

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

USO DO RESÍDUO SIDERÚRGICO NA ADSORÇÃO E
PEROXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SURFACTANTE
ANIÔNICO

Jessica del Carmen Castro Rioja

Belo Horizonte

2009

**USO DO RESÍDUO SIDERÚRGICO NA ADSORÇÃO E
PEROXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SURFACTANTE
ANIÔNICO**

Jessica del Carmen Castro Rioja

Jessica del Carmen Castro Rioja

**USO DO RESÍDUO SIDERÚRGICO NA ADSORÇÃO E
PEROXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SURFACTANTE
ANIÔNICO**

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.

Orientador: Prof^a Mônica Maria Diniz Leão

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2009

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos de minha vida.

Ao Programa Estudantes Convênio de Pós Graduação (PEC-PG) por dar-me a oportunidade de fazer meu mestrado na Universidade Federal de Minas Gerais.

À minha família por dar-me seu apoio incondicional, mesmo a distância e manter sua confiança para a realização desta etapa na minha vida: à minha mãe, Luisa, pelo seu amor e dedicação; aos meus irmãos, Maria Luisa e Diego, por seu carinho; ao meu pai, Luis por proporcionar-me todo seu apoio na busca de meus sonhos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, por proporcionar-me a preparação, formação e desenvolvimento como pesquisadora.

À minha orientadora, Professora Mônica Leão, pela oportunidade deste trabalho, pela sua atenção e soluções brilhantes aos problemas apresentados durante a realização da pesquisa.

Aos meus queridos amigos colombianos Margarita Dueñas Orozco, Fernando Castro e Rocio López pela sincera amizade, e ajuda nos momentos difíceis durante minha inesquecível passagem pelo Brasil.

À família Santos Saraiva, pelo seu amor e apoio e ensinamentos sobre a vida durante minha estada na sua casa.

A todos os professores que cursei disciplinas com eles, pelo conhecimento proporcionado e pela disponibilidade.

A Norma Rodrigues de Abreu, Olivia Vasconcelos, Lucilaine de Souza Santos, Camila Cássia, pela amizade e auxílio nas determinações analíticas.

Ao Professor Rochel Lago do departamento de Química da UFMG por permitir-me usar seu laboratório para fazer os ensaios de UV-visível.

A Camila de Amorim pelos ensinamentos, sugestões e valiosas contribuições para o desenvolvimento e aperfeiçoamento deste trabalho.

As minhas colegas Jaqueline Suave e Miriam Amaral pelas suas recomendações para a realização da pesquisa.

A todos os meus amigos e colegas que convivi durante o curso de Pós-Graduação, pelo companheirismo e amizade.

À secretária Iara de Melo por sua colaboração, atenção e disposição em ajudar.

A toda equipe da Ematex Têxtil que proporcionou a amostra e informações necessárias para a realização dos experimentos.

À FAPEMIG pela concessão de recursos através do Edital Universal 2006 – processo TEC 1123/06 – e à Fundação Christiano Ottoni pelo auxílio.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na concessão de minha bolsa de estudo.

Enfim, a todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Cada um de nós compõe a sua própria história e cada ser em si carrega o dom de ser capaz, e ser feliz.”

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o uso do resíduo da indústria siderúrgica na adsorção e peroxidação catalítica de um surfactante aniônico utilizado na indústria têxtil. O resíduo estudado foi o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto forno, que apresenta teores elevados de carbono e ferro total. O mecanismo da adsorção do surfactante no resíduo foi investigado e os dados experimentais foram analisados através das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A capacidade adsortiva do resíduo siderúrgico no equilíbrio seguiu o modelo de adsorção Freundlich. As taxas de adsorção mostraram uma boa correlação seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem. Nesta pesquisa, foram abordadas quatro alternativas de processos: Fenton homogêneo usando sulfato ferroso e o ferro lixiviado do resíduo siderúrgico à fase líquida, Fenton heterogêneo e o tratamento combinado: Fenton - adsorção. A avaliação dos efeitos dos tratamentos propostos foi baseada no planejamento fatorial de experimentos tendo como variáveis resposta a máxima redução da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT) e a mínima concentração de peróxido de hidrogênio residual no surfactante tratado pelos diferentes processos. Resultados indicaram como melhor alternativa para degradar o surfactante, o tratamento Fenton – adsorção, com valores de redução de DQO e COT de 80% e 75% respectivamente. As condições ótimas determinadas foram $[H_2O_2] = 750 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 500 \text{ mg/L}$. O pH não teve influência na reação. Além disso, resultados obtidos com o Fenton no lixiviado do resíduo atingiram uma máxima redução de 46% de DQO e 31% de COT. A aplicabilidade do resíduo como catalisador na reação de Fenton heterogêneo não foi possível. A reação de Fenton seguiu um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A utilização prática do resíduo siderúrgico mostrou-se bastante promissora como adsorvente e não como catalisador na peroxidação catalítica.

Palavras-chave: adsorção, surfactante aniônico, resíduo do alto forno, isotermas, cinética, fenton homogêneo, fenton heterogêneo, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the application of a siderurgical waste in adsorption and catalytic wet peroxide oxidation of an anionic surfactant used in textile industry. The waste tested in this research was a fine powder from blast furnace unit, which presents high carbon and iron content. The mechanism of adsorption of the surfactant onto the waste was investigated and the experimental data were analyzed by the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The capacity adsorption of the siderurgical waste at the equilibrium followed the Freundlich model of adsorption. The rates of adsorption showed a good correlation with the pseudo-second order kinetics. In this research four alternative processes were discussed: Fenton homogenous using ferrous sulfate and the iron leached from siderurgical waste to the liquid phase, Fenton heterogeneous and the combination of treatments: Fenton - adsorption. The evaluation of the treatments' effects was based on factorial experiment design, in which the response variables were the maximum reduction in the chemical oxygen demand (COD), the total organic carbon (TOC) and the minimum concentration of residual hydrogen peroxide in the surfactant treated by these different processes. Results indicated as the best alternative to degrade of surfactant, the combination of treatments Fenton - adsorption, with reduction of COD and TOC of 80% and 75% respectively. The optimal conditions were: $[H_2O_2] = 750$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 500$ mg/L. The pH did not affect the reaction. Results obtained with Fenton homogeneous of iron leached, reached a maximum reduction of 46% of COD e 31% of TOC. A application of waste as heterogeneous catalysis for Fenton reaction was not possible. The Fenton reaction followed the pseudo-second order kinetic model. The practical use of the siderurgical waste was promising, as adsorbent and was not as catalysis in catalytic wet oxidation.

Key-words: adsorption, anionic surfactant, blast furnace waste, isotherm, kinetic, heterogeneous fenton, homogeneous fenton, advanced oxidation processes.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 SURFACTANTES.....	4
3.2 RESÍDUO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	6
3.3 ADSORÇÃO	7
3.3.1 Cinética de adsorção.....	7
3.3.2 Isotermas de adsorção.....	8
3.3.2.1 Isoterma de Langmuir.....	8
3.3.2.2 Isoterma de Freundlich.....	10
3.3.3 Adsorção de surfactantes aniônicos	11
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	12
3.4.1 Reagente de Fenton	13
3.4.2 Cinética de Fenton.....	20
3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 MATERIAIS	24
4.1.1 Reagentes.....	24
4.1.2 Catalisador	24
4.2 MÉTODOS	25
4.2.1 Caracterização Preliminar do surfactante	26
4.2.1.1 Caracterização físico-química.....	26
4.2.1.2 Quantificação de LAS no surfactante.....	27
4.2.1.3 Caracterização Qualitativa do surfactante.....	27
4.2.2 Determinação da Biodegradabilidade.....	29
4.2.3 Adsorção.....	29
4.2.4 Realização de ensaios com Fenton.....	31
4.2.4.1 Fenton homogêneo	32
4.2.4.2 Fenton no lixiviado.....	35
4.2.4.3 Fenton heterogêneo	38
4.3 TRATAMENTO COMBINADO: FENTON - ADSORÇÃO	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR.....	40
5.2 ADSORÇÃO	44
5.2.1 Influência da dosagem do resíduo.....	44
5.2.2 Influência do pH.....	45
5.2.3 Isotermas de adsorção.....	46
5.2.4 Cinética de adsorção.....	48
5.3 EXECUÇÃO DE ENSAIOS COM FENTON.....	50
5.3.1 Fenton homogêneo	50
5.3.1.1 Cinética de Fenton	57
5.3.2 Fenton no lixiviado.....	60
5.3.3 Fenton heterogêneo.....	64

5.4	TRATAMENTO COMBINADO: FENTON - ADSORÇÃO.....	65
6	CONCLUSÕES	67
7	RECOMENDAÇÕES	69
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
	ANEXO A.....	75
	ANEXOB.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1:	Fluxograma representativo da metodologia.....	25
Figura 4.2:	Montagem do Reator do Teste Zahn-Wellens.....	28
Figura 4.3:	Montagem Jar-Test utilizada nos experimentos de adsorção.....	31
Figura 4.4:	Montagem Jar-Test utilizada dos ensaios de Fenton homogêneo.....	34
Figura 4.5:	Montagem Jar-Test usada nos ensaios de Fenton no lixiviado e heterogêneo.....	37
Figura 5.1:	Média dos resultados de DQO.....	40
Figura 5.2:	Média dos resultados de COT.....	40
Figura 5.3:	Curva de Biodegradação de surfactante aniônico.....	41
Figura 5.4:	Variação de DQO com o tempo da biodegradação do surfactante.....	41
Figura 5.5:	Cromatograma HPLC do dodecilbenzenossulfonato de sódio (LAS)	42
Figura 5.6:	Comparação dos cromatogramas do LAS e do surfactante	43
Figura 5.7:	Espectro de absorção UV do surfactante.....	44
Figura 5.8:	Influência da dosagem do resíduo na adsorção do surfactante pelo resíduo, pH 3....	45
Figura 5.9:	Influência da dosagem do resíduo na adsorção do surfactante pelo resíduo, pH 7.....	45
Figura 5.10:	Influência do pH na adsorção do surfactante pelo resíduo.....	46
Figura 5.11:	Isoterma de Langmuir da adsorção do surfactante no resíduo.....	47
Figura 5.12:	Isotermas de Freundlich da adsorção do surfactante no resíduo.....	47
Figura 5.13:	Cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção do surfactante, pH 3.....	49
Figura 5.14:	Cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção do surfactante, pH7.....	49
Figura 5.15:	% de redução da DQO, COT e H ₂ O ₂ do surfactante após a aplicação do Fenton homogêneo para as diferentes combinações de fatores: [H ₂ O ₂], [Fe], tempo.....	51
Figura 5.16:	% de redução da DQO, COT e H ₂ O ₂ do surfactante após a aplicação do Fenton homogêneo para as diferentes combinações de fatores: [H ₂ O ₂], [Fe], pH.....	53
Figura 5.17:	Espectro de absorção UV do surfactante inicial e tratado com Fenton, pH 3.....	54
Figura 5.18:	Espectro de absorção UV do surfactante inicial e tratado com Fenton, pH 7.....	54
Figura 5.19:	Comparação dos cromatogramas do surfactante antes e após a aplicação do Fenton...	56
Figura 5.20:	Variação da DQO com o tempo do surfactante tratado com Fenton.....	58
Figura 5.21:	Cinética de pseudo-primeira ordem da reação de Fenton.....	59
Figura 5.22:	Cinética de pseudo-segunda ordem da reação de Fenton.....	59
Figura 5.23:	% de redução de DQO, COT e H ₂ O ₂ do surfactante após a aplicação do Fenton no lixiviado para as diferentes combinações de fatores: [H ₂ O ₂], [Fe], tempo.....	62
Figura 5.24:	% de redução de DQO e COT do surfactante devido à reação de adsorção e à de Fenton no lixiviado.....	62
Figura 5.25:	% de redução de DQO e COT do surfactante após a aplicação do Fenton heterogêneo	65
Figura 5.26:	% de redução de DQO, COT do surfactante após a aplicação do tratamento combinado: Fenton-Adsorção.....	66

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 3.1:	Tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	13
Tabela 3.2:	Tabela de análise de variância para um planejamento fatorial com 3 fatores.....	23
Tabela 4.1:	Características físico-químicas do surfactante.....	24
Tabela 4.2:	Características do Resíduo.....	24
Tabela 4.3:	Parâmetros físico-químicos, métodos analíticos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química.....	26
Tabela 4.4:	Principais reagentes utilizados na caracterização físico-química.....	26
Tabela 4.5:	Principais equipamentos utilizados na análise Zahn-Wellens.....	29
Tabela 4.6:	Principais reagentes utilizados na análise Zahn-Wellens para preparação do meio mineral.....	29
Tabela 4.7:	Reagentes utilizados na determinação de peróxido de hidrogênio.....	32
Tabela 4.8:	Matriz de planejamento fatorial de Fenton homogêneo usando os fatores $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e Tempo.....	33
Tabela 4.9:	Matriz de planejamento fatorial de Fenton homogêneo usando os fatores $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e pH.....	35
Tabela 4.10:	Matriz de planejamento fatorial de Fenton no lixiviado.....	37
Tabela 5.1:	Valores das constantes experimentais das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	48
Tabela 5.2:	Constantes cinéticas experimentais de pseudo-segunda ordem, pH 3.....	49
Tabela 5.3:	Constantes cinéticas experimentais de pseudo segunda ordem, pH 7.....	50
Tabela 5.4:	Resultados da média dos ensaios de Fenton usando os fatores $[H_2O_2]$, $[Fe]$ e Tempo.....	51
Tabela 5.5:	Resultados da média dos ensaios de Fenton usando os fatores $[H_2O_2]$, $[Fe]$ e pH.....	52
Tabela 5.6:	ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de DQO no tratamento de Fenton homogêneo.....	57
Tabela 5.7:	ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de COT no tratamento de Fenton homogêneo.....	57
Tabela 5.8:	Constante cinéticas experimentais de zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Fenton homogêneo	59
Tabela 5.9:	Resultados da média dos ensaios de Fenton no lixiviado.....	61
Tabela 5.10:	ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de DQO no tratamento de Fenton no lixiviado	63
Tabela 5.11:	ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de COT no tratamento de Fenton no lixiviado	63
Equação 3.1:	7
Equação 3.2:	8
Equação 3.3:	8
Equação 3.4:	8
Equação 3.5:	8
Equação 3.6:	9
Equação 3.7:	9
Equação 3.8:	10
Equação 3.9:	10
Equação 3.10:	10
Equação 3.11:	13
Equação 3.12:	13
Equação 3.13:	13
Equação 3.14:	14
Equação 3.15:	14
Equação 3.16:	14
Equação 3.17:	14
Equação 3.18:	14
Equação 3.19:	14
Equação 3.20:	14

Equação 3.21:	15
Equação 3.22:	15
Equação 3.23:	15
Equação 3.24:	15
Equação 3.25:	15
Equação 3.26:	15
Equação 3.27:	17
Equação 3.28:	17
Equação 3.29:	17
Equação 3.30:	17
Equação 3.31:	17
Equação 3.32:	17
Equação 3.33:	18
Equação 3.34:	18
Equação 3.35:	18
Equação 3.36:	20
Equação 3.37:	20
Equação 3.38:	20
Equação 3.39:	21
Equação 3.40:	21
Equação 3.41:	21
Equação 3.42:	23
Equação 3.43:	23
Equação 3.44:	23
Equação 3.45:	23
Equação 3.46:	23
Equação 3.47:	23
Equação 3.48:	23
Equação 3.49:	23
Equação 3.50:	23
Equação 5.1:	64
Equação 5.2:	64

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APHA	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
IBS	Instituto Brasileiro de Siderurgia
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CEPTS	Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/Copasa
CMC	concentração micelar crítica
LAS	alquilbenzeno sulfonatos lineares
ABS	alquilbenzeno sulfonatos
APEO	etoxilatos de alquilfenol
SDS	Dodecil sulfato de sódio
POA	processos de oxidação avançada
ANOVA	analysis of variance (análise de variância)
HPLC	high performance liquid chromatography (cromatografia líquida de alta eficiência)
UV-vis	espectrofotometria ultravioleta - visível
DQO	demanda química de oxigênio
COT	carbono orgânico total
SSV	sólidos suspensos voláteis
pH _{pcz}	ponto de carga zero
rpm	rotações por minuto
FeT	ferro Total
2-CP	2-clorofenol
A, B, C	fatores de um planejamento fatorial
a, b, c	números de níveis dos fatores
N	número de réplicas
F ₀	efeito calculado
F _{tab}	ponto da distribuição F de Fisher-Snedecor
A	nível de significância
SQ	soma quadrática
MQ	média quadrática
y _i	variáveis resposta
r ²	coeficiente de correlação

1 INTRODUÇÃO

O reaproveitamento de resíduos sólidos industriais tem despertado grande interesse, já que tanto a legislação vigente quanto a fiscalização relacionadas à disposição final destes resíduos tornam-se cada vez mais rigorosas e atuantes. Portanto, as empresas siderúrgicas vêm realizando diversas pesquisas em conjunto com universidades e instituições tecnológicas para o desenvolvimento de alternativas técnica, ambiental e economicamente viáveis para a utilização dos resíduos gerados no seu processo produtivo.

O emprego de resíduos industriais no tratamento de efluentes líquidos, seja como materiais adsorventes alternativos ou catalisadores é muito vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, minimiza o impacto ambiental e reduz os custos relativos à disposição do próprio resíduo em aterros.

A indústria têxtil é potencialmente poluidora porque além de seu grande consumo de água, 90% do total dos produtos químicos utilizados são eliminados como resíduos após cumprir seu papel requerido. Segundo Gonçalves (2007) os produtos auxiliares tais como amaciantes, detergentes, fixadores, sequestrantes e hidro-repelentes usados nesta indústria possuem uma taxa de descarte no efluente com um valor de 57,7%.

Os efluentes líquidos da indústria têxtil são tóxicos e não biodegradáveis devido ao alto conteúdo de corantes, surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estrutura complexa (DANTAS *et al.*, 2006; LEDAKOWICZ & GONERA, 1999). O valor médio do conteúdo de surfactantes no efluente da indústria têxtil é 30-40 mg/L (STORTI, 2001 *apud* DE FREITAS, 2002). A Resolução CONAMA 357 (2005) estabelece que o teor limite de surfactantes em águas doces é 0,5 mg/L de alquilbenzeno sulfonatos lineares (LAS) e em águas salinas e salobras é de 0,2 mg/L de LAS.

Geralmente, o tratamento biológico é empregado na descontaminação dos efluentes têxteis. Porém, os surfactantes, por não serem biodegradáveis, permanecem no efluente têxtil e podem atingir os reservatórios de água e provocar a formação de espumas brancas que reduzem a penetração de oxigênio na água afetando a vida aquática aeróbia. Assim, a presença de surfactantes nas águas causa efeitos patológicos, fisiológicos e bioquímicos na fauna e flora aquática (ÖNDER *et al.*, 2007).

Além disso, estes representam um verdadeiro problema nos sistemas de tratamento biológico aeróbico, porque a espuma impede o intercâmbio do ar que se deseja transferir ao efluente por meio dos aeradores, retardando sua biodegradação (AMAT *et al.*, 2004). A concentração de surfactantes no meio do tratamento biológico não pode exceder a 1000mg/L devido à sua toxicidade para os microrganismos (ALOUÍ *et al.*, 2009).

Estes compostos podem ser removidos por adsorção em sólidos porosos, porém, este tratamento somente transfere o contaminante da fase líquida à fase sólida. Pelo que soluções alternativas aos tratamentos convencionais têm sido estudadas incluindo tratamento eletroquímico, tecnologias de membranas, precipitação química, ozonização e outros processos de oxidação avançada tais como fotocatalise heterogênea ou reagente de Fenton (DANTAS *et al.*, 2006).

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 baseiam-se na geração de agentes altamente oxidantes chamados radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade de um resíduo da indústria siderúrgica na adsorção e na peroxidação catalítica do surfactante, dado que na atualidade têm-se escassas pesquisas do uso de POA para tratamento de surfactantes aniônicos usados na indústria têxtil. O resíduo a ser utilizado é o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto forno, que apresenta teores elevados de carbono e ferro total.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar o uso do resíduo da indústria siderúrgica na adsorção e na peroxidação catalítica do surfactante aniônico têxtil.

2.2 Objetivos específicos

- caracterizar o surfactante aniônico têxtil;
- investigar a capacidade de adsorção do surfactante aniônico sobre o resíduo sólido da indústria siderúrgica e a influência da dosagem do resíduo e do pH na capacidade de adsorção;
- estudar a cinética de adsorção do surfactante aniônico no resíduo siderúrgico;
- avaliar a aplicabilidade do resíduo sólido da indústria siderúrgica na peroxidação catalítica do surfactante aniônico por Reagente de Fenton homogêneo e heterogêneo; através de planejamento fatorial, considerando as reduções do carbono orgânico total, da demanda química de oxigênio e da concentração de peróxido de hidrogênio residual;
- investigar a cinética da degradação do surfactante aniônico tratado com reagente de Fenton;
- avaliar a eficiência do tratamento combinado: Fenton - adsorção na degradação do surfactante aniônico.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Surfactantes*

Os surfactantes ou agentes tensoativos são compostos cujas moléculas contêm porções hidrofílicas (polar) e hidrofóbicas (apolar), que lhe conferem o fenômeno de atividade superficial.

A porção hidrofóbica é constituída por cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, contendo entre 10 a 18 átomos de carbono; a porção hidrofílica é composta por grupos polares que podem ser iônicos (aniônico ou catiônico), não iônico ou anfóteros ligados à cadeia carbônica (PENTEADO, 2005).

Os surfactantes em soluções diluídas apresentam-se dispersos na forma de monômeros, enquanto em soluções mais concentradas organizam-se em agregados moleculares que geralmente contêm de 50 a 100 moléculas, denominados micelas. As micelas são formadas a partir de uma concentração determinada de tensoativos em solução conhecida como concentração micelar crítica (CMC), sendo que a concentrações mais baixas que a CMC, estes estão na forma de monômeros na solução, enquanto com concentrações maiores que a CMC, tanto monômeros como micelas existem na solução. A CMC é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante a uma dada temperatura e concentração eletrolítica (DOS REIS, 2004).

Os surfactantes não iônicos geralmente contêm o grupo hidrofílico polioxietileno e seus grupos hidrofóbicos são semelhantes aos aniônicos. Os surfactantes catiônicos são sais quaternários de amônia e apresentam íons com carga positiva em solução aquosa (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Entre os surfactantes não iônicos mais comuns usados na indústria têxtil podemos citar os etoxilatos de alquilfenol (APEO) usados nos processos de purga/lavagem. Estes produtos são persistentes, tóxicos e potencialmente bio-cumulativos (LEÃO *et al.*, 1999).

Os surfactantes aniônicos originam íons carregados negativamente quando dissociados na água, tais como sulfonatos $(R-SO_3)^-Na^+$, sulfatos $(R-O-SO_3)^-Na^+$ ou carboxilatos $(R-COO)^-Na^+$ sendo os mais usados os alquilbenzeno sulfonatos lineares (LAS) e os álcoois

graxos etoxilados e sulfatados (PENTEADO, 2005). Os LAS não são biodegradáveis sob condições anaeróbicas e são comumente utilizados na indústria têxtil (LEÃO *et al.*, 1999).

