

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

**EMANUELLE CAVALIN
FRANCYNI BAYER**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PROCESSOS FENTON NA
DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS MODELO
EMPREGANDO REATOR DE BANCADA E REATOR SOLAR
TIPO CPC**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2014**

EMANUELLE CAVALIN
FRANCYNI BAYER

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PROCESSOS FENTON NA
DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS MODELO
EMPREGANDO REATOR DE BANCADA E REATOR SOLAR
TIPO CPC**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Martins de Freitas

CURITIBA

2014

**EMANUELLE CAVALIN
FRANCYNI BAYER**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PROCESSOS FENTON NA
DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS MODELO
EMPREGANDO REATOR DE BANCADA E REATOR SOLAR
TIPO CPC**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. Dr.FERNANDO HERMES PASSIG
Departamento Acadêmico de Química e Biologia,UTFPR

Membro 2 –PROF.MSc. MARCO ANTÔNIO BENEDETTI DURIGAN
FAE Centro Universitário

Orientador – PROF. Dr. MARCUS VINICIUS DE LIZ
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Co-Orientadora – PROF^a. Dr^a. ADRIANE MARTINS DE FREITAS
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Coordenadora de Curso – PROF^a. Dr^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 13 de agosto de 2014.

Dedicamos este trabalho às nossas famílias, as quais sempre incentivaram nossos estudos e sempre nos encorajaram a ir em busca dos nossos sonhos. Nós amamos vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, por sempre nos dar força para superar as dificuldades, por nunca nos deixar sozinhas e nos guiar em todos os momentos de nossa vida.

Em especial aos nossos pais, Eloi e Fátima, Silvino e Regina pelo dom da vida, e aos nossos irmãos Wanderson e Heverson, Élcio e Ernani por todo o companheirismo. Seremos eternamente gratas por todo cuidado, amor, tempo dispensado, educação e incentivo durante todos esses anos. Sem vocês temos certeza que nunca chegaríamos até aqui. Vocês são nosso alicerce e nós os admiramos muito.

Aos nossos namorados, Rafael e Diego, que sempre estiveram ao nosso lado nos incentivando, ajudando e principalmente nos apoiando em todos os momentos. Não foram poucos os finais de semana que nós passamos longe de vocês durante essa trajetória. Vocês foram essenciais.

Ao nosso orientador, Marcus Vinicius de Liz, por acreditar em nosso potencial e nunca nos deixar desistir, mesmo em nossos piores momentos de laboratório. E apesar da sua defesa de doutorado, em nenhum momento nos deixou desamparadas. Somos muito agradecidas pela oportunidade de sermos suas orientadas. À nossa co-orientadora Adriane Martins de Freitas, obrigada por todo apoio e conhecimento oferecido, por toda esta jornada de experimentos.

Aos integrantes do nosso grupo de pesquisa GPTEC, Henrique, Mariana e Mayara por toda ajuda, cooperação e amizade, sendo fundamentais para a realização e desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Patrício Peralta-Zamora, da UFPR, que gentilmente forneceu alguns insumos e equipamentos que proporcionaram que esse trabalho fosse realizado.

Aos membros da banca avaliadora, pois aceitaram o convite em participar da banca de defesa do nosso Trabalho de Conclusão de Curso.

E a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização dessa pesquisa. Mesmo que em vários momentos nós não pudemos estar

presentes como antes era, mas continuaram sendo companheiros. Muito obrigada por todo carinho.

RESUMO

CAVALIN, Emanuelle; BAYER, Francyni. Avaliação do Potencial de Processos Fenton na Degradação De Diferentes Compostos Modelo Empregando Reator De Bancada E Reator Solar Tipo CPC. 2014.83 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

O Brasil tem passado por um processo de crescimento econômico que levou a investimentos em diversos segmentos da indústria. Dois bons exemplos dessa situação são representados por empresas de papel e celulose; e empresas da área têxtil. Nestas empresas o consumo de água durante as diferentes etapas relacionadas à produção da celulose e processos relacionados ao tingimento envolvendo corantes é elevado e geram grandes quantidades de resíduos. Enquanto os efluentes da indústria de papel são caracterizados pela presença de compostos lignínicos, na indústria têxtil a principal característica é a coloração de corantes que não são efetivamente fixados ao produto de interesse. Este estudo teve como objetivo realizar o tratamento de soluções de compostos modelo, lignina e corante preto reativo 5, empregando processos Fenton e foto-Fenton em escala de bancada e reator contínuo solar do tipo CPC. As condições de tratamento foram otimizadas e os estudos foram realizados tanto para o reator de bancada como para o CPC, para as duas soluções, separadamente. Foram avaliados como parâmetros: área espectral, cor e compostos fenólicos. Os resultados obtidos para a solução de lignina em reator de bancada indicaram maior redução na área espectral no sistema foto-Fenton (86%), após 120 minutos de reação. Para o reator CPC, a redução de área foi de 54%, após 29 minutos de reação. Com relação à solução de corante, os estudos nos reatores de bancada também indicaram redução de área espectral com a radiação artificial (89%) em 60 minutos. Entretanto, em reator solar, com 29 minutos de reação, a redução de área espectral foi de 83%. Para ambos os compostos, a concentração de fenol seguiu o mesmo comportamento, indicando aumento na concentração de fenólicos no início da reação e posterior diminuição. Estes resultados permitem afirmar que o tratamento com o reator solar do tipo CPC ocorrem mais rapidamente que os ensaios de bancada, para ambos os compostos.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; Fenton; Foto-Fenton; CPC; Lignina; Corante Têxtil.

ABSTRACT

CAVALIN, Emanuelle; BAYER, Francyni. Evaluation of Potential Processes in Fenton Degradation of Different Model Compounds Using Reactor Type Batch Scale and Solar CPC Reactor. 2014. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Brazil has been undergoing a process of economic growth which has led to investments in various industry segments. Two good examples of this situation are represented by pulp and paper companies; and companies in the textile industry. In these companies water consumption during the different steps related to the production of pulp and related dyes, dyeing processes involving high and it generates large amounts of waste. While the paper industry effluents are characterized by the presence of lignin compounds in the textile industry is the main characteristic staining dyes that are not actually fixed to the product of interest. This study aimed to carry out the treatment of solutions of model compounds, lignin and Reactive Black 5 dye, using Fenton and photo-Fenton bench scale and continuous solar CPC reactor type. The treatment conditions were optimized and the studies were conducted for both the batch reactor as for the CPC, for the two solutions, separately. Were evaluated as parameters: spectral area, color and phenolic compounds. The results obtained for the solution of lignin in batch reactor showed greater reduction in spectral area in the photo-Fenton system (86%) after 120 minutes of reaction. For the CPC reactor, the area reduction was 54% after 29 minutes of reaction. With respect to the dye solution, the reactors studies also demonstrated a reduction bench spectral area with artificial light (89%) in 60 minutes. However, in solar reactor, with 29 minutes of reaction, the reduction of spectral area was 83%. For both compounds, the concentration of phenol followed the same pattern, indicating an increase in the concentration of phenol at the start of the reaction and subsequent reduction. These results show that the treatment with the CPC type solar reactor occur more rapidly than bench tests for both compounds.

Keywords: Advanced Oxidative Process; Fenton; Photo-Fenton; CPC; Lignin; Textile Dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. PRINCIPAIS UNIDADES AROMÁTICAS PRESENTES NA MACROMOLÉCULA DE LIGNINA.....	19
FIGURA 2. MODELO DE UM DOS TIPOS DE ESTRUTURA QUÍMICA PARA LIGNINA DE CONÍFERAS.....	21
FIGURA 3. EXEMPLO DE UMA ESTRUTURA QUÍMICA CARACTERÍSTICA DE UM GRUPO CROMÓFORO DE UM AZOCORANTE (A) E DO CORANTE PRETO REATIVO 5 (B).....	25
FIGURA 4. ESQUEMA DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZANDO LODO ATIVADO, TÍPICAMENTE EMPREGADA PARA TRATAMENTO DE INDÚSTRIA TÊXTIL	27
FIGURA 5. CLASSIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO.	28
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO EM PERFIL MOSTRANDO O FORMATO DE INVOLUTA DOS REFLETORES DE UM REATOR CPC E AS DIVERSAS FORMAS DE CAPTAÇÃO DA RADIAÇÃO INCIDENTE.....	31
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA.....	32
FIGURA 8. REATOR SOLAR DO TIPO COLETOR PARABÓLICO COMPOSTO (CPC).....	34
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA SOLUÇÃO DE PADRÃO DE LIGNINA A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: ÁREA ESPECTRAL).....	38
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA SOLUÇÃO DE PADRÃO DE LIGNINA A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: COR).....	39
FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA SOLUÇÃO DE PADRÃO DE LIGNINA A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: ÁREA ESPECTRAL).....	40
FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA SOLUÇÃO DE PADRÃO DE LIGNINA A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: COR).....	41
FIGURA 13. ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO PADRÃO DE LIGNINA POR PROCESSO FENTON. PARÂMETRO ÁREA ESPECTRAL.....	42
FIGURA 14. COMPORTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ O ₂ DURANTE A REAÇÃO.	43
FIGURA 15. COMPORTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO DURANTE A REAÇÃO.....	44

