

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

RICARDO HENRIQUE SANTIN DA ROSA

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE
METILENO POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO, 2016

Ricardo Henrique Santin da Rosa

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE
METILENO POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Câmpus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos

Orientação: Prof^aDr^a Viviane S. Lobo

Toledo, 2016.

**TERMO DE APROVAÇÃO
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

RICARDO HENRIQUE SANTIN DA ROSA

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE
METILENO POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *Campus* Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Profª Drª Viviane da Silva Lobo

Profº Drº Eduardo Bittencourt Sydney

Profº Drº Renato Eising

Toledo, 2016¹

¹ A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

RESUMO

Da Rosa, Ricardo H. S. **Avaliação da degradação do corante azul de metileno por diferentes processos oxidativos avançados**. 2016. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso, curso superior de Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2016.

O corante catiônico azul de metileno é um corante de amplo uso dentro de algumas indústrias, principalmente as indústrias do ramo têxtil, e também em laboratórios de pesquisas nas Universidades. O tratamento de soluções contendo corantes, muitas vezes, é complexo e caro, por conta disso, em alguns casos, são realizados descartes inadequados dessas soluções. Por este motivo é de suma importância que sejam realizados novos estudos para tratamentos de soluções contendo corante, que sejam mais baratos, rápidos e eficientes. Este trabalho teve como foco avaliar a aplicação de diferentes processos oxidativos avançados para degradação do corante catiônico azul de metileno em solução. Foram aplicados os métodos Fenton e foto-Fenton contendo diferentes combinações de quantidades de reagentes, além da irradiação de raios UV no segundo método, e também foi utilizado o método fotolítico, que se usou apenas a irradiação de raios UV para degradação, através de uma lâmpada de vapor de mercúrio. Os métodos Fenton e foto-Fenton apresentaram alta eficiência de 92,34% e 96,40%, respectivamente, com pouca quantidade de reagentes e tempos pequenos para degradação. Já o método fotolítico apresentou uma baixa eficiência de 24,18%, mesmo com tempo extremamente grande, 13 horas, em reação. Dentre as três técnicas a que se mostrou mais eficiente foi a de foto-Fenton, utilizando menor quantidade de reagentes, mas obtendo alta eficiência em pouco tempo de reação.

Palavras-chave: azul de metileno; POA; degradação.

ABSTRACT

Rosa, Ricardo H. S. **Evaluation of degradation of blue methylene by different advanced oxidation processes.** 2016.f. Work Completion of course, college of Technology in Chemical Process –Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2016.

Blue methylene cationic dye have a broad use as coloring in some industries, especially in textile industry, and also in the universities research laboratories. The treatment of solutions containing dyes often are complex and expensive, because of that, in some cases, improper disposal of these solutions are made. For this reason it is extremely important to realize new studies for treatments of colored solutions that are cheaper, fast and efficient. This work was focused on the evaluation of the application from different advanced oxidation processes for degradation of a solution containing the dye blue methylene catiônico. The Fenton methods were applied and photo-Fenton containing combinations of different amounts of reagents, besides of UV irradiation in the second method, and we also used the photolytic method which used only the UV irradiation by a mercury vapor lamp to degrade the dye. The Fenton methods and photo-Fenton showed high efficiency, 92.34% and 96.40%, respectively, with small amounts of reagents and extremely small time for degradation. The photolytic method showed low efficiency of 24.18%, even with lot amount of time, 13 hours in reaction. Among the three techniques the one that was more efficient was the photo-Fenton, using less reagents, and obtaining high efficiency in a short reaction time.

Keywords: methylene blue; POA; degradation

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

POA	Processos Oxidativos Avançados
•HO	Radical Hidroxila
a.C	Antes de Cristo
UV	Ultravioleta
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
FeSO ₄	Sulfato Ferroso
mg	Miligrama
mL	Mililitros
L	Litros
nm	Nanômetros
ton	Tonelada
λ	Comprimento de onda
W	Watts
A _i	Absorvância em um tempo reacional qualquer
A ₀	Absorvância no tempo zero
C _i	Concentração em um tempo reacional qualquer
C ₀	Concentração no tempo zero
A	Absorvância
E	Absortividade molar
b	Caminho óptico
c	Concentração
R ²	Coeficiente de determinação

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante azul de metileno	15
Figura 2 – Fotólise com espécies doadoras (B) e receptoras (A) de elétrons	20
Figura 3 – Foto-reator utilizado nos testes de degradação do azul de metileno	24
Figura 4 – Espectro de absorção do Azul de metileno em diferentes concentrações	27
Figura 5 – Curva de calibração do Azul de metileno $\lambda_{\text{máx}}=665\text{nm}$	29
Figura 6 – Resultados obtidos método Fenton	31
Figura 7 – Resultados obtidos método Fotolítico	34
Figura 8 – Resultados obtidos método Foto-Fenton	36
Figura 9 – Resultados obtidos método Fenton	40
Figura 10 – Resultados obtidos método Foto-Fenton	41
Figura 11 – Gráficos das ordens da cinética de reação. Teste 4 método Fenton	42
Figura 12 – Gráficos das ordens da cinética de reação. Teste 3 método Foto-Fenton	42
Figura 13 – Gráficos das ordens da cinética de reação. Método Fotolítico	42
Figura 14 – Comparação dos resultados obtidos dos três métodos	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Combinações de reagentes para testes pelo método Fenton de degradação do corante Azul de metileno	23
Tabela 2 – Combinações de reagentes para testes pelo método Foto-Fenton de degradação do corante Azul de metileno	24
Tabela 3 – Valores de pH iniciais e finais para cada teste do método Fenton de degradação do corante Azul de metileno	38
Tabela 4 – Valores de pH iniciais e finais para cada teste do método foto-Fenton e Fotolítico de degradação do corante Azul de metileno.....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS.....	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos Específicos	11
1.2 JUSTIFICATIVA.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 CORANTES.....	13
2.1.1 Corantes relacionados com o meio ambiente	14
2.2 AZUL DE METILENO	14
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	15
2.3.1 Método Fenton	16
2.3.2 Método Foto-Fenton.....	18
2.3.3 Método fotolítico	19
2.4 CINÉTICA DE REAÇÕES.....	20
3 MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 TESTES DE DEGRADAÇÃO	22
3.1.1 Curva de calibração	22
3.1.2 Testes de degradação do azul de metileno pelo método Fenton.....	22
3.1.3 Testes de degradação do azul de metileno pelo método foto-Fenton.....	23
3.1.4 Teste da fotodegradação do azul de metileno usando luz na região do Ultra-Violeta – Método fotolítico	25
3.1.5 Eficiência da descoloração e concentração remanescente do corante na solução.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	27
4.1.1 Degradação do azul de metileno por método Fenton	30
4.1.2 Degradação do azul de metileno pelo método fotolítico.....	Error! Bookmark not defined.
4.1.3 Degradação do azul de metileno pelo método foto-Fenton.....	35
4.2 Medidas de pH dos meios reacionais dos processos Fenton, foto-Fenton e fotolítico	38
4.3 CÁLCULOS DA EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO E CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE	40
4.4 CINÉTICA DE REAÇÃO DOS TESTES MAIS EFICIENTES.....	42

4.5 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	44
5. CONCLUSÃO.....	46
6. REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

O termo desenvolvimento sustentável vem ganhando foco nas últimas décadas em todos os setores preocupados com o meio ambiente seja nas universidades, no meio político, científico ou até mesmo empresarial. Com o grande desenvolvimento das indústrias em todo o mundo, tornou-se de fundamental importância que se ponha em prática as atitudes necessárias para que tal termo seja empregado corretamente fazendo jus ao seu significado.

O cuidado com o meio ambiente de um modo geral, como já citado, está em pauta em todo o mundo, mas um aspecto muito importante é a poluição dos corpos hídricos devido ao lançamento de efluentes carregados de metais pesados e tóxicos, compostos orgânicos e corantes nos leitos dos rios, efluentes estes gerados pelas grandes indústrias.

O setor têxtil está entre os maiores poluidores de água do planeta, além de ser também, o setor que mais requer água para a atividade de seus processos. A grande preocupação é que geralmente não é feito o devido tratamento ou, em certos casos, nenhum tratamento dos efluentes gerados nesses processos, sendo assim lançada nos leitos e mananciais uma água totalmente contaminada, contendo dentre outras espécies, corantes e uma série de metais pesados (alumínio, chumbo e cromo, por exemplo).

As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies; além disso, apresentam-se como recalitrantes e potencialmente cancerígenas (PETERNEL; KOPRIVANAC; KUŠIĆ, 2006).

O desenvolvimento de tecnologias novas, eficazes e de baixo custo para o tratamento desses efluentes faz-se necessária, assim tornando-se o foco nos campos de pesquisa. Desta forma são conhecidos os processos oxidativos avançados (POA) que se destacam por poderem ser utilizados na eliminação (mineralização) de componentes tóxicos e danosos, uma vez que destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase. O termo POA é usado para descrever os processos oxidativos em que radicais hidroxilas ($\bullet\text{HO}$) altamente reativos, atuam

como oxidantes principais (POULOPOULOS; ARVANITAKIS; PHILIPPOPOULOS, 2006; KUŠIĆ *et al.*, 2007).

Embora os POA apresentem vantagens significativas sobre os métodos convencionais de tratamento, um dos obstáculos para a aplicação em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo dos reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia, como a luz ultravioleta (GALINDO *et al.*, 2001).

Este trabalho visa estudar a degradação de uma solução contendo o corante catiônico azul de metileno, muito utilizado em vários processos químicos, tanto nas indústrias como no universo acadêmico, gerando uma grande quantidade de resíduo. Abordou-se as três técnicas comumente utilizadas para degradações químicas de corantes, os POAFenton, foto-Fenton e fotolítico, estudando as variáveis do processo como quantidade de reagentes utilizados e tempo para degradação das soluções, a fim de obter respostas sobre um teste mais eficiente e mais econômico com relação à quantidade de reagentes gastos e tempo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação das soluções residuais contendo o corante azul de metileno, pelas diferentes técnicas de POA.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Testar a descoloração do corante azul de metileno pelo método de degradação por Fenton;

- Testar a descoloração do corante azul de metileno pelo método foto-Fenton;
- Testar a descoloração do corante azul de metileno pelo método fotolítico;
- Estudar a cinética química dos três métodos;
- Comparar os resultados mais eficientes dos três métodos.