Os surfactantes na indústria têxtil entram na formulação de vários produtos auxiliares, tais como carreadores, retardantes, antiespumantes, umectantes, dispersantes, detergentes e amaciantes (STEINHART, 2000).

Os carreadores são substâncias químicas adicionadas ao banho de tingimento com o objetivo de alcançar a dispersão de corantes sobre poliésteres num tempo razoável, sendo ambientalmente prejudiciais já que geralmente são derivados policlorados do bifenil ou do tricloroetileno. Os retardantes são adicionados para reduzir a taxa na qual o corante se adsorve na fibra, evitando uma sobrecoloração dos tecidos e os antiespumantes agem na estrutura da espuma fazendo com que a mesma perca elasticidade e se rompa. Os umectantes têm como função substituir as superfícies de contato ar/tecido por uma superfície de contato água/tecido, nos tecidos crus e os dispersantes mantêm a dispersão dos corantes e impedem a reaglomeração de sólidos.

Os detergentes têm a propriedade de umectar os substratos têxteis, permitindo que pela quebra da tensão superficial da água, a sujeira seja facilmente removida do material para a fase líquida, além disso, mantêm em suspensão as partículas removidas, não permitindo que se reaglomerem e se depositem na superfície do substrato. A sensação de maciez e volume dos tecidos é dada pelos amaciantes.

O surfactante aniônico objeto deste estudo, atua como umectante nos banhos neutros e com alta alcalinidade; como emulsionante de graxas, ceras naturais e óleos; como solubilizante de materiais oleosos contidos no substrato têxtil e como igualizante nos processos de tingimento (SIDERQUÍMICA, 2008).

Na literatura foram encontrados poucos estudos do uso de POA para o tratamento de surfactantes aniônicos: Fenton (LIN *et al.*, 1999), Foto-Fenton (AMAT *et al.*, 2004), Fenton-like (BANDALA *et al.*, 2008); e eletro- Fenton (ALLOUI *et al.*, 2009).

3.2 Resíduo da indústria siderúrgica

O minério de ferro utilizado para a fabricação de aço é essencialmente constituído de hematita e no processo siderúrgico ele é fundido em altos fornos utilizando ar ou oxigênio pré-aquecido, calcário e carvão mineral. Esse processo origina o ferro gusa tendo como impurezas carbono, silício, enxofre, fósforo, manganês, etc. (NASCIMENTO, 2007).

À medida que a carga se deposita no forno o coque reage com oxigênio formando monóxido de carbono e o calor liberado faz com que a temperatura se eleve chegando acima de 1900 °C. No topo de forno, onde a temperatura é mais baixa (350 °C) o minério de ferro é reduzido para Fe_3O_4 , e em seguida a ferro metálico (NASCIMENTO, 2007). Na redução dos óxidos de ferro há a geração de resíduos como escória, lamas e pós do sistema de desempoeiramento de alto forno (AMORIM, 2007).

As escórias se formam pela fusão das impurezas do minério de ferro com a adição de calcário e cinzas do coque. A escória fundida é uma massa que sobrenada no ferro gusa e é conduzida por canais, até o lugar de resfriamento. A lama de alto forno é proveniente da lavagem 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 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 de gusa fundido. Este material, geralmente, é coletado através de sistemas exaustores aglomerando desta forma o resíduo, o qual 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, o qual é objeto de estudo nesta pesquisa, será usado nos processos de adsorção e de Fenton no lixiviado e heterogêneo.

O Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) indica que no ano de 2008, a indústria do aço gerou cerca de 21 milhões de toneladas de resíduos e co-produtos, o que representou 613 kg/t de aço produzido. Do total de resíduos e co-produtos gerados, os agregados siderúrgicos representam 60%, a sucata de ferro e aço representa o 14% e o restante está constituído por finos e pós do sistema de desempoeiramento (13%), pelas lamas coletadas nas estações de tratamento de efluentes (7%) e outros (6%) (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2009).

3.3 Adsorção

Na catálise heterogênea o fenômeno de adsorção é muito importante, pois pelo menos um dos reagentes deve estar aderido sobre a superfície do catalisador e por um período significativo. Portanto, não é possível entender qual é realmente o mecanismo e a cinética da catálise heterogênea, sem antes primeiro compreender as características do processo de adsorção (CIOLA, 1981).

A adsorção é um processo no qual as moléculas de um soluto são atraídas para sítios ativos na superfície de um adsorvente microcristalino ou resinoso. O processo de adsorção é o resultado da existência de um excesso de energia na superfície do adsorvente (energia livre de superfície) devido ao desbalanceamento das forças que atuam em suas moléculas ou átomos. As forças entre soluto e adsorvente responsáveis por este fenômeno superficial podem ser forças físicas tais como ligações de hidrogênio, forças de interação eletrostáticas e forças de Van der Waals ou forças químicas, as quais se originam do compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida (BORGES, 2002).

O cálculo da quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente está indicado na Equação 3.1:

$$q_e = \frac{V}{M}(C_i - C_e) \quad (3.1)$$

onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1});

C_i = concentração inicial do soluto (mg.L^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1});

V = volume da solução (L);

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

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é uma importante característica que ajuda a determinar a eficiência do processo de adsorção (MEMON *et al.*, 2008). O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Alguns dos modelos cinéticos usados para descrever a reação de adsorção são as equações de primeira ordem (Equação 3.2) e de segunda ordem (Equação 3.3), onde k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) são as constantes cinéticas de primeira ordem e de segunda ordem respectivamente, e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de soluto (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min) (MALIK, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

A integração das equações utilizando-se as condições iniciais de $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, leva às Equações 3.4 e 3.5 respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5)$$

3.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são de grande utilidade para avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente e os parâmetros termodinâmicos como a energia de adsorção (MEMON *et al.*, 2008). Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre destes, os mais conhecidos são o modelo de Freundlich e Langmuir.

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera que a adsorção tem lugar em sítios homogêneos específicos dentro do adsorvente, e que as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, sendo a adsorção limitada a uma monocamada (AKHTAR *et al.*, 2007).

Além disso, assume que todos os sítios de adsorção possuem uma entalpia igual entre si e constante, considerando também que a adsorção é reversível e que o equilíbrio é alcançado quando a velocidade de dessorção se iguala a velocidade de adsorção. Considera-se implicitamente que:

- o sistema é ideal;
- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida;
- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação teórica de Langmuir está expressa na Equação 3.6:

$$q_e = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (3.6)$$

onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_m = massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente (mg.g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1});

k = constante experimental relacionada à energia de adsorção (L.mg^{-1}).

A Equação 3.6 pode ser expressa como a Equação linear 3.7, facilitando a determinação das constantes k e q_m :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3.7)$$

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de um parâmetro de equilíbrio adimensional R definido pela Equação 3.8 (AKHTAR *et al.*, 2007).

$$R = \frac{1}{1 + kC_e} \quad (3.8)$$

Este fator de separação prediz se a isoterma de adsorção é desfavorável ($R > 1$), linear ($R = 1$), favorável ($0 < R < 1$) e irreversível ($R = 0$). Em processos de adsorção real, os valores de R situam-se entre 0 e 1, e quanto mais próximo de zero, mais favorável é a adsorção.

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich cuja formulação é empírica pode ser usada para um sistema não ideal, assumindo que a adsorção de soluto ocorre numa superfície heterogênea por sorção multicamada (AKHTAR *et al.*, 2007; MALIK, 2004).

A Equação 3.9 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.9)$$

onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1});

k_f = constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção multicamada de adsorvente (L.g^{-1});

$1/n$ = constante experimental que representa a intensidade de adsorção, relativo à distribuição de energia dos sítios de adsorção.

As constantes k_f e n podem ser determinadas pela linearização da equação 3.9, resultando a Equação 3.10:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.10)$$

3.3.3 Adsorção de surfactantes aniônicos

A adsorção de surfactantes em superfícies de óxidos de minerais é importante no estudo de detergência, flotação de minerais, dispersão/floculação, crescimento de partículas em suspensão, melhoria da recuperação de óleos, lubrificação, cromatografia, entre outros processos (REIS, 2004). As moléculas de surfactantes aniônicos carregadas negativamente são adsorvidas pela superfície dos óxidos de ferro carregados positivamente por uma combinação de interações eletrostáticas e hidrofóbicas (CARRASCO *et al.*, 2008; QUAN *et al.*, 2001).

Mesmo sendo a adsorção de surfactantes aniônicos um processo muito estudado em superfícies de carvão ativo, resinas poliméricas, polímeros, alumina, sedimentos, bentonita, areia, lodo, sílica gel, os trabalhos que tratam da adsorção de surfactantes aniônicos em óxidos de minerais são escassos.

Os principais mecanismos de adsorção de surfactantes aniônicos são: (PARIA & KHILAR, 2004; REIS, 2004):

- troca iônica: envolve a troca de contra-íons da solução adsorvidos no substrato pelos íons do tensoativo igualmente carregados;
- pareamento iônico: adsorção de íons do tensoativo na solução sobre sítios com cargas opostas na superfície do adsorvente;
- ligação de hidrogênio: adsorção por formação de ligação de hidrogênio entre adsorvente e adsorvato;
- adsorção por polarização de elétrons Π : ocorre quando o adsorvato contém núcleos aromáticos ricos em elétrons e o substrato sólido tem sítios fortemente positivos;
- adsorção por forças dispersivas: a adsorção ocorre via forças London-van der Waals entre o adsorvente e as moléculas do adsorvato;
- interação hidrofóbica: ocorre quando a mútua atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas do adsorvato e sua tendência em escapar do ambiente polar (aquoso) se torna grande o suficiente para permitir que se adsorvam no substrato através da agregação de suas cadeias.

Segundo Reis (2004), os fatores que influem no processo de adsorção na superfície sólido/líquido são:

- estrutura molecular do tensoativo; se é iônico ou não, se a região hidrofóbica é longa ou curta; linear ou ramificada, alifática ou aromática. Um aumento na cadeia do tensoativo aumenta a eficiência na adsorção, aumentando o decréscimo de energia livre relacionada à tendência de escape que a molécula do tensoativo apresenta em meio aquoso;
- natureza dos grupos estruturais na superfície; se a superfície contém sítios altamente carregados ou se são grupos altamente apolares,
- as características da fase aquosa, como o valor de pH, a presença de eletrólitos e a temperatura. Variações no pH da fase aquosa acarretam quantidades significativas da quantidade adsorvida de surfactantes em adsorventes carregados. Um abaixamento do pH torna a superfície do substrato mais positiva, pela adsorção de prótons e em consequência disso mais susceptível à interação do surfactante aniônico com a superfície do adsorvente, caso contrário, quando o pH é aumentado, a superfície do adsorvente torna-se menos positiva acarretando uma diminuição na quantidade adsorvida.

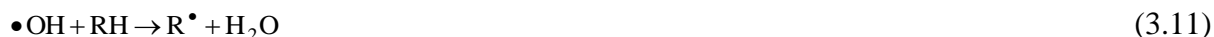
3.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) são tecnologias extremadamente eficientes para o tratamento de efluentes, uma vez que estes processos destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase.

Os POA caracterizam-se pela geração e utilização do radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente fortemente oxidante, com alta reatividade que destrói inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante, resultando em último caso, na redução do conteúdo orgânico e/ou na melhora de sua biodegradabilidade.

O radical hidroxila é capaz de oxidar compostos orgânicos por retirada de hidrogênio (Equação 3.11). A reação gera radicais orgânicos, os quais por adição de oxigênio molecular produzem radicais peroxil (Equação 3.12). Estes intermediários participam da reação de degradação oxidativa, levando finalmente a dióxido de carbono, água, e sais inorgânicos.

Após a retirada de hidrogênio, a transferência do elétron do radical hidroxila (Equação 3.13) constitui outro mecanismo de degradação oxidativa (VIEIRA, 2006).



A produção de $\bullet\text{OH}$ se dá através de diferentes caminhos tais como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton); $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (Fenton-modificado); $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{h}\nu$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ -oxalato; $\text{Mn}^{2+}/\text{ácido oxálico}/\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{O}_2$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{O}_3/\text{h}\nu$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{h}\nu$ (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser divididos em dois grupos: POA homogêneos e heterogêneos. Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores sólidos, 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). Alguns exemplos de processos oxidativos avançados estão descritos na Tabela 3.1.

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	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)
	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneos	Catalisador sólido/UV	Catalisador sólido/ H_2O_2
	Catalisador sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

Fonte: AMORIM, 2007

3.4.1 Reagente de Fenton

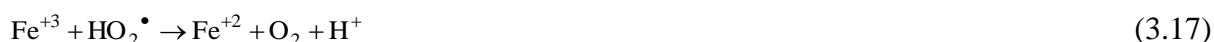
O reagente de Fenton é usado na degradação de compostos orgânicos. A destruição dos compostos orgânicos pode causar uma redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade e remoção da DQO, COT, cor e odor nos efluentes industriais.

No reagente Fenton, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{+2} (Equação 3.14).



A formação do radical hidroxila é a etapa chave na reação de Fenton. Porém, várias outras reações importantes também ocorrem.

Os íons férricos (Fe^{3+}) também podem reagir com H_2O_2 em processo conhecido por Fenton modificado, regenerando íons ferrosos (Fe^{2+}) e dando continuidade ao processo Fenton, de acordo com as Equações 3.15-3.18 (NUÑEZ *et al.*, 2007; NTAMPEGLIOTIS *et al.*, 2006; PÉREZ *et al.*, 2002).

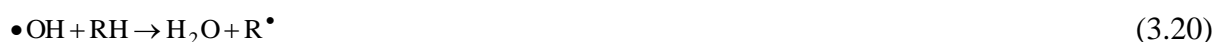


O peróxido de hidrogênio pode reagir também com radicais $\bullet\text{OH}$ atuando tanto como um iniciador como também um destruidor (Equação 3.19).



É bom salientar que radicais hidroperoxil ($\text{HO}_2\bullet$) são oxidantes menos efetivos se comparados a radicais $\bullet\text{OH}$.

O radical $\bullet\text{OH}$ pode atacar e iniciar a oxidação das moléculas orgânicas poluentes (R) por abstração de prótons produzindo radicais orgânicos ($\text{R}\bullet$), os quais são altamente reativos e reagem com o peróxido. As reações estão apresentadas nas Equações 3.20 a 3.22 (SUN *et al.*, 2007; NEYENS & BAEYENS, 2003)





Entretanto, alguns autores mencionam que na reação de Fenton são gerados os radicais ferril (FeO^{2+}) e não os radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$. Dessa forma, o mecanismo de reação de Fenton está expresso nas Equações 3.23 a 3.26 (CUETO *et al.*, 2004; KREMER, 1999).



A oxidação por reagente de Fenton pode não levar à completa mineralização dos poluentes, porque a matéria orgânica pode ser inicialmente transformada em alguns intermediários que são resistentes às reações posteriores de oxidação. Isto ocorre devido à complexação dos intermediários com os íons de Fe^{+3} e às diversas combinações que podem ocorrer (competição por radicais hidroxila).

As principais variáveis que influem na eficiência do tratamento com Fenton são: concentração do ferro, tipo de catalisador (Fe^{+2} , Fe^{+3}), concentração de H_2O_2 , relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$, temperatura, pH e tempo de reação (KUSIC *et al.*, 2006).

A dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia do tratamento e varia de acordo com o tipo de efluente. A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (CHAMARRO *et al.*, 2001). A mínima concentração de íons ferrosos que permitem que reação proceda dentro do período razoável está entre 3 e 15 mg/L, independente da concentração de poluente orgânico (KUSIC *et al.*, 2006). O H_2O_2 tanto quanto o Fe^{2+} podem reagir com os radicais hidroxila e, portanto inibir as reações de oxidação, se algum deles não tem a ótima dosagem. Além disso, um excesso de ferro produz um lodo indesejável ao final do tratamento cuja remoção é custosa.

A relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ é a chave para a eficiência do tratamento com Fenton. Quando a quantidade de H_2O_2 excede a de Fe^{2+} , o tratamento tende a ter efeito oxidante. Do contrário, o tratamento assume caráter de coagulação química (GULKAYA *et al.*, 2006; NEYENS & BAEYENS, 2003). Portanto, desde que os íons ferrosos e férricos são coagulantes, o processo de Fenton pode ter dupla função de oxidação e coagulação (KANG *et al.*, 2002).

Conforme a literatura, uma faixa de relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ típica é de 5:1 a 25:1 em massa (US PEROXID, 2009). Bandala *et al.* (2008) estudaram a degradação do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) por Fenton e conseguiram uma eficiência de remoção de 63% de SDS usando uma relação molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 6:1. Lin e colaboradores (1999) encontraram que uma relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 1:1,5 foi ótima para uma remoção de 95% dos surfactantes aniônicos alquilbenzeno sulfonato (ABS) e alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) usando tratamento combinado de Fenton e coagulação química. Wang *et al.* (2008) estudaram a degradação de um efluente com alta quantidade de surfactantes e encontraram que a máxima redução da DQO (67%) e da remoção de LAS (90%) foi atingida usando uma relação de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 1:5.

Vários autores mostraram que um pH ácido em torno de 3 é usualmente ótimo para a oxidação de Fenton (BAUTISTA *et al.*; 2007; SUN *et al.*; 2007; PEREZ *et al.*, 2002). Em pH superiores de 4,0, a velocidade de decomposição do peróxido decresce, porque diminuem as espécies de ferro livre na solução devido à formação de complexos de hidróxido ferrosos e férricos prejudicando a regeneração de Fe^{3+} a Fe^{2+} , e portanto a produção de $\bullet\text{OH}$ (SUN *et al.*, 2007). O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado catalisa a decomposição de H_2O_2 a O_2 e H_2O , diminuindo a produção de $\bullet\text{OH}$. Em valores de pH muito baixos (< 2.0), a velocidade de produção de $\bullet\text{OH}$ diminui devido à estabilização do H_2O_2 como $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, que reduz a reatividade do peróxido com o íon Fe^{2+} (BAUTISTA *et al.*, 2007). Por outro lado, em pH superiores a 9 o ferro forma complexos $[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ que tem menor capacidade catalítica que o Fe^{2+} (WANG *et al.*, 2008).

A velocidade de reação com reagente de Fenton incrementa com um aumento da temperatura. Porém, a temperaturas superiores a 40-50°C, a eficiência do uso de peróxido declina, devido à decomposição do peróxido em oxigênio e água. A temperatura ótima está na faixa de 20-40°C (GULKAYA *et al.*, 2006).

No Fenton homogêneo, o radical hidroxila é gerado pela reação de peróxido de hidrogênio com íon ferroso, enquanto, o Fenton heterogêneo consiste na utilização de peróxido de

hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro suportado. Neste processo a destruição dos contaminantes é alcançada pelo uso de peróxido de hidrogênio na presença de óxido de ferro insolúvel (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Apesar da alta eficiência do Fenton homogêneo, este processo está limitado pelo pH ácido requerido (pH 2-4) e a grande quantidade de lodo gerado na etapa de coagulação. No entanto, o Fenton heterogêneo mostra muitas vantagens sobre os sistemas homogêneos favorecendo assim o seu uso. Estas vantagens são: a não geração de lodo químico e operação numa faixa ampla de pH - eliminando as etapas de acidificação e posterior neutralização. Além disso, não necessita a adição de sal de ferro e o catalisador pode ser reciclado (ZHOU *et al.*, 2009; MACHADO, 2007; MOURA *et al.*, 2005). A utilização de óxidos de ferro em lugar de ferro dissolvido é muito vantajosa para a remediação in situ de água subterrânea onde o pH não pode ser ajustado (MATA *et al.*, 2007).

Conforme Kwan e Voelker (2003) a formação de radicais hidroxila acontece pelo mecanismo apresentado nas Equações 3.27 a 3.29, onde a etapa fundamental é a reação de superfície entre o peróxido de hidrogênio adsorvido na superfície de sólido e os óxidos de ferro.



Os radicais hidroxila formados na Equação 3.29 podem oxidar compostos orgânicos presentes no surfactante ou reagir com o peróxido de hidrogênio na fase líquida formando radicais hidroperoxil que reagem com os compostos orgânicos (DANTAS *et al.*, 2006).



Como visto nas Equações 3.27 a 3.32, a oxidação heterogênea da matéria orgânica ocorre depois da adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do sólido. Se a

reação na Equação 3.27 é rápida, então o sistema atinge o pseudo equilíbrio conforme ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 3.33) (DANTAS *et al.*, 2006).

$$[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2] = [\equiv \text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{r}} \frac{k_a[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + k_a[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3.33)$$

A constante de equilíbrio (k_a) para a adsorção de peróxido de hidrogênio na superfície do sólido está definida pela Equação 3.34 e a concentração total dos sítios de ferro $[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{T}}$ (livres e ocupados) esta definida pela Equação 3.35.

$$k_a = \frac{[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2]}{[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3.34)$$

$$[\equiv \text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{r}} = [\equiv \text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2] + [\equiv \text{Fe}^{\text{III}}] \quad (3.35)$$

Os óxidos e hidróxidos de ferro são utilizados como catalisadores. Porém, a maioria desses óxidos está disponível somente na forma de pó fino, ou são gerados em suspensões aquosas de flocos de hidróxidos ou gel, os quais conservam suas propriedades adsorptivas para os compostos orgânicos, mas tornam sua aplicação prática limitada devido à dificuldade da separação da fase sólida-líquida. Para contornar esta limitação, técnicas de recobrimento de suportes sólidos por óxidos de ferro estão sendo usadas (HSUEH *et al.*, 2007, LAI & CHEN, 2001).

Muitas variáveis podem afetar a atividade do catalisador como o tamanho da partícula, área superficial, quantidade de óxido de ferro presente no catalisador (DANTAS *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2001). Outras variáveis que influem na geração de radicais hidroxila são a cristalinidade e impurezas dos óxidos de ferro (KWAN & VOELKER, 2003).

A grande dificuldade encontrada no uso dos óxidos é a obtenção de catalisadores estáveis, uma vez que o ferro pode ser facilmente solubilizado ou lixiviado para a fase fluida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade. A desativação destes catalisadores é devido à lixiviação do ferro, que é intensa em pH ácido, à obstrução dos poros do catalisador devido à alta concentração de sólidos no efluente, ou ao processo de adsorção da matéria orgânica no catalisador, porém uma lavagem ou uma etapa de calcinação pode resolver este problema (MACHADO, 2007).

Portanto, considerando a adsorção da matéria orgânica no catalisador, é difícil saber se a degradação de um poluente orgânico é devido à reação de oxidação do Fenton na superfície do sólido contendo os óxidos de ferro ou se tem uma contribuição da adsorção.