FIGURA 16. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS FERRO, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DA REAÇÃO FENTON.....	44
FIGURA 17. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE COR DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS FERRO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DA REAÇÃO FENTON	45
FIGURA 18. CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA CINÉTICA FENTON.	46
FIGURA 19. ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO PADRÃO DE LIGNINA POR PROCESSO FOTO-FENTON. PARÂMETRO ÁREA ESPECTRAL.	47
FIGURA 20. COMPORTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ O ₂ DURANTE A REAÇÃO. 48	
FIGURA 21. COMPORTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO DURANTE A REAÇÃO.	48
FIGURA 22. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE COR DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS RADIAÇÃO UV; FERRO E RADIAÇÃO UV; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO UV. 49	
FIGURA 23. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS RADIAÇÃO UV; FERRO E RADIAÇÃO UV; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO UV.	50
FIGURA 24. CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA CINÉTICA FOTO-FENTON.....	50
FIGURA 25. REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL PARA A DEGRADAÇÃO EM REATOR CPC.52	
FIGURA 26. REDUÇÃO DE COR PARA A DEGRADAÇÃO EM REATOR CPC.	53
FIGURA 27. CINÉTICA SOLAR. (A) TEMPO 0; (B) TEMPO 20; (C) TEMPO 25; (D) TEMPO 29.	53
FIGURA 28. CONCENTRAÇÃO DO FENOL.....	54
FIGURA 29. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA SOLUÇÃO DE PRETO REATIVO 5 A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: ÁREA ESPECTRAL)	56
FIGURA 30. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA SOLUÇÃO DE PRETO REATIVO 5 A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: COR).....	57
FIGURA 31. ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FENTON. PARÂMETRO ÁREA ESPECTRAL.....	58
Figura 32. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante preto reativo 5 por processo Fenton. Parâmetro cor.....59
FIGURA 33. CINÉTICA FENTON. (A) TEMPO 0; (B) TEMPO 10; (C) TEMPO 20; (D) TEMPO 30; (E) TEMPO 50; (F) TEMPO 60.	59

FIGURA 34. COMPARAÇÃO DA REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS FERRO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E A REAÇÃO FENTON.	60
FIGURA 35. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE COR DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS FERRO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.	61
FIGURA 36. COMPORTAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO DURANTE A CINÉTICA DE FENTON.	61
FIGURA 37. CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA CINÉTICA FENTON.....	62
FIGURA 38. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA SOLUÇÃO DE PRETO REATIVO 5 A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: ÁREA ESPECTRAL).....	64
FIGURA 39. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA SOLUÇÃO DE PRETO REATIVO 5 A 100 MG.L ⁻¹ (PARÂMETRO ANALISADO: COR).....	64
FIGURA 40. ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON. PARÂMETRO ÁREA ESPECTRAL....	65
FIGURA 41. ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSO FOTO-FENTON. PARÂMETRO COR.....	66
FIGURA 42. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS RADIAÇÃO UV; FERRO E RADIAÇÃO UV; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO UV.....	67
FIGURA 43. COMPARAÇÃO DE REDUÇÃO DE COR DAS REAÇÕES CONTENDO APENAS RADIAÇÃO UV; FERRO E RADIAÇÃO UV; PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO UV. 67	67
FIGURA 44. CINÉTICA FOTO-FENTON. (A) TEMPO 0; (B) TEMPO 10; (C) TEMPO 20; (D) TEMPO 30; (E) TEMPO 40; (F) TEMPO 50; (G) TEMPO 60.	68
FIGURA 45. CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA CINÉTICA FOTO-FENTON.....	69
FIGURA 46. REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL PARA A DEGRADAÇÃO EM REATOR CPC. 70	70
FIGURA 47. REDUÇÃO DE COR PARA A DEGRADAÇÃO EM REATOR CPC.	71
FIGURA 48. TRATAMENTO SOLAR CPC. (A) TEMPO 0; (B) TEMPO 20; (C) TEMPO 25; (D) TEMPO 29; (E) TEMPO 40; (F) TEMPO 45.....	72
FIGURA 49. CONCENTRAÇÃO DO FENOL NA CINÉTICA SOLAR.	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PLANEJAMENTO FATORIAL	33
TABELA 2 -PLANEJAMENTO FATORIAL PARA TRATAMENTO DA LIGNINA POR PROCESSO FENTON. PARÂMETRO ANALISADO: VARIAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL DA LIGNINA (190 – 800NM).....	37
TABELA 3 -PLANEJAMENTO FATORIAL PARA TRATAMENTO DA LIGNINA POR PROCESSO FOTO-FENTON. PARÂMETRO ANALISADO: VARIAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL DA LIGNINA (190 – 800NM).....	40
TABELA 4 -PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A VARIAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL E DE COR DO CORANTE NO PROCESSO FENTON.....	55
TABELA 5 -PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A VARIAÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL E DE COR DO CORANTE NO PROCESSO FOTO-FENTON.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

A/A ₀	Área/Área inicial
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
CEL	Cloro Elementar Livre
cm	Centímetro
COT	Carbono Orgânico Total
Cor/Cor ₀	Cor/Cor inicial
CPC	Coletor Parabólico Composto
DQO	Demanda Química de Oxigênio
L	Litro
m	Massa
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
pp	Pontos percentuais
PTC	Reator Cilíndrico Parabólico
s	Segundos
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
UV-Vis	Ultravioleta Visível
UVA	Ultravioleta A
v	Volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. A Indústria de Papel e Celulose.....	18
3.2. Lignina	18
3.3. Tratamento de Efluentes na Indústria de Papel e Celulose	22
3.4. A Indústria Têxtil	23
3.5. Corante	24
3.6. Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil.....	25
3.7. Processos avançados de oxidação (POA's).....	27
3.7.1. Processos Fenton	28
3.7.2. Sistema foto-Fenton.....	29
3.7.3. Sistema foto-Fenton ativado por radiação solar.....	30
3.7.4. Reator Solar tipo CPC (Coletor Parabólico Composto)	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Reagentes e Insumos	32
4.2. Processos Fenton	32
4.3. Controle analítico.....	34
4.3.1. Quantificação de Fe^{+n}	34
4.3.2. Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual	35
4.3.3. Determinação de Cor.....	35
4.3.4. Método para determinação de Fenóis Totais.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Padrão de Lignina	37
5.1.1. Otimização para Tratamento por Processo Fenton	37
5.1.2. Otimização para Tratamento por Processo foto-Fenton	39
5.1.3. Tratamento em Escala de Bancada por processo Fenton	42
5.1.4. Tratamento em Escala de Bancada por processo foto-Fenton... ..	46
5.1.5. Degradação em Escala Piloto - Reator Coletor Parabólico Composto (CPC).....	51
5.2. Corante Preto Reativo 5	55
5.2.1. Tratamento por Processo Fenton	55
5.2.2. Tratamento por Processo foto-Fenton	63
5.2.3. Degradação em escala piloto - Reator Coletor Parabólico Composto (CPC).....	70
6. CONCLUSÃO	74
7. RECOMENDAÇÕES	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

Nos anos recentes o Brasil tem passado por um processo de crescimento econômico que levou a investimentos em diversos segmentos da indústria. Em consequência do aumento da produção houve também um aumento na geração de resíduos dessas empresas. Dois bons exemplos dessa situação são representados por empresas de papel e celulose e empresas da área têxtil.

Em relação à indústria de papel e celulose, na última década o segmento praticamente dobrou o volume produzido, com um crescimento médio de 6,5% ao ano, números singulares se comparados aos mercados mais tradicionais dessa indústria. Em 2012, a produção brasileira de celulose chegou a 14 milhões de toneladas e a de papel alcançou 10,3 milhões de toneladas. (BRACELPA, 2014).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), em janeiro de 2013, a produção brasileira do segmento de confeccionados registrou aumento de 5,33% em relação a igual período de 2012, ou seja, a expansão da indústria têxtil segue em grandes proporções.