1.2 JUSTIFICATIVA

É notável que atualmente o meio ambiente venha sofrendo com o avanço da evolução tecnológica. As indústrias, principalmente, estão a cada dia crescendo mais, produzindo mais, e,consequentemente, gerando mais resíduos de seus processos. Nesse aspecto, faz-se necessário um controle do tratamento e descarte de tais resíduos, que quando não realizado, gera diversos problemas ambientais, tendo destaque para a poluição dos corpos hídricos, pelos efluentes líquidos.

Não somente as indústrias geram resíduos, as instituições de ensino e pesquisa, por exemplo, geram uma grande variedade de resíduos sólidos e líquidos provenientes de suas atividades.

O tratamento dos resíduos, principalmente os líquidos, é caro e por vezes complexo. Nesse contexto é importante o estudo de técnicas mais simples de aplicação, e por vezes mais baratas, para o tratamento de resíduos líquidos, para que os mesmos possam ser despejados nos corpos hídricos sem risco de contaminação ao meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORANTES

Corantes e pigmentos orgânicos podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material, lhe conferem cor. Os corantes são retidos no material por adsorção, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes. Os pigmentos, por serem, geralmente, insolúveis em água, são usualmente aplicados por meio de veículos (excipientes líquidos), que podem ser o próprio substrato.

Desde há pelo menos 30 mil anos, pigmentos naturais têm sido utilizados em pintura, mas já nas mais antigas obras conhecidas os mesmos foram usados com pigmentos artificiais, como acontece atualmente (CRUZ, 2005). O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-fumo (*CarbonBlack*). Por volta de 3.000 a.C., foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio. Sabe-se que os caçadores do Período Glacial pintavam, com fuligem e ocre, as paredes das cavernas reservadas ao culto, criando obras que resistem há milênios. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. O vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido de um molusco chamado *Murex*, um caramujo marinho. Outro corante também muito utilizado era o índigo natural, conhecido desde os egípcios até os bretões, extraído da planta *Isatistinctoria* (ABIQUIM, 2012).

Os corantes naturais eram extraídos essencialmente de flores, sementes, frutos, cascas e raízes de plantas ou de insetos e moluscos através de processos complexos que envolviam diversas operações como maceração, destilação, fermentação, decantação, precipitação, filtração, etc.. Contudo, poucas eram as substâncias que possuíam as características de estabilidade à luz e à lavagem inerentes de um corante têxtil (CANDEIAS, 2005).

2.1.1 Corantes relacionados com o meio ambiente

Nas últimas décadas os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais sérios e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento da população mundial e ao aumento da atividade industrial. Com estes fatores os problemas devido à atuação humana têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, do ar e da água (KUNZ *et al.*, 2002).

Corantes sintéticos são um dos maiores poluentes industriais e contaminantes de água. Durante as sínteses e usos de corantes orgânicos, ao menos 4% da produção de corantes é perdida por ano, nos efluentes industriais (COUGHLIN *et al.*, 2003 apud PETERNEL; KOPRIVANAC; KUSIC; 2006).

O maior problema está na grande utilização de corantes, que em grande parte demonstram-se resistentes ao tratamento biológico convencional. Os efluentes derivados dos processos de tingimento apresentam forte coloração, sendo fonte de poluição visual, e oferecendo sérios riscos de impacto ambiental e ocasionando prejuízos incalculáveis a toda a biota aquática (BRITO-PELEGRINE; PELEGRINI, 2006). Esses corantes são mistura de compostos com estrutura molecular complexa, sendo na maioria dos casos, produtos estáveis e de difícil biodegradação (FORGIARINI, 2006).

2

2.2 AZUL DE METILENO

De acordo com MERCK & CO. (1952), o corante denominado “azul de metileno” (Figura 1) tem na química a nomenclatura “cloridrato de metiltiamina”, de composição química $C_{16}H_{18}SN_3Cl \cdot 3H_2O$. Trata-se de um corante catiônico,

^{2 2} Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Bishop, P.L., 2003. High performance degradation of azo dye Acid Orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains.

ou seja, que em solução aquosa dissocia-se em ânions cloreto e cátions “azul de metileno”. É um corante pouco tóxico, que absorve intensamente na região do UV-visível ($\lambda_{\text{máx}} = 665\text{nm}$ em água).

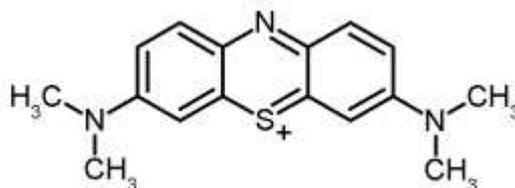


Figura 1: Estrutura molecular do corante azul de metileno.
Fonte: Helena C. J., 2008

Como reportado por Lima (2004 *apud* LIMA 2007), o azul de metileno é um corante de caráter hidrofílico; entretanto, quando metilado apresenta caráter hidrofóbico, devido às reações que ocorrem entre o corante e este grupamento.

Segundo Fabrício *et al.* (2009), o corante azul de metileno é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e náilon. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados como anti-sépticos. O azul de metileno apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto que está presente em antihistamínicos e antipsicóticos.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Desde o surgimento dos POA, no início da década de 1980, esta tecnologia foi reconhecida como a possível solução ambiental para tratamento de espécies orgânicas e, desde então, a foto catálise heterogênea tem sido muito estudada para tratamento de compostos inorgânicos também. Além das vantagens ressaltadas, outro grande conveniente deste método é a

possibilidade do uso de energia solar como fonte de irradiação (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxilas ($\cdot\text{HO}$) são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre os principais mecanismos podem-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido/ferroso (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como óxido de zinco, óxido de alumínio e dióxido de titânio, dentre outros (foto catálise heterogênea) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O processo oxidativo é um dos métodos mais comumente usados para a descoloração, devido principalmente à simplicidade de aplicação. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e precisa ser ativado por algum meio, por exemplo, luz ultravioleta. O método varia dependendo da maneira com que o peróxido de hidrogênio é ativado. A oxidação química remove o corante do efluente através da oxidação resultando na quebra dos anéis aromáticos das moléculas do corante (TICIANE SAUER, 2002).

Embora os processos oxidativos apresentem significativas vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento, um dos obstáculos para a aplicação dos POA em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo dos reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia como a luz ultravioleta (GALINDO *et al.*, 2001).

2.3.1 Método Fenton

Em 1894, ocorreu o primeiro relato sobre a oxidação com íon ferroso, por H. J. H. Fenton, quando conseguiu oxidar ácido málico na presença de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, outros estudos comprovaram a eficiência da combinação de H_2O_2 com sais de ferro na oxidação de várias substâncias orgânicas (WALLING, 1975).

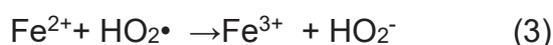
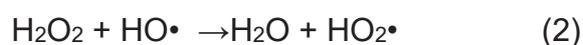
Estudos demonstram que o método Fenton apresenta alta eficiência na remoção de corantes azo (ZHANG *et al.*, 2007), além de estudos realizados

com outros poluentes orgânicos como p-cloro-fenol (KWON *et al.*, 1999), trihalometanos (TANG; TASSOS, 1997), aminas aromáticas (CASERO *et al.*, 1997), etileno-glicol (McGINNIS *et al.*, 2001), nitro-fenóis (GOI; TRAPIDO, 2002), surfactantes (KITIS, 1999), pesticidas (SCOTT *et al.*, 1995; PIGNATELLO *et al.*, 1995), alguns azo corantes comerciais e efluentes têxteis (KANG, CHANG, 1997; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001; KANG *et al.*, 2002).

Atualmente, o método que se utiliza da combinação do peróxido de hidrogênio com uma fonte de íons ferrosos, denominado de método de oxidação por reagente Fenton, continua sendo o método mais difundido para aplicação de tratamentos ambientais. Sendo que os íons ferrosos são o catalisador que provoca a formação de radicais hidroxilas a partir do H₂O₂ (Equação 1) (ZHANG *et al.*, 2007):



Para otimizar ou obter maior eficiência na reação de Fenton, é essencial estabelecer condições ácidas da solução aquosa a ser tratada, além de definir e manter a dosagem correta dos reagentes. Constata-se isto, pois, no caso de se ter excesso de peróxido de hidrogênio, a reação representada pela Equação 2 será favorecida, a qual compete pelo $\cdot\text{HO}$ no processo de oxidação. Além disso, o radical HO₂ \cdot pode oxidar os íons Fe²⁺ (Equação 3), causando uma deficiência na produção de $\cdot\text{HO}$ (DI PALMA *et al.*, 2006).

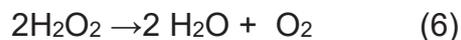
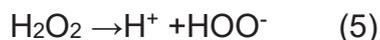


O processo de reação Fenton aceita a seguinte simplificação (Equação 4), determinada por Walling (1975):



Esta equação novamente enfatiza que em solução ácida, a energia requerida para a transferência de elétrons de Fe²⁺ para H₂O₂ é mínima e que a

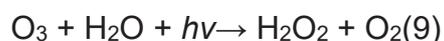
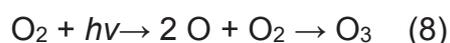
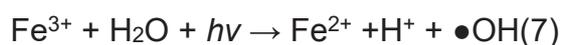
decomposição do peróxido devido à ocorrência das reações (Equações 5 e 6) é insignificante:



O método é assinalado como um método que promove completa degradação da parte cromófora de qualquer corante orgânico, sintético ou não, com tempos menores que uma hora e degradação parcial da parte primordial do substrato que fixa na superfície de interesse (SALVADOR, 2011).

2.3.2 Método Foto-Fenton

A técnica combina as duas técnicas acima explicadas, é uma associação de H_2O_2 , os íons ferrosos (método Fenton) e a radiação UV (fotólise homogênea), assim, a produção de $\bullet\text{HO}$ é em maior quantidade do que em ambos os métodos. (SILVA, OLIVEIRA, NOGUEIRA, 2004). Nas Equações 7, 8 e 9 observa-se a formação das hidroxilas, do ozônio e peróxido de hidrogênio como oxidantes principais e auxiliares (Salvador, 2011).



A quantidade de matéria orgânica degradada, em função do tempo e da quantidade de $\bullet\text{HO}$ formadas é mais eficiente do que os demais. Um fato interessante é que a presença de radiação UV pode gerar outros oxidantes auxiliares no processo, como é o caso do O_3 e do H_2O_2 (SILVA, OLIVEIRA, NOGUEIRA, 2004).

