênea e a lixiviação do ferro e deve ter um tempo mínimo de 24 horas.
- A aplicabilidade do resíduo como catalisador foi comprovada através da cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo que seguiu o modelo composto de Eley-Rideal.
- Na foto-decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do resíduo foi observado que o aumento da dosagem do resíduo, até 5g/L, influencia positivamente a degradação do H₂O₂; após ultrapassado este valor, a turbidez elevada diminui a

eficiência da fotólise levando à diminuição da eficiência na degradação do peróxido de hidrogênio.

- A descolorização através da reação somente com peróxido de hidrogênio não foi considerada eficiente, obtendo valores menores que 10% mesmo após 2 horas de reação.
- A lixiviação de ferro do resíduo siderúrgico para a solução ocorre de forma crescente e contínua.
- As reações de Fenton e Foto-Fenton estudadas seguem um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.
- A maior parcela de remoção de cor ocorre na reação com ferro lixiviado, o que caracteriza uma reação homogênea. A utilização do resíduo como fonte de ferro aumenta a taxa da reação, o que pode indicar influência da catálise heterogênea.
- Dentre os processos Fenton estudados, os que utilizam a radiação ultravioleta mostraram-se, conseqüentemente, mais eficientes e com maiores taxas de reação, porém estudos quanto a relação custo-benefício tornam-se necessários para investigar a viabilidade desse processo. Além disso, a peroxidação catalítica, utilizando o resíduo da siderurgia, mostrou-se capaz de atingir a mesma eficiência de descolorização obtida para o processo fotocatalítico em um tempo de reação comparável – 10 minutos para a reação Foto-Fenton heterogênea e 30 minutos para a reação Fenton heterogênea.
- A utilização prática do resíduo siderúrgico mostrou-se bastante promissora, possibilitando fácil separação sólido-líquido devido a alta densidade do resíduo.

Sendo assim, a utilização do resíduo no tratamento de efluentes caracteriza uma alternativa promissora para o reaproveitamento do resíduo. Desta forma, para trabalhos posteriores recomenda-se:

- Investigar a influência do pH e da temperatura na peroxidação catalítica utilizando o resíduo da siderurgia, investigando a possibilidade em se trabalhar com valores de pH mais brandos;
- Avaliar a aplicabilidade do resíduo no tratamento de outros substratos orgânicos (e.g. surfactantes, óleos minerais, etc) através da peroxidação catalítica;

- Avaliar a aplicabilidade do resíduo no tratamento de efluentes sintéticos mais elaborados, que contenham carga orgânica significativa, através da peroxidação catalítica.
- Realizar testes com efluentes reais da indústria têxtil em escala de bancada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-HAYEK, N. e. DORE, D M. Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine: en Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron. *Water Research*, v. 24, n. 8, p. 973-982, 1990.

ANDREOZZI, R., D'APUZZO, A., MAROTTA, R.. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Research*, v 36, n. 19, p 4691-4698, 2002.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.*, 21th Edition. American Public Health Association, Whashington, DC, 2005

ASHRAF, S. S., RAUF, M. A., ALHADRAMI, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes and Pigments*, v 69, n 1-2, p 74-78, 2006.

BALI, U., CATALKAYA, E., SENGÜL, F. *et al.* Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/ H₂O₂ and UV/ H₂O₂/ Fe²⁺: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v 114, n 1-3, p 159-166, 2004.

BERNINI, M., SALVADORI, P., CUZZOLA, A. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 36, p 231-237, 2002.

BOZZI, A., YURANOVA, T., MIELCZARSKI, E., MELCZARSKI, J., BUFFAT, P. A., LAIS, P., KIWI, J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 42, n 3, p 289-303, 2003.

CAO, J., WEI L., HWANG, Q., WANG, L, HAN, S. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*, v 38, n 3, p 565-571, 1999.

CENTI, G., PERATHONER, S., TORRE, T., VERDUNA, M. G Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogenous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*, v 55, n 1-2, p 61-69, 2000.

CESCONETTO NETO, G. Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria e Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CHACÓN, J. M., LEAL, M. T., SANATÉZ, M, BANDALA, E.R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, v 69, n 3, p 144-150, 2006.