Nestas empresas o consumo de água durante as diferentes etapas relacionadas à produção da celulose e processos relacionados ao tingimento envolvendo corantes é elevado e geram grandes quantidades de resíduos. Enquanto os efluentes da indústria de papel são caracterizados pela presença de compostos lignínicos, a indústria têxtil gera uma grande quantidade de efluente, cuja principal característica é a coloração de corantes que não são efetivamente fixados ao produto de interesse.

Devido ao alto custo associado aos métodos convencionais para o tratamento das águas residuárias decorrentes das atividades dessas indústrias, fundamentados principalmente em processos anaeróbios, juntamente com a eficiência deficitária na remoção dos poluentes citados acima, novas formas de tratamento têm sido propostas.

Neste contexto, os processos avançados de oxidação (POA) têm se mostrado promissores no tratamento desses efluentes, visto que são muito

eficientes na degradação de contaminantes orgânicos persistentes, em tempos de reação relativamente baixos. Os processos avançados de oxidação são caracterizados pela geração *in situ* de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são altamente oxidantes (TIBURTIUS e PERALTA-ZAMORA, 2004).

Entre os POA existentes, variando entre catálise homogênea e heterogênea, os processos Fenton empregando radiação solar tem recebido grande destaque, devido ao menor custo associado com a fonte de radiação e a facilidade de manuseio dos reagentes necessários (MALATO *et al.*, 2009). Em relação à aplicação dessa tecnologia, grande importância é dada aos coletores solares, sendo mais adequados e viáveis para aplicações em maior escala os coletores parabólicos compostos (CPC), sistemas que de maneira simples e econômica permitem o uso da radiação direta e difusa (CARDONA, 2001).

A literatura recente (MONCAYO-LASSO *et al.*, 2008; MONTEAGUDO *et al.*, 2011; LUCAS *et al.*, 2012) tem demonstrado que o emprego de processos Fenton em reatores solares do tipo CPC possui grande eficiência no tratamento de diferentes compostos de interesse ambiental.

Dessa forma, esse trabalho teve como principal proposta avaliar o potencial dos processos Fenton na degradação de soluções de compostos modelo de corante (preto reativo 5) e de efluente de indústria de papel e celulose (padrão de lignina), comparando estudos de degradação em escala de bancada e utilizando reator contínuo em escala piloto.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o potencial dos processos Fenton no tratamento de soluções de compostos modelo, lignina e corante, comparando os resultados em escala de bancada e utilizando reator contínuo em escala piloto.

2.2. Objetivos Específicos

Estabelecer protocolos de análise para monitoramento do processo de degradação através de análise de redução de área espectral (Espectro UV-VIS), Fe^{2+}/Fe total, peróxido residual, área espectral, cor e fenóis totais;

Otimizar as condições de tratamento através de planejamento fatorial, em relação às concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro;

Avaliar a interferência de diferentes fatores que podem influenciar na eficiência de degradação dos compostos selecionados nas condições otimizadas de degradação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A Indústria de Papel e Celulose

A indústria de papel e celulose consome grande quantidade de água no processo produtivo e, conseqüentemente, descarrega grande quantidade de efluentes com elevado teor de carga orgânica e inorgânica. Os efluentes da indústria aumentam a quantidade de substâncias tóxicas na água, causando a morte do zooplâncton e de peixes, bem como afetando profundamente o ecossistema terrestre (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

A polpação é a fase inicial de fabricação do papel e é a maior fonte de poluição em todo o processo. Primeiramente ocorre a polpação mecânica e, posteriormente, a polpação química, a qual é realizada em dois meios: alcalino e ácido. O alcalino é conhecido por processo Kraft, sendo que os cavacos são cozidos em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfeto de sódio (Na₂S). Por sua vez, o ácido, processo de sulfito, as aparas de madeira são cozidas em uma mistura de ácido sulfuroso (H₂SO₃) e íons bissulfitos (HSO₃⁻).

A etapa seguinte é a polpação química-mecânica, onde a matéria-prima é tratada quimicamente e em seguida, submetida a um tratamento mecânico para separar as fibras. Pokhrel e Viraraghavan (2004), afirmam que a eficiência da pasta obtida varia entre 85-90% e é relativamente melhor do que a pasta de papel obtida apenas a partir da polpação mecânica.

Ainda segundo Pokhrel e Viraraghavan (2004), é na etapa do branqueamento onde há a maior concentração de efluentes organoclorados, além de compostos clorados inorgânicos e resíduos dos principais componentes da madeira, como lignina dissolvida.

3.2. Lignina

Ligninas são substâncias complexas, macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóica, constituídas de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano (**Figura 1**), encontradas

na maioria das plantas superiores, em maior concentração na lamela média do que nas subcamadas da parede secundária dos traqueídeos, vasos, fibras, etc. Enquadram-se entre as substâncias naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (ABREU & OERTEL, 1999).

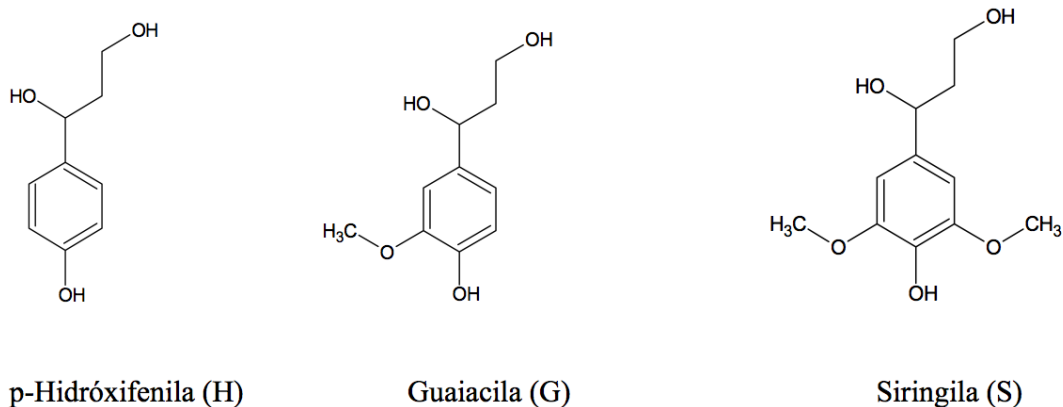


Figura 1. Principais unidades aromáticas presentes na macromolécula de lignina.

Fonte: Fengel; Wegener, 1984.

Sua estrutura tridimensional explica a rigidez e a resistência às forças de compressão, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e quebra ao conferir rigidez à parede da célula e, ao agir como um agente permanente de ligação entre as células. Pelo decréscimo que causa na permeação de água através das paredes das células dos tecidos condutores do xilema, a lignina tem uma atuação importante no intrincado transporte interno de água, nutrientes e metabólitos. Segundo Philipp (1988), tecidos lignificados resistem ao ataque por microrganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular.

Sua estrutura principal provém dos precursores primários, álcool transconiferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumário (SACON e WEISSHEIMER, 1996).

Na fabricação do papel, o processo de polpação constitui-se em uma etapa intermediária e bastante onerosa, que visa à separação das fibras celulósicas dos demais componentes da madeira. Segundo D'Almeida (1988) entre alguns componentes que são indesejáveis na polpação, encontra-se, principalmente, a lignina. Sendo um constituinte cuja abundância na madeira

pode variar de 15 a 30%, dependendo da espécie vegetal, as ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto da indústria de polpação. Segundo Rowell (2005), até esta data, seu principal aproveitamento ainda era como fonte de energia, pela queima, em caldeiras de recuperação.

Existem diferentes tipos de preparação de ligninas. Nenhum deles permite obtê-las como se encontram no vegetal, pois há sempre uma interferência entre o procedimento de isolamento químico e a estrutura das ligninas *in situ*. O termo lignina refere-se a uma mistura de substâncias que têm composições químicas semelhantes, mas de estruturas diferentes.

As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes (PHILIPP, 1988).