Em relação às limitações dos POA, tem-se a formação de produtos intermediários tóxicos (RAY *et al.*, 2004), entretanto o processo Fenton associado com irradiação UV, permite que ocorra a completa mineralização

dos compostos que estão sendo degradados, para dióxido de carbono e água, inclusive de sub-produtos como ácidos oxálico e acético (LEWINSKY, 2007; VOGELPOHL, 2007). Outra desvantagem é que é necessário o controle de pH entre 2,6 e 3,0 para garantir a melhor performance do sistema (POYATOS *et al.*, 2010).

Considerando os aspectos positivos do sistema foto-Fenton, pode-se citar redução, ou até não formação de lodo, o qual é característico do processo Fenton, redução no tamanho do reator visto que a velocidade de reação é expressiva (POYATOS *et al.*, 2010) e condução do processo em temperatura e pressão ambiente e em fase homogênea. Além disso, dentre os reagentes utilizados o ferro é um componente abundante e não tóxico, o peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio e ambientalmente seguro, desde que esteja diluído (ORTIZ, 2006).

2.3.3 Método fotolítico

O método de degradação fotolítica, também denominado de fotólise, tem como princípio a exposição de uma solução, contendo o grupo cromóforo eligante, em uma radiação ultravioleta (UV), que é capaz de promover sua degradação.

Essa exposição acontece em um meio que pode conter, ou não, peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em uma análise microscópica trata-se de um semicondutor na presença da radiação UV (lâmpada de mercúrio, por exemplo), esta radiação tem como função promover a excitação da solução em exposição. Então se gera um par de elétron-lacuna ($e-h^+$). A partir disso, forma-se $\bullet HO$ pela reação com a lacuna (Figura 2), que já tem um potencial oxidante, então, agrega-se esses dois potenciais e atacam os compostos orgânicos presentes na superfície da partícula do catalisador (presos por adsorção), promovendo a oxidação e, conseqüentemente, a degradação/mineralização de forma completa por um método econômico e muito viável (KUNZ *et al.*, 2000).

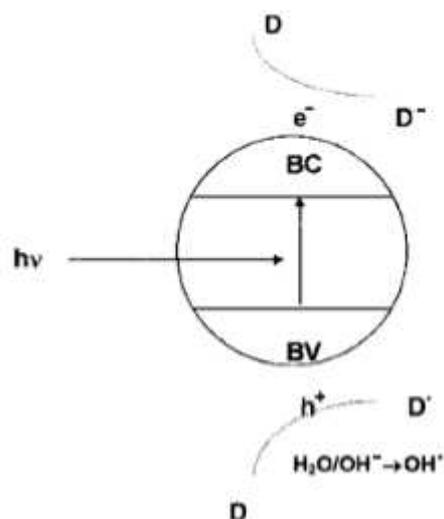


Figura 2: Fotólise com espécies doadoras (B) e receptoras (A) de elétrons
 Fonte: FREIRE *et. al.*, (2000).

Contudo, alguns pontos são ineficazes e podem tornar o método não viável economicamente, já que muitas vezes se faz necessidade de uma fonte artificial como radiação UV, logo quando envolve uma escala maior é um ponto que dificulta o processo. A radiação não consegue penetrar totalmente no meio e, assim, abranger todo o sistema, além de que, os fotocatalisadores são um problema para serem separados da solução, pois estão contidos em suspensões muito finas, então, trata-se de outro impedimento quando se quer trabalhar em escala industrial (KUNZ *et al.*, 2000).

2.4 CINÉTICA DE REAÇÕES

Os métodos para determinação de ordens de reação dos POA, com ou sem irradiação, podem variar de acordo com as constantes presentes na velocidade de cada reação (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009)

Para seter certeza de qual ordem de reação trata-se a degradação, faz-se necessário gerar um gráfico para cada possível ordem: Para reações de ordem zero, usa-se um gráfico da concentração da solução A (Ca) pelo tempo decorrente. Nas reações de ordem unitária se refere a plotagem do $\ln Ca$ por

tempo. As reações de segunda ordem são representadas por $1/C_a$ pelo tempo da reação. Assim, o termo que apresentar maior R^2 determina-se a ordem da reação (LEVENSPIEL, 2000).

Trata-se de uma técnica que possibilita acabar com interferências que se referem às reações paralelas, assim, é possível focar uma única variável e determinar a ordem de reação (ordem zero, primeira ou segunda) de acordo com a plotagem de um gráfico que vá de acordo com sua respectiva ordem (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

Estudos comprovaram que uma degradação fotolítica, sem o uso de catalisadores, satisfaz uma cinética de ordem zero, e quando se adiciona algum catalisador e passa-se para um método foto-Fenton, por exemplo, altera esse padrão o qual deve ser comprovado através dessa plotagem gráfica (SOUZA; FARIAS, 2008).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 TESTES DE DEGRADAÇÃO

3.1.1 Curva de calibração

Inicialmente foi elaborada uma curva de calibração com várias soluções, de diferentes concentrações, com o objetivo de quantificar o corante azul de metileno e definir a melhor concentração a ser testada nos métodos de degradação.

As soluções utilizadas para obtenção da curva de calibração tiveram as seguintes concentrações: 1,0 mgL⁻¹, 2,0 mg L⁻¹, 2,5 mg L⁻¹, 3,0 mg L⁻¹, 3,5 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹e 4,5 mg L⁻¹. Os espectros de varredura, assim como as absorvâncias, das soluções foram obtidos em espectrofotômetro PG Instruments, modelo T80+ UV/Vis.

Com os resultados de absorvância, no comprimento de onda de 665nm, sendo este, de acordo com Bertonef *al.*(2010), o comprimento onde se observa o máximo de absorção para o azul de metileno, foi possível obter a curva de calibração, e a equação da reta, que foram utilizadas para quantificação do corante.

3.1.2 Testes de degradação do azul de metileno pelo método Fenton

Para os testes de degradação pelo método Fenton, utilizou-se a solução mais adequada dentre as soluções preparadas para obtenção da curva de calibração, que foi a concentração de azul de metileno que obteve o resultado para absorvância mais próximo de 1,0.

Cadateste foi realizado em regime batelada e temperatura ambiente. Foram utilizados béqueres de 250 mL, cobertos por papel alumínio evitando

exposição e interferência de luz, e um volume total para reação de 100mL contendo a solução colorida com diferentes combinações de quantidades dos reagentes, sendo eles o sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, ambos com concentração de 0,1 mol/L. Além disso, todas as soluções foram mantidas sob agitação, com agitador magnético (modelo 114, Nova Ética), durante os testes de degradação. As diferentes combinações de reagentes utilizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Combinações de reagentes para testes de degradação pelo método Fenton do corante azul de metileno

Testes	H ₂ O ₂ (0,1 mL na solução)	FeSO ₄ (0,1 mL na solução)
1	0,10	0,10
2	0,10	0,50
3	0,20	0,10
4	0,20	0,50
5	0,25	0,10
6	0,25	0,50
7	0,30	0,10
8	0,30	0,50

De cada teste foi realizada análise espectrofotométrica e leitura do pH da solução, com retirada de alíquota antes da adição dos reagentes, imediatamente depois da adição dos reagentes, e depois em tempos pré-determinados de 5 em 5 minutos para acompanhamento da reação até que a mesma termine com a descaracterização da banda de absorção do azul de metileno, ou quando se observar que a variação na absorvância da solução é muito baixa, podendo ser desconsiderada.

O tempo total mínimo para estes testes foi estabelecido em 30 minutos, mesmo que houvesse total degradação antes deste tempo.

3.1.3 Testes de degradação do azul de metileno pelo método foto-Fenton

O método foto-Fenton para degradação do corante foi realizado na presença de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sem o bulbo de

proteção, em um foto-reator disponível na universidade, além da adição das diferentes combinações de reagentes, apresentadas também na Tabela 2.

Tabela 2: Combinações de reagentes para testes de degradação pelo método foto-Fenton do corante azul de metileno

Testes	H ₂ O ₂ (0,1 mL na solução)	FeSO ₄ (0,1 mL na solução)
9	0,10	0,10
10	0,10	0,50
11	0,20	0,10
12	0,20	0,50
13	0,25	0,10
14	0,25	0,50
15	0,30	0,10
16	0,30	0,50

Foram considerados os mesmos parâmetros do teste anterior, como volume reacional, tempo de reação e as amostras permaneceram sob agitação durante todo teste, com auxílio de um agitador magnético (modelo 114, Nova Ética).

Na Figura 3 é apresentado o foto-reator utilizado para os testes.



Figura 3: Foto-reator utilizado nos testes de degradação do azul de metileno

De cada teste foi realizada análise espectrofotométrica e leitura do pH da solução, com retirada de alíquota antes da adição dos reagentes, imediatamente depois da adição dos reagentes, e depois em tempos pré-

determinados de 5 em 5 minutos para acompanhamento da reação até que a mesma termine com a descaracterização da banda de absorção do azul de metileno, ou quando se observar que a variação na absorvância da solução é muito baixa, podendo ser desconsiderada.

As alíquotas foram retiradas com auxílio de uma pipeta de Pasteur, para que o béquer não precisasse ser retirado do foto-reator, evitando tempos sem exposição à luz ultravioleta.

O tempo total mínimo para estes teste foi estabelecido em 30 minutos, mesmo que houvesse total degradação antes deste tempo.

3.1.4 Teste da fotodegradação do azul de metileno usando luz na região do Ultra-Violeta – Método fotolítico

Para realização deste teste, utilizou-se apenas da lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo) acoplada ao foto-reator, o mesmo sistema que foi utilizado para desenvolvimento do método de foto-fenton.

Este teste foi realizado considerando somente a fonte de raios ultravioleta (lâmpada de mercúrio) para degradação do corante. Foram utilizados béqueres de 250 mL contendo 100 mL do corante, este permaneceu sob agitação durante todo o teste, com auxílio de um agitador magnético (modelo 114, Nova Ética).

Da mesma maneira que dos outros testes, foi realizada análise espectrofotométrica e leitura do pH antes do início da reação, e depois em tempos pré-determinados. Devido à ausência de catalisadores neste teste, era sabido que seria necessário um maior tempo para a degradação, logo se adotou tempos diferentes para coleta de alíquota e análises, sendo que aconteceram seguindo o seguinte sistema: análises antes da exposição à luz, após 5 minutos em exposição, após 15 minutos, após 30 minutos e depois disso leituras de hora em hora para acompanhamento da reação.