Na atualidade existem vários estudos do uso de óxidos de ferro como catalisadores heterogêneos de reações de Fenton. Valentine e Wang (1998) examinaram a reação Fenton na presença de três óxidos de ferro: ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), goetita cristalina ($\alpha\text{-FeOOH}$) e um óxido de ferro semicristalino. A atividade catalítica destes óxidos na oxidação da quinolina foi maior para a goetita, pequena para o material semicristalino e insignificante para a ferridrita.

Huang e colaboradores (2001) estudaram a degradação do peróxido de hidrogênio e 2-clorofenol (2-CP) empregando 3 óxidos granulares: a goetita, a ferridrita e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), determinado que a atividade catalítica para a decomposição do H_2O_2 seguiu a seqüência: ferrihidrita > goetita > hematita. Este comportamento foi proporcional à área de superfície e pH_{pzc} dos óxidos. Porém, a hematita mostrou-se como o melhor catalisador na oxidação do 2-CP.

O uso de um compósito (Fe_2O_3)/carvão e pirita (FeS_2) na peroxidação catalítica de efluentes têxteis foi estudado por Machado (2007). A remoção de cor de uma solução de corante vermelho de procion (60 ppm) foi de 85 e 98 %, utilizando-se 1 g/L do compósito e 90 mg/L da pirita, respectivamente. Já a remoção de cor (33%) e DQO (15%) no efluente têxtil foi baixa mesmo em pH 3 e para altas dosagens do compósito (2 5g/L). Porém, a pirita com uma dosagem de 3000 mg/L mostrou-se como um excelente catalisador na peroxidação catalítica do efluente, com uma remoção de cor de 60% e DQO de 38%.

Por outro lado, Dantas *et al.* (2006) empregando uma dosagem de 300 g/L do compósito carvão / Fe_2O_3 conseguiu uma remoção de DQO de 72% de um efluente têxtil. A utilização de Fenton heterogêneo em efluentes têxteis também foi avaliada por Zhou e colaboradores (2009) empregando ferro metálico. Após de 3 horas de reação, a porcentagem de degradação do COT e DQO do efluente foram 68,6% e 92,2%, respectivamente.

A utilização de óxidos de ferro em corantes têxteis mostrou-se muito eficiente. Entre os estudos citam-se um compósito de óxido de ferro suportado em alumina ativada, denotado por

FeAA-25, para a degradação do corante reativo preto (HSUEH *et al.*, 2007); o uso de ferro metálico para a degradação de 3 corantes: reativo amarelo 3 (RY3), reativo azul 2 (RB2) e reativo violeta 2 (RV2) (PAPIC *et al.*, 2009); o uso de Fe metálico/Fe₃O₄ como catalisador para a oxidação de azul de metileno (MOURA *et al.*, 2005).

Por outro lado, Cuzzola *et al.* (2002) estudou a aplicação dos óxidos Fe(III)/SiO₂ e Fe(III)/ γ -Al₂O₃ para a peroxidação do surfactante aniônico LAS, observando baixas eficiências na mineralização do surfactante de 27 e 3%, respectivamente.

3.4.2 Cinética de Fenton

A cinética de Fenton pode ser bastante complexa devido à grande quantidade de etapas envolvidas. Os modelos de zero, pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são usados para descrever a cinética de degradação dos compostos orgânicos. Os modelos cinéticos de zero, primeira e segunda ordem estão apresentados nas Equações 3.36-3.38 respectivamente (SUN *et al.*, 2009).

$$-\frac{dC}{dt} = -k_0 \quad (3.36)$$

$$-\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (3.37)$$

$$-\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \quad (3.38)$$

Onde C é a concentração de composto orgânico submetido a degradação por Fenton, k₀, k₁ e k₂ representam as constantes cinéticas aparentes de zero, primeira e segunda ordem, respectivamente e t é o tempo de reação. Integrando as Equações 3.36 a 3.38, as seguintes equações podem ser obtidas (3.39 a 3.41)

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (3.39)$$

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (3.40)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (3.41)$$

onde C_t é a concentração do composto orgânico no tempo t .

3.5 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma técnica do tipo simultâneo, no qual as variáveis de interesse, que apresentam influências significativas na resposta do fenômeno estudado, são avaliadas conjunta e simultaneamente. Assim é representado por um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Entre os benefícios do uso de planejamento fatorial destacam-se: redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação; estudo simultâneo de diversas variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios e elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

Para um planejamento fatorial é necessário determinar quantos fatores ou variáveis são de interesse, e quantos níveis cada fator serão estudados. A avaliação intensiva de diversas variáveis pode ser necessária quando o estudo encontra-se em seus estágios iniciais e não se tem uma experiência anterior, exigindo a avaliação das variáveis em diversos níveis. Quando deseja-se verificar a influência de um fator em particular, o número de níveis deve ser reduzido, além de manter-se as demais variáveis influentes em níveis tão constantes quanto possível (BUTTON, 2005).

Segundo Araujo e Brereton (1996) para realizar um planejamento fatorial três etapas devem ser consideradas. Primeiro, é necessário estabelecer a região sobre a qual cada fator é avaliado, esta região é conhecida como região experimental sensível. Nesta etapa se estabelecem os níveis, sendo comumente os níveis baixos e altos denotados pelos sinais (-) e (+). A segunda etapa é desenhar a matriz de experimentos e escolher uma resposta que possa ser facilmente quantificada, e a última etapa é produzir um modelo matemático relativo à resposta dos fatores para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo (efeitos).

As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial. Os efeitos são definidos como a alteração ocorrida na resposta quando se move de um nível mais baixo para um nível mais alto e podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

O efeito principal é o efeito causado no sistema por um dos fatores quando seus níveis passam de um valor para outro e o efeito de interação é o efeito causado no sistema em estudo pela interação de fatores.

Conforme Montgomery e colaboradores (2003), os cálculos dos efeitos no sistema são geralmente apresentados em uma tabela de análise de variância (Tabela 3.2), em que A, B e C são os fatores, a, b e c são os níveis dos fatores, n é o número de réplicas, F_0 são os efeitos calculados e F_{tab} são os pontos da distribuição F tabelados para um nível de significância α . O planejamento permite que os efeitos dos 3 fatores principais (A, B, C), sejam estimados individualmente, assim como, os efeitos das interações dos fatores (AB, AC, BC, ABC).

Existem atualmente vários softwares estatísticos que calculam os efeitos principais e de interação entre as variáveis, e elaboram os gráficos demonstrativos destes resultados. Porém, as fórmulas de cálculo para as somas quadráticas da análise de variância com três fatores são apresentadas nas Equações 3.42 a 3.50, em que y representa a variável de resposta (MONTGOMERY *et al.*, 2003).

Para poder interpretar através da análise da variância se um fator ou sua interação é significativo compara-se o valor F calculado com o valor F tabelado. Se $F_0 > F_{tab}$, o efeito é significativo ao nível de significância selecionado. Outra maneira de avaliar a significância da estatística é usando o valor p proporcionado pelo software estatístico. Se este valor é menor que o valor da significância, o efeito é significativo. A tabela de distribuição F para um nível de significância de 5% é mostrada no Anexo A.

Neste trabalho utiliza-se o planejamento fatorial visando investigar a influência de cada fator e suas interações em diferentes níveis sobre as variáveis de resposta.

Tabela 3.2 - Tabela de análise de variância para um planejamento fatorial com três fatores

Análise de Variância	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fo
A	SQ_A	a-1	$MQ_A = \frac{SQ_A}{a-1}$	$\frac{MQ_A}{MQ_E}$
B	SQ_B	b-1	$MQ_B = \frac{SQ_B}{b-1}$	$\frac{MQ_B}{MQ_E}$
C	SQ_C	c-1	$MQ_C = \frac{SQ_C}{c-1}$	$\frac{MQ_C}{MQ_E}$
AB	SQ_{AB}	(a-1)(b-1)	$MQ_{AB} = \frac{SQ_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$\frac{MQ_{AB}}{MQ_E}$
AC	SQ_{AC}	(a-1)(c-1)	$MQ_{AC} = \frac{SQ_{AC}}{(a-1)(c-1)}$	$\frac{MQ_{AC}}{MQ_E}$
BC	SQ_{BC}	(b-1)(c-1)	$MQ_{BC} = \frac{SQ_{BC}}{(b-1)(c-1)}$	$\frac{MQ_{BC}}{MQ_E}$
ABC	SQ_{ABC}	(a-1)(b-1)(c-1)	$MQ_{ABC} = \frac{SQ_{ABC}}{(a-1)(b-1)(c-1)}$	$\frac{MQ_{ABC}}{MQ_E}$
Erro	SQ_E	abc(n-1)	$MQ_E = \frac{SQ_E}{abc(n-1)}$	
Total	SQ_T	abcn-1		

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y^2_{ijkl} - \frac{y^2 \dots}{abcn} \quad (3.42)$$

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_i^2 \dots}{bcn} - \frac{y^2 \dots}{abcn} \quad (3.43)$$

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y^2 \dots \cdot j \dots}{acn} - \frac{y^2 \dots}{abcn} \quad (3.44)$$

$$SQ_C = \sum_{k=1}^c \frac{y^2 \dots \cdot k \dots}{abn} - \frac{y^2 \dots}{abcn} \quad (3.45)$$

$$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y^2_{ij} \dots}{cn} - \frac{y^2 \dots}{abcn} - SQ_A - SQ_B \quad (3.46)$$

$$SQ_{AC} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{y^2_{i.k} \dots}{bn} - \frac{y^2 \dots}{abcn} - SQ_A - SQ_C \quad (3.47)$$

$$SQ_{BC} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y^2_{j.k} \dots}{an} - \frac{y^2 \dots}{abcn} - SQ_B - SQ_C \quad (3.48)$$

$$SQ_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y^2_{ijk} \dots}{n} - \frac{y^2 \dots}{abcn} - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC} \quad (3.49)$$

$$SQ_E = SQ_T - SQ_A - SQ_B - SQ_C - SQ_{AB} - SQ_{AC} - SQ_{BC} - SQ_{ABC} \quad (3.50)$$

Neste capítulo de revisão bibliográfica foram citados os artigos científicos mais recentes que investigaram os temas de adsorção e processos oxidativos avançados, com o objetivo de avaliar o conhecimento produzido em pesquisas prévias, destacando-se os conceitos, resultados e conclusões relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

Nesta pesquisa foi utilizado um surfactante aniônico, o qual foi obtido da indústria EMATEX Têxtil. Este surfactante é um detergente umectante a base de emulgadores aniônicos com solventes. As características do surfactante estão mencionadas na Tabela 4.1

Tabela 4.1: Características físico-químicas do surfactante

Aspecto a 25°C	Gel
Cor Visual a 25°C	Visual incolor a leve amarelo
Caráter Iônico	Aniônico
pH	7,0-8,0
Solubilidade em água	Dissolve em água com agitação formando uma emulsão branca
Compatibilidade	Produtos iônicos e não iônicos
Densidade	1,020-1,060g/L

Fonte: SIDERQUÍMICA, 2008

4.1.2 Catalisador

O catalisador usado é o pó do desempoeiramento da ala de corrida do Alto-Forno, o qual foi doado pela Gerdau Açominas – Unidade Ouro Branco. O pó do desempoeiramento foi usado como adsorvente e como fonte de ferro nos tratamentos de Fenton homogêneo usando o lixiviado do resíduo e como catalisador no Fenton heterogêneo. As características do resíduo estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características 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
Elementos maiores	Fe, O
Elementos menores	Si, Al, S, P, Mg
Elementos traços	Mn, Cr, Ti, V, Ca, K, Cl, Na

Fonte: AMORIM, 2007

De acordo com os resultados da análise de difração por raios-X, reportados por Amorim (2007), o resíduo da indústria siderúrgica tem elevada presença de óxidos de ferro, estando presente em maiores quantidades a hematita e a magnetita e uma pequena quantidade de quartzo. Segundo Dantas *et al.*, (2006), a capacidade adsorptiva dos sólidos contendo óxidos de ferro (resíduo) depende do conteúdo de óxidos de ferro presentes nele. Assim, incrementa-se quando a concentração dos óxidos de ferro na superfície aumenta. Por outro lado, eles notaram que a remoção de DQO de efluentes têxteis por Fenton heterogêneo usando um compósito Fe₂O₃/carvão incrementou-se com a dosagem do catalisador, devido ao aumento de sítios ativos para a decomposição do peróxido de hidrogênio e a adsorção de compostos orgânicos.

O valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) encontrado para o resíduo é 10, o qual significa que a adsorção de compostos aniônicos, como no caso do surfactante têxtil, é favorecida para valores de pH menores que 10 (AMORIM, 2007).

O tamanho do poro do resíduo (13,2 nm) é importante na adsorção de surfactantes aniônicos. De acordo com Schouten e colaboradores (2007), é preferível que os adsorventes tenham um tamanho de poro de mesoporo (2-50 nm) ou macroporo (> 50 nm), porque os surfactantes são moléculas grandes, e têm dificuldade de ser adsorvidos na superfície de área fornecida pelos microporos (<2 nm).

4.2 Métodos

A Figura 4.1 ilustra o plano metodológico utilizado nesta pesquisa. Cada uma das etapas está descrita nos itens a seguir:

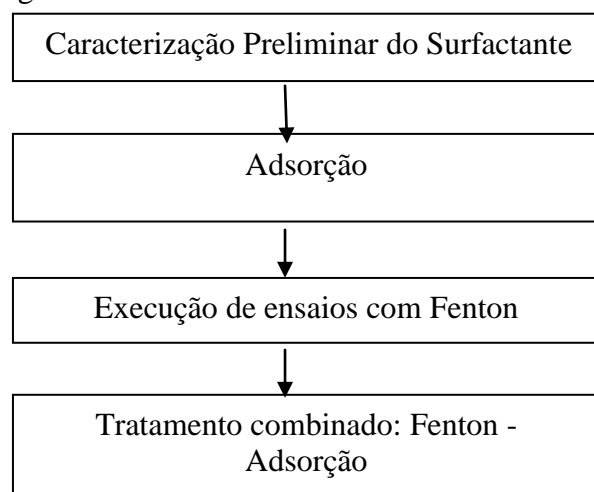


Figura 4.1: Fluxograma representativo da metodologia

4.2.1 Caracterização Preliminar do surfactante

4.2.1.1 Caracterização físico-química

As análises realizadas para caracterizar o surfactante foram o pH, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) segundo metodologia descrita pela 21ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os métodos de análises e a lista dos reagentes e equipamentos utilizados são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 - Parâmetros físico-químicos, métodos analíticos e equipamentos utilizados na caracterização físico-química.

Parâmetro	Método analítico	Referência (APHA, 2005)	Equipamento	Marca/Modelo
Demanda Química de Oxigênio	Colorimétrico, refluxo fechado.	Standard Methods 5220 D	Bloco digestor de DQO	Merck TR 420
			Espectrofotômetro	Hach DR 2000
pH	Potenciométrico	Standard Methods 4500-H+B	Medidor de pH	Hach EC10
Carbono Orgânico Total	Combustão por alta temperatura	Standard Methods 5310 B	Carbono Orgânico Total	Shimadzu TOC-VCPN

Tabela 4.4 - Principais reagentes utilizados na caracterização físico-química

Reagente	Marca
Acido sulfúrico	Quimex
Hidrogenoftalato de potássio (KHP)	Merck
Permanganato de potássio	Merck
Sulfato mercúrico	Synth
Sulfato de prata	Synth
Carbonato de sódio	Synth
Bicarbonato de sódio	Quimex

4.2.1.2 Quantificação de LAS no surfactante

Para determinar o conteúdo de LAS na amostra do surfactante aniônico, usou-se cromatografia líquida HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

O modelo do instrumento HPLC usado foi Perkin Elmer series 200, o qual está equipado com uma coluna Chrompack C8, com dimensões de 250 mm x 4,6 mm e um detector de absorvância série 200 UV/VIS. O comprimento de onda, temperatura do forno e eluente utilizados foram 230 nm, 32 °C e uma mistura de 90% de metanol (80%) e 10% de perclorato

(1%). Os padrões de LAS para fazer a curva de calibração foram preparados dissolvendo diferentes quantidades de dodecilbenzenossulfonato de sódio 80% (Sigma) em água deionizada.

4.2.1.3 Caracterização Qualitativa do surfactante

A caracterização qualitativa do surfactante foi realizada por espectrofotometria UV-visível, utilizando o espectrofotômetro UV-vis Shimadzu modelo UV-1800 com uma célula de quartzo de 1 cm, em um comprimento de onda na faixa de 200 a 700 nm.

Além disso, a degradação dos compostos orgânicos foi monitorada comparando os picos de absorvância na amostra de surfactante antes e após a aplicação do Fenton, determinando-se o impacto causado pela oxidação com Fenton sobre os compostos orgânicos presentes no surfactante.

Antes de analisar as amostras tratadas com Fenton homogêneo por UV-vis, adicionou-se uma solução de enzima catalase para interromper a oxidação do peróxido nas amostras. Logo, estas foram filtradas a vácuo usando membranas de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro (Whatman) e centrifugadas para remover as partículas suspensas de ferro e precipitar a catalase que interfere na leitura.

4.2.2 Determinação da Biodegradabilidade

A determinação da biodegradabilidade aeróbica foi realizada pelo método de Zahn-Wellens 302B da Organization for Economic Cooperation and Development (OECD, 1976). Este teste é o método recomendado pela CETESB (Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo) para analisar a biodegradabilidade de surfactantes aniônicos (sulfonatos e sulfatos) (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Neste experimento foram empregados reatores de 2 L, alimentados com 1,5 L de amostra de surfactante, 500 mL de meio mineral e 21 g de inóculo de lodo ativado procedente do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) UFMG/COPASA. Os reatores foram cobertos com papel alumínio para impedir a entrada de luz. Como amostra de controle utilizou-se glicose.

Usou-se uma concentração de 0,70 g/L de amostra porque sua DQO é aproximadamente 900 mg/L e o método indica que a amostra deve ter uma DQO compreendida entre 100 e 1000 mg/L. Assim, a metodologia especifica que a concentração do inóculo no reator deve estar entre 0,2 e 1,0 g de SSV (sólidos suspensos voláteis) em 1L. Portanto, para um valor médio requerido de 0,6 g/L de SSV em 2 L, a quantidade de lodo necessária foi de 21g de lodo compactado.

Os reatores foram submetidos à agitação e aeração por meio de bombas de ar umidificado, a uma temperatura de 20 a 25 °C por 28 dias conforme o procedimento de Zahn-Wellens (OECD, 1976). O processo de degradação foi monitorado por meio de análise de DQO na solução filtrada, com periodicidade de aproximadamente 2 dias. Para fazer a análise de SSV do lodo, usou-se o método analítico 2540 E (APHA, 2005). Durante a realização dos experimentos, o pH foi ajustado a um valor entre 6,5 a 8,0 com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio de marcas Synth e Merck, respectivamente.

A relação de equipamentos usados para a aplicação desta análise está listada nas Tabelas 4.5 e 4.6. O sistema montado para a execução do teste está mostrado na Figura 4.2. A lista de reagentes usados para a preparação do meio mineral está listada na Tabela 4,6; o qual se prepara misturando 800 mL de água com 10 mL da solução (a), 1 mL da solução (b), 1 mL da solução (c) e 1 mL da solução (d) até completar 1 litro.



Figura 4.2: Montagem do Reator do Teste Zahn-Wellens

Tabela 4.5 - Principais equipamentos utilizados na análise Zahn-Wellens

Equipamento	Marca/Modelo
Agitador magnético	Fisatom 752
Balança analítica	Mark 205 A
Bomba ao vácuo	Gast
Estufa	Fanem
Mufla	Fornitec

Tabela 4.6 - Principais reagentes utilizados na análise Zahn-Wellens para a preparação do meio mineral

Solução	Reagente	Concentração	Marca
(a)	Fosfato de potássio monobásico	8,5g/L	Merck
	Fosfato de potássio dibásico	21,75g/L	Reagen
	Fosfato de sódio dibásico	33,4g/L	Reagen
	Cloreto de amônio	0,5g/L	Reagen
(b)	Cloreto de cálcio anidro	27,5g/L	Reagen
(c)	Sulfato de magnésio hepta-hidratado	22,5g/L	Reagen
(d)	Cloreto de ferro (III) hexa-hidratado	0,25g/L	Merck

A porcentagem de degradação do surfactante (D_t) foi calculada pela Equação 4.1.

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

C_A = DQO (mgO_2/L) da amostra após $3\text{h} \pm 30\text{ min}$;

C_t = DQO (mgO_2/L) da amostra no tempo t ;

C_{BA} = DQO (mgO_2/L) do branco após $3\text{h} \pm 30\text{ min}$;

C_B = DQO (mgO_2/L) do branco no tempo t .

4.2.3 Adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em frascos fechados colocados sob agitação em um Jar-Test (PoliControl, modelo Floc Control II) com controle de temperatura a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e a $150 \pm 2\text{ rpm}$, com objetivo de deixar o resíduo em suspensão e em contato com o surfactante. Brancos com água destilada e resíduo também foram colocados nas mesmas condições a fim de eliminar possíveis interferências. Após do período de contacto de resíduo com a amostra de surfactante, as alíquotas de cada solução foram retiradas e filtradas a vácuo

usando membranas de fibra de vidro de 47 mm (Sartorius), para a retirada das partículas sólidas do resíduo. A quantidade de surfactante adsorvido no resíduo foi calculada segundo a equação 3.1. O sistema montado Jar-Test para a realização dos ensaios de adsorção é mostrado na Figura 4.3.

Para testar a influência da dosagem do resíduo na adsorção de surfactante, uma concentração fixa de surfactante de 0,75 g/L foi estudada sob as condições ótimas, variando a concentração do resíduo entre valores de 11 g/L a 100 g/L, por um tempo de contato de 72 horas. Fizeram-se testes iniciais com concentrações de resíduo de 1 g/L e 5 g/L, verificando-se uma pequena adsorção para dosagens menores de 11 g/L. A concentração de surfactante de 0,75 g/L foi usada, de maneira que a absorvância estivesse dentro dos limites da curva de calibração de DQO.

Além disso, estudou-se a influência do pH na adsorção, variando o pH em valores de 3 e 7, para o qual uma concentração fixa de surfactante de 0,75 g/L foi colocada em contato com diferentes dosagens de resíduo (11-77 g/L), sob as condições ótimas, por um tempo de contato de 48 horas. O pH foi mantido em 3 e 7 durante todo o teste de adsorção. Para acidificação e neutralização das amostras, foram utilizados o ácido sulfúrico (5%) e hidróxido de sódio (5%), marca Synth e Merck, respectivamente.

Para a obtenção das isotermas, diferentes concentrações de surfactante (0,1 a 0,6 g/L) foram colocadas em contato com uma concentração de resíduo constante de 44 g/L até atingir o tempo de equilíbrio. O pH foi ajustado em 3 durante a condução dos experimentos. O tempo de equilíbrio foi determinado experimentalmente, sendo de 7 horas. Para calcular as isotermas de adsorção usaram-se as equações 3.6 a 3.10. A quantidade de resíduo foi escolhida já que se observou que usando uma quantidade maior de 44 g/L, a porcentagem de adsorção da matéria orgânica do surfactante foi quase constante.