A **Figura 2** mostra um modelo de um dos tipos de estrutura química para lignina de coníferas:

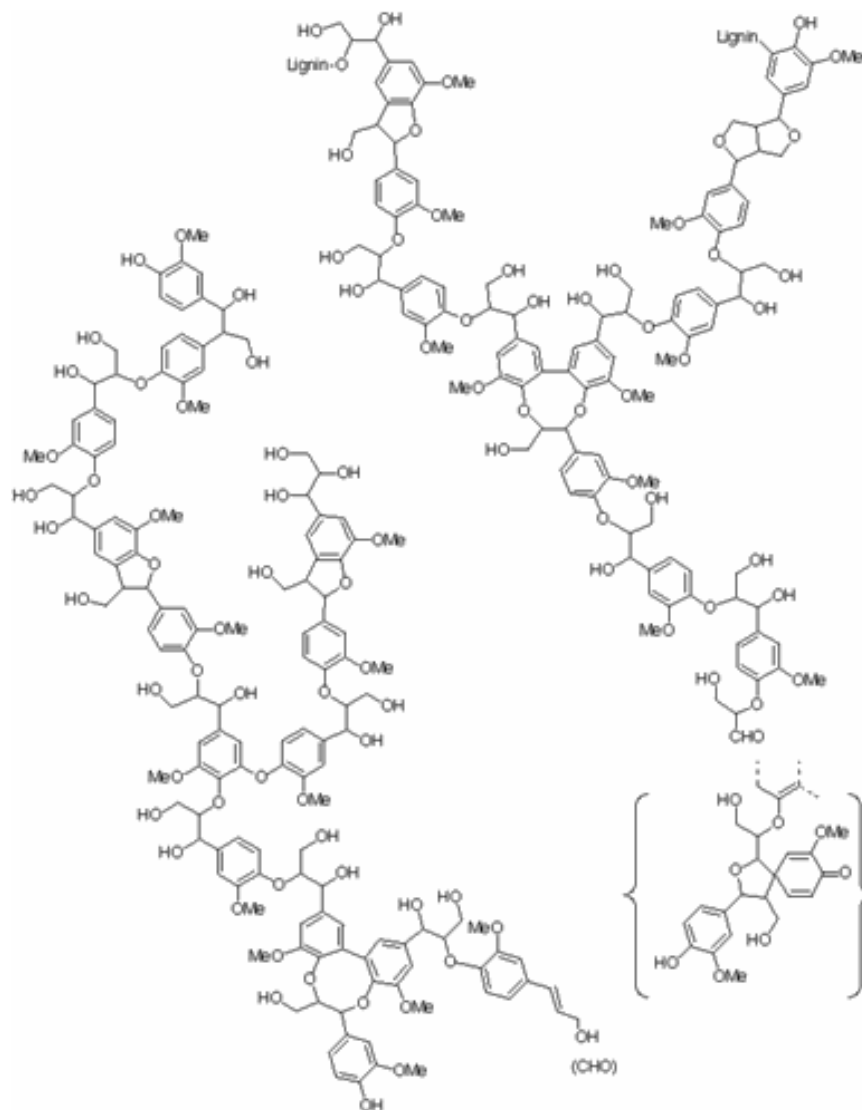


Figura 2. Modelo de um dos tipos de estrutura química para lignina de coníferas
Fonte: Browning, 1963.

E remoção da lignina da pasta de celulose é desejável, pois aumenta a durabilidade do papel. Um bom método de isolamento da lignina deve eliminar os extrativos presentes na madeira e ser o mais brando possível, para evitar alterações drásticas na natureza química da lignina. Há três procedimentos básicos para preparação de ligninas: por extração, isolamento como resíduo e como derivados (PILÓ *et al.*, 1993).

Em fábricas de papel e celulose, a lignina é separada a partir de fibras e é eliminada juntamente com os efluentes, sendo que ela é o principal constituinte químico da demanda química de oxigênio (DQO) e de cor (MAKHOTKINA *et al.*, 2008).

A lignina é altamente resistente ao ataque microbiano e grande parte dela não é tratada através do tratamento convencional e, portanto, resulta em poluição ambiental grave. Vários produtos químicos e processos biológicos são cada vez mais utilizados, a fim de transformar compostos recalcitrantes como a lignina em resíduos mais biodegradáveis.

3.3. Tratamento de Efluentes na Indústria de Papel e Celulose

Os efluentes da indústria de celulose são grandes fontes de poluição hídrica, pois apresenta, de forma geral, elevada coloração devido à presença de grandes quantidades de compostos clorados derivados de lignina (RODRIGUES *et al.*, 2008).

Para o tratamento das águas residuárias, os processos são empregados de acordo com as características físico-químicas do efluente não-tratado, da qualidade requerida para o efluente tratado, dos custos operacionais e das exigências feitas pelos órgãos ambientais (SOUZA, 2001).

O tipo de matéria prima utilizada para a fabricação do papel, a fonte energética que é adotada, o uso de aditivos químicos, o processo de cozimento para extração da lignina e a sequência do processo de branqueamento escolhido, contribuem para a formação de um efluente único, porém com diversas características semelhantes (MEDEIROS, 2008).

Devido a todos esses processos empregados, a indústria mundial de papel e celulose utiliza duas abordagens para cumprir com as regulamentações cada vez mais rígidas de controle de poluição.

A primeira abordagem sugere modificações de processo de deslignificação estendida e substituição do cloro molecular na etapa de branqueamento. Quando o cloro molecular é substituído por dióxido de cloro no processo de branqueamento com cloro elementar livre (ECF), a quantidade de fenóis clorados formados diminui, no entanto, pequenas quantidades de fenóis clorados ainda permanecem em solução (TORRADES *et al.*, 2003).

A segunda abordagem envolve o tratamento de águas residuais por processos físico-químicos, incluindo a oxidação química (por exemplo, o

ozônio), entretanto o processo mostra-se oneroso e com baixa mineralização dos subprodutos gerados (ASSALIN *et al.*, 2004).

Além disso, ambos os regimes de tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios têm sido aplicados ao processo individual e de efluentes totais. No entanto, na presença de compostos tóxicos ou recalcitrantes os tratamentos biológicos podem ser inibidos ou, simplesmente, a flora microbiológica destruída (TORRADES *et al.*, 2003).

Na prática, os principais processos de tratamento usados nas fábricas de celulose e de papel são a clarificação primária (sedimentação ou flotação), o tratamento secundário (processo de lodos ativados ou digestão anaeróbia) e/ou processos de nível superior (processos de membrana, tais como a ultrafiltração) (KSIBI *et al.*, 2003).

Devido à baixa eficiência e o alto custo dos processos convencionais biológicos e físico-químicos no tratamento deste tipo de efluente, novas tecnologias vêm sendo estudadas para serem aplicadas na indústria.

3.4. A Indústria Têxtil

As indústrias têxteis constituem uma atividade de grande importância na economia do Brasil. Estas indústrias podem ser classificadas de uma maneira geral em três categorias: tecidos de algodão, de lã e de sintéticos (AGUIAR e SCHONBERGER, 1995). Para a coloração dos tecidos, são utilizados corantes têxteis, os quais são considerados extremamente perigosos, devido sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade (KHELIFI *et al.*, 2009).

Levantamentos realizados por Fu e Viraraghevan (2001), apontam que somente na área têxtil existem acima de 100.000 corantes comerciais disponíveis, e, segundo Forgacset *al.* (2004) a produção mundial de corantes é de cerca de 10.000 toneladas/ano sendo consumidos no Brasil pela indústria têxtil aproximadamente 20 toneladas/ano.

Do ponto de vista ambiental, as indústrias têxteis são consideradas causadoras de grandes impactos (CORREIA *et al.*, 1994), visto que utiliza grandes quantidades de água associado ao baixo aproveitamento dos insumos,

como os corantes por exemplo. Por isso ela é responsável pela produção de resíduos com alta carga orgânica e uma forte coloração (PERALTA-ZAMORA e SOUZA, 2005). Os efluentes têxteis são fortemente coloridos devido a aproximadamente 20% dos corantes não se fixarem na fibra durante o tingimento (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002). Os corantes mais utilizados pertencem à classe dos corantes azo, os quais apresentam anéis aromáticos ligados por N=N (BALAN, 1998).

O esgoto da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes (LOPEZ *et al.*, 2006). Grande parte da problemática associada a esses corantes deve-se a sua natureza recalcitrante, dificultando seu tratamento pelos métodos convencionais. Cabe ressaltar que a liberação de resíduos coloridos causa problemas relacionados à redução da fotossíntese nas águas receptoras, além disso, subprodutos provenientes da degradação parcial, como aminas aromáticas, comumente encontradas sob condições anaeróbicas de degradação apresentam caráter cancerígeno (PINHEIRO *et al.*, 2004). Os corantes também apresentam características tóxicas e mutagênicas (ACEMIOGLU *et al.*, 2004; PODGORNIK *et al.*, 2001).