3.1.5 Eficiência da descoloração e concentração remanescente do corante na solução

Tendo como objetivo a avaliação das diferentes técnicas para degradação do corante azul de metileno, torna-se de suma importância o cálculo e a avaliação dos seguintes parâmetros: eficiência da descoloração e concentração remanescente do corante na solução depois das reações.

Sendo assim, ao final de cada teste, de cada método, calculou-se a eficiência da descoloração, a partir das absorvâncias iniciais e finais medidas, que segundo Salgado *et al.* (2008) obedece a seguinte equação 10:

$$\text{Eficiência da descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{a_i}{a_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde:

a_i = absorvância final das amostras em um tempo reacional qualquer;

a_0 = absorvância inicial das soluções coloridas.

A concentração remanescente do corante em solução será avaliada no comprimento de onda de 665 nm, pois de acordo com Bertonet *al.* (2010) é o comprimento de onda máximo observado para o azul de metileno. Para o cálculo desta concentração utilizaremos a equação 11 abaixo, de acordo com Salgado *et al.* (2008).

$$\frac{C_i}{C_0} \times 100 = \frac{a_i}{a_0} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

C_i = concentração de corante em um tempo qualquer de amostragem;

C_0 = concentração inicial de corante;

a_i = absorvância em 665 nm correspondente a C_i ;

a_0 = absorvância em 665 nm correspondente a C_0 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Objetivando quantificar o corante azul de metileno, e definir a melhor concentração para os testes de degradação, realizaram-se leituras espectrofotométricas com concentrações pré-definidas para elaboração da curva de calibração. Na Figura 4 estão apresentados os espectros de absorção para as soluções preparadas com o corante azul de metileno:

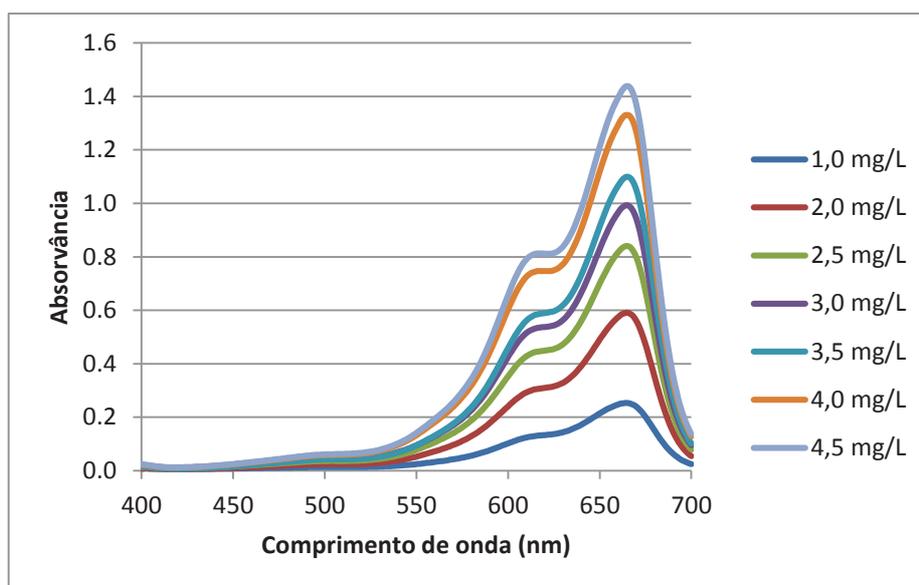


Figura 4: Espectros de absorção do azul de metileno em diferentes concentrações.

Para elaboração e análise da curva de calibração, é necessário que as soluções preparadas obedeçam a Lei de Beer-Lambert, que mostra pela equação 12 que a absorvância (A) de uma solução é diretamente proporcional à concentração (c) da espécie absorvente e ao caminho óptico (b) da cubeta utilizada e ainda ao coeficiente de absorvância molar da mesma espécie, a absorvente.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (12)$$

Levando em consideração esta Lei e seus pressupostos, sabe-se que até um limite de concentração, não muito alto, existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração da substância absorvente. Portanto, mantendo-se o caminho óptico constante, pode-se determinar a concentração de uma espécie em solução, através da medida de absorvância (FERNANDEZ, 2010).

Para soluções com alta concentração, a relação da Lei não é linear, pois nestas condições a interação entre as moléculas é maior, ocasionando uma alteração no coeficiente molar. Por outro lado os elétrons da camada externa interagem eletrostaticamente de modo repulsivo, interferindo na radiação. Isso provoca, em geral, uma diminuição da absorvância da espécie, que deixa de ser proporcional à concentração (GARCIA, 2009).

Isto posto, adotou-se como adequado trabalhar com a solução que tenha leitura de absorvância com máximo em 1,0, ou a mais próxima a este valor.

Observando os espectros das absorvâncias em relação a cada concentração, nota-se que as soluções com concentração de 3,5 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹ e 4,5 mg L⁻¹ tiveram valores de absorvância que ultrapassaram o valor de 1,0, estipulado com limite para concentração mais adequada para os testes. Concluiu-se então, que a concentração que mais se aproximou de 1,0 foi a solução com concentração de 3,0 mg L⁻¹, logo esta foi a escolhida para a realização dos testes de degradação do corante azul de metileno.

Pode-se também concluir com os espectros que, assim como citado por Bertonet *al.* (2010), o pico máximo de absorção para o corante azul de metileno foi no comprimento de onda de 665 nm. A Figura 5 apresenta a curva de calibração obtida com as absorvâncias no comprimento de onda de 665 nm.

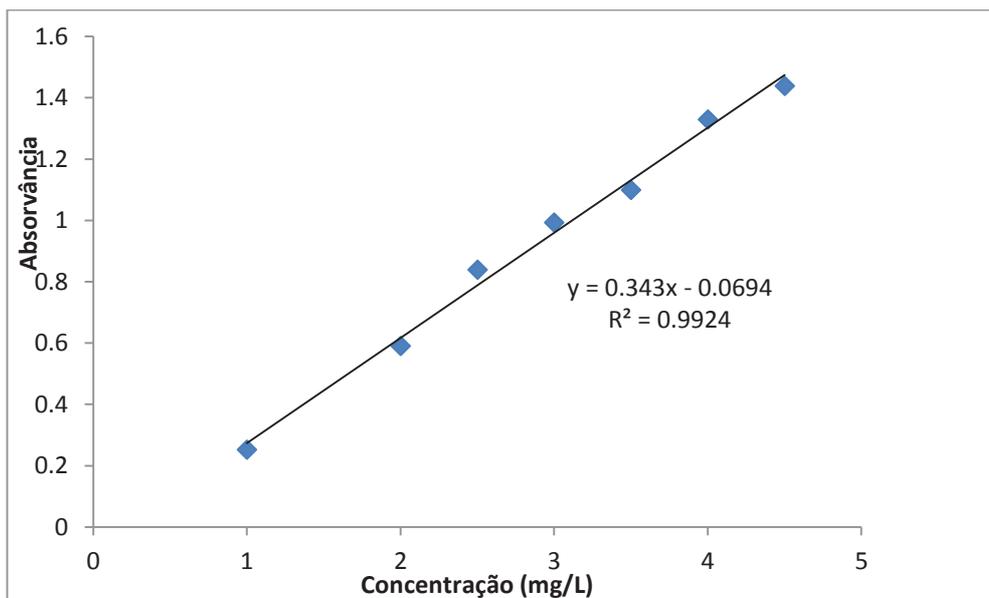


Figura 5: Curva de calibração do azul de metileno $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$.

Com o objetivo de determinar se os valores observados se ajustam ao modelo estatístico linear proposto, gerou-se a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2), que confere a correlação, ou não, entre as absorvâncias e as concentrações. Este coeficiente varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores obtidos. Quanto maior o R^2 , mais explicativo é o modelo, ou seja, melhor se ajusta a ele.

A curva obtida apresentou ótima concordância entre os valores, resultando em um coeficiente (R^2) maior que 0,99. Este valor de R^2 significa que 99,20% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo, e este resultado pode ser considerado como ótimo.

Levando em consideração os desvios da Lei de Beer-Lambert, a curva de calibração e seu coeficiente de determinação, conclui-se então que a escolha da solução com concentração de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ é sim a mais adequada para realização dos testes de degradação do corante azul de metileno.

4.1.1 Degradação do azul de metileno pelo método fotolítico

Neste método o objetivo foi promover a degradação do corante azul de metileno utilizando somente a fonte de irradiação UV como geradora de radicais hidroxila, que fariam a oxidação dos grupos cromóforos na molécula do corante.

Na Figura 7 é apresentado o gráfico plotado com os resultados das análises espectrofotométricas da solução de corante, nos tempos pré-determinados.

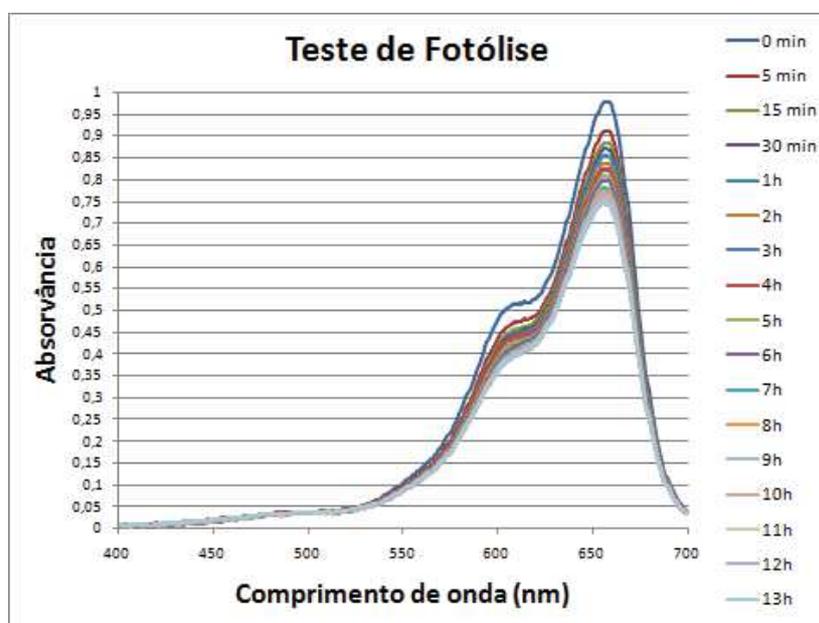


Figura 7: Resultados obtidos método fotolítico

Avaliando os resultados apresentados no gráfico, nota-se que, nestas condições, o método foi totalmente inviável ao que se propôs. Não houve degradação da estrutura do corante mesmo depois de longo tempo em reação, que no total foram de 13 horas.