O estudo da cinética de adsorção foi realizado através do monitoramento da adsorção de surfactante pelo resíduo em termos de DQO ao longo do tempo de equilíbrio. Uma concentração do resíduo constante de 44 g/L foi colocada em contato com diferentes concentrações de surfactante (0,1 a 0,6 g/L), por um período de 7 horas (tempo de equilíbrio). A cinética de adsorção foi avaliada para um pH de 3 e 7, de acordo com as equações 3.2 a 3.5.



Figura 4.3: Montagem Jar-Test utilizada nos experimentos de adsorção

4.2.4 Realização de ensaios com Fenton

A aplicação do Reagente de Fenton para a degradação do surfactante foi realizada seguindo três tipos de tratamentos: Fenton homogêneo, Fenton no lixiviado e Fenton heterogêneo. Todos os experimentos foram realizados nos laboratórios do DESA da Escola de Engenharia da UFMG, mantendo as mesmas condições de operação (temperatura e velocidade de agitação).

Nesta pesquisa a denominação Fenton homogêneo refere-se ao tratamento de Fenton utilizando sulfato ferroso e Fenton no lixiviado ao tratamento de Fenton homogêneo usando o ferro solubilizado do resíduo (lixiviado).

A degradação do surfactante por cada tratamento foi acompanhada do monitoramento de COT, da DQO e pela determinação de peróxido de hidrogênio residual (H_2O_2) ao final de cada processo. A determinação de peróxido residual se fez por titulação, através do método iodométrico (US PEROXID, 2009). Os reagentes utilizados nesta análise são apresentados na Tabela 4.8.

Para prevenir a interferência do peróxido de hidrogênio na determinação de DQO, COT e UV-vis, este foi eliminado das amostras tratadas com Fenton através de sua decomposição com uma solução (460 mg/L) de enzima catalase (Sigma) dissolvida em solução tampão de fosfato (0,04 mol/L), preparado a base de fosfato de potássio monobásico (Merck) e fosfato de sódio dibásico dodecahidratado (Reagen) (POOLE *et al.*, 2004; CASERO *et al.*, 1997).

Para as análises de DQO, 0,1 mL de alíquota da enzima catalase adicionou-se a 2,4 mL de amostra tratada, conforme à quantidade usada por Poole (2004).

Ribeiro (2009) e Kang e Hwang (2000) indicam que o peróxido de hidrogênio, por ser um agente oxidante mais fraco que o cromo hexavalente, atua como redutor na reação de oxidação de cromo (VI) para cromo (III), provocando uma interferência positiva na determinação de DQO. A catalase remove esta interferência do peróxido residual, decompondo-o em água e oxigênio.

Assim, para as análises de COT e UV-vis, 0,1 mL de catalase foi adicionada por cada 3 mL de amostra para eliminar que o peróxido continue reagindo. As amostras tratadas com esta relação mostraram que já não tinham peróxido através da espectrofotometria UV-vis, pois já não era observada a interferência do peróxido no espectro das amostras. Os reagentes usados na determinação de peróxido de hidrogênio estão listados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Reagentes utilizados na determinação de peróxido de hidrogênio

Reagente	Marca
Ácido sulfúrico	Quimex
Amido solúvel	Merck
Carbonato de sódio anidro	Synth
Tiosulfato de sódio hidratado	Reagen
Nitrato de amônio	Reagen
Molibdato de amônio	Merck
Permanganato de potássio	Reagen
Iodeto de potássio	Merck

4.2.4.1 Fenton Homogêneo

Na reação de Fenton homogêneo, utilizaram-se como reagentes o sulfato ferroso heptahidratado e o peróxido de hidrogênio, ambos de fabricação Merck.

Para determinar a faixa operacional e as variáveis que interferem e controlam o processo de Fenton, usou-se 2 matrizes de planejamento fatorial. Os fatores selecionados na primeira matriz foram $[H_2O_2]$, $[Fe^{+2}]$ e o tempo de reação, de modo que cada um destes três fatores percorresse dois níveis de operação alto e baixo, sendo o número de experimentos igual a (níveis)^(fatores) = $(2)^{(3)} = 8$.

A faixa operacional dos fatores foi determinada a partir da relação estequiométrica de DQO e do peróxido ($1 \text{ g DQO} = 0,03125 \text{ mol O}_2 = 0,0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2$). Para que ocorra a mineralização dos compostos orgânicos a dosagem de peróxido tem que ser 1 a 2 vezes os requerimentos estequiométricos teóricos da DQO (NUÑEZ *et al.*, 2007; BAUTISTA *et al.*, 2007). Também, considerou-se a relação inicial $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 2,5$ usada por BANDALA e colaboradores (2008) para o tratamento de um surfactante aniônico da indústria cosmética for Fenton.

Os experimentos foram realizados em béqueres de 1 L com amostra de 0,18 g/L de surfactante e uma DQO inicial aproximada de 250 mgO₂/L. Os frascos foram envoltos em papel de alumínio para evitar interferências da luz e colocados sob agitação em um Jar-Test (PoliControl, modelo Floc Control II), com controle de temperatura a 25°C e velocidade de agitação de 150 rpm.

As amostras foram acidificadas a pH 3, seguida da adição de sulfato ferroso (grau analítico) e da solução de 51 g/L de peróxido de hidrogênio em volumes correspondentes às concentrações determinadas na matriz de planejamento fatorial apresentada na Tabela 4.8. Uma vez concluído os tempos de reação definidos na matriz de planejamento, foram analisados os parâmetros de DQO, COT e mensurado o H₂O₂ residual.

Tabela 4.8 - Matriz de planejamento fatorial de Fenton homogêneo usando os fatores $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e Tempo.

Experimento	Relação		Fatores		
	DQO/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ / $[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	Tempo	
1	1:2:2	500	500	60	
2	1:3:2	750	500	60	
3	1:2:1	500	250	60	
4	1:3:1	750	250	60	
5	1:2:2	500	500	120	
6	1:3:2	750	500	120	
7	1:2:1	500	250	120	
8	1:3:1	750	250	120	
Fatores	Níveis				
	-1	+1			
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	500	750			
$[\text{Fe}^{2+}]$	250	500			
Tempo	60	120			

Assim, utilizou-se também o planejamento fatorial, para avaliar a influência do pH na reação. Os fatores estudados foram $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e o pH. A faixa operacional escolhida dos fatores

foi determinada a partir das relações $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ que apresentaram as melhores respostas de degradação do surfactante na primeira matriz de planejamento fatorial.

Para a condução dos testes, usou-se a mesma concentração de surfactante de 0,18 g/L e condições operacionais do procedimento anterior. Conforme à matriz de planejamento fatorial apresentada na Tabela 4.9, somente algumas amostras foram acidificadas a pH 3.

Posteriormente, adicionou-se o sulfato ferroso (grau analítico) e a solução 51 g/L de peróxido de hidrogênio em volumes correspondentes às concentrações estabelecidas na Tabela 4.9. Na seqüência, os parâmetros de DQO, COT e H_2O_2 residual foram analisados nas soluções do surfactante tratado por Fenton após a conclusão dos tempos de reação definidos na matriz de planejamento. Ao final dos experimentos, o pH das soluções de surfactante não foi elevado, ou seja, a degradação do surfactante deveu-se somente à oxidação e não à coagulação química do processo Fenton.

O esquema da montagem do Jar-Test dos experimentos de Fenton homogêneo está ilustrado na Figura 4.4.



Figura 4.4: Montagem Jar-Test utilizada nos ensaios de Fenton homogêneo

Tabela 4.9 - Matriz de planejamento fatorial de Fenton homogêneo usando os fatores $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e pH.

Experimento	Relação	Fatores		
	DQO/ $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$	pH
1	1:2:2	500	500	Bruto
2	1:2:2	500	500	3
3	1:3:3	750	750	Bruto
4	1:3:3	750	750	3
5	1:3:2	750	500	Bruto
6	1:3:2	750	500	3
7	1:2:3	500	750	Bruto
8	1:2:3	500	750	3
Fatores	Níveis			
	-1	+1		
$[H_2O_2]$	500	750		
$[Fe^{2+}]$	500	750		
pH	3	Bruto		

Dando continuidade à realização dos experimentos de Fenton, fez-se uma comparação entre as distintas combinações de fatores aplicadas segundo a matriz de planejamento fatorial, para obter a alternativa mais eficiente na redução de DQO, COT e menor quantidade de H_2O_2 residual.

Como parte da avaliação estatística dos resultados, utilizou-se a análise da variância, para calcular os efeitos principais e de interação determinando quais são significativos na degradação de DQO e COT do surfactante. Os cálculos estatísticos foram realizados com o apoio do software Statistica 6.1 e de Windows Excel.

Finalmente, realizou-se a caracterização do surfactante, empregando a proporção $DQO/[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, que apresentou melhores respostas, em termos de DQO, COT e H_2O_2 residual, através das análises de cromatografia líquida para observar a remoção do LAS e empregando a espectrofotometria UV-vis, a fim de comparar os picos na amostra inicialmente e após a aplicação do tratamento selecionado.

4.2.4.2 Fenton no lixiviado

Neste tratamento usou-se o resíduo siderúrgico como fonte de ferro e o peróxido de hidrogênio de marca Merck.

A reação de Fenton no lixiviado foi executada após a reação de adsorção do surfactante no resíduo, com o propósito de que durante esse período todo o ferro do resíduo fosse solubilizado à fase líquida, e também, com o intuito de identificar a parcela de degradação do surfactante advinda da adsorção e da reação de Fenton.

Após a determinação da DQO e COT de uma amostra de 0,14 g/L de surfactante, um volume de 1000 mL de amostra acidificada a pH 3 foi transferida para 4 béqueres envoltos com papel alumínio sob agitação em um Jar-Test, (PoliControl, modelo Floc Control II), com controle de temperatura a 25 °C e velocidade de agitação de 150 rpm. Em seguida, o resíduo foi adicionado com uma dosagem de 44 g/L em 2 béqueres e 22 g/L nos outros béqueres. O tempo de adsorção foi de 7 horas (tempo de equilíbrio) e o pH foi mantido em 3 durante todo o experimento.

Uma vez concluída a adsorção do surfactante, todo o volume das amostras foi filtrado a vácuo com membranas de fibra de vidro de 47 mm (Sartorius), e determinou-se a DQO, o COT e a quantidade de ferro total lixiviado pelo método 8008 (HACH, 1980) nas amostras filtradas.

No planejamento fatorial de Fenton no lixiviado, os fatores avaliados foram a $[H_2O_2]$, a concentração de ferro total $[FeT]$ e o tempo de reação em dois níveis de operação, realizando-se 8 experimentos. A faixa operacional da $[FeT]$ mostrada na Tabela 4.10, deve-se a quantidade de ferro total que foi lixiviada do resíduo procedente da adsorção (30-60 mg/L), como será observado no capítulo de resultados. Já, a faixa operacional do peróxido de hidrogênio foi determinada usando as relações $[H_2O_2] / [FeT]$ estudadas no processo de Fenton homogêneo.

Dessa forma, nas amostras filtradas foi feita a reação de Fenton, adicionando uma solução de peróxido de hidrogênio de 51 g/L às amostras em volumes correspondentes às concentrações determinadas na matriz de planejamento fatorial da Tabela 4.10. As condições de operação da adsorção (temperatura, pH e velocidade de agitação) mantiveram-se na reação de Fenton. Após decorrer 2 horas da reação de Fenton, determinou-se a DQO, COT e peróxido residual nas amostras de surfactante. A Figura 4.5 ilustra a montagem Jar-Test usada nos ensaios de Fenton no lixiviado e Fenton heterogêneo.

A Figura 4.5 ilustra a montagem Jar-Test usada nos ensaios de Fenton no lixiviado e Fenton heterogêneo

Tabela 4.10: Matriz de planejamento fatorial de Fenton no lixiviado

Experimento	Relação	Fatores		
	DQO/[H ₂ O ₂]/[FeT]	[H ₂ O ₂]	[FeT]	Tempo
1	1:1:1	60	60	60
2	1:1,5:1	90	60	60
3	2:2:1	60	30	60
4	2:3:1	90	30	60
5	1:1:1	60	60	120
6	1:1,5:1	90	60	120
7	2:2:1	60	30	120
8	2:3:1	90	30	120
Fatores	Níveis			
	-1	+1		
[H ₂ O ₂]	60	90		
[FeT]	30	60		
Tempo	60	120		

**Figura 4.5:** Montagem Jar-Test usada nos ensaios de Fenton no lixiviado e heterogêneo

A partir dos resultados alcançados, realizou-se uma comparação entre as distintas combinações de fatores aplicadas segundo a matriz de planejamento fatorial, para obter a alternativa mais eficiente na redução de DQO, do COT e menor quantidade de H₂O₂ residual. Essa avaliação foi feita com subsídio do cálculo dos efeitos principais e de interação por meio da análise da variância, utilizando o software Statistica 6.1.

4.2.4.3 Fenton heterogêneo

A reação de Fenton heterogêneo ocorre entre o peróxido de hidrogênio e a superfície do resíduo contendo os óxidos de ferro.

Da mesma forma que o Fenton no lixiviado, a reação de Fenton realizou-se após a reação de adsorção, visando determinar a porcentagem de degradação do surfactante devido à adsorção e à reação de Fenton.

Utilizando-se o aparelho Jar – Test (PoliControl, modelo Floc Control II), 2 béqueres de 1000 mL de 0,14 g/L de surfactante acidificado a pH 3 em contato com 44 g/L de resíduo, foram mantidos sob agitação mecânica a 150 rpm, e temperatura de aproximadamente 25 °C, por um período superior ao tempo de equilíbrio de adsorção (7 horas). O pH manteve-se em 3 durante toda a adsorção.

Ao final do experimento, os parâmetros de DQO, COT e ferro total foram mensurados. O teor de ferro foi analisado, conforme ao método 8008 (HACH, 1980) usando o espectrofotômetro Hach DR 2000.

As amostras de Fenton heterogêneo, à diferença das amostras de Fenton no lixiviado, não foram filtradas antes da realização da reação de Fenton, porque este tratamento realizou-se com os óxidos de ferro da superfície do resíduo e não com o ferro solubilizado.

Dessa forma, após a adsorção, uma solução de 51g/L de peróxido de hidrogênio foi adicionada nos béqueres contendo a solução do surfactante e resíduo, em volumes suficientes para obter as 2 relações $[H_2O_2]/[FeT]$ mais eficientes determinadas no tratamento de Fenton no lixiviado.

As condições de operação foram 25 °C, 150 rpm, pH 3 e um tempo de 2 horas. Ao final da reação de Fenton, determinou-se a DQO, COT e o peróxido residual nas soluções de surfactante.

4.2.5 Tratamento combinado Fenton-adsorção

Para a condução deste experimento foram utilizadas as variáveis $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, tempo e pH que foram mais eficientes na degradação do surfactante aniônico nos ensaios de Fenton homogêneo. Uma concentração de 0,18 g/L de surfactante com pH inicial bruto foi colocada

em um béquer de 1 L sob agitação a 150 rpm em um Jar-Test (PoliControl, modelo Floc Control II), e o sulfato ferroso e a solução de 51 g/L de peróxido de hidrogênio foram adicionados em quantidades suficientes para obter a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ que apresentou melhores respostas de redução de DQO e COT e menor quantidade de peróxido residual nos ensaios de Fenton homogêneo.

Ao término do tempo de reação de Fenton de 2 horas, o H_2O_2 residual, a DQO e o COT foram mensurados, e realizou-se a reação de adsorção, colocando uma dosagem de 44 g/L de resíduo em contato com a solução de surfactante até atingir o tempo de equilíbrio, mantendo as mesmas condições de operação (temperatura, velocidade de operação, pH) descritas na reação de Fenton.

Finalmente, filtrou-se 25 mL de amostra de surfactante com membranas de fibra de vidro de 47mm (Sartorius) para a determinação da DQO e do COT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização preliminar

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram a média estatística dos resultados das análises dos parâmetros de DQO e COT de uma série de 22 medições de diferentes concentrações do surfactante. Os valores da média calculados da DQO e COT do surfactante com um intervalo de confiança do 95% foram 1316 mgO₂/g e 313 mg COT/g de surfactante.

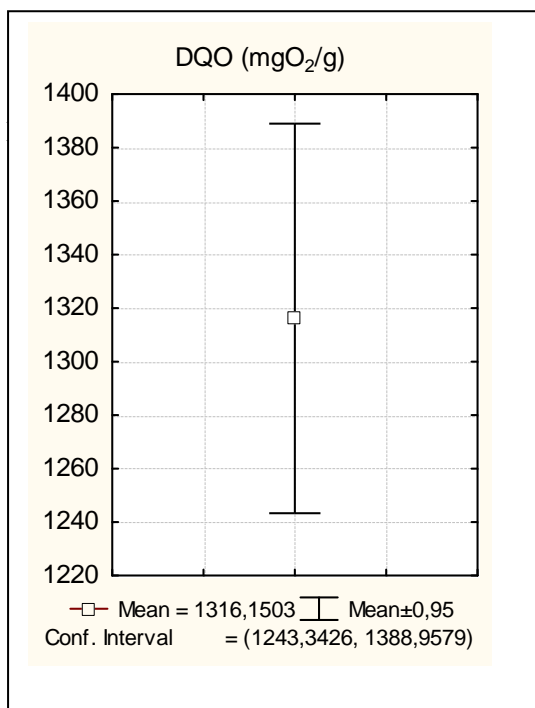


Figura 5.1: Média dos resultados de DQO

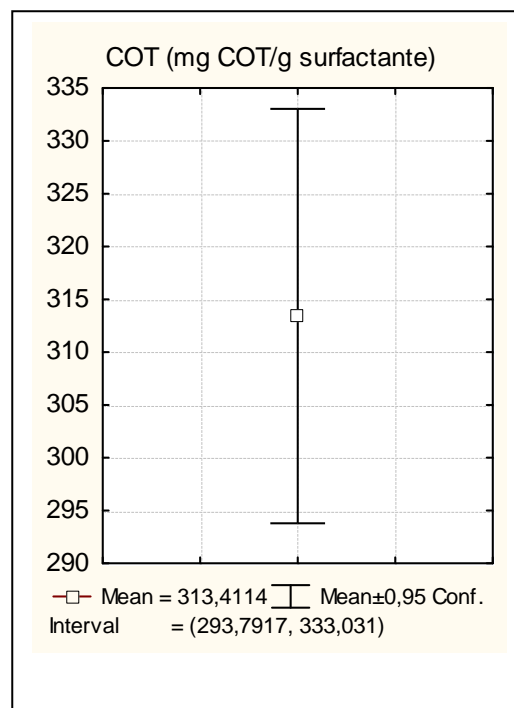


Figura 5.2: Média dos resultados de COT

De acordo à Figura 5.3, a máxima biodegradação do surfactante aniônico pelo lodo ativado foi de 74% de degradação. Portanto, o surfactante não é biodegradável, já que um detergente se considera biodegradável, quando atinge pelo menos o 80% da biodegradabilidade pelo método de Zahn Wellens (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.4, as bactérias do lodo ativado degradaram o surfactante rapidamente no primeiro dia, já nos próximos dias a biodegradação foi mais lenta. Desde o nono dia até dia 28, não houve variação da DQO, ou seja, a máxima degradação foi alcançada no nono dia.

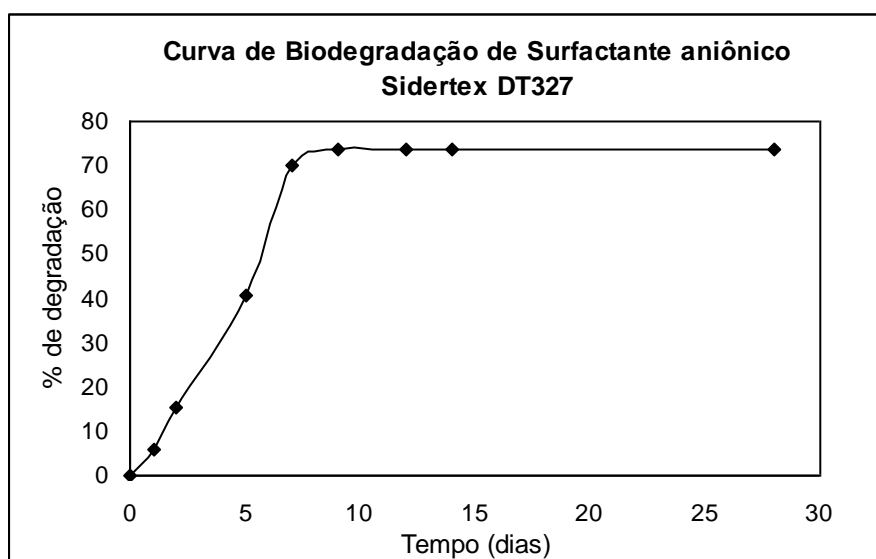


Figura 5.3: Curva de Biodegradação de surfactante. Condições experimentais: [surfactante] = 0,7 g/L; massa do inóculo = 21 g; volume final = 2 L, pH = 6.5 a 8; temperatura = 25°C; tempo = 28 dias.

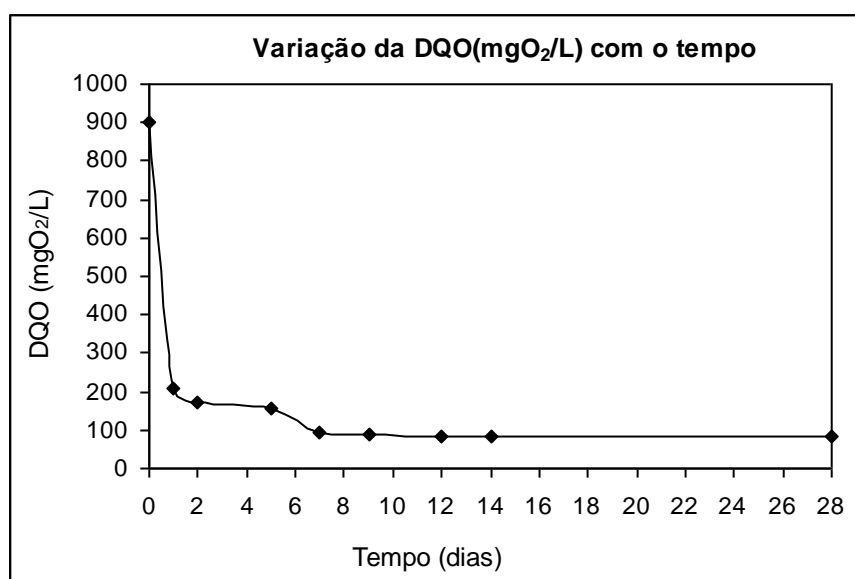


Figura 5.4: Variação da DQO com o tempo da biodegradação do surfactante. Condições experimentais: [surfactante] = 0,7 g/L; massa do inóculo = 21 g; volume final = 2 L; pH = 6.5 a 8; temperatura = 25 °C; tempo = 28 dias.