3.5. Corante

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pela maneira com a qual são fixados na fibra têxtil. Os principais relacionados ao modo de fixação são os corantes reativos, corantes diretos, corantes azóicos, corantes ácidos, corantes à cuba, corantes de enxofre, corantes dispersivos, corantes pré-metalizados, corantes branqueadores (GUARATINI e ZANONI, 2000). Os corantes reativos são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilados das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. A reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais utilizado pertence à família dos azocorantes (**Figura 3**), que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

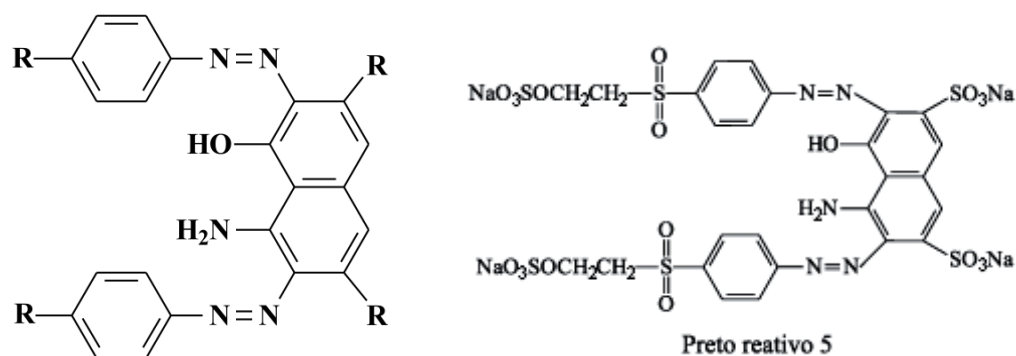


Figura 3. Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (a) e do corante preto reativo 5 (b).

Fonte: Vandevivere *et al.*, 1998; Almeida *et al.*, 2004

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), a forma de fixação da molécula do corante nas fibras têxteis geralmente é realizada em solução aquosa e pode envolver 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes, devido a forças intermoleculares que podem atuar sozinhas ou em combinação com outras.

A grande utilização na indústria por corantes com o grupo azo está relacionada à sua melhor fixação, entretanto, durante a degradação por sistemas biológicos pode ocorrer à geração de aminas, benzidinas e outros compostos que são caracterizados pelo seu potencial carcinogênico (PARANHOS, 2011).

3.6. Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil

Os tratamentos convencionais (físico-químicos e biológicos) têm reduzido a maioria dos poluentes presentes em efluentes têxteis, contudo, além de apresentarem custo bastante elevado, têm se mostrado ineficientes na remoção dos corantes (LEAL, 2003). Corantes em tecidos são projetados para

serem resistentes, por exemplo, à luz ultravioleta, e por isso constituem um grupo desafiante de compostos químicos quando se trata de processos degradativos (NILSSON *et al.*, 2006). Numerosos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos como a precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação (BECHTOLD *et al.*, 2006.; HOU *et al.* 2004). Esses processos em geral são caros e possuem eficiência limitada, além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento.

Segundo Fernandez *et al.*, (2010), os métodos mais comuns para o tratamento de efluentes têxteis são precipitação ou adsorção, seguido, as vezes, de tratamento biológico. Para a remoção de cor, técnicas físico-químicas tradicionais, como ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica e adsorção em vários adsorventes (carvão ativado, turfa, cavacos de madeira, gel de sílica, sabugo de milho, cevada) têm sido eficaz, porém continuam sendo não destrutivas, transferindo o poluente da água residuária para uma matriz sólida (AZBAR *et al.*, 2003).

Os processos biológicos utilizados mais frequentemente são representados pelos sistemas de lodos ativados (**Figura 4**). Consiste, após o tratamento primário, na agitação dos efluentes com a presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Porém, o processo é bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzirem grande volume de lodo (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2002).

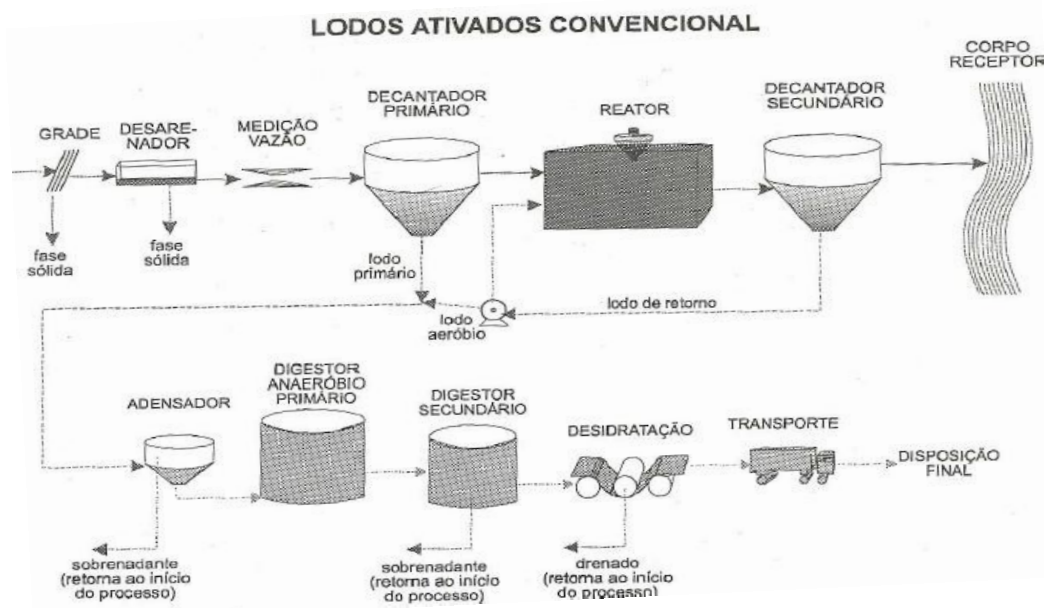


Figura 4. Esquema de estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, tipicamente empregada para tratamento de indústria têxtil
 Fonte: Sperling, 2002.

É, portanto, crucial encontrar métodos que levem a completa degradação e que sejam economicamente viáveis para a utilização em escala industrial.

3.7. Processos avançados de oxidação (POA's)

Esses processos baseiam-se na geração do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), o qual é altamente oxidante e capaz de reagir com várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta característica faz com que os POA apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental, proporcionando condições para o desenvolvimento sem agressões ao meio ambiente (TIBURTIUS, 2005; KAJITVICHYANUKUL, 2008).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, compostos semicondutores (dióxido de titânio ou óxido de zinco) e reações foto-assistidas por radiação ultravioleta (TEIXEIRA, 2002). Segundo Torradeset *al.* (2003) podem ser produzidos também por combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no processo Fenton.

Os POA's têm sido descritos como uma alternativa para remover poluentes persistentes e efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não obtêm a devida eficiência (AMORIM *et al.*, 2009).

De acordo com as condições empregadas na geração do radical hidroxila os processos são classificados conforme demonstrado na **Figura 5**.