Além de extremamente demorada, outro parâmetro pode ter resultado em interferências nos resultados, a temperatura no interior do foto-reator utilizado. O foto-reator utilizado continha na parede de trás, 2 coolers que tinham como função tentar diminuir a temperatura interna no reator, trocando

temperatura do ar interno (mais quente) com o ar externo (mais frio). A temperatura interna do foto-reator se eleva, devido à lâmpada de vapor que emite os raios UV, aumentando assim a temperatura do meio, que ficou em torno de 30°C durante o teste, o que pode ter levado a certa evaporação da amostra, concentrando a mesma, e por consequência retardando ou diminuindo a eficácia do método.

4.1.2 Degradação do azul de metileno por método Fenton

Neste teste, objetivou-se que a degradação do corante acontecesse somente com a oxidação a partir do radical hidroxila, que, segundo Salvador (2011), tem por característica uma elevada capacidade de degradação oxidativa, portanto, é capaz de reagir com um grande e variado número de compostos orgânicos, acarretando uma degradação completa e, dependendo das concentrações dos reagentes utilizados, rápida. Em especial nos corantes sua ação é localizada nas insaturações do cromóforo, e como essa estrutura fornece a coloração particular de cada solução, promove a descoloração da solução (SALVADOR, 2011).

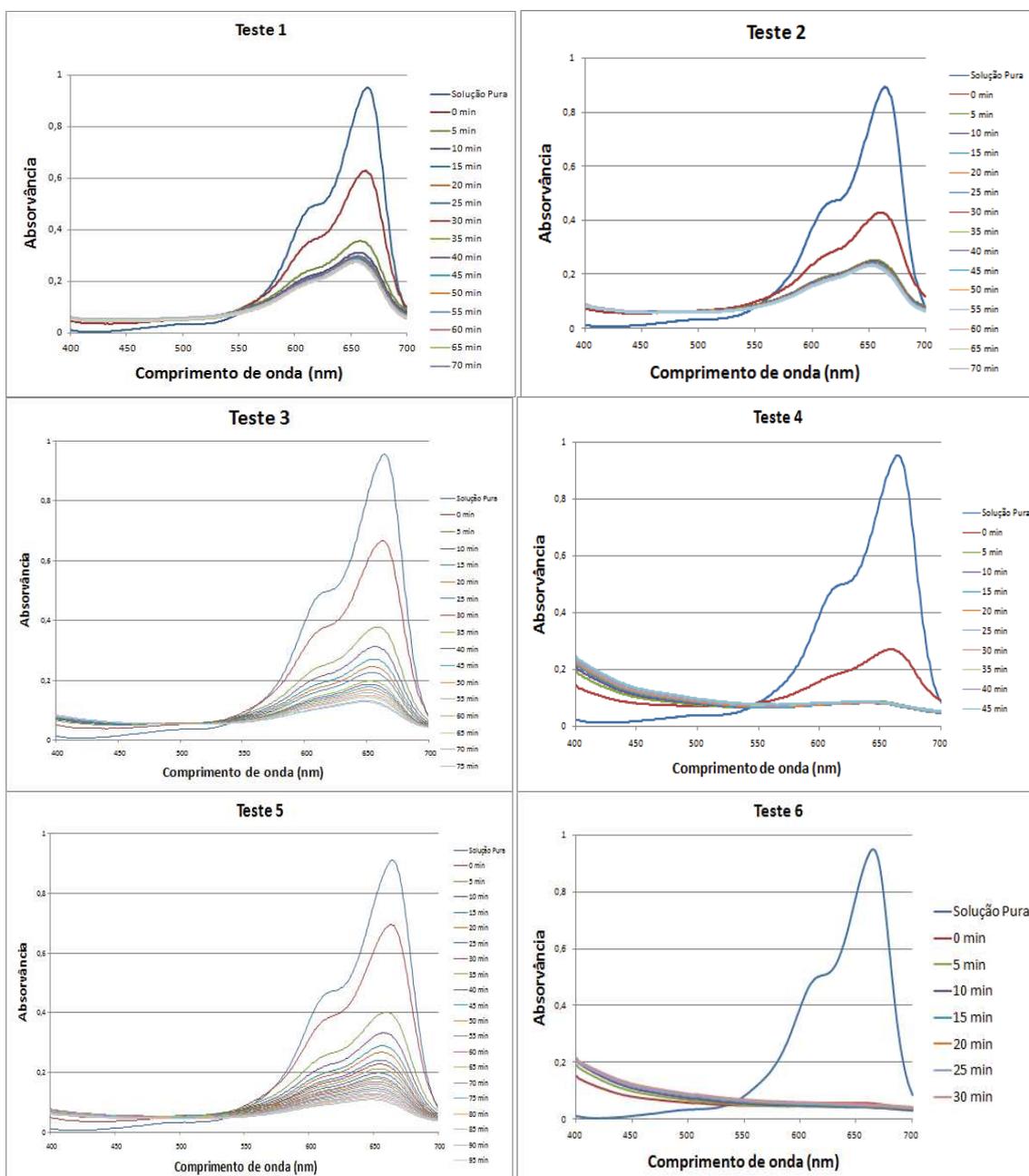
Este método consiste na utilização de dois reagentes: o peróxido de hidrogênio, e um composto que libere íons ferrosos, para que os mesmos sejam oxidados pelo radical hidroxila, neste trabalho o sulfato ferroso foia fonte de íons ferrosos utilizada.

Para a realização dos testes de degradação do corante pelo método Fenton, utilizou-se um volume reacional de 100 mL, em béquer recoberto com papel alumínio para que não houvesse exposição á luz evitando interferências. Adicionaram-se diferentes combinações dos reagentes peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso, e manteve-se a solução em agitação magnética durante todo o teste.

Em tempos pré-determinados, alíquotas foram coletadas e analisadas em espectrofotômetro para avaliação da absorvância da solução. Na figura 6

estão demonstrados os gráficos gerados a partir dos espectros analisados para cada teste, conforme Tabela 1.

Observando os gráficos gerados a partir das leituras espectrofotométricas, a primeira coisa que se pode concluir é que o processo Fenton realmente é eficaz quando se fala em degradação de soluções coloridas, assim como afirmam muitos autores da literatura, porém é dependente das quantidades de reagentes adicionados para que as reações aconteçam de forma eficiente.



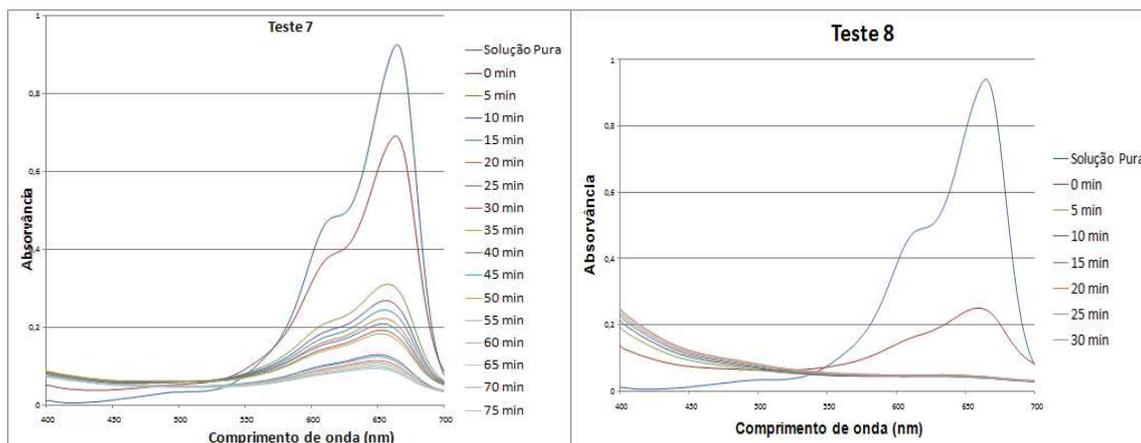


Figura 6: Resultados obtidos método Fenton.

Analisando os dois primeiros testes (Teste 1 e Teste 2), pode-se observar que o tempo em reação foi longo, totalizando 100 minutos no Teste 1 e 75 minutos no Teste 2, mas ainda assim não teve uma degradação completa da solução colorida, resultando em absorvâncias ainda altas mesmo depois de todo este tempo de reação.

O método não teve eficácia nestas quantidades de reagentes, ainda que houvesse degradação do corante, esta foi muito baixa, tornando estas quantidades ineficazes ao tratamento da solução colorida. Isto pode ser explicado pela pequena quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado ao meio (0,1 mL), o que não formou radicais hidroxilas suficientes para que a oxidação acontecesse.

No Teste 2, utilizando a mesma quantidade de H_2O_2 , porém com uma quantidade do $FeSO_4$ maior que no primeiro teste (0,5 mL), observou-se uma pequena melhora nos resultados, isto é explicado pela maior geração de íons ferrosos para que os radicais hidroxila pudessem realizar a oxidação.

Já nos testes 3 e 4, observou-se que o método foi eficiente nos dois casos. Com maior quantidade de H_2O_2 adicionada ao meio (0,2 mL), houve maior geração de radical hidroxila, o que facilitou a reação de oxidação com os íons ferrosos gerados pelo $FeSO_4$. No teste 3, verificou-se uma degradação quase que completa do corante, porém foi necessário um tempo de 100 min para que resultasse nesta degradação, com concentração remanescente de $0,258 \text{ mg L}^{-1}$ (inicial $3,0 \text{ mg L}^{-1}$) e eficiência de 91,41%.

Já no teste 4, os resultados obtidos foram muito parecidos, porém com somente 5 minutos de reação já se tinha uma degradação satisfatória da solução, com uma concentração remanescente do corante de $0,230 \text{ mg L}^{-1}$ (inicial $3,0 \text{ mg L}^{-1}$) e eficiência de 92,34%. Esta ligeira melhora com relação ao teste anterior, segue a mesma teoria do teste 2 em relação ao teste 1, que aumentando a quantidade da fonte de íons ferrosos, resulta em uma otimização do teste, diminuindo o tempo de degradação de 100 minutos para cerca de 5 minutos, e por este fator, pode-se considerar o teste 4 como ótimo levando em conta os resultados apresentados.