Na análise de cromatografia líquida (HPLC) foram identificados os picos característicos do surfactante aniônico dodecilbenzenossulfonato de sódio (LAS), com o objetivo de compará-

los com os picos observados no surfactante estudado, a fim de determinar a concentração do LAS no surfactante. Assim, o conteúdo de LAS quantificado no surfactante foi de 5,21 mg/g.

Como pode ser observado na Figura 5.5, o primeiro pico (LAS 1) aparece em um tempo de detenção aproximado de 3,08 min, o segundo pico (LAS 2) em um tempo de 4,13 min, o terceiro pico (LAS 3) aparece em um tempo de 5,21 min e o último pico (LAS 4) a 6,89 min.

Dessa forma, no LAS 1 nota-se a presença de homólogos, devido a que o LAS não é um composto puro podendo compreender qualquer ou todos os 26 isômeros e homólogos com estrutura $[R'C_6H_4SO_3]^-Na^+$, sendo R um grupo alquil linear com 10 a 14 átomos de carbono.

Os cromatogramas HPLC na mesma escala de medição do LAS e do surfactante são apresentados na Figura 5.6. Na amostra de surfactante foram identificados os três primeiros LAS, já o LAS 4 não foi detectado, devido à baixa concentração deste em 10 mg/L de surfactante.

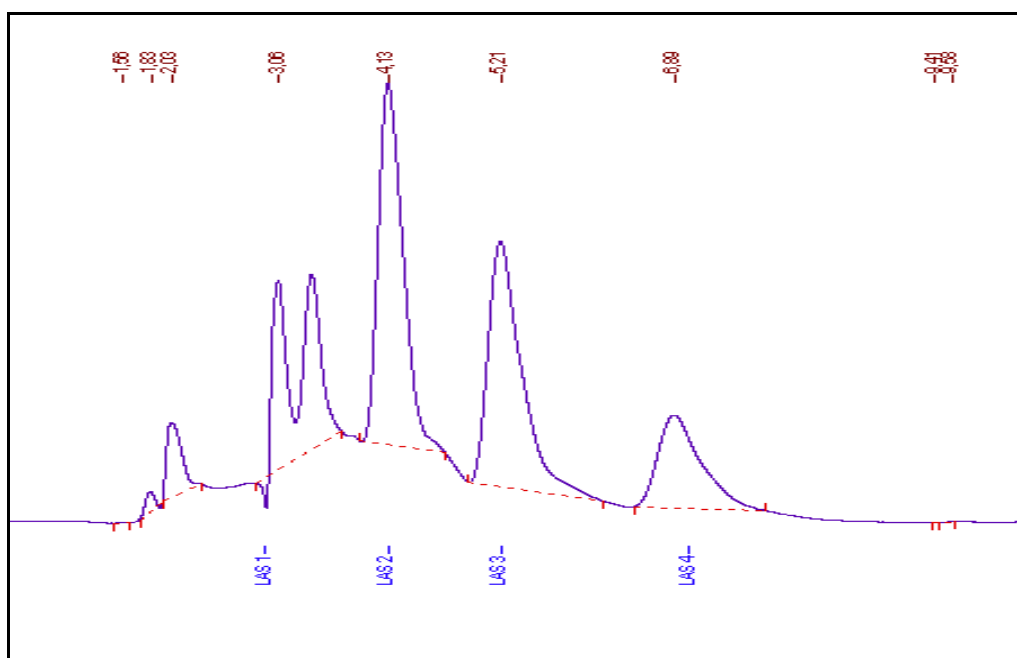


Figura 5.5: Cromatograma HPLC do dodecilbenzenossulfonato de sódio (LAS). Condições experimentais: [LAS] = 0,5 mg/mL de água; eluente: 90% metanol (80%) e 10% perclorato (1%); $\lambda = 230$ nm; temperatura do forno = 32 °C.

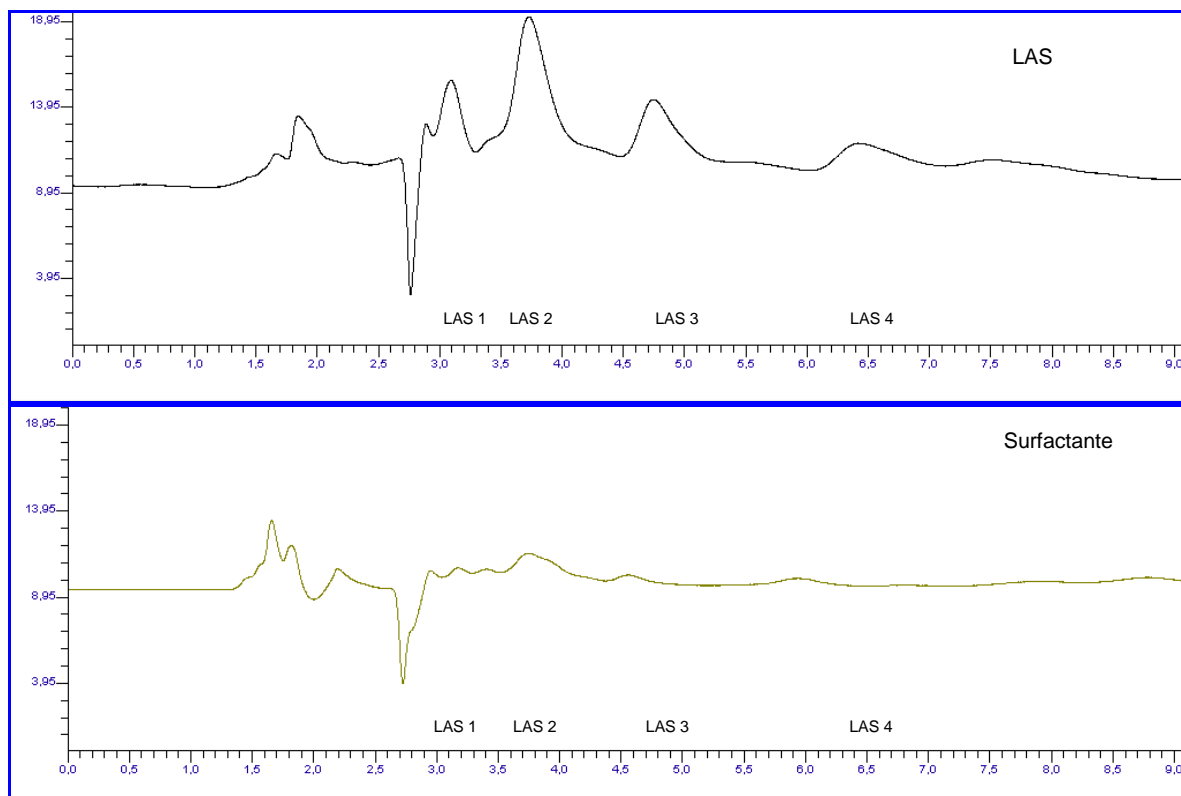


Figura 5.6: Comparação dos cromatogramas do LAS e do surfactante. Condições experimentais [LAS] = 0,1 mg/mL; [surfactante] = 10 mg/mL; eluente: 90% metanol (80%) e 10% perclorato (1%); $\lambda = 230\text{nm}$; temperatura do forno = 32°C.

O surfactante aniônico estudado é um produto comercial, razão pela que não foi possível conhecer sua composição química. No entanto, tomando como referência a literatura e analisando o espectro UV-vis do surfactante, tentou-se identificar alguns grupos funcionais presentes nele.

O surfactante foi mensurado por absorvância UV - visível utilizando-se espectro de varredura na faixa de 190 a 700 nm. O espectro de absorção obtido, apresentado na Figura 5.7, revela uma banda de absorção molecular no comprimento de onda de 194 nm, provavelmente indicando a presença de ácidos carboxílicos no surfactante, os quais apresentam uma banda de absorção a 193 nm (PINHEIRO *et al.*, 2004; SILVERSTEIN *et al.*, 1987).

Outro pico foi observado na faixa de 220 a 230 nm, podendo ser atribuído à presença dos sulfonatos, os quais têm sido encontrados de ser absorvidos nesta região do espectro (PINHEIRO *et al.*, 2004).

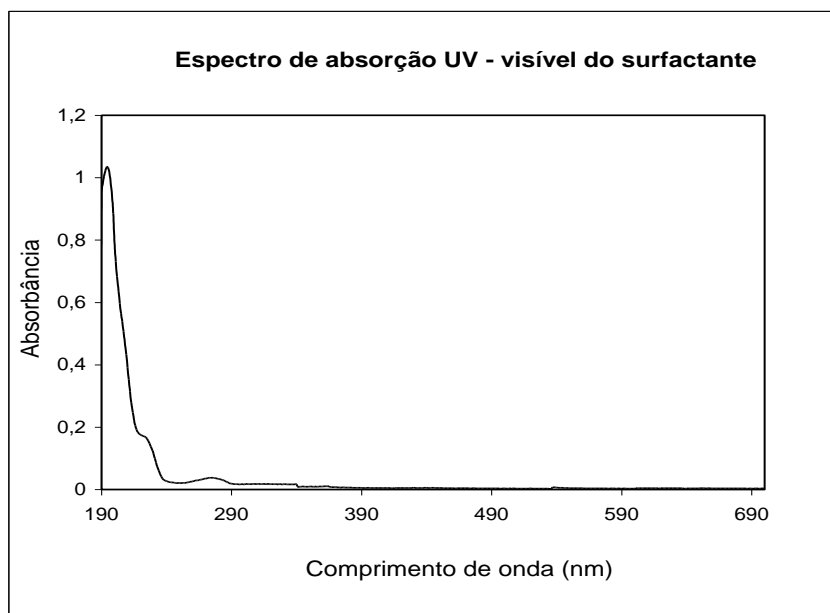


Figura 5.7: Espectro de absorção UV - visível do surfactante. Condições experimentais: [surfactante] = 0,18 g/L de água.

5.2 Adsorção

5.2.1 Influência da dosagem do resíduo

Os resultados apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9 demonstram que a porcentagem de adsorção do surfactante incrementou-se com um aumento na massa do adsorvente. Porém, para dosagens maiores de 44 g/L de resíduo, a porcentagem de sorção para um pH de 3 e 7 foi quase constante. Por conseguinte, conforme estes resultados, a concentração de resíduo usada em todos os tratamentos de Fenton, onde o resíduo aplicou-se, foi de 44 g/L.

Pelas Figuras 5.8 e 5.9 nota-se que o resíduo siderúrgico é um adsorvente eficiente para a remoção da matéria orgânica do surfactante, sendo melhor a pH ácido. A eficiência da adsorção para uma relação de 0,75 g de surfactante/44 g de resíduo foi de 80% a um pH de 3 e de 71% a um pH de 7.

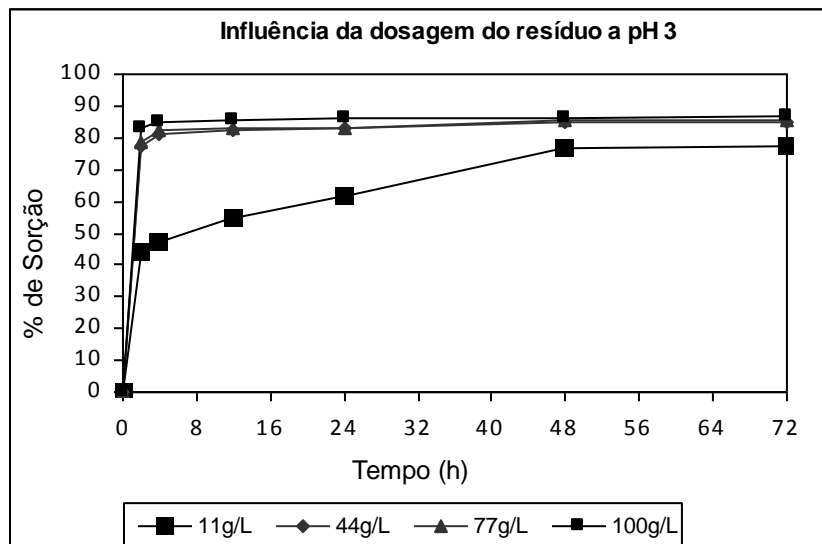


Figura 5.8: Influência da dosagem do resíduo na adsorção do surfactante pelo resíduo. Condições experimentais: [surfactante] = 0,75 g/L; [resíduo] = variável; pH = 3, temperatura = 25°C + 1; agitação = 150 rpm; tempo de contato = 72 horas.

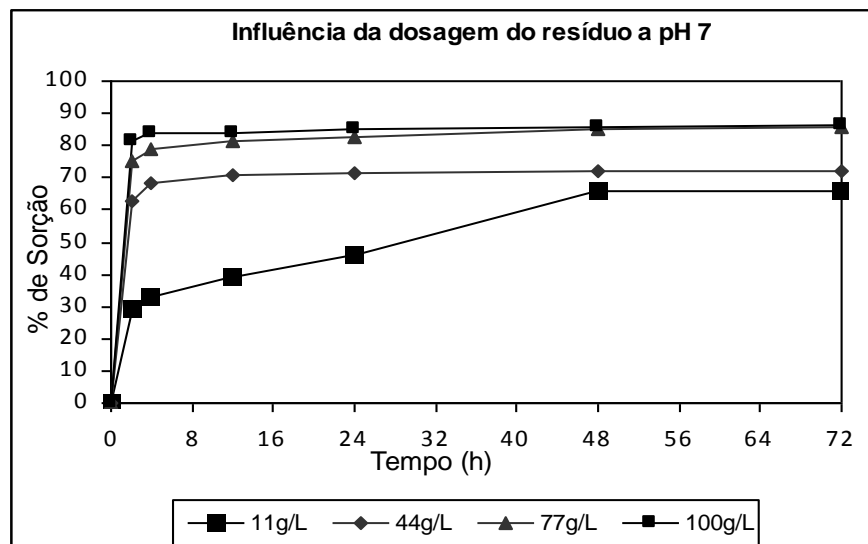


Figura 5.9: Influência da dosagem do resíduo na adsorção do surfactante pelo resíduo. Condições experimentais: [surfactante] = 0,75 g/L; [resíduo] = variável; pH = 7; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150 rpm; tempo de contato = 72 horas.

5.2.2 Influência do pH

Os resultados da influência do pH na adsorção do surfactante apresentados na Figura 5.10 indicam que a adsorção decresce com um incremento do pH para concentrações de resíduo de até 44 g/L. Assim, estes resultados refletem uma forte adsorção a pH de 3 devido à atração eletrostática dos íons carregados negativamente do surfactante aniônico e os sítios da hematita (Fe_2O_3) carregados positivamente a pH baixos.

O resíduo constituído principalmente por hematita tem um pH_{pzc} de 10 (DE AMORIM *et al.*, 2007). Quando o valor de pH da solução é menor que o pH_{pzc} do resíduo, a superfície deste produz cargas positivas que são atraídas pelas cargas negativas do surfactante aniônico. Se o pH aumentasse, as cargas elétricas positivas do resíduo diminuiriam, e se fosse maior que o pH_{pzc} , a repulsão entre os íons do surfactante e do resíduo carregados negativamente impediria a adsorção (QUAN *et al.*, 2001). Para Schouten e colaboradores (2007), a carga de superfície dos adsorventes é o parâmetro mais importante que influi na adsorção de surfactantes aniônicos, seguido pelo tamanho do poro.

Similares resultados da influência do pH na adsorção de surfactantes aniônicos em óxidos de ferro, tem sido reportados na adsorção de dodecilbenzenossulfonato em hematita (BHAGAT, 2001), e de lauril sulfato de sódio e oleato de sódio em ferrihidrita ($Fe_5HO_8.4H_2O$) (QUAN *et al.* 2001).

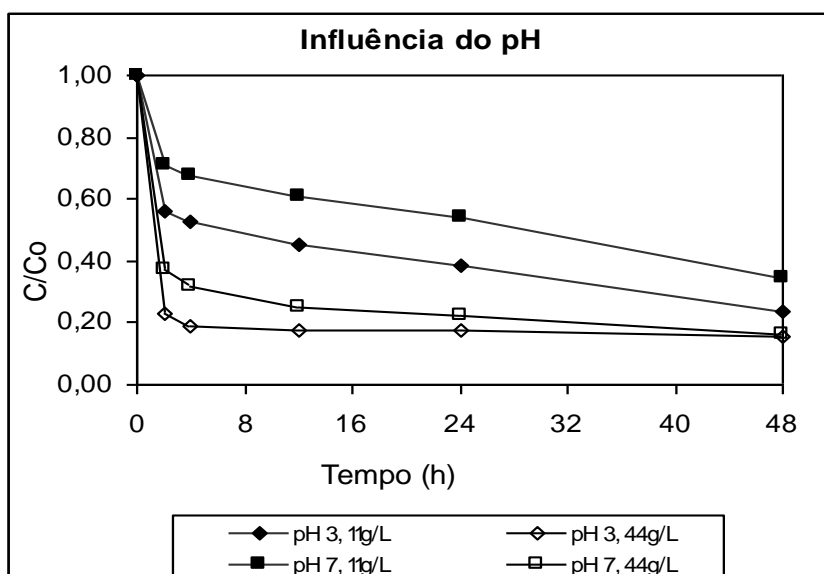


Figura 5.10: Influência do pH na adsorção do surfactante pelo resíduo siderúrgico. Condições experimentais: [surfactante] = 0,75 g/L; [resíduo] = variável; temperatura = $25 \pm 1^\circ C$; agitação = 150 rpm; tempo de contato = 48 horas.

5.2.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas após alcançado o tempo de equilíbrio (7h). Conforme aos resultados de adsorção mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12, para concentrações de equilíbrio de até 0,6 g/L de surfactante, a isoterma que teve melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich, ou seja, a adsorção de surfactante ocorreu por adsorção multicamada na superfície heterogênea do resíduo. Resultados similares foram

mencionados por Matthijs & Dehenau (1985), mostrando que a adsorção do surfactante aniônico LAS em óxidos de ferro formou também múltiplas camadas.

As constantes características das isotermas de adsorção investigadas estão expressas na Tabela 5.1, revelando que a capacidade de adsorção multicamada do surfactante no resíduo foi de 11,24 L/g de resíduo.

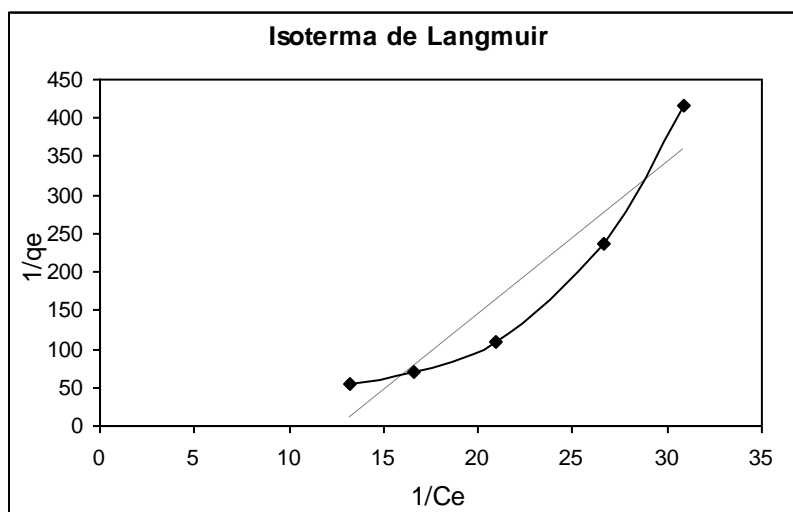


Figura 5.11: Isoterma de Langmuir da adsorção do surfactante no resíduo. Condições experimentais: [surfactante] = variável; [resíduo] = 44 g/L; pH = 3; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150rpm; tempo de contato = 7 horas.

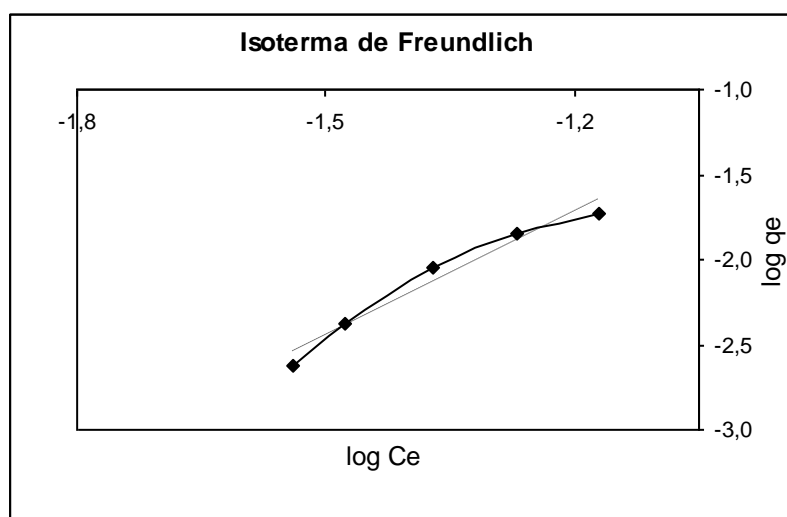


Figura 5.12: Isotermas de Freundlich da adsorção da adsorção do surfactante no resíduo. Condições experimentais: [surfactante] = variável; [resíduo] = 44 g/L; pH = 3; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150rpm; tempo de contato = 7 horas.

Tabela 5.1 - Valores das constantes experimentais das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
Constantes experimentais	Constantes experimentais
$q_m=0,004\text{mg/g}$	$n=0,415$
$K=12,74\text{L/mg}$	$K_f=11,24\text{L/g}$
$r^2=0,8949$	$r^2=0,957$

5.2.4 Cinética de adsorção

Para entender a dinâmica do processo de adsorção, os dados da cinética de adsorção foram analisados e verificou-se que o mecanismo da reação de adsorção de surfactante no resíduo é de pseudo-segunda ordem.

Amorim (2007) usou o mesmo resíduo siderúrgico para estudar a adsorção do corante Reactive Red 195 e encontrou que a cinética de adsorção deu-se também por um processo de pseudo-segunda ordem.

A cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem de distintas concentrações de surfactante para um pH de 3 e 7 está mostrada nas Figuras 5.13 e 5.14, já as Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as constantes cinéticas de pseudo-segunda ordens obtidas experimentalmente e calculadas conforme aos modelos estudados. De acordo com os resultados destas Tabelas, verificam-se que os valores calculados para as capacidades de adsorção no equilíbrio $q_e(\text{calc})$ estão muito próximos dos valores das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente $q_e(\text{exp})$. Do mesmo modo, os coeficientes de correlação (r^2) obtidos são muito altos, aproximadamente 1.

Avaliando os dados da cinética de adsorção, observa-se que as constantes cinéticas a pH ácido são mais altas que a pH neutro, portanto, estas reações atingiram o equilíbrio de adsorção mais rapidamente.