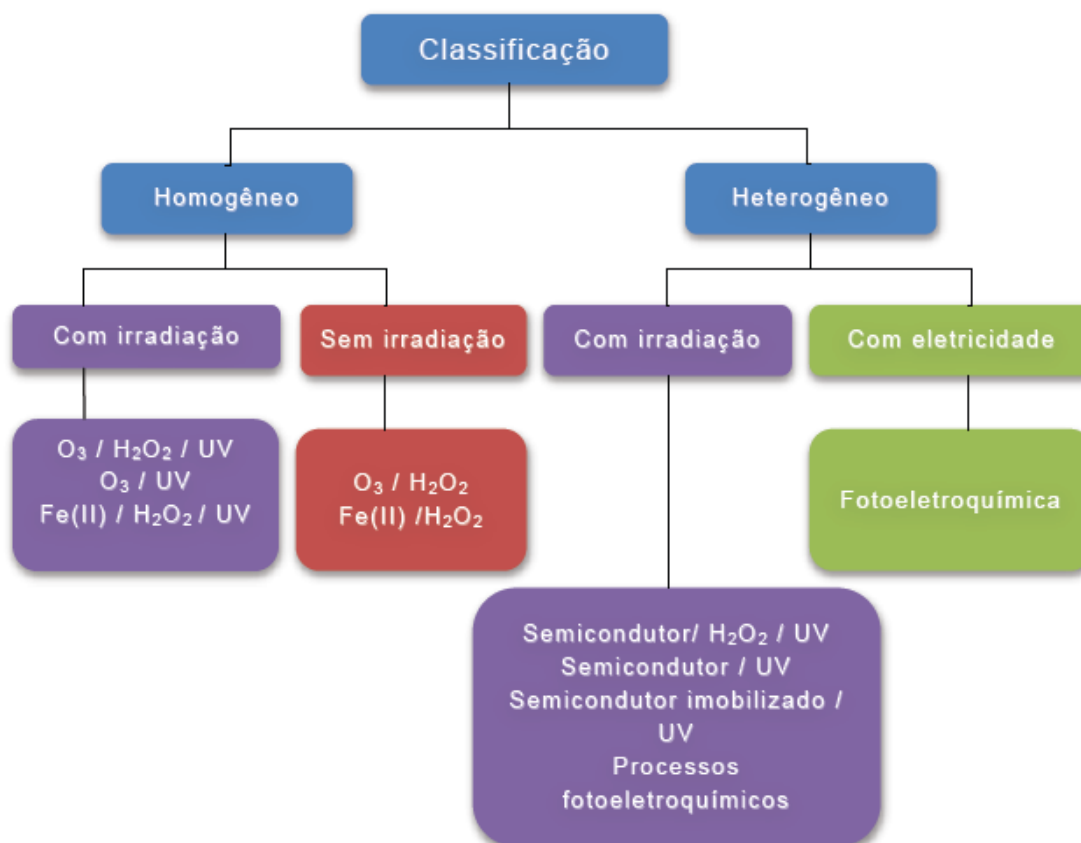


Figura 5. Classificação dos principais processos avançados de oxidação.

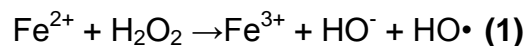
Devido aos bons resultados relatados na literatura para diferentes poluentes, associado a outros fatores que estimulam a sua aplicação, os processos Fenton tem despertado grande interesse.

3.7.1. Processos Fenton

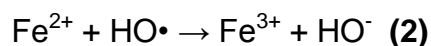
A reação ocorre de forma simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua menor complexidade operacional em relação a

outras técnicas de POA, como os processos fundamentados em ozônio e radiação ultravioleta, que necessitam de gerador de O₃ e fonte ultravioleta, respectivamente (CHAMARRO *et al.*, 2001).

No processo Fenton os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H₂O₂ na presença de íons Fe (II) em meio ácido (**Equação 1**).



A reação ocorre à temperatura e pressão ambientes sendo usada na degradação de uma série de poluentes orgânicos. Uma segunda molécula de íon ferroso será oxidada caso não haja H₂O₂, como indica a **Equação 2**, levando para o término da reação (TIBURTIUS, 2008).



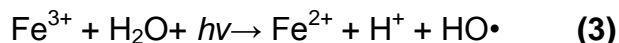
Os radicais hidroxila formados são os principais agentes reativos no processo de degradação de poluentes orgânicos por oxidação, sendo muito utilizado para oxidação de muitas classes de compostos (MALATO *et al.*, 2009).

Alguns parâmetros devem ser avaliados, para um bom funcionamento do processo, como pH, temperatura, natureza do substrato orgânico e concentração dos reagentes [Fe²⁺] e [H₂O₂], os quais determinam a eficiência global da reação.

3.7.2. Sistema foto-Fenton

Os íons férricos gerados a partir da reação de Fenton podem ser reduzidos a partir do sistema foto-Fenton, com a combinação de H₂O₂, íons ferrosos e radiação UV-Vis. O Fenton funciona bem com radiação visível, sendo a principal vantagem sobre os sistemas que necessitam de radiação UV.

Em presença de luz os íons férricos gerados no processo Fenton podem ser reduzidos para a sua forma ferrosa, levando a geração de mais um radical hidroxila, proporcionando uma maior eficiência na degradação de contaminantes, e levando à formação de um ciclo catalítico entre as formas de ferro II e ferro III, conforme a **Equação 3** (MALATO *et al.*, 2009).



Segundo Nogueira *et al.* (2009) o foto-Fenton pode ser utilizado para o tratamento de espécies com alta absorvância, permitindo melhor aproveitamento da radiação solar, sendo mais atraente em relação a questão econômica.

3.7.3. Sistema foto-Fenton ativado por radiação solar

Grande interesse tem sido demonstrado pelo uso de luz solar, ao invés de luz artificial, para a reação de radicais hidroxila por foto-Fenton, devido à redução drástica no custo do processo e, portanto, uma maior possibilidade para aplicações em escalas maiores (TIBURTIUS, 2008).

Buscando otimizar o processo de degradação com o uso da luz solar diversas formas de reatores empregando coletores de radiação solar foram testados, sendo constatado que o reator do tipo coletor parabólico composto (CPC) apresenta elevada performance para tratamento de efluentes aquosos empregando tanto fotocatalise homogênea como heterogênea, com melhor aproveitamento de radiação solar (DUARTE *et al.*, 2005).

Alguns estudos realizados na Plataforma Solar de Almería, na Espanha, indicaram o uso de reatores parabólicos concentradores de energia para a degradação de vários contaminantes orgânicos (NOGUEIRA, 2007). Os mais usados em tratamentos solares são os reatores cilíndricos-parabólicos (PTC) e os reatores do tipo coletor parabólico composto (CPC).

3.7.4. Reator Solar tipo CPC (Coletor Parabólico Composto)

Os CPC são uma combinação entre os PTC (mais antigos) e os sistemas sem concentração e tem sido uma das melhores opções para reações fotocatalíticas utilizando radiação solar, pois apresentam a melhor relação óptica para que a luz solar seja aproveitada (FREITAS, 2008).

Nos reatores CPC, as superfícies refletoras (normalmente constituídas de alumínio) são moldadas no formato de involuta (**Figura 6**), posicionadas abaixo dos tubos cilíndricos de vidro borossilicato por onde circula o efluente a ser tratado (SATTLER *et al.*, 2004). Dessa maneira, praticamente toda a radiação é aproveitada.

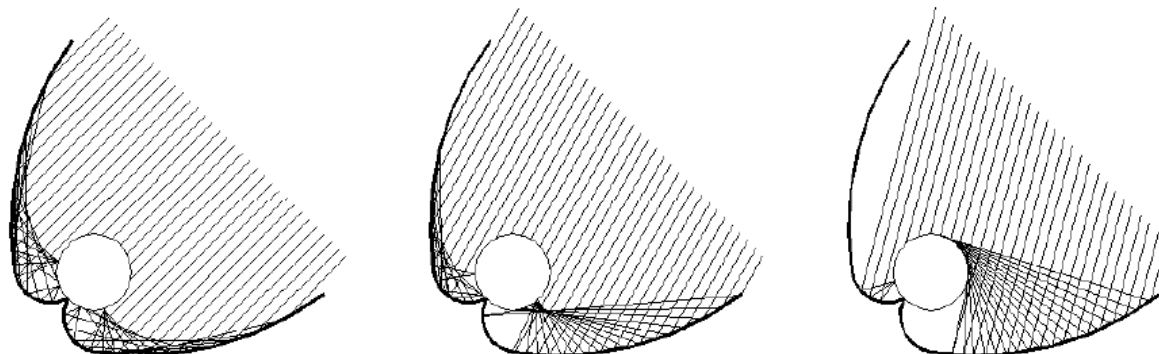


Figura 6. Representação em perfil mostrando o formato de involuta dos refletores de um reator CPC e as diversas formas de captação da radiação incidente.

Fonte: Rubio, 2000.

Entre os sistemas de coletores solares, os coletores parabólicos compostos (CPC) podem fazer o uso altamente eficiente da radiação direta e difusa solar, sem a necessidade de rastreamento solar. É também mais eficiente do que a exposição solar direta, desde que a totalidade da radiação que atinja a área de abertura do CPC possa ser recolhida e redirecionada para o reator (DURÁN *et al.*, 2007).