Observando os testes 5 e 7, nota-se uma queda na eficiência da degradação, e mesmo depois de 100 minutos e 75 minutos, respectivamente, não teve-se uma alta eficácia no método. O fato destes testes não terem sido tão eficazes pode ser explicado pelo fato de se ter no meio uma maior concentração de H_2O_2 com relação ao FeSO_4 , isto faz com que tenha-se um excesso de radicais hidroxila no meio reacional, que podem reagir entre si formando o radical hiperdioxila (Equação 13 e 14) que tem menor potencial de oxidação, comprometendo o processo de degradação.



E por fim, nos testes 6 e 8, observa-se uma alta eficiência na degradação da solução colorida. Com menos de 5 minutos já tinha total descaracterização da banda de absorção do corante azul de metileno, e isso resultado da alta concentração dos reagentes utilizados. Porém, mesmo com esta alta eficiência, as quantidades de reagentes utilizados podem ser consideradas muito altas, já que no teste 4 teve-se a descaracterização da banda também em menos de 5 minutos, porém com quantidades menores de reagentes, resultando em maior economia quando aplicado este método no tratamento de resíduos coloridos.

Conclui-se então que o método Fenton é eficiente e viável para a degradação de soluções coloridas contendo o corante azul de metileno. Porém, faz-se necessário um estudo da quantidade de reagentes a serem utilizados, pois quando, em menores quantidades de catalisadores, tem-se uma

diminuição na eficiência pela falta dos radicais formados, e em altas quantidades a alta taxa de geração de radicais é prejudicial comprometendo a eficácia do método.

Neste trabalho, avaliando os testes realizados com o método Fenton, pode-se afirmar que relacionando quantidade de reagentes e tempo de reação, o teste 4 foi o teste mais viável para aplicação, sendo que em menos de 5 minutos já observou-se total descaracterização da banda de absorção do corante, utilizando-se de baixa quantidade de reagentes.

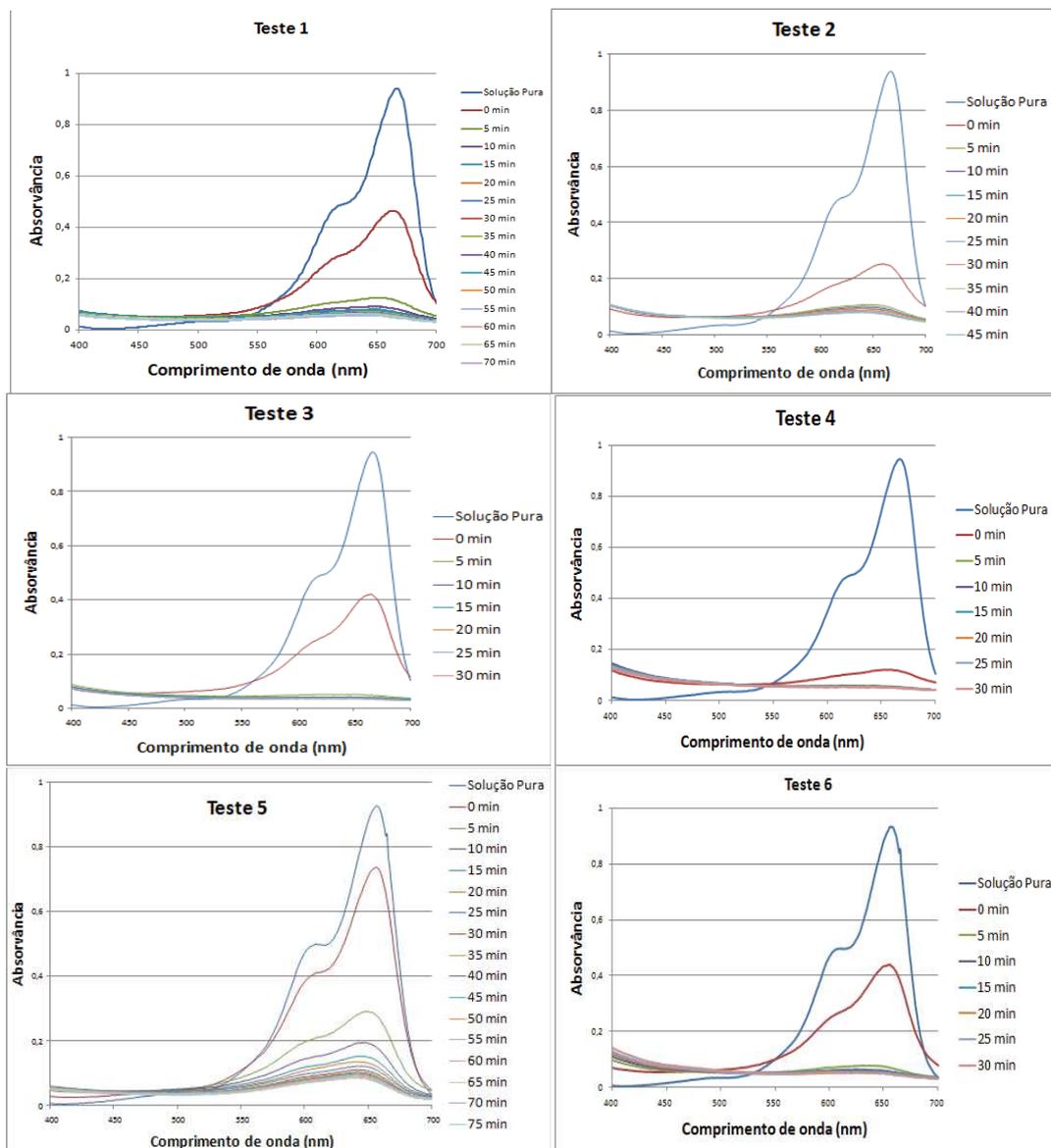
4.1.3 Degradação do azul demetileno pelo método foto-Fenton

O método de degradação denominado por foto-Fenton consiste, basicamente, na junção dos dois métodos: Fenton e fotolítico. Ou seja, o objetivo é promover a degradação do corante azul de metileno utilizando os Reagentes de Fenton (H_2O_2 e $FeSO_4$), com adição de uma fonte de raios ultravioleta, que neste caso foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, sem o bulbo de proteção, para que a emissão de raios fosse facilitada e de forma direta até a solução colorida. Com esta associação dos reagentes e a radiação UV, a produção de radical hidroxila ocorre em maior quantidade (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004).

Durante a emissão da lâmpada de mercúrio, fótons são gerados no comprimento de onda ultravioleta, e estes são essenciais para provocar a fotodegradação catalítica, acelerando a reação química pela geração de maiores quantidades de radical hidroxila. No caso da utilização do reagente Fenton combinado com irradiação ultravioleta, a eficiência da oxidação dos compostos é aumentada (TANG, 2003; POYATOS *et al.*, 2010). O aumento da eficiência se deve a regeneração do catalisador, não interrompendo o ciclo catalítico do processo Fenton, devido à formação de complexos de Fe^{3+} estáveis, além da formação de maior quantidade de radicais hidroxilas (WHITE, 2010; LEWINSKY, 2007).

Para este teste foram utilizadas as combinações de reagentes demonstradas na Tabela 2, e a lâmpada de mercúrio como já citado, acoplado

dentro de um foto-reator, como mostrado na Figura 3. Além disso, as amostras permaneceram sob agitação durante todo o teste. Em tempos pré-determinados alíquotas foram tiradas das amostras e analisadas, na Figura 8 são apresentados os gráficos gerados a partir das análises espectrofotométricas de cada solução, em cada tempo pré-determinado.



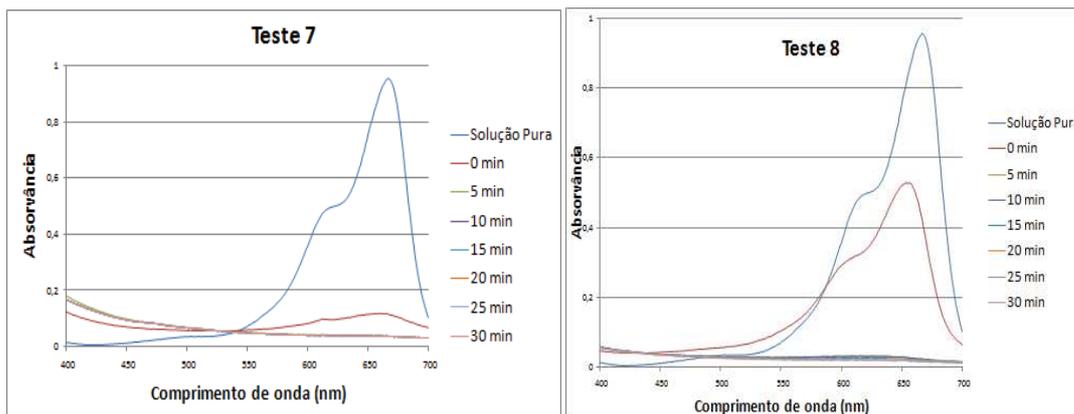


Figura 8 Resultados obtidos Método foto-Fenton.

Com os resultados apresentados em cada gráfico, nota-se notória melhora na degradação das soluções coloridas. Mesmo com pequenas quantidades de reagentes, se observa rápida descaracterização da banda de absorção do azul de metileno, em praticamente todos os testes.

Nos testes 1 e 2, já nota-se que houve uma alta eficiência do método, mesmo com a mínima quantidade de reagentes utilizados, obteve-se uma concentração remanescente pequena, porém foram necessários 35 minutos no primeiro teste, e 25 minutos no segundo, para que a absorvância diminuísse a valores eficientes. Sendo que resultaram em uma eficiência, de 94,75% e 92,62% respectivamente.

No teste 3, por sua vez, nota-se que a degradação do corante presente na solução aconteceu de forma muito eficaz. Antes dos primeiros 5 minutos de reação já se observa a descaracterização da banda de absorção do azul de metileno, resultando numa eficiência de descoloração de 96,40%. Levando em consideração os somente 5 minutos necessários para tal, consideram-se este resultado como ótimo e mais eficaz relacionado aos outros testes deste método.

Os testes 4, 6, 7 e 8, tiveram-se resultados extremamente rápidos, em todos eles com menos de 5 minutos já havia a descaracterização da banda. Porém as quantidades de reagentes utilizadas eram maiores que o teste 3, por exemplo, que também teve eficiência quanto a descoloração. Logo, conclui-se que este teste foi eficiente referente ao proposto, que era a degradação do corante, porém não se torna viável pela grande quantidade de reagentes utilizados.