CHIOU, C-S., CHANG, C-F., CHANG, C-T, CHIE, J-L, CHEN, Y-H. Mineralization of Reactive Black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v 62, n 5, p 788-795, 2006.

CHOU, S. e HUANG, C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v 38, n 12, p 2719-2731, 1999.

CHOU, S. S., HUANG, Y. H., LEE, S.-N., HUNG, G.-H., HUANG, C. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Research*, v 33, n 3, p 751-759, 1999.

CHOU, S. S., HUANG, C. P. *et al.* Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported gamma-FeOOH in a fluidized bed reactor: Kinetic approach. *Environmental Science & Technology*, v 35, n 6, p 1247-1251, 2001.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Edusp, 1981, 377 p.

COSTA, R. C. C., LELIS, M. F. F., OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., ARDISSON, J. D., RIOS, R. R. V. A., SILVA, C. N., LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v 129, n 1-3, p 171-178, 2006.

ÇIÇEK, F., ÖZER, D., ÖZER, A., ÖZER, A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, article in press: 2007, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.037

DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DANTAS, T. L. P., MENDONÇA, V.P., JOSE, H. J., RODRIGUES, A. E., MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile Wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*, v 118, n 1-2, p 77-82, 2006.

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

FAN, H.-J., SHU, H.-Y., TAJIMA, K. Decolorization of acid black 24 by the FeGAC/ H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, v 128, n 2-3, p 192-200, 2006.

FENG, J., X. HU, 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, n 15, p 3776-3784, 2003.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002, 892 p.

FOX, M. A: DULAY M.T. Heterogenous photocatalysis. *Chem. Rev.* v.93 , p 341-357,1993. *apud*: CESCINETTO NETO, G. Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria e Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

GARCIA-MONTANO, J., TORRADES, F., GARCÍA-HORTAL, J. A., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Degradation of Procion Red HE7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v 134, n 1-3, p 220-229, 2006.

GEORGI, A. e KOPINKE, F.-D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 58, n 1-2, p 9-18, 2005.

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

HSUEH, C.-L., HUANG, Y.-H., WANG, C.-C., CHEN, C.-Y. Photoassisted fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v 245, n 1-2, p 78-86, 2006.

HUANG, H-H.; LU, M-C.; CHEN, J-N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, v. 35, p. 2291-2299, 2001.

KANG, S.-F., C.-H. LIAO, CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v 46, n 6, p 923-928, 2002.

KANG, Y. W. e K.-Y. HWANG. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v 34, n 10, p 2786-2790, 2000.

KOLTHOFF, I. M. *Chem. Weekblad*, 17:197, 1920.

KUO, W.G., Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Res.*, 26, 881, 1992, *apud*:TANG, W Z. *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. CRC Press, 2004.

KURNIAWAN, T. A., LO, W.-h., CHAN, G. YS. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v 129, n 1-3, p 80-100, 2006.

KUZNETSOVA, E. V., SAVINOV, E. N., VOSTRIKOVA, L. A., PARMON, V. N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 51, n 3, p 165-170, 2004.

KWAN, W.P. Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results. PhD Thesis, MIT, USA, 2003. *apud*: DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

LAMBERT, A. J. D., e BOONS, F. A. Eco-industrial parks: stimulating sustainable development in mixed industrial parks. *Technovation*, v. 22, p. 471-484, 2002.

LEÃO, M. M. D., CARNEIRO, E. D., SCHWABE, W. K., RIBEIRO, E. D. L., TORQUETTI, Z. S. C., SOARES, A. F. S., NETO, M. L. F. *Controle ambiental na indústria têxtil: Acabamento de malhas*. Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica Ltda, 2002. 356p.

LEDAKOWICZ, S., MACIEJEWSKA, R. *et al*. Kinetics of the decolorization by Fenton's reagent. *Ozone-Science & Engineering*, v 22, n 2, p 195-205, 2000.

LI, Y. S., LIU, C. C. *et al*. Decolorization of dye wastewater by hydrogen peroxide in the presence of basic oxygen furnace slag. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v 34, n 5, p 1205-1221, 1999.

LIN, S. H. e LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v 31, n 8, p 2050-2056, 1997.