Duarte *et al.*, (2005 apud RESENDE, 2011) aponta como as principais vantagens dos coletores CPC a ausência de evaporação de compostos voláteis, a ausência de superaquecimento, o potencial para o uso de radiação solar difusa, a instalação e manutenção de maneira fácil e os baixos custos, e tem sido utilizados para a degradação de corantes, surfactantes, efluentes industriais entre outros compostos (DURÁN *et al.*, 2007; FERNANDEZ *et al.*, 2005, MALATO *et al.*, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Insumos

Para realização dos experimentos de Fenton e foto-Fenton foi utilizado Sulfato Ferroso (ISOFAR) e Peróxido de Hidrogênio (Peróxidos do Brasil).

Como modelo de lignina foi utilizado o padrão sal sódico do ácido lignosulfônico (Sigma-Aldrich – CAS 8061-51-6). Como modelo de corante foi utilizado o padrão preto reativo 5 a 55% (Sigma-Aldrich – CAS 17095-24-8). Os padrões de lignina e de corante foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Patrício Peralta-Zamora, da UFPR.

Os demais reagentes utilizados (ácidos, bases e sais), todos em grau analítico, pertenciam ao grupo de trabalho.

4.2. Processos Fenton

Os ensaios de processos Fenton, em escala de bancada, foram realizados utilizando um reator fotoquímico de 300mL (**Figura 7**) equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água. Para os estudos de foto-Fenton, foi inserido no sistema radiação artificial, sendo empregada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex (UV-A).

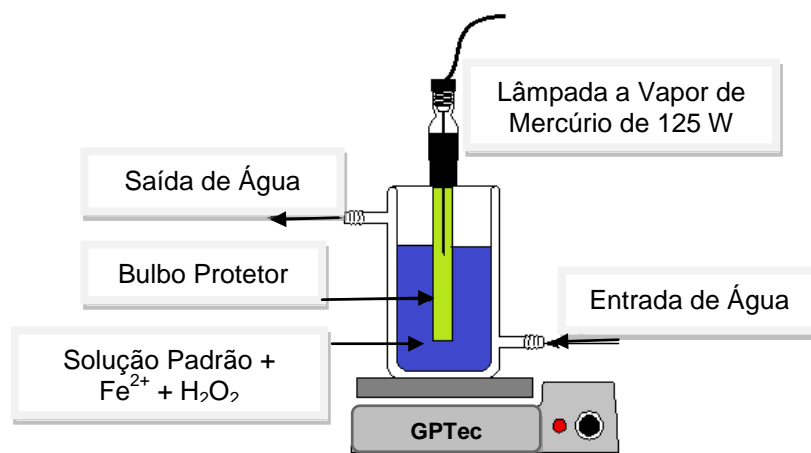


Figura 7. Representação do reator fotoquímico de bancada.

Fonte: Adaptado de Liz, 2003.

O processo de otimização foi realizado em escala de bancada, no reator descrito anteriormente e a eficiência foi avaliada utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos, através da redução da área espectral integrada entre 190 e 800 nm e redução de cor.

Para ambos os compostos modelo, as concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 testadas foram as mesmas, conforme **tabela 1**.

Para realizar o estudo, as reações ocorreram sem luminosidade, num sistema de batelada com agitação constante, com soluções aquosas de padrão de lignina ou preto reativo 5, ambas com 100 mg.L^{-1} de concentração.

Tabela 1 - Planejamento fatorial

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Fe^{+2} (mg.L^{-1})	5	10	15
H_2O_2 (mg.L^{-1})	50	125	200

Experimento	Variáveis	
	Fe^{+2}	H_2O_2
1	-	-
2	-	+
3	+	+
4	+	-
5	0	0
6	0	0
7	0	0

*Nota: Concentração do Corante e Lignina: 100 mg.L^{-1} ; pH ~ 3; Volume: 300 mL; Tempo= 10 minutos.

Da mesma forma, realizou-se a otimização do processo foto-Fenton. Após as otimizações, amostras das soluções de estudo foram submetidas a ensaios cinéticos de degradação. As melhores condições de degradação para estudos de foto-Fenton com luz artificial foram utilizadas para testes de degradação em reatores de escala piloto assistidos por radiação solar.

Os ensaios de escala piloto ocorreram num reator do tipo coletor parabólico composto (CPC) (**Figura 8**), sendo constituído por cinco tubos de vidro borossilicato (diâmetro interno de 2 cm e comprimento de 95 cm) os quais estão colocados no centro de coletores solares construídos em alumínio de alta refletividade, dispostos em uma base que permite ajuste de inclinação, de modo a obter o máximo aproveitamento da radiação solar. A área do coletor é de aproximadamente $1,25 \text{ m}^2$, enquanto que o volume iluminado, quando completamente exposto ao sol, é de 1,5 L. As amostras foram passadas em

modo contínuo com recirculação, com o auxílio de uma bomba peristáltica(Provitec, AWG 5000-A).

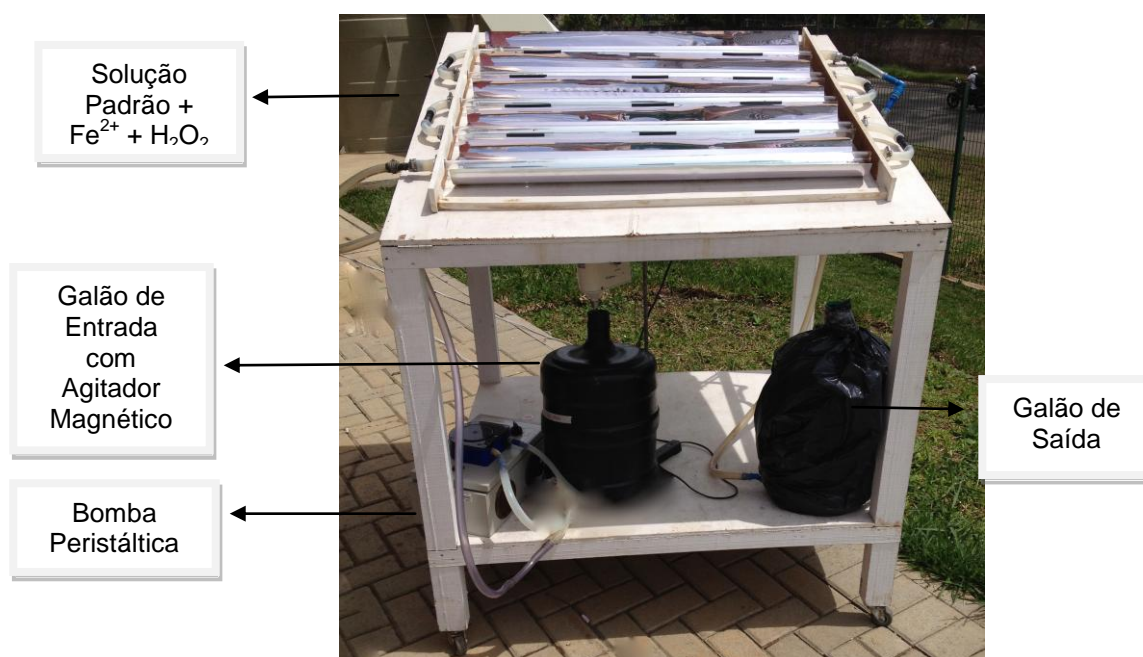


Figura 8.Reator solar do tipo coletor parabólico composto (CPC).

Os ensaios foram realizados com 10 L de solução aquosa contendo o padrão de lignina ou do corante, sendo que a amostra foi mantida em agitação constante (agitador mecânico) e por ação da bomba peristáltica, circulando pelo reator, até o recipiente coletor, ao final do processo. Degradação foi avaliada através da área espectral integrada, da variação de cor e do teor de fenóis.

4.3. Controle analítico

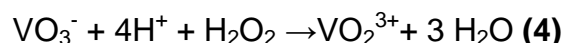
4.3.1. Quantificação de Fe^{+n}

As determinações de Fe^{2+} foram realizadas através da complexação do Fe^{2+} com o-fenantrolina(ISO 6332,1998). A concentração de Fe^{3+} foi avaliada após redução com hidroquinona. Para a determinação de Fe^{+n} foram realizadas curvas de calibração, possibilitando analisar as concentrações de Fe^{+2} e Fe total das alíquotas amostradas em tempos diferenciados ao longo das cinéticas.

4.3.2. Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrofotometricamente, utilizando uma metodologia adaptada a partir dos procedimentos de Oliveira *et al.* (2001).

Esse procedimento baseia-se na reação entre o íon Vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido, como mostra a **Equação 4**.



A formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) leva a uma coloração vermelha, confirmando assim a presença de peróxido de hidrogênio. As leituras das concentrações foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) no comprimento de onda de 446 nm.