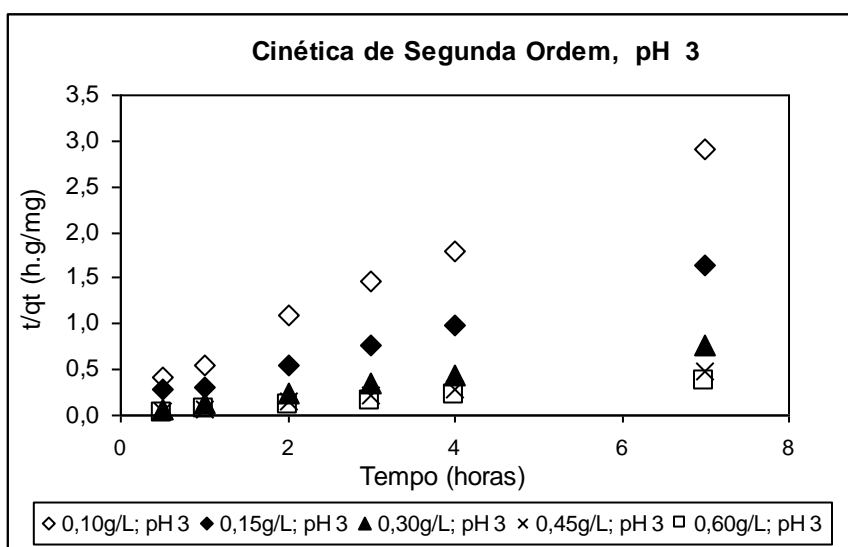


Figura 5.13: Cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção do surfactante pelo resíduo. Condições experimentais: [surfactante] = variável; [resíduo] = 44 g/L; pH = 3; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150rpm; tempo de contato = 7 horas.

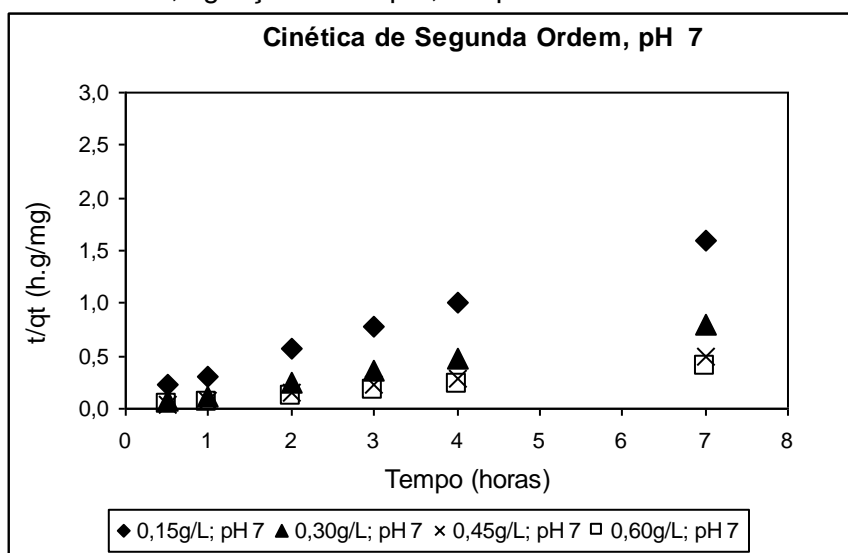


Figura 5.14: Cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção do surfactante pelo resíduo. Condições experimentais: [surfactante] = variável; [resíduo] = 44 g/L; pH = 7; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150rpm; tempo de contato = 7 horas.

Tabela 5.2: Constantes cinéticas experimentais de pseudo-segunda ordem, pH 3

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pH 3				
Surfactante (g/L)	q_e (calc) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	k_2 (g/mg.h)	r^2
0,10	2,590	2,405	0,615	0,9959
0,15	4,240	4,239	0,437	0,9972
0,30	9,328	9,091	0,646	0,9998
0,45	14,641	14,368	0,370	0,9993
0,60	18,832	18,566	0,662	1,0000

Tabela 5.3: Constantes cinéticas experimentais de pseudo-segunda ordem, pH 7

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pH 7				
Surfactante (g/L)	q _e (calc) (mg/g)	q _e (exp) (mg/g)	k ₂ (g./mg.h)	r ²
0,15	4,730	4,411	0,341	0,9993
0,30	9,017	8,861	0,621	0,9993
0,45	14,535	14,135	0,333	0,9987
0,60	17,921	17,729	0,662	0,9990

5.3 Execução de ensaios com Fenton

5.3.1 Fenton homogêneo

Com o intento de determinar as condições de operação ótimas do processo de Fenton homogêneo, fizeram-se experimentos obedecendo duas matrizes de planejamento fatorial.

As variáveis resposta monitoradas em todos os experimentos foram a redução da DQO, de COT e [H₂O₂] residual, em valores percentuais, relativos à DQO e COT inicial e à concentração de peróxido de hidrogênio usada em cada teste segundo a matriz de planejamento fatorial.

Na primeira matriz buscou-se determinar a faixa operacional de [H₂O₂] e [Fe²⁺] e o tempo de reação ótimos. A média dos resultados em duplicata para cada combinação de fatores do processo de Fenton homogêneo são apresentados na Tabela 5.4 e para sua melhor visualização estão mostrados no gráfico da Figura 5.15. Os resultados dos 16 testes realizados neste tratamento são mostrados no Anexo B, os quais foram utilizados no cálculo dos efeitos principais e de interação através da análise da variância.(ANOVA).

Tabela 5.4: Resultados da média dos ensaios de Fenton homogêneo usando os fatores $[H_2O_2]$, $[Fe]$ e tempo.

Experimento	Fatores			Relação	Variáveis resposta		
	$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$	[Tempo]	$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	Redução DQO %	Redução COT %	H_2O_2 residual%
1	500	500	60	1,0	45	65	14
2	750	500	60	1,5	50	68	23
3	500	250	60	2,0	25	53	40
4	750	250	60	3,0	15	57	39
5	500	500	120	1,0	47	67	6
6	750	500	120	1,5	54	71	7
7	500	250	120	2,0	33	59	30
8	750	250	120	3,0	22	62	34

Pelos resultados exibidos na Tabela 5.4 nota-se que as relações $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1,0 e 1,5 correspondentes aos experimentos 5 e 6 foram mais eficientes, avaliando as três variáveis de resposta em forma conjunta e simultaneamente para um tempo de 2 horas. Assim, as reduções de DQO e de COT alcançadas foram de 47 e 54% de DQO e 67 e 71% de COT, respectivamente. Além disso, o peróxido residual nas amostras apresentou valores baixos, embora não foi completamente consumido nos experimentos.

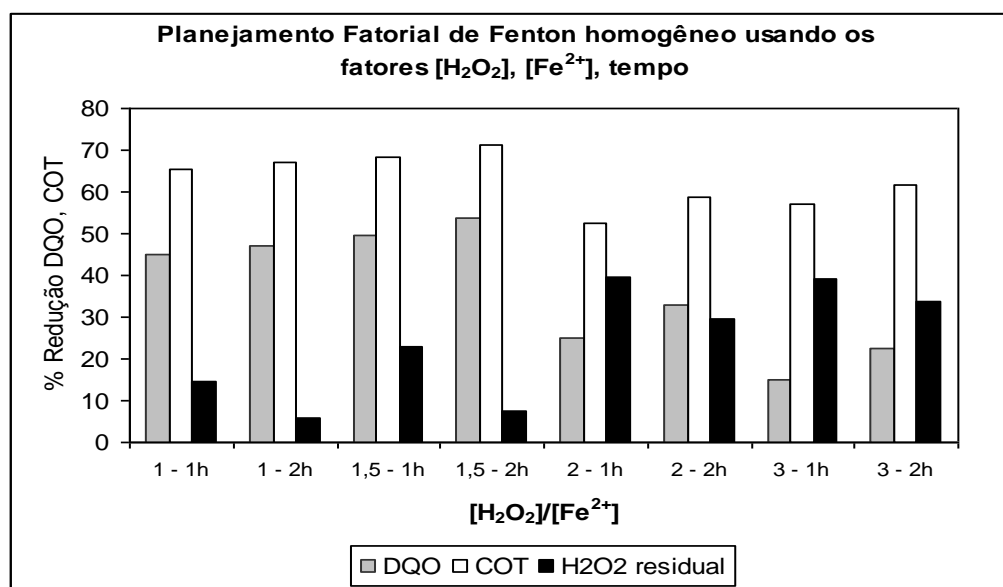


Figura 5.15: % de redução de DQO, COT e H_2O_2 do surfactante após a aplicação do Fenton homogêneo para as diferentes combinações de fatores: $[H_2O_2]$, $[Fe]$, tempo. Condições experimentais: [surfactante] = 0.18 g/L; pH = 3; temperatura = 25 °C; agitação = 150rpm; tempo = 2 horas.

De acordo ao gráfico ilustrado na Figura 5.15 verifica-se que incrementando a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ para valores de 2 ou superiores, a porcentagem de degradação do surfactante

em termos de DQO e COT diminuiu. Essa tendência pode ser explicada ao fato que um excesso de peróxido na reação pode atuar como um consumidor dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), formando radicais hidroperóxil ($\text{HO}_2\bullet$), os quais são oxidantes menos efetivos comparados aos radicais hidroxila (SUN *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2007)

Além disso, um excesso de peróxido na solução após o tratamento resulta inconveniente, por ser tóxico e custoso. O peróxido é o reagente que requer maior investimento no tratamento de Fenton (Bautista *et al.*, 2007). Portanto, é muito importante determinar a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ótima, já que afeta a eficiência da produção de $\bullet\text{OH}$ na reação de Fenton (SUN *et al.*, 2009; GULKAYA *et al.*, 2006).

Com o objetivo de investigar a influência do pH na degradação do surfactante, utilizou-se uma matriz de planejamento fatorial, sendo os fatores selecionados $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e pH. Os resultados dos ensaios apresentados na Tabela 5.5 e na Figura 5.16, revelam que o pH não influenciou na reação de Fenton, pois a degradação atingida de DQO e COT foi praticamente a mesma. Na Tabela 5.5 estão mostrados a média dos 16 ensaios que realizaram-se, os quais são apresentados no Anexo B.

Tabela 5.5: Resultados da média dos ensaios com Fenton homogêneo usando os fatores $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}]$ e pH.

Experimento	Fatores			Relação $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	Variáveis resposta		
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	pH		Redução DQO %	Redução COT %	H_2O_2 residual%
1	500	500	6,35	1,0	47	62	7
2	500	500	3	1,0	48	62	5
3	750	750	6,35	1,0	50	69	2
4	750	750	3	1,0	52	69	1
5	750	500	6,35	1,5	55	71	5
6	750	500	3	1,5	58	71	3
7	500	750	6,35	0,67	42	53	0
8	500	750	3	0,67	40	55	0

Ao fazer o monitoramento do pH nos experimentos, constatou-se que quando o sulfato ferroso foi adicionado, o pH bruto da amostra do surfactante baixou de um valor de 6,35 a 4,87, tanto para uma concentração de 500 mg/L e 750 mg/L. Posteriormente, com a adição do peróxido de hidrogênio, independente da concentração usada, o pH baixou para 2,4. Já nas amostras

com pH inicial de 3, o pH não variou com adição do sulfato ferroso, porém, com a adição do peróxido, este reduziu para valores de 2,4.

Portanto, conforme ao comportamento do pH durante a reação de Fenton, o qual manteve-se em 2,4 em todos os experimentos, se pode concluir que o pH inicial da amostra do surfactante não exerceu influência na reação.

Como pode ser observado na Figura 5.16, para uma relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 0,67, o peróxido foi consumido em sua totalidade, mas a degradação atingida apresentou-se inferior em comparação aos outros ensaios, pelo fato de que a o peróxido resultou insuficiente para promover a quantidade necessária de radicais hidroxila. Estes resultados mostram-se diferentes aos reportados por Lin *et al* (1999), que encontraram que uma relação $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ de 1,5 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 0,67$) foi ótima para a remoção dos surfactantes aniônico LAS e ABS.

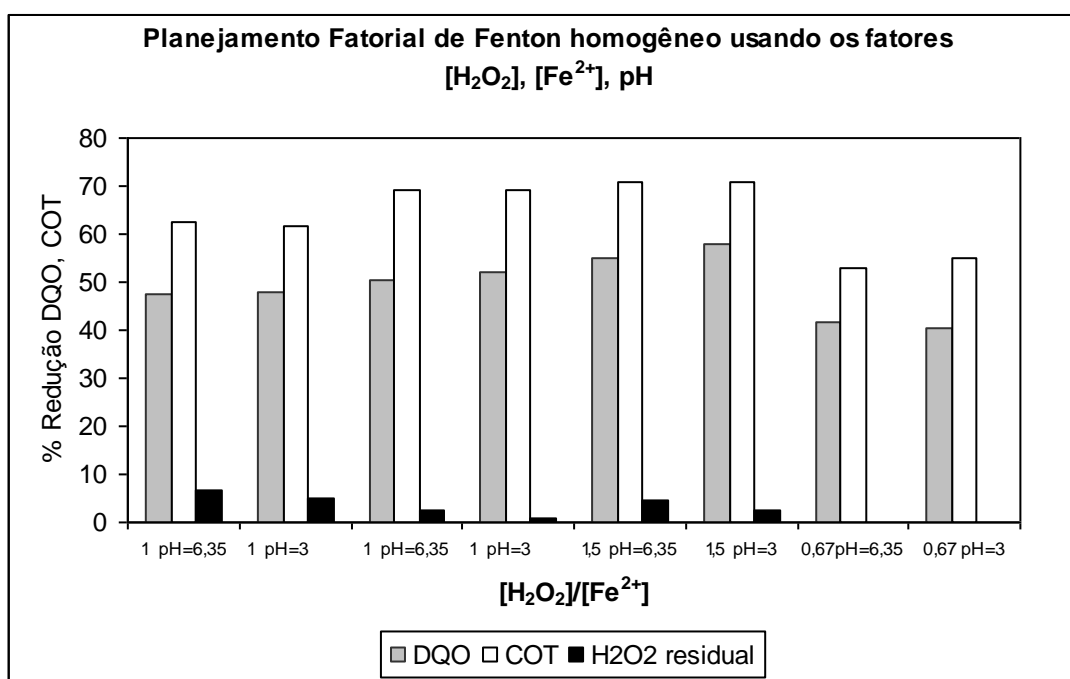


Figura 5.16: % de redução de DQO, COT e H₂O₂ do surfactante após a aplicação do Fenton homogêneo para as diferentes combinações de fatores: [H₂O₂], [Fe], pH. Condições experimentais: [surfactante] = 0.18 g/L; pH = 3 e 6,35; temperatura = 25 °C; agitação = 150rpm; tempo = 2 horas.

Neste processo, a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1,5 (experimentos 5 e 6), mostrou-se mais efetiva, confirmando o resultado obtido na matriz de planejamento anterior. Adicionalmente, os gráficos dos espectros de absorção UV - visível do surfactante após o tratamento de Fenton, apresentados nas Figuras 5.17 e 5.18 vêm confirmar esta conjectura, da superioridade da

relação de 1,5 em comparação às demais, na degradação do surfactante aniônico para um pH de 3 e bruto.

Como pode ser observado nas Figuras 5.17 e 5.18, os picos de absorção mostrados no espectro da amostra inicial de surfactante, já não foram identificados na amostra tratada, constatando-se que houve degradação do surfactante. O mesmo espectro foi observado em todas as amostras oxidadas com Fenton independente das condições experimentais empregadas.

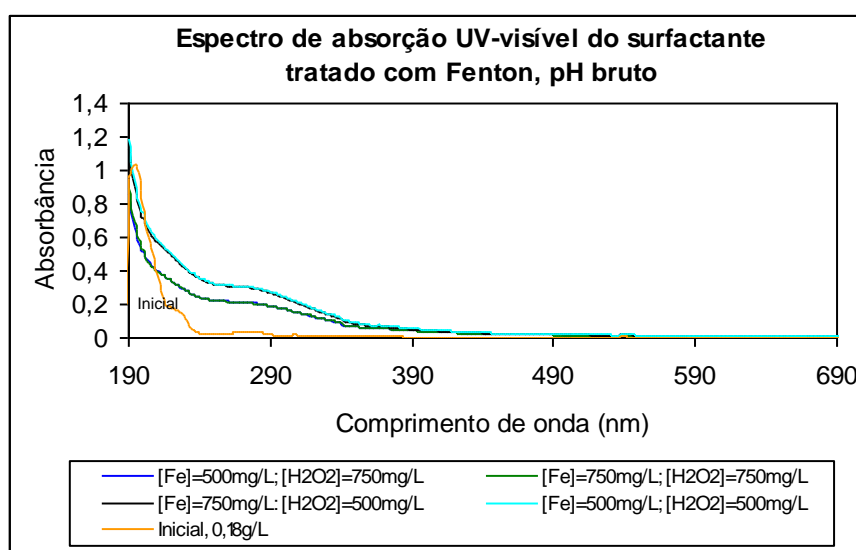


Figura 5.17: Espectro de absorção UV - visível do surfactante inicial e tratado com Fenton. Condições experimentais: [surfactante] = 0,18 g/L; pH = 6,35; temperatura = 25°C; agitação = 150 rpm, tempo = 2 horas.

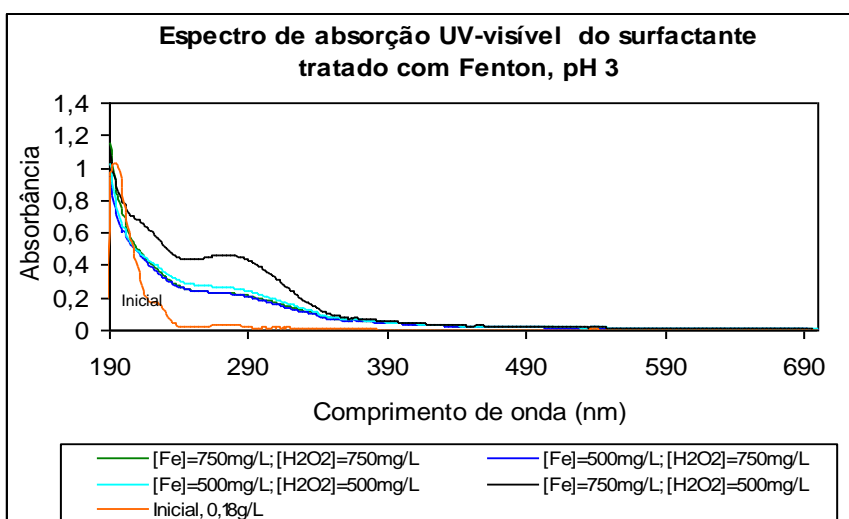


Figura 5.18: Espectro de absorção UV – visível do surfactante inicial e tratado com Fenton. Condições experimentais: [surfactante] = 0,18 g/L; pH = 3; temperatura = 25°C; agitação = 150 rpm; tempo = 2 horas.

De modo geral, avaliando o tratamento de Fenton homogêneo, a DQO e COT do surfactante foram consideravelmente reduzidos, em porcentagens de 55 % e 71% usando uma $[H_2O_2]$ de 750 mg/L, $[Fe^{2+}]$ de 500 mg/L, pH bruto e um tempo de 2 horas.

Por outro lado, comparando os cromatogramas HPLC mostrados na Figura 5.19, de uma amostra de surfactante inicial e submetida ao tratamento de Fenton homogêneo, nota-se que alguns homólogos subprodutos da degradação apareceram na amostra tratada, nos 2 primeiros minutos de detenção. Da mesma forma que na espectrofotometria UV-visível, os picos característicos do surfactante oxidado, foram observados para todas as combinações de $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e pH testadas.

Neste trabalho não tentou-se identificar os subprodutos de degradação, já que seria impossível devido ao desconhecimento da composição química do surfactante e a falta de bibliografia da oxidação de surfactantes aniônicos por Fenton. Para a caracterização dos compostos produzidos na oxidação do surfactante pelo Fenton, requer-se da análise de HPLC acoplado a um espectrofotômetro de massas.

Cuzzola e colaboradores (2005) usaram a espectrofotometria de massas para a identificação e caracterização dos subprodutos da oxidação de LAS utilizando peróxido de hidrogênio e oxigênio catalisado por óxidos de ferro, observando que os principais produtos intermediários formados foram os aldeídos alifáticos lineares (números de carbono entre 7 e 13), no caso do peróxido, e os ácidos carboxílicos alifáticos lineares (números de carbono entre 4 e 8) junto com as lactonas, no caso do oxigênio.

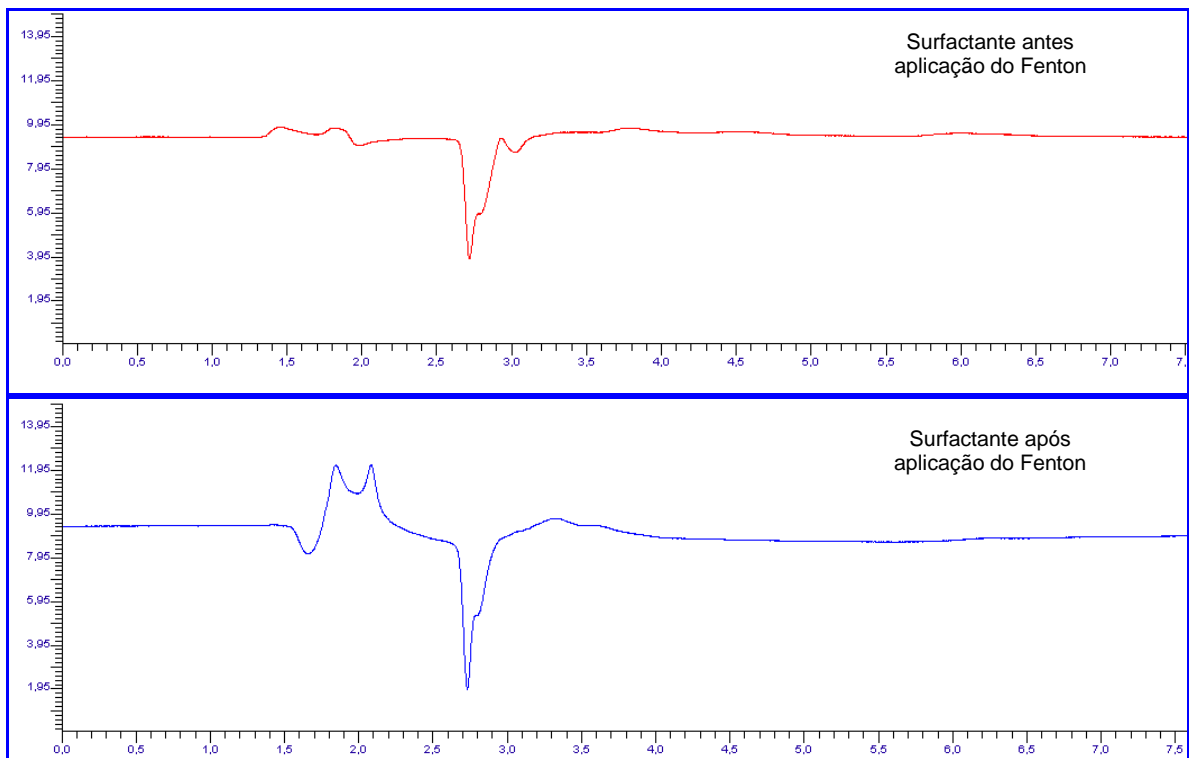


Figura 5.19: Comparação dos cromatogramas do surfactante antes e após a aplicação do Fenton. Condições experimentais: [surfactante] = 0,18 g/L; [H₂O₂] = 750 mg/L; [Fe²⁺] = 500 mg/L; tempo = 2 horas.