No teste 5, observou-se a menor eficiência neste método, o que pode ser explicado pela maior concentração de H_2O_2 do que de FeSO_4 no meio reacional, gerando excesso de radicais hidroxila, que reagem entre si, ocasionando em reações paralelas indesejadas que comprometem a degradação do corante, assim como a formação de hiperdroxilas por exemplo.

Ao fim dos testes do método foto-Fenton, concluiu-se, então, que este método é mais eficiente quando comparado aos outros dois métodos utilizados neste trabalho, o método Fenton e o método fotolítico. Apenas com a adição da fonte de raios UV, nota-se uma melhora significativa na degradação das soluções, com tempos bem inferiores aos outros testes. Isto é derivado da maior geração de radicais hidroxilas pela fotólise do peróxido de hidrogênio, na presença de raios UV.

4.2 Medidas de pH dos meios reacionais dos processos Fenton, foto-Fenton e fotolítico

Parâmetro de extrema importância nos métodos de degradação dos compostos orgânicos, o pH afeta diretamente a velocidade das reações, dependendo do seu valor.

As medidas de pH foram realizadas nas soluções antes da adição dos reagentes (solução pura) e durante os testes foram feitas leituras em tempos pré-determinados, em sincronia com as leituras espectrofotométricas, e posteriormente foram calculadas as suas médias.

Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentados os resultados de pH de cada teste para o método Fenton, o método foto-Fenton e o método fotolítico:

Tabela 3: Valores de pH iniciais e finais para cada teste do método Fenton de degradação do corante Azul de metileno

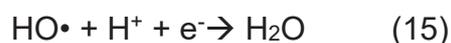
Teste	pH da solução pura	Médias dos valores de pH durante toda a reação
1	6,08	3,10 ± 1,0
2	5,79	2,56 ± 1,0
3	6,21	2,97 ± 1,0
4	5,68	2,85 ± 1,0
5	5,71	2,99 ± 1,0
6	5,52	2,34 ± 1,0
7	5,76	2,81 ± 1,0
8	6,21	3,22 ± 1,0

Tabela 4: Valores de pH iniciais e finais para cada teste do método foto-Fenton e Fotolítico de degradação do corante Azul de metileno

Teste	pH da solução pura	Médias dos valores de pH durante toda a reação
1	5,89	2,83 ± 1,0
2	6,31	3,34 ± 1,0
3	5,64	2,47 ± 1,0
4	6,16	3,10 ± 1,0
5	6,02	3,13 ± 1,0
6	5,87	2,71 ± 1,0
7	6,68	3,04 ± 1,0
8	6,43	3,22 ± 1,0
Fotolítico	5,91	2,87 ± 1,0

Segundo Nogueira *et al.* (2007), a faixa ótima para as reações de Fenton encontra-se aproximadamente entre 2,6 e 3,0. Acima de pH 3,0 corre o risco de acontecer a precipitação do Fe(III), o que inviabilizaria o método, porque estaria gerando outro poluente visual, de cor escura, e mais tóxico que o próprio corante azul de metileno.

É importante destacar também que, apesar do Fe²⁺ permanecer solúvel em pH menor que 2,5, a degradação torna-se mais lenta, já que altas concentrações de H⁺ podem seqüestrar •HO, como apresentado na Equação 15 (SPINKS, WOODS, 1990 *apud* NOGUEIRA *et al.*, 2007):



Em alguns testes, o pH ficou acima de 3,0, fora da faixa ótima para as reações, porém não foi observada a precipitação do Fe(III), talvez porque os valores que ficaram acima, foram levemente superiores, não impactando consideravelmente nos resultados.

Também se observam valores abaixo do limite mínimo de 2,5 da faixa ótima considerada por Nogueira *et al.* (2007), porém estes valores fora da faixa

também não foram grandes, podendo ser desconsiderados retardos nas reações por problemas relacionados ao pH, já que se observou ótimas eficiências nos métodos Fenton e foto-Fenton. A baixa eficiência do método fotolítico é uma exceção e é devida a outros parâmetros, como a ausência de reagentes oxidantes e catalisadores.

4.3 CÁLCULOS DA EFICIÊNCIA DE DESCOLORAÇÃO E CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE

Depois de todos os testes realizados, e os resultados dispostos, é interessante que se faça um estudo a respeito da eficiência da descoloração e da concentração remanescente na solução, ou seja, qual a concentração do corante azul de metileno que restou após todo o tempo de reação.

Parâmetros estes que possibilitam um melhor estudo a cerca de todos os testes desenvolvidos, possibilitando a análise e conclusão sobre os testes mais vantajosos, os mais eficientes, e também aqueles testes que não são aplicáveis por terem uma baixa eficiência ou gasto maior com reagentes.

Na Figura 9 são apresentados estes resultados, para o método fenton, assim como quantidade de reagentes utilizados e o tempo necessário para degradação do corante.

REAGENTES		Abs. INICIAL	Abs. FINAL	[] inicial (mg/L)	[] final (mg/L)	% EFICIÊNCIA DA DESCOLORAÇÃO	Tempo para degradação
H2O2 % na solução	FeSO4 % na solução						
0,1	0,1	0,952	0,256	3	0,806	73,10%	100
0,1	0,5	0,887	0,218	3	0,737	75,40%	75
0,2	0,1	0,955	0,082	3	0,258	91,41%	100
0,2	0,5	0,953	0,073	3	0,230	92,34%	5
0,25	0,1	0,909	0,094	3	0,310	89,66%	100
0,25	0,5	0,948	0,051	3	0,161	94,62%	5
0,3	0,1	0,924	0,082	3	0,266	91,12%	100
0,3	0,5	0,941	0,043	3	0,137	95,43%	5

Figura 9: Resultados obtidos Método Fenton

Com estes resultados observa-se que alguns testes apresentaram ótimas eficiências, mas por outro lado alguns testes não tiveram tanta eficácia, devido a quantidade de reagentes utilizados.

Os testes 1 e 2 foram os que apresentaram menores eficiências, e por conseqüência maiores concentrações remanescentes de corantes na solução, isto é devido a baixa quantidade de reagentes utilizados, que não foram suficientes para que a degradação ocorresse tão bem.

Por outro lado, nos testes 6 e 8 observa-se as maiores eficiências e menores concentrações remanescentes de corante na solução, devido à alta quantidade de reagentes adicionados ao meio reacional, o que facilitou bastante para que as reações acontecessem de modo satisfatório.

De modo geral, observa-se que conforme era aumentada a quantidade de FeSO_4 a eficiência do teste aumentava, isso se deve a maior geração de íons ferrosos no meio, confirmando as teorias já expostas.

Relacionando todos os dados da tabela, como a eficiência, concentração remanescente, quantidade de reagentes e o tempo para degradação, o teste número 4 foi o mais satisfatório, com boa eficiência e tempo reduzido para descoloração da solução.

No Figura 10 estes mesmos parâmetros são apresentados, porém agora para os testes com o método foto-Fenton.

REAGENTES		Abs. INICIAL	Abs. FINAL	[] inicial (mg/L)	[] final (mg/L)	% EFICIÊNCIA DA DESCOLORAÇÃO	Tempo para degradação
H2O2 % na solução	FeSO4 % na solução						
0,1	0,1	0,968	0,049	3	0,157	94,83%	35
0,1	0,5	0,935	0,069	3	0,221	92,62%	25
0,2	0,1	0,945	0,034	3	0,108	96,40%	5
0,2	0,5	0,94	0,048	3	0,153	94,89%	5
0,25	0,1	0,841	0,061	3	0,218	92,74%	75
0,25	0,5	0,853	0,047	3	0,165	94,49%	5
0,3	0,1	0,946	0,016	3	0,051	98,31%	5
0,3	0,5	0,948	0,039	3	0,123	95,88%	5

Figura 10: Resultados obtidos Método Foto-fenton

Observa-se que para o método foto-Fenton, todas as eficiências aumentaram significativamente devido ao uso de mais uma fonte de geração de radicais hidroxilas, os raios ultravioleta, o que acelera consideravelmente todas as reações de degradação do corante azul de metileno.

O teste de número 7 foi o teste com a maior taxa de eficiência chegando aos 98,31%, com 5 minutos de reação, e uma concentração remanescente baixa de somente 0,051. Porém no teste 3, observa-se uma eficiência também muito boa de 96,40%, e um tempo baixo de 5 minutos, porém com menos reagentes utilizados, o que torna o teste 3 o mais vantajoso, com menor custo e gasto de reagentes, mas mantendo ainda uma alta eficiência para este método.

No método fotolítico, não houve adição de reagentes para reação, a única fonte de produção de radicais hidroxilas para oxidação foi da lâmpada de mercúrio. Logo, temos somente uma situação para este método.

Para este único teste obteve-se uma eficiência de 24,18% e uma concentração remanescente de corante de $2,276 \text{ mgL}^{-1}$, além de ter levado um total de 13 horas para atingir tais resultados, o que torna este método como não aplicável ao tratamento da solução utilizada nos testes.

4.4 CINÉTICA DE REAÇÃO DOS TESTES MAIS EFICIENTES

Para determinar a ordem de reação plotou-se gráficos de ordem zero ($C_i \times t$), de primeira ordem ($\ln C_i \times t$) e de segunda ordem ($1/C_i \times t$) dos testes mais eficientes dos métodos Fenton e foto-Fenton, assim como do teste realizado pelo método fotolítico (Figuras 11, 12 e 13). A concentração foi dada em mgL^{-1} (ppm) e o tempo em minutos (min).