LOWE, E. A., EVANS, L. K. Industrial ecology and industrial ecosystems. *Journal of Cleaner Productions*. v. 1/2, n.3, p. 47-53, 1995. *apud*: LAMBERT, A. J. D., BOONS, F. A.

- Eco-industrial parks: stimulating sustainable development in mixed industrial parks. *Technovation*, v. 22, p. 471-484, 2002.
- LU, M.-C., CHEN, J.-N., HUANG, H.-H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v 46, n 1, p 131-136, 2002.
- LUCAS, M. S. e PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, v 71, n 3, p 236-244, 2006.
- LÜCKING, F., KÖSER, H., JANK, M., RITTER, A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*, v 32, n 9, p 2607-2614, 1998.
- LV, X., XU, Y., LV, K., ZHANG, G. Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v 173, n 2, p 121-127, 2005.
- MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTEN, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 37, p 1-15, 2002.
- MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. v. B113, p. 81-88, 2004.
- MALIK, P. K., RAMTEKE, D. S., WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Managements*. v. 27, p. 1129-1138, 2007.
- MONTEDO, O. R. K., REITZ, G. M., BERTAN, F. M., PICCOLI, R., HOTZA, D., NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Utilização de Pó de Aciaria em massa de Cerâmica Vermelha. *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 5/6, p. 14-17, 2003.
- MUROV, S. L. *Handbook of Photochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1973, 119p.
- NEYENS, E. e BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v 98, n1-3, p 33-50, 2003.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., DEWIL, R., DE LEYDER, B. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*, v 106, n 2-3, p 83-92, 2004)
- NIGAM, P., ARMOUR, G., BANAT, I.M., SINGH, D., MARCHANT, R.,. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*. 72, 219-226, 2000.
- NTAMPEGLIOTIS, K., A. RIGA, KARAYANNIS, V. BONTOZOGLU, V. PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion Hexl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *Journal of Hazardous Materials in press*, 2005.
- ÓRFÃO, J. J. M., SILVA, A. I. M., PEREIRA, J. C. V., BARATA, S. A., FONSECA, I. M., FARIA, P. C. C., PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v 296, p 480-489, 2006.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear -

- Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- REVISTA METALURGIA & MATERIAIS, outubro de 2004, edição 549. *Lixo não, subproduto*: Siderúrgicas elevam índices de reutilização e de comercialização de resíduos industriais. disponível em < <http://www.revistametalurgia.com.br>>, acessado em 20/12/2006.
- REYNOLDS, T. D., RICHARDS, P. A. *Unit operations and processes in environmental engineering*. Boston: PWS Publishing, 2nd edição, 1996, 798 p.
- RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I., FERRO-GARCIA, M.A., MORENO-CASTILLA, C. *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*. 76, p 1209, 2001.
- ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v 77, n 3, p 247-255, 2001.
- SAUER, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- SEVIMLL, M. F. e KINACI, C. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Science and Technology*, v 45, n 12, p 279-286, 2002.
- SILVA, C. G., WANG, W., FARIA, J. L. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-di-and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v 181, p 314-324, 2006.
- SPADARO, J.J., SABELLA, L., and RENGANATHAN, V., Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1389–1393, 1994. *apud*:TANG, W Z. *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. CRC Press, 2004.
- SUM, O. S. N., FENG, J. Y. *et al.* Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Topics in Catalysis*, v 33, n 1-4, p 233-242, 2005.
- TANG, W. Z. e CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere*, v 32, n 5, p 947-958, 1996.
- TARR, M. A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications*. New York, Marcel Dekker, 2003.
- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos*. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004, 83 p.
- TOSIK, R. e WIKTOROWSKI, S. Color removal and improvement of biodegradability of wastewater from dyes production using ozone and hydrogen peroxide. *Ozone-Science & Engineering*, v 23, n 4, p 295-302, 2001.
- WANG, S. e ZHU, Z. H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* In Press, Corrected Proof.

WANG, S. e. ZHU, Z. H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 946-952, 2006.

YURANOVA, T., ENEA, O., MIELCZARSKI, E., MIELCZARSKI, J., ALBERTS, A., KIWI, J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *Applied Catalysis B: Environmental*, v 49, n 1, p 39-50, 2004.