Para a determinação dos efeitos principais e de interação dos fatores sobre a redução da DQO e COT, recorreu-se à análise de variância (ANOVA), dos resultados obtidos. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam um resumo dessa análise. O teste da análise de variância somente aplicou-se para o estudo do efeito dos fatores de [H₂O₂], [Fe²⁺] e tempo de reação. Tal análise não foi aplicada sobre o pH, já que foi demonstrado que sua influência era insignificante.

Conforme aos resultados apresentados na Tabela 5.6, observa-se que a concentração do ferro, a relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] e o tempo são significativos na redução da DQO, a um nível de significância de 5%, do ponto de vista estatístico ($F_0 < F_{tab}$) ou ($p \leq 0,05$). Já para a redução de COT, conforme à Tabela 5.7, os fatores que foram significativos são a concentração de ferro, o tempo e a concentração do peróxido. A relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] mostrou-se insignificante na redução de COT. Para ambos casos, o ferro é responsável por exercer o poder predominante na reação. Assim, Wang e colaboradores (2008) estudaram o tratamento de Fenton de um efluente com 490 mg/L de LAS, determinando que a dosagem de ferro foi mais significativa que o peróxido.

Tabela 5.6- ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de DQO

Fator	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F ₀	F tab	P
(1)H ₂ O ₂	23,37	1	23,37	1,388	5,32	0,272596
(2)Fe	2496,93	1	2496,93	148,326	5,32	0,000002
(3) Tempo	115,46	1	115,46	6,859	5,32	0,030701
1 by 2	246,63	1	246,63	14,651	5,32	0,005035
1 by 3	0,25	1	0,25	0,015	5,32	0,906066
2 by 3	19,38	1	19,38	1,151	5,32	0,314621
1 by2 by3	1,53	1	1,53	0,091	5,32	0,770689
Error	134,67	8	16,83			

Tabela 5.7- ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de COT

Fator	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F ₀	F tab	p
(1)H ₂ O ₂	56,32	1	56,32	18,280	5,32	0,002705
(2)Fe	443,37	1	443,37	143,890	5,32	0,000002
(3) Tempo	60,89	1	60,89	19,76	5,32	0,002152
1 by 2	0,00	1	0,00	0,000	5,32	0,969943
1 by 3	0,01	1	0,01	0,000	5,32	0,968107
2 by 3	8,52	1	8,52	2,770	5,32	0,134908
1 by2 by3	1,43	1	1,43	0,460	5,32	0,515327
Error	24,65	8	3,08			

5.3.1.1 Cinética de Fenton

A cinética da reação de Fenton homogêneo foi determinada baseada na evolução da DQO com o tempo, de uma amostra de 0,48 g/L de surfactante.

Conforme aos resultados apresentados na Figura 5.20, um rápido decaimento da DQO observa-se no primeiro minuto, seguido por uma etapa mais lenta, durante os próximos 7 minutos. A partir desse instante a DQO do surfactante praticamente é constante.

A primeira etapa da reação possivelmente é iniciada pelos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), resultantes da reação do H₂O₂ e dos íons Fe²⁺ (Equação 3.14). Nesta etapa, o peróxido de hidrogênio é consumido intensamente, devido à formação catalítica dos radicais $\bullet\text{OH}$. Porém, o Fe³⁺ produzido na Equação 3.16, pode também reagir com o H₂O₂, formando radicais mais fracos, com menor poder oxidante (HO₂ \bullet), os quais diminuem a quantidade do peróxido de hidrogênio. À medida que a [H₂O₂] reduz-se na solução, a formação de $\bullet\text{OH}$ é prejudicada, iniciando-se a etapa lenta da reação.

Behnajady e colaboradores (2007) investigaram a cinética da descolorização do corante têxtil amarelo 23 (AY23) pelo processo de Fenton e notaram que esta também foi realizada em duas etapas. Resultados similares foram reportados por Dantas *et al.*, (2006) no tratamento de efluentes têxteis por Fenton heterogêneo, usando um compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carvão}$. As Figuras 5.21 e 5.22 ilustram a cinética de degradação do surfactante aniônico pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

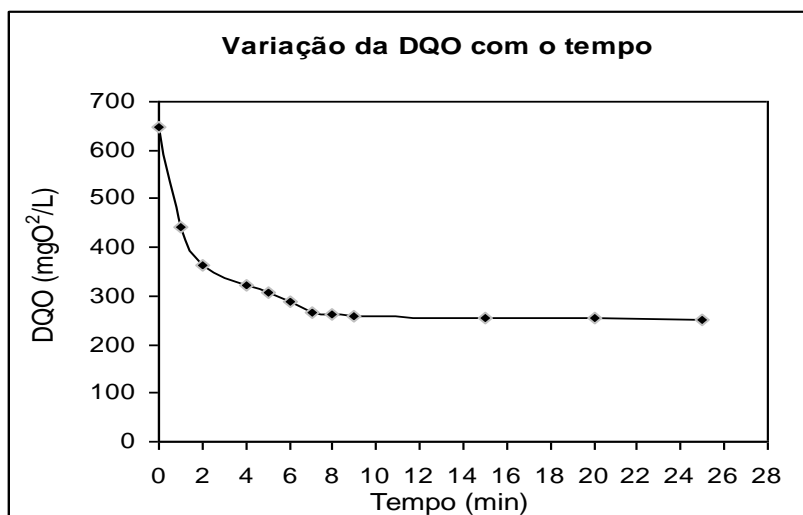


Figura 5.20: Variação da DQO com o tempo do surfactante tratado com Fenton. Condições experimentais: [surfactante] = 0,48 g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 1500 mg/L; $[\text{Fe}^{2+}]$ = 1000 mg/L, pH = 6,35; temperatura = $25^\circ\text{C} + 1$; agitação = 150 rpm; tempo de contato = 30 minutos.

A análise dos coeficientes de regressão da cinética da degradação do surfactante pelo processo de Fenton, mostra que a redução da DQO foi melhor descrita por um modelo de pseudo-segunda ordem durante os primeiros minutos da reação. Assim, na Tabela 5.8 estão resumidas as constantes cinéticas aparentes e os coeficientes de correlação obtidos para cada modelo cinético. Resultados semelhantes foram relatados por Sun *et al.* (2009) no estudo da cinética de descolonização do corante laranja G (OG) e por Bautista *et al.* (2007) no tratamento de efluentes cosméticos por reagente de Fenton.

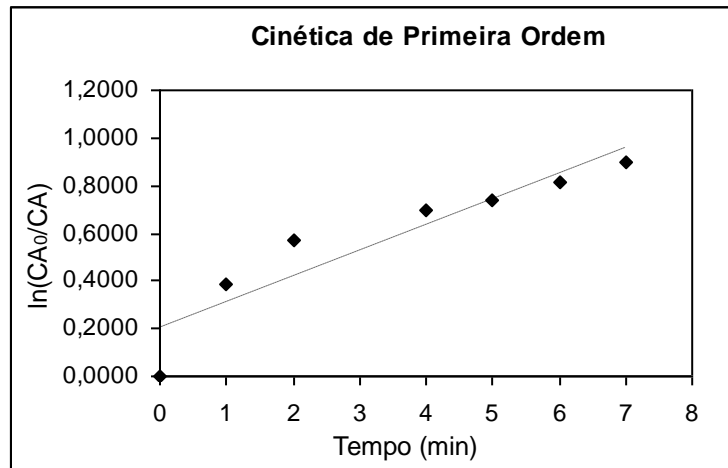


Figura 5.21: Cinética de pseudo-primeira ordem da reação de Fenton. Condições experimentais: [surfactante] = 0,48 g/L; [H₂O₂] = 1500 mg/L; [Fe²⁺] = 1000 mg/L, pH = 6,35; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150 rpm; tempo = 7 minutos.

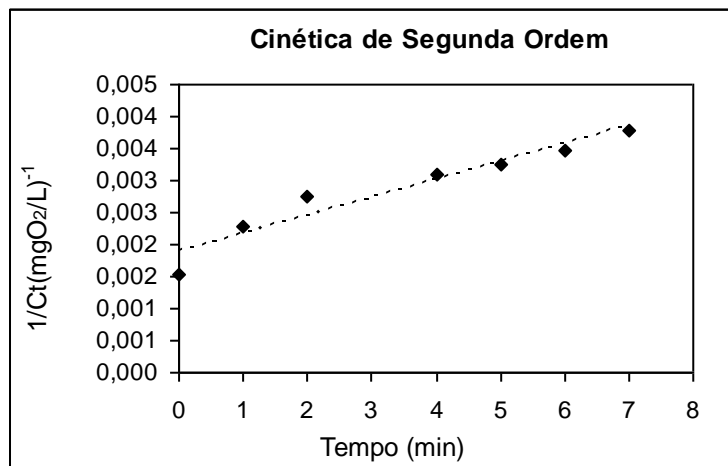


Figura 5.22: Cinética de pseudo-segunda ordem da reação de Fenton. Condições experimentais: [surfactante] = 0,48 g/L; [H₂O₂] = 1500 mg/L; [Fe²⁺] = 1000 mg/L, pH = 6,35; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150 rpm; tempo = 7 minutos.

Tabela 5.8: Constante cinéticas experimentais de ordem zero, pseudo- primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Fenton homogêneo

Modelo Cinético	Surfactante (g/L)	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	k ₂	r ²
Ordem zero	0,48g/L	1500mg/L	1000mg/L	47,877mgO ₂ /L.min	0,7640
Pseudo-primeira ordem	0,48g/L	1500mg/L	1000mg/L	0,1079min ⁻¹	0,8595
Pseudo-segunda ordem	0,48g/L	1500mg/L	1000mg/L	0,0003L/mgO ₂ .min	0,9331

5.3.2 Fenton no lixiviado

Conforme está descrito na metodologia, a reação de Fenton no lixiviado foi realizada após a adsorção do surfactante no resíduo para que o ferro do resíduo fosse solubilizado à fase líquida. Assim, a DQO e o COT inicial de 0,14g/L de surfactante (180 mgO₂/L e 44 mg/L de COT) foram reduzidos a valores aproximados de 60 e 70 mgO₂/L de DQO, e valores de 12 e 13 mg/L de COT, para concentrações de 22 e 44 g/L de resíduo respectivamente. Portanto, a eficiência da remoção da DQO e COT pela adsorção do surfactante foi de 65 e 69 %, e 75 e 77 % para as dosagens de 22 e 44 g/L de resíduo.

Os teores médios de ferro total solubilizados foram de 60 mg/L e 30 mg/L para 44 e 22 g/L de resíduo. Porém, é importante ressaltar que por ser um resíduo siderúrgico heterogêneo, os resultados de ferro solúvel nem sempre apresentam o mesmo valor para uma mesma dosagem de resíduo.

Posteriormente à adsorção, foi executada a reação de Fenton.. As variáveis de resposta da média dos ensaios em duplicata estão apresentadas na matriz de planejamento fatorial da Tabela 5.9 e ilustradas na Figura 5.23, para uma melhor visualização dos dados. Os cálculos da redução de DQO e COT mostrados na tabela de planejamento fatorial foram feitos a partir dos resultados da DQO (60-70 mg/L) e do COT (12-13mg/L) do surfactante adsorvido.

O anexo B mostra os resultados dos 16 ensaios que foram realizados neste processo, os quais foram usados para os cálculos estatísticos dos efeitos principais e de interação.

O processo de Fenton no lixiviado mostrou-se menos eficiente que o Fenton homogêneo na degradação do surfactante. Conforme pode ser observado no experimento 6, a máxima remoção de DQO e COT alcançada foi de 46% e 31% para uma relação [H₂O₂]/[FeT] de 1,5. As condições ótimas de operação foram [H₂O₂] = 90 mg/L e [FeT] = 60 mg/L e um tempo de 2 horas.

Tabela 5.9: Resultados da média dos ensaios de Fenton no lixiviado

Experimento	Fatores			Relação [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	Variáveis resposta		
	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Tempo		Redução DQO %	Redução COT %	H ₂ O ₂ residual%
1	60	60	60	1,0	34	7	28
2	90	60	60	1,5	32	7	49
3	60	30	60	2,0	24	6	70
4	90	30	60	3,0	11	27	78
5	60	60	120	1,0	46	18	8
6	90	60	120	1,5	46	31	18
7	60	30	120	2,0	33	9	45
8	90	30	120	3,0	20	28	60

A baixa degradação observada neste processo (20-46% de DQO e 9-31% COT) pode ser devido a que a proporção [H₂O₂]/DQO foi baixa (DQO/[H₂O₂]/ [Fe²⁺]=1:1,5:1). Assim, no Fenton homogêneo, a degradação foi mais eficiente, já que usou-se uma relação DQO/[H₂O₂]/[Fe²⁺] maior de 1:3:2.

Bautista e colaboradores (2007) afirmam que a dosagem do peróxido tem que ser no mínimo 1 a 2 vezes os requerimentos estequiométricos da DQO. Eles encontraram que os melhores resultados da oxidação por Fenton de efluente cosmético foram com uma relação DQO/[H₂O₂] de 1: 2,12. Ribeiro (2009) verificou que a proporção DQO/[H₂O₂]/[Fe²⁺] de 1:2:2, foi a melhor alternativa na remoção de DQO de efluentes têxteis.

Além disso, a Figura 5.24 mostra os resultados da remoção de DQO e COT do surfactante, advinda da adsorção e da oxidação com Fenton. Após a adsorção, a DQO e COT inicial de surfactante (176 mgO₂/L e 48 mg COT/L), reduziram-se a valores de 54 mgO₂/L e 11 mg /L de COT e com a adição do peróxido a 32 mgO₂/L e 8,5 mg/L de COT, respectivamente.

Portanto, estes resultados demonstram que a degradação alcançada deveu-se principalmente à adsorção do surfactante, com eficiências de 69 e 77 %. O efeito do peróxido de hidrogênio apresentou eficiências de 82 % em ambos parâmetros. Dessa maneira, pode-se deduzir que o Fenton melhorou a eficiência da degradação em 13 e 5 %, em relação à DQO e COT inicial do surfactante (176 mgO₂/L e 48 mg /L de COT).

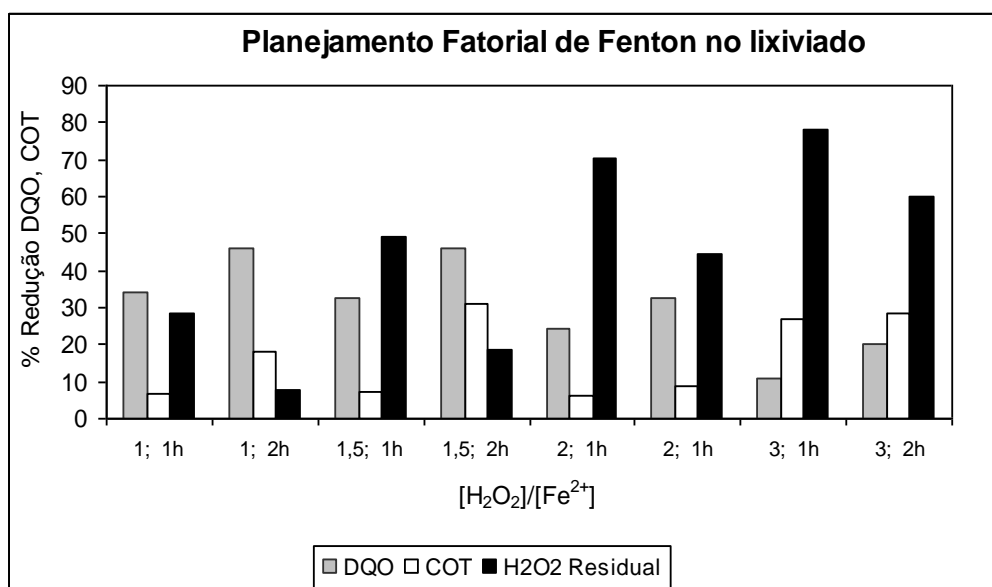


Figura 5.23: % de redução de DQO, COT e H₂O₂ do surfactante após aplicação de Fenton no lixiviado para as diferentes combinações de fatores: [H₂O₂], [Fe], tempo. Condições experimentais: [surfactante] = 0.14 g/L; pH = 3; temperatura = 25 °C; agitação = 150 rpm; tempo = 2 horas.

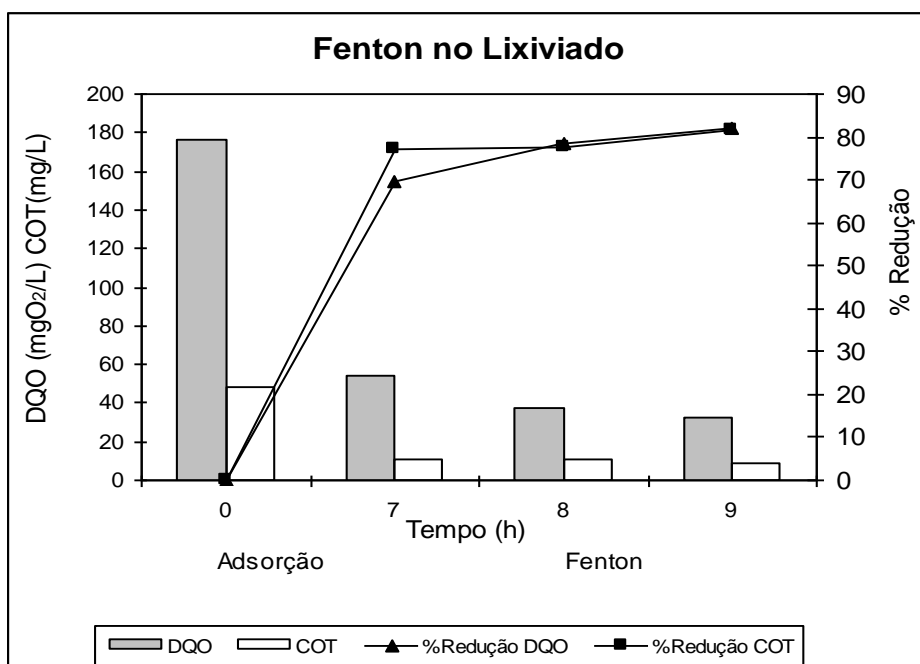


Figura 5.24: % de redução de DQO e COT do surfactante devido à reação de adsorção e à de Fenton no lixiviado. Condições experimentais: [surfactante] = 0,14 g/L; [resíduo] = 44 g/L; [H₂O₂] = 90 mg/L, [Fe] = 60 mg/L; pH = 3; temperatura = 25°C; agitação = 150rpm; tempo de adsorção = 7 horas; tempo de Fenton = 2 horas.

A análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos sobre a redução da COT apresentada na Tabela 5.11 demonstra que os fatores que contribuíram à redução do COT, a um nível de

significância de 5% ($F_0 < F_{tab}$ ou $p \leq 0,05$), foram $[H_2O_2]$, tempo e ligeiramente a interação $[FeT]/tempo$. Dessa forma, deduz-se que a remoção de COT no surfactante não depende da relação $[H_2O_2] / [Fe]$.

Por outro lado, as variáveis e suas interações que influem na redução da DQO mostradas na Tabela 5.10 são: $[Fe]$, tempo, $[H_2O_2]$ e a relação $[H_2O_2]/[Fe]$. Já neste tratamento em comparação com o Fenton homogêneo, a concentração do peróxido foi significativa.

A redução da DQO do surfactante neste tratamento da mesma forma que no Fenton homogêneo, mostrou-se altamente dependente da concentração de ferro. Porém, um comportamento contrário foi observado sobre a redução de COT, já que o fator predominante foi a concentração do peróxido e não a concentração de ferro.

Tabela 5.10- ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de DQO no tratamento de Fenton no lixiviado

Fator	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Fo	F tab	p
(1) H_2O_2	193,71	1	193,71	13,613	5,32	0,006134
(2)Fe	1229,79	1	1229,79	86,422	5,32	0,000015
(3)Tempo	458,97	1	458,97	32,253	5,32	0,000465
1 by 2	150,34	1	150,34	10,565	5,32	0,011694
1 by 3	1,64	1	1,64	0,115	5,32	0,743212
2 by 3	15,20	1	15,20	1,068	5,32	0,331598
1 by2 by3	0,35	1	0,35	0,025	5,32	0,879395
Error	113,84	8	14,23			

Tabela 5.11- ANOVA dos efeitos principais e de interação da redução de % de COT no tratamento de Fenton no lixiviado

Fator	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Fo	F tab	p
(1) H_2O_2	729,688	1	729,69	16,090	5,32	0,003888
(2)Fe	13,041	1	13,04	0,288	5,32	0,606374
(3)Tempo	388,873	1	388,87	8,575	5,32	0,019048
1 by 2	185,401	1	185,40	4,088	5,32	0,077825
1 by 3	33,784	1	33,78	0,745	5,32	0,413204
2 by 3	243,998	1	244,00	5,380	5,32	0,048954
1 by2 by3	47,011	1	47,01	1,037	5,32	0,338406
Error	362,801	8	45,35			

5.3.3 Fenton heterogêneo

Os resultados da reação de Fenton heterogêneo apresentados na Figura 5.25 mostram-se incoerentes, pelo fato de que a porcentagem de redução de DQO e COT diminuiu com a adição do peróxido. Estes resultados não foram os esperados, contrariando nossas expectativas da aplicação do resíduo como catalisador de Fenton heterogêneo.

A baixa degradação do surfactante por Fenton heterogêneo pode ser devido à formação de oxigênio nos poros dos óxidos de ferro, o qual pode ser observado na Equação 5.1 (HUANG *et al.*, 2001).

Miller e Valentine (1999) propuseram o modelo descrito nas Equações 5.1 e 5.2 para descrever a oxidação de contaminantes orgânicos por peróxido de hidrogênio na superfície dos óxidos de ferro, onde I são os produtos intermediários ($\bullet\text{OH}$ ou O_2^-), k_1 e k_2 são as constantes de velocidade na superfície do óxido de ferro e k_3 é a constante cinética da solução.



Assim, se k_2 fosse muito maior que k_1 , o oxigênio seria produzido rapidamente na superfície, podendo competir com o peróxido de hidrogênio pelos sítios ativos da superfície dos óxidos de ferro (HUANG *et al.*, 2001). O peróxido de hidrogênio residual já não foi detectado na primeira meia hora da reação, cuja provável explicação é que foi decomposto em oxigênio e água. Conforme aos resultados apresentados na Figura 5.25, não se observou redução de DQO e COT do surfactante, portanto, o peróxido não pode ser consumido para a formação de radicais hidroxila. Resultados semelhantes foram observados por Cuzzola *et al.* (2002) que testaram vários óxidos de ferro para degradar o LAS verificando que estes atuam como fontes de ferro para Fenton homogêneo e não como catalisadores heterogêneos.