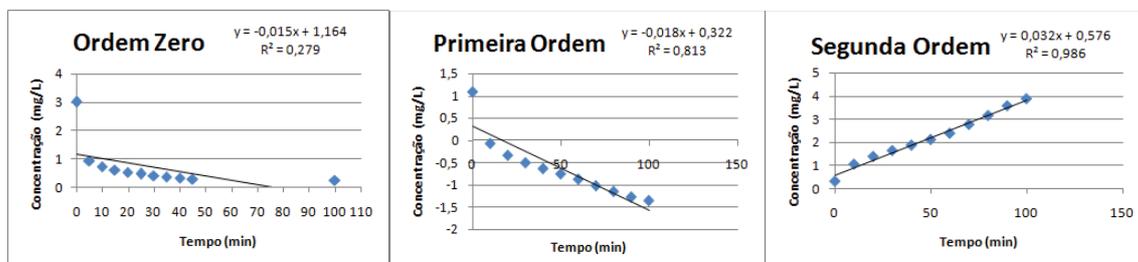


Figura 11: Determinação da cinética de reação: Teste 4 Método Fenton

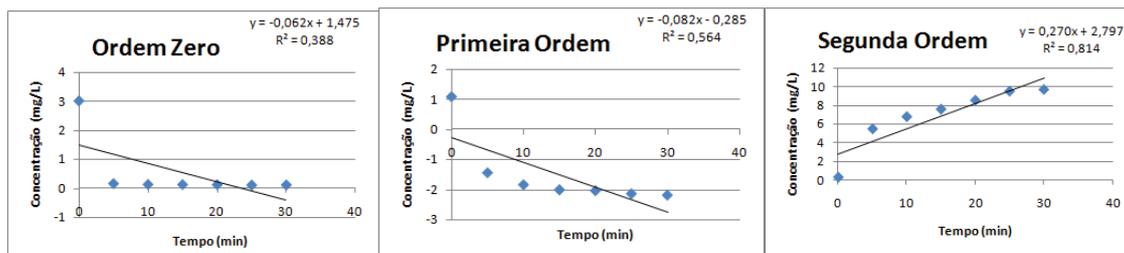


Figura 12: Determinação da cinética de reação: Teste 3 Método foto-Fenton

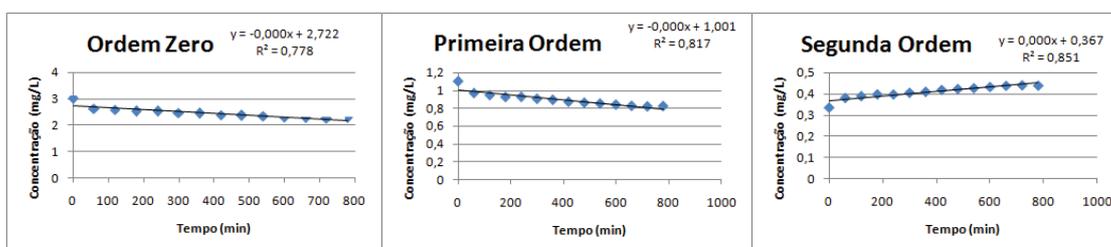


Figura 13: Determinação da cinética de reação: Método fotolítico

Pelos gráficos apresentados nas Figuras 11, 12 e 13, pode-se analisar os coeficientes (R^2) obtidos, coeficientes estes que como já explicado denotam a correlação ou não entre as variáveis estudadas, e quanto mais próximo de 1 mais a correlação é explicada.

Avaliando então estes resultados, pode-se observar que o modelo mais explicativo para a escolha da cinética das reações para todos os métodos é o de cinética de segunda ordem, segundo Amorim, Leão e Moreira (2009), ao estudar a cinética de degradação para corantes azo, eles obtiveram que uma condição de pseudo-primeira ordem ou segunda ordem era mais coerente para seus estudos, e mesmo não sendo um corante azo e sim um corante catiônico trabalhado neste caso, conseguiu-se ótimos resultados, onde a cinética de reação de segunda ordem foi caracterizada para o azul de metileno.

4.5 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Como forma de avaliar as 3 técnicas de degradação, fez-se a comparação entre os métodos, levando em consideração os testes que tiveram maior eficiência e viabilidade em cada método (Figura 14).

Método	REAGENTES		[] final (mg/L)	% EFICIÊNCIA DA DESCOLORAÇÃO	Tempo para degradação
	H2O2	FeSO4			
	% na solução	% na solução			
Fenton	0,20	0,50	0,230	92,34%	5 min
Foto-Fenton	0,20	0,10	0,108	96,40%	5 min
Fotolítico	0,0	0,0	2,276	24,18%	13 horas

Figura 14: Comparação dos resultados obtidos no três métodos

Analisando a Figura 14, pode-se observar uma melhor eficiência no método foto-Fenton, isso é notório devido à menor quantidade de reagentes utilizados para degradação do corante, por consequência uma menor concentração remanescente do corante na solução, e mantendo um tempo extremamente pequeno de reação até alcançar estes resultados.

Estes resultados superiores são explicados pela união dos dois métodos, utilizando além da fonte de raios UV os reagentes Fenton, o que potencializa as reações de degradação, com maior produção dos radicais oxidantes, assim como já explicado.

Porém o método Fenton teve também uma eficiência ótima para estas degradações, alcançando 92,34% de eficiência e uma concentração remanescente de $0,230 \text{ mgL}^{-1}$, e em pouco tempo de reação também. Este método perde em quantidade de reagentes utilizados, onde se fez se o uso de mais reagentes para conseguir se obter tais resultados.

Com relação ao método fotolítico, nas condições propostas nestetrabalho, o método foi totalmente inviável de aplicação, sendo que em 13 horas de reação, conseguiu-se apenas 24,18% de eficiência da degradação, ou seja, este teste não pode ser considerado como alternativa para degradação do

corante, nas condições apresentadas neste trabalho, ficando extremamente abaixo dos outros dois métodos.

Por fim, em um apanhado geral dos resultados obtidos, o teste número 3, do método foto-Fenton, foi mais eficiente em todos os quesitos estudados.

5. CONCLUSÃO

Com os testes realizados neste trabalho, nota-se que a proposta de degradação do corante azul de metileno por processos oxidativos avançados foi válida, obtendo resultados muito bons de degradação tanto no método Fenton quanto no método foto-Fenton. Já no método fotolítico, não se teve bons resultados, porém, observa-se pelos resultados apresentados na figura 7 que houve degradação do corante, mesmo que em pequena taxa.

Foi notória a melhora nos resultados para o método foto-Fenton, devido a combinação de dois métodos de degradação, Fenton e fotolítico, para realização deste. Observou-se relevante economia em reagentes utilizados, e também no tempo de reação, sendo que em todos os testes o método foto-Fenton foi mais rápido, além de ter degradado mais o corante presente nas soluções, resultado em menores concentrações remanescentes.

Dentre todos os testes, o que se mostrou superior nos quesitos, eficiência, tempo e quantidade de reagentes, foi o teste número 3 do método foto-Fenton, onde utilizou-se 0,20% do reagente peróxido de hidrogênio, e 0,10% de sulfato ferroso, e resultou, em apenas 5 minutos, em uma eficiência de 96,40%. Este resultado pode ser considerado ótimo, e totalmente aplicável em tratamentos de soluções coloridas com o corante catiônico azul de metileno.

Considerando uma continuidade desta pesquisa, podem ser objetivos importantes estudos relacionados às espécies formadas após a degradação, ou ainda análises referentes a moléculas químicas que ainda estão presentes nestas soluções, depois de realizadas as degradações. Outro estudo interessante a ser realizado, é um estudo de toxicidade, para poder definir uma possível utilização segura da solução tratada, seria interessante que fossem realizadas análises de DQO, por exemplo, para se observar a presença ou não de microorganismos ou matéria orgânica ainda presente nas águas já tratadas pelos métodos aqui apresentados.

REFERÊNCIAS

BRITO-PELEGRINI, N.N.; PELEGRINI, R.T. **Tratamento Terciário de Efluente Têxtil por Processo Eletroquímico Visando o Reuso de Água.** Revista Química Têxtil, nº 83, p. 19-21, 2006

CLÁUDIA C. I. GUARATINI e MARIA VALNICE B. ZANONI
Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara – SP – Química Nova – 1998

FERNANDEZ,L.G. Conceitos de Espectrofotometria. 2010 Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/49880295/Aula-de-Espectrofotometria>> Acesso em: 13/01/2014; As 15:00;

FORGIARINI, E. et al. **Aplicações de Enzimas para o Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil.**Revista Química Têxtil, nº 85, p.24-30, 2006.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. **Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74 (AB74).** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* v. 141, p. 47-56, 2001.

GARCIA, A. R. **Métodos Instrumentais.** 2009. Disponível em: http://download14.docslide.com.br/uploads/check_up14/322015/55721108497959fc0b8e2d03.pdf. Acesso em 17 out. 2015.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., v. 4, p. 311 – 315, 1988.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Quím.Nova**23, 1, 2000.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUŠIĆ, H. **UV-based processes for reactive azo dye mineralization.** *Water Research,* v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.

LEE B., LIAW W. e LOU J.,(1999). **Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension.** *Environmental Engineer Science.* nº 3. v. 16. p 165-175.

LEWINSKY, A. A. **Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis.** Ed. Nova Science Publishers, 2007.

LIN, S.H. and LIU, W.Y. **Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor.** *Environmental Technology* 15, pp299-311, 1994.

KIMURA I.Y., (1998). **Adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana.** Exame de qualificação.UFSC.

POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Stat of the art.** *Water Air Soil Pollution*. v. 205, p. 187-204, 2010.

POULOPOULOS, S.G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C.J. **Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 64-68, 2006.

POULIOS I.e AETOPOULOU I. (1999). **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions.** *Environmental Technology*. v. 20. p 479-487.

RODRIGUES, T.A. **Estudo da Interação Biosortiva entre o Corante Reativo Procion Blue MXG, e as Linhagens CCB 004, CCB 010 e CCB 650 de *Pleurotus ostreatus* Paramorfogênico.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** *United States of America: Wiley* – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.

SANIN, L. B. B. **A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. Tecnologia e Meio Ambiente.** Trabalho apresentado no XIV Congresso da FLAQT. Caracas. P. 13-34, 1997.

SARASA, J.; ROCHE, M.P.; ORMAD, M.P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J.L. **Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation.** *Water Research* 32, pp. 2721-2727, 1998.

SOARES J.L., **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de mestrado. UFSC, 1998.

TANAKA K., PADERMPOLE K e HISANAGA T. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes**. Water Research. Vol. 34. No 1. pp 237-333, 2000.

TANG W. Z. e AN H. (1995). **UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions**. Chemosphere. Vol. 31. No 9. pp 4157-4170.

TANG, W. Z. **PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT OF HAZARDOUS WASTES**. Editora Lewis Publishers, 2003.

TICIANE SAUER. **Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil**, 2002

Corantes e Pigmentos – Classificação. ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em: 22 ago 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático**, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004

TANG, W. Z. **PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT OF HAZARDOUS WASTES**. Editora Lewis Publishers, 2003.

ZHU C., WANG L., KONG L., YANG X., WANG L., ZHENG S., CHEN F., MAIZHI F., ZONG H., (2000). **Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution**. Chemosphere. v. 41. p 303-309.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Ensaio de toxicidade na avaliação da qualidade de águas: o estado da arte no Brasil**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 3, n. 1/2, p. 10-14, 1998.