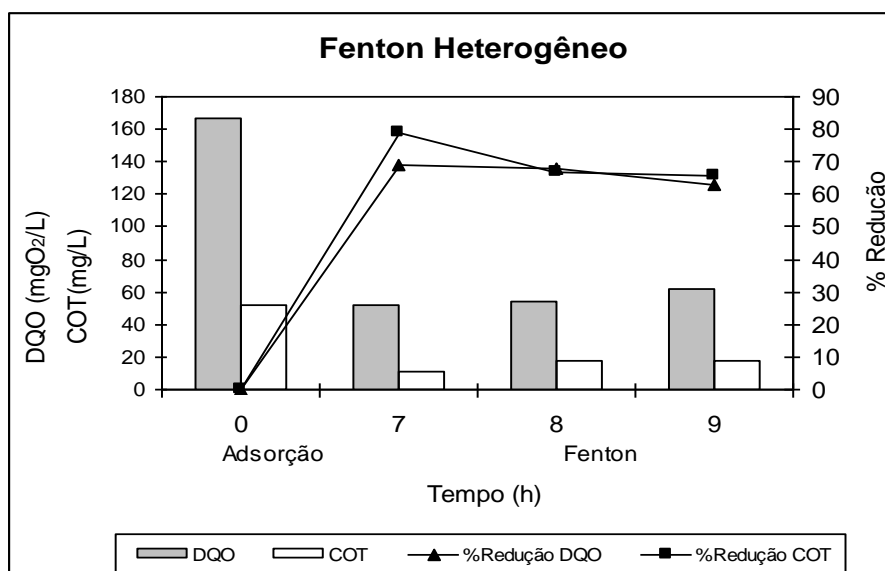


Figura 5.25: % de redução de DQO e COT do surfactante após aplicação do Fenton heterogêneo. Condições experimentais: [surfactante] = 0,14 g/L; [resíduo] = 44 g/L; [H₂O₂] = 90 mg/L; [Fe] = 60 mg/L; pH=3; temperatura = 25°C; agitação = 150rpm; tempo de adsorção = 7 horas; tempo de Fenton = 2 horas.

5.4 Tratamento combinado: Fenton - adsorção

Como o objetivo desta pesquisa é avaliar o uso do resíduo siderúrgico como catalisador nas reações de Fenton homogêneo e heterogêneo para degradar o surfactante, teve-se que estudar o mecanismo de adsorção do surfactante no resíduo, devido a que na reação de Fenton heterogêneo, a oxidação ocorre após a adsorção e decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do resíduo (DANTAS *et al.*, 2006).

Inicialmente, os ensaios de adsorção foram executados o intuito de entender qual era o mecanismo e a cinética da catálise heterogênea. Porém, como foi verificado nos ensaios de Fenton heterogêneo, o uso do resíduo como catalisador não apresentou os resultados esperados, enquanto sua aplicação como adsorvente foi bastante eficiente. Portanto, estudou-se o tratamento combinado: Fenton – adsorção, com o intuito de encontrar a alternativa mais eficiente para a degradação do surfactante.

Conforme é observado na Figura 5.26, após 2 horas de reação de Fenton, a matéria orgânica do surfactante foi degradada em valores percentuais de 56 e 55 de DQO e COT, respectivamente.

Posteriormente, quando o resíduo siderúrgico em uma dosagem de 44g/L foi adicionado, a degradação incrementou-se, alcançando uma redução de DQO de 80% e de COT de 75% em relação à DQO e COT iniciais. Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 2 horas.

Portanto, considerando os resultados mostrados na Figura 5.26, pode concluir-se que o tratamento combinado Fenton-adsorção mostrou-se muito eficiente para a degradação do surfactante aniônico estudado.

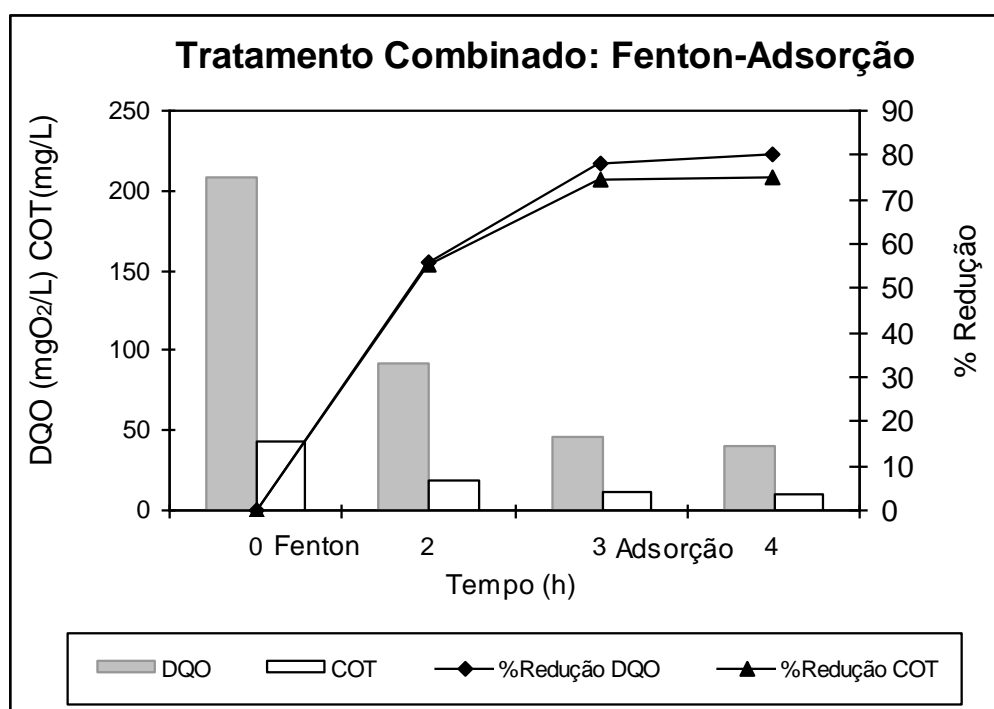


Figura 5.26: % de redução de DQO e COT do surfactante após a aplicação do tratamento: - Fenton -adsorção. Condições experimentais: [surfactante] = 0,18 g/L; [resíduo] = 44 g/L; [H₂O₂] = 750 mg/L, [Fe] = 500 mg/L, pH = 6,35; temperatura = 25°C + 1; agitação = 150rpm; tempo de contato = 4 horas (2 horas de Fenton e 2 horas de adsorção).

6 CONCLUSÕES

O uso do resíduo da indústria siderúrgica como adsorvente para a remoção da matéria orgânica do surfactante aniônico têxtil foi considerado eficiente. Porém, seu uso como catalisador na peroxidação catalítica somente foi factível no processo de Fenton homogêneo. Dessa forma, apresentam-se as seguintes conclusões:

- o surfactante é considerado não biodegradável, e seu conteúdo de LAS é 5,21 mg/g surfactante.
- a adsorção do surfactante têxtil no resíduo siderúrgico foi favorecida para valores de pH igual a 3, pela atração eletrostática dos íons carregados negativamente do surfactante aniônico e dos óxidos de ferro carregados positivamente a pH baixos. Além disso, uma dosagem de resíduo de 44 g/L foi encontrada ótima para a adsorção do surfactante.
- a eficiência da adsorção para uma relação de 0,017 g de surfactante/g de resíduo foi de 80% a um pH 3 e de 71% a um pH 7.
- a isoterma de Freundlich foi o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais da adsorção do surfactante no resíduo, ou seja, a adsorção do surfactante ocorre por adsorção multicamada na superfície heterogênea do resíduo. A capacidade de adsorção multicamada do surfactante no resíduo siderúrgico é 11,24 L/g.
- a cinética de adsorção do surfactante no resíduo seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem.
- A máxima degradação alcançada nos ensaios de Fenton homogêneo foi de 55% de DQO e 71% de COT, usando uma relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1,5. As condições ótimas determinadas são $[H_2O_2] = 750$ mg/L; $[Fe^{2+}] = 500$ mg/L; pH bruto = 6, 35 e um tempo de reação de 2 horas.
- a cinética de degradação do surfactante aniônico em termos de DQO por tratamento com Fenton homogêneo segue um modelo de pseudo-segunda ordem, nos primeiros minutos da reação.
- no processo Fenton homogêneo, a concentração de ferro, a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ e o tempo são significativos na redução da DQO, a um nível de confiança de 5%. No entanto, para a redução de COT, os fatores significativos foram a concentração de ferro, o tempo e

concentração do peróxido de hidrogênio. Assim, a concentração de ferro é o fator que exerce maior influência nos resultados de DQO e COT.

- a degradação do surfactante foi verificada por espectrofotometria UV – visível. Desse modo observou-se que os picos de absorção da amostra do surfactante inicial, já não foram identificados na amostra submetida ao tratamento com Fenton homogêneo.
- a máxima redução atingida de DQO e COT nos ensaios de Fenton no lixiviado em relação aos valores de DQO e COT do surfactante após a adsorção foram de 46% e 31% respectivamente. As condições ótimas da reação foram $[H_2O_2] = 90 \text{ mg/L}$; $[FeT] = 60 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2]/[FeT] = 1,5$; $pH = 3$ e um tempo de reação de 2 horas.
- para o processo Fenton no lixiviado observam-se os como efeitos significativos a concentração do peróxido, o tempo e a interação $[FeT]/\text{tempo}$. Já na redução de DQO, os fatores mais significativos são a concentração de ferro, a concentração do peróxido, o tempo e a relação $[H_2O_2]/[FeT]$. A redução de DQO mostrou-se altamente dependente do ferro.
- o uso de resíduo como catalisador do Fenton heterogêneo não foi possível, o qual pode ser devido à formação de oxigênio nos poros dos óxidos de ferro do resíduo. O oxigênio compete com o peróxido de hidrogênio pelos sítios ativos da superfície dos óxidos de ferro, prejudicando a formação dos radicais hidroxila.
- o tratamento combinando composto pelas reações Fenton - adsorção mostra-se como a alternativa mais eficiente para a degradação do surfactante, atingindo valores altos de degradação 80% e 75%, em relação à DQO e ao COT do surfactante inicial, para um tempo de 2 horas de Fenton e 2 horas de adsorção. A adsorção foi responsável por incrementar a redução da DQO e COT em 24% e 20%, respectivamente. As condições de operação usadas foram $[H_2O_2] = 750 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 500 \text{ mg/L}$, $pH = 6,35$ e uma dosagem de resíduo de 44g/L.
- a utilização do resíduo siderúrgico mostrou-se bastante promissora como adsorvente e não como catalisador nos processos de Fenton heterogêneo para a degradação do surfactante aniônico.

7 RECOMENDAÇÕES

Fazem-se as seguintes recomendações para pesquisas futuras:

- investigar se a aplicação do Fenton no surfactante aniônico, conseguiu melhorar sua biodegradabilidade, através da análise de Zahn-Wellens de uma amostra oxidada com Fenton;
- identificar os compostos resultantes da oxidação de Fenton, através da análise de HPLC, acoplado a um espectrofotômetro de massas;
- investigar a toxicidade dos sub-produtos da degradação do surfactante, pela análise microbiológica e de toxicidade do surfactante tratado com Fenton;
- otimizar a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, através dos modelos de regressão e superfícies de resposta, visando aumentar a redução da DQO e COT e minimizar a concentração de peróxido residual.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IGBAL, S. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 66, p. 1829-1838, 2007.

ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 353-359, 2009.

AMAT, A. M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A.; SEGUI, S. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Solar Energy*, Spain, v.77, p. 599-566, 2004.

AMORIM, C. C. *Avaliação do uso de resíduo de indústria siderúrgica na decolorização de efluentes têxteis através de Processos Oxidativos Avançados*. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

ARAUJO, P. W.; BRERETON, R. G. Experimental design. *Trends in analytical chemistry*, Bristol, v.15, n. 1, p. 26-31, 1996.

BANDALA, E. R.; PELAEZ, M. A.; SALGADO, M. J.; TORRES, L. Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 578-584, 2008.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 128-134, 2007.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY F. A KINETIC MODEL FOR THE DECOLORIZATION OF c.i. Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 98-102, 2007.

BHAGAT, R. P. Kinetics of sodium dodecyl benzene sulfonate adsorption on hematite and its interaction with polyacrylamide. *Colloid Polymer Sci.*, v. 279, p. 33-38, 2001

BORGES, A. M. *Utilização do resíduo do processamento de camarão na adsorção de ânions*. 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Meio Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de águas residuárias industriais da CETESB - Seminários sobre subsídios para uma Política de detergentes. São Paulo: CETESB, 1993. 764 p.

BUTTON, S. *Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados*. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005

CARRASCO, N.; KRETZSCHMAR, R; PESCH, M. L; KRAEMER, S. M. Effects of anionic surfactants on ligand-promoted dissolution of iron and aluminum hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 321, p. 279-287, 2008.

- CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; BENDITO, D. P. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton reagent. *Water Research*, v. 31, n.8, p. 1985-1995, 1997.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, v. 35, n.4, p. 1047-1051, 2001.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Edusp, 1981, 377 p.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução N° 357, de 18 de março de 2005.
- CUETO, G. L.; OSTRÁ, M.; UBIDE, C.; ZURIARRAIN, J. Fenton reagent for kinetic determinations. *Analytica Chimica Acta*, v. 115, p. 109-116, 2004.
- CUZZOLA, A.; BERNINI, M.; SALVADORI, P. 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.
- CUZZOLA, A.; RAFAELLI, A.; SALVADORI, P. Linear alkylbenzenesulphonic acids (LAS) oxidation by H₂O₂ e O₂: an investigation by gas-and liquid chromatography coupled with mass spectrometry. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 59, p. 113-120, 2005.
- DANTAS, T. L. P.; MENDOÇA, 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, p. 77-82, 2006.
- FREITAS, K. R. *Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria*. 2002. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- GONÇALVES, M. J. *Biodescoloração de efluentes têxteis*. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 763-769, 2006.
- HACH. *Method 8008:1,10-Phenanthroline Method using FerroVer Iron Reagent for Water*, USA, 1980.
- HSUEH, C. L.; LU, Y. W.; HUNG, C. C.; HANG, Y. H.; CHEN, C. Y. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of C.I. Reactive Black 5 on a novel photoassisted Fenton catalyst. *Dye and Pigments*, v. 75, p. 130-135, 2007.
- HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Relatório de sustentabilidade 2008. Disponível em <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade>>, acessado em 16/10/2009.
- KANG, S. F.; LIAO, C. H.; CHEN, M. C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 46, p. 923-928, 2002.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, n. 10, p. 2786-2790, 2000.
- KREMER, M. L. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.1, p. 3595-3605, 1999.

- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p. 632-644, 2006.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalysed Fenton like Systems. *Environmental Scientific*, v. 37, p. 1150-1158, 2003.
- LAI, C. H.; CHEN, C. Y. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere*, v. 44, p. 1177-1184, 2001.
- LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, V. E.; KELLER, W.; BENJAMIN, J. O. Projeto ECOTEX: Desenvolvimento Tecnológico para controle ambiental na indústria têxtil/Malhas. Belo Horizonte:Segrac Editora e Gráfica Ltda, 1999. 255p.
- LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimization of Oxidants Dose for Combined Chemical and Biological Treatment of Textile Wastewater. *Water Research*, v. 33, n.11, p. 2511-2516, 1999.
- LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.
- MACHADO, L. L. *Utilização de composto carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis*. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Material*, v. 133, p. 81-88, 2004.
- MATA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment*, France, v. 385, p. 242-251, 2007.
- MATTHIJS, E., DEHENU, H. Adsorption and desorption of LAS. *Tenside surf. Det.* v. 22, p. 299-304, 1985.
- MEMON, G. Z.; BHANGER, M. I.; AKHTAR, M. TALPUR, F. N., MEMON, J. R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 138, p. 616-621, 2008.
- MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L. Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Res.* v. 33, p. 2805-2816, 1999.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463p.
- MOURA, F. C. C.; ARAUJO, M. L., COSTA, R. C. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LAGO, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*, v. 60, p. 1118-1123, 2005.
- NASCIMENTO S. C. *Comportamento de íons e sua associação a resíduos da indústria siderúrgica em Manguezal do sistema estuarino de Santos-Cubatão/SP*. 2007. 127 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 33-50, 2003.

- NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V.; BONTOZOGLOU, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p.75-84, 2006.
- NUÑEZ, L.; HORTAL, J. A. G.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dying using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 647-652, 2007.
- OECD-ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph, n.98, 1976
- ÖNDER, E.; KOPARAL, A. S.; ÖGÜTVEREN, U. V. An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation. *Separation and Purification Technology*, v.52, p.527-532, 2007.
- PAPIC, S.; VUJEVI, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1137-1145, 2009.
- PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advanced in Colloid and Interface Science*, v. 110, p. 75-95, 2004.
- PENTEADO, J. C. P. *Desenvolvimento e aplicação do método analítico para determinação de LAB em Detergentes por SPME-GC/MS*. 2005. 125 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- PEREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
- PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatics amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, v. 61, p. 121-139, 2004
- POOLE, A. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Water Research*, v. 38, p. 3458-3464, 2004.
- QUAN, C.; KHOE, G.; BAGSTER, D. Adsorption of sodium lauryl sulfate onto arsenic-bearing ferrihydrite. *Water Research*, v. 35, n. 2, p. 478-484, 2001.
- REIS, M. J. *Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares*. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.
- RIBEIRO, M. C. M. *Avaliação da possibilidade de reuso de efluentes têxteis após o tratamento complementar por Processos Oxidativos Avançados*. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- SCHOUTEM, N.; VAN DER HAM, L. G. J.; EUVERINK, G. J.W.; HAAN, A. B. Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water. *Water Research*, v. 41, p. 4233-4241, 2007.
- SIDERQUÍMICA. Relatório de Análise de Sidertex DT 327. Outubro de 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C; MORRILL, T. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1987. 299 p.

- STEINHART, M. R. V. Auxiliares Têxteis do Ponto de Vista dos Tensoativos. *Química Têxtil*, p. 76 – 80, 2000.
- STORTI, S. Relatório Interno Marisol, 2001.
- SUN, J. H.; SUN, S. P.; FAN, M. H.; GUO, H. I.; QIAO, L. P.; SUN, R. X. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 172-177, 2007.
- SUN, S. P.; LI, C. J.; SUN, J. H.; SHI, S. H.; FAN, M. H.; ZHOU, Q. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1052-1057, 2009.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos*. Caderno temático. Volume 03. UNICAMP, Campinas, 2004. 83 p.
- US PEROXID. H2O2.com. *Iodometric titration*. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/intro/iodometric.html>>. Acesso em: 19 julho de 2009.
- VALENTINE, R. L.; WANG, H.C.A. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *Journal of environmental Engrg*, v. 124, p. 31-40, 1998.
- VIERA, A. J. R. *Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Resíduos contendo Hidroquinona*. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- WANG, X. J.; SONG, Y.; MAI, J. S. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 344-388, 2008.
- WU, Q.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHAO, X. S.; LU, G. K. Copper/MCM-41 as catalyst for the wet oxidation of phenol. *Applied catalysis B: Environmental*, v. 32, p.151-156, 2001.
- ZHOU, T.; LU, X.; WANG, J.; WONG, F. S.; LI, Y. Rapid decolourization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy. *Journal of Hazardous Materials*, v.165, p.193-199, 2009.

ANEXO A

Tabela da Distribuição F de *Fisher-Snedecor*
($\alpha = 0,05$)

v2/v1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	4,84	3,01	2,95	2,90
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	4,75	2,91	2,85	2,80
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	4,67	2,83	2,77	2,71
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	4,60	2,76	2,70	2,65
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	4,54	2,71	2,64	2,59
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	4,49	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	4,45	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	4,41	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	4,38	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	4,35	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	4,32	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	4,30	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	4,28	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	4,26	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	4,24	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	4,23	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	4,21	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	4,20	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	4,18	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	4,17	2,27	2,21	2,16

ANEXO B

Tabela de Resultados dos ensaios de Fenton homogêneo usando os fatores [H₂O₂], [Fe] e tempo.

Experimento	Fatores			Relação [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	Variáveis resposta		
	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	[Tempo]		Redução DQO %	Redução COT %	H ₂ O ₂ residual%
1	500	500	60	1,0	48	66	14
2	750	500	60	1,5	49	68	20
3	500	250	60	2,0	26	53	38
4	750	250	60	3,0	14	58	41
5	500	500	120	1,0	45	67	5
6	750	500	120	1,5	53	72	5
7	500	250	120	2,0	39	58	27
8	750	250	120	3,0	26	64	36
9	500	500	60	1,0	42	64	14
10	750	500	60	1,5	50	68	26
11	500	250	60	2,0	24	52	41
12	750	250	60	3,0	16	56	37
13	500	500	120	1,0	49	66	7
14	750	500	120	1,5	54	70	8
15	500	250	120	2,0	27	59	32
16	750	250	120	3,0	18	60	32

Tabela de Resultados dos ensaios de Fenton homogêneo usando os fatores [H₂O₂], [Fe] e pH.

Experimento	Fatores			Relação [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	Variáveis resposta		
	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	pH		Redução DQO %	Redução COT %	H ₂ O ₂ residual%
1	500	500	6,35	1,0	46	63	6
2	500	500	3	1,0	47	62	5
3	750	750	6,35	1,0	50	71	2
4	750	750	3	1,0	52	70	1
5	750	500	6,35	1,5	54	73	3
6	750	500	3	1,5	58	72	3
7	500	750	6,35	0,67	41	56	0
8	500	750	3	0,67	39	56	0
9	500	500	6,35	1,0	48	62	7
10	500	500	3	1,0	48	61	5
11	750	750	6,35	1,0	50	68	3
12	750	750	3	1,0	52	68	1
13	750	500	6,35	1,5	56	69	6
14	750	500	3	1,5	58	69	3
15	500	750	6,35	0,67	42	50	0
16	500	750	3	0,67	41	54	0

Tabela de Resultados dos ensaios de Fenton no lixiviado usando os fatores [H₂O₂], [FeT] e tempo.

Experimento	Fatores			Relação [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺]	Variáveis resposta		
	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	Tempo		Redução DQO %	Redução COT %	H ₂ O ₂ residual%
1	60	60	60	1,0	30	2	28
2	90	60	60	1,5	32	2	47
3	60	30	60	2,0	22	4	70
4	90	30	60	3,0	11	33	76
5	60	60	120	1,0	41	19	7
6	90	60	120	1,5	45	38	18
7	60	30	120	2,0	32	9	43
8	90	30	120	3,0	18	34	57
9	60	60	60	1,0	38	11	28
10	90	60	60	1,5	32	12	51
11	60	30	60	2,0	26	8	70
12	90	30	60	3,0	11	21	80
13	60	60	120	1,0	51	17	9
14	90	60	120	1,5	47	24	18
15	60	30	120	2,0	34	8	46
16	90	30	120	3,0	22	22	63