4.3.3. Determinação de Cor

Para obter os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-800 nm), o equipamento empregado foi o espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio), com as cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico. Para ambos os compostos as análises foram baseadas no valor da absorbância em 400 nm (APHA, 1999).

4.3.4. Método para determinação de Fenóis Totais

A determinação de formas fenólicas totais foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu, que se fundamenta na redução dos ácidos fosfomolibídico e fosfotungístico na presença de formas fenólicas, com formação de complexos de coloração azul que absorvem fortemente entre 620 e 700 nm (GALLICE, 2011).

Porções de 1,00 mL da amostra foram transferidas para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Uma alíquota de 1 mL desta solução foi adicionada a 500 µL do reagente de Folin-

Ciocalteau ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e 2,5 mL de água destilada, e agitada vigorosamente. Após 10 min foi adicionado 1,0 mL de Na_2CO_3 (20% m/v), agitando-se por 30 s. A mistura foi mantida em local escuro durante 2 h, registrando-se a absorvância em 700 nm.

Curvas analíticas foram elaboradas utilizando-se solução padrão de ácido gálico. Devido à heterogeneidade estrutural dos compostos fenólicos obtidos após a etapa de degradação, os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Padrão de Lignina

5.1.1. Otimização para Tratamento por Processo Fenton

Para avaliação do tratamento da lignina por processos Fenton foram monitorados os parâmetros redução da área espectral e cor. As concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 utilizadas e a variação da área espectral obtida são representadas na **Tabela 2**:

Tabela 2 -Planejamento fatorial para tratamento da lignina por processo Fenton. Parâmetro analisado: Variação da área espectral da lignina (190 – 800nm)

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Fe^{+2} (mg.L^{-1})	5	10	15
H_2O_2 (mg.L^{-1})	50	125	200
Experimento	Variáveis		A/A ₀ Fenton
	Fe^{+2}	H_2O_2	
1	-	-	-1%
2	-	+	-18%
3	+	+	-3%
4	+	-	-16%
5/6/7	0	0	-15 ± 6%
Efeitos: $\text{Fe}^{2+} = 0,0$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2,0$; $\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2 = + 15\text{pp}$			

*Nota: Concentração da Lignina: 100 mg.L^{-1} ; pH ~ 3; Volume: 300 mL; Tempo= 10 minutos.

Na **Tabela 2** observa-se que nos experimentos 1 e 3 não houve variação da área espectral da lignina após os 10 minutos iniciais de reação. Entretanto, nos experimentos 2 e 4 observou-se um aumento da área espectral de 18% e 16%, respectivamente.

Os cálculos dos efeitos das variáveis Fe^{+2} e H_2O_2 demonstraram não haver efeito de primeira ordem desses fatores no processo de tratamento. Entretanto, o cálculo do efeito de segunda ordem ($\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2$) apresentou um resultado de 15 pontos percentuais. Essa influência de segunda ordem pode ser melhor visualizada através de representação geométrica (**Figura 9**). A não linearidade nas variações dos eixos X e Y indicam esse forte efeito de segunda ordem.

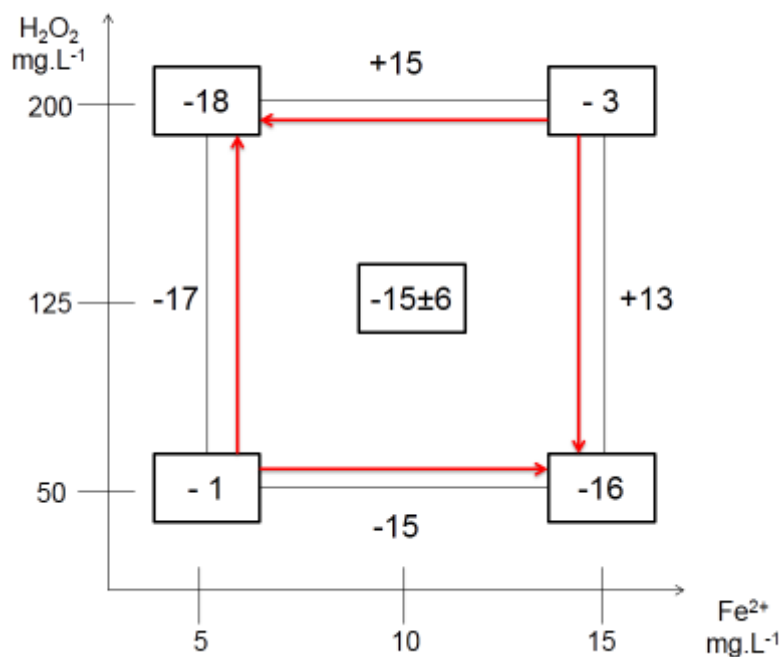


Figura 9. Representação geométrica da otimização do processo Fenton para solução de padrão de lignina a 100 mg.L⁻¹ (parâmetro analisado: área espectral).

Em relação à otimização no processo Fenton, é observado que o monitoramento da área espectral não é um bom parâmetro para avaliar a degradação no tempo de 10 minutos, uma vez que se esperava observar a redução da área, enquanto nossos resultados indicam um aumento da área espectral da solução. Entretanto, o fato de haver uma alteração na área espectral é indicativo de que alguma transformação está ocorrendo com as moléculas em solução, transformando-as em substâncias com absorção maior que a inicial. Uma proposta é que o ataque inicial aos grupamentos aromáticos da lignina, causado pelos radicais hidroxila gerados no processo Fenton, tenha levado à formação de uma grande quantidade de compostos fenólicos.

Os resultados obtidos para o parâmetro cor podem ser visualizados através da representação geométrica mostrada na **Figura 10**. Através desses resultados é possível observar um forte aumento da coloração, indicando que o processo não diminui a cor aparente da solução, ao contrário, ela fica com um tom mais forte do que a inicial. Este fato também pôde ser observado visualmente, pois a solução tornou-se mais amarelada após os 10 minutos de tratamento.

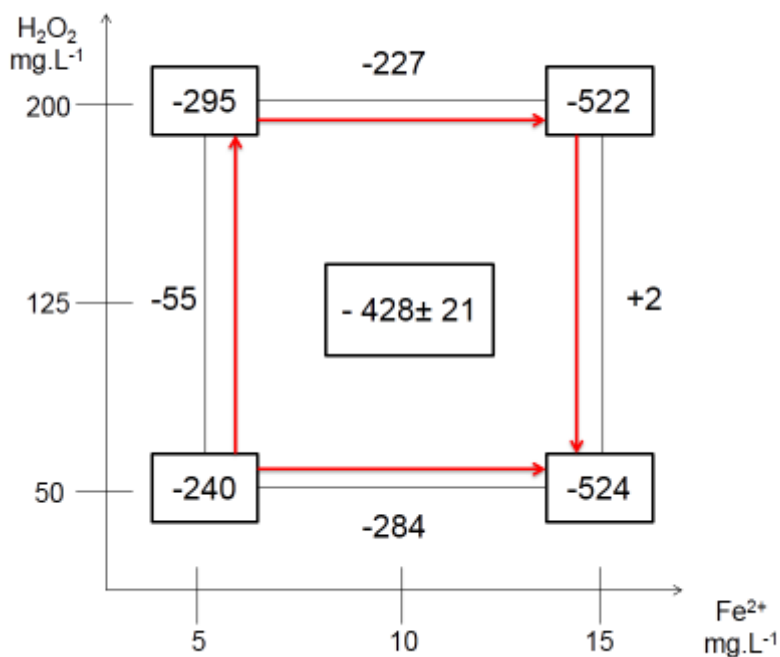


Figura 10. Representação geométrica da otimização do processo Fenton para solução de padrão de lignina a 100 mg.L^{-1} (parâmetro analisado: cor).

Os resultados obtidos demonstram novamente que algum processo ocorreu na solução, alterando a estrutura da lignina, porém, através dos parâmetros monitorados, não foi possível concluir de forma definitiva a melhor condição de tratamento que deveria ser empregado para estudos cinéticos para o processo Fenton, levando a estudos pelo processo foto-Fenton.

5.1.2. Otimização para Tratamento por Processo foto-Fenton

O mesmo planejamento fatorial usado na otimização do processo Fenton foi aplicado ao processo foto-Fenton. Os resultados de redução de área espectral podem ser observados na **Tabela 3**.

Observa-se que o experimento 1 apresentou maior redução da área espectral (56%), com resultado muito próximo ao obtido no experimento 2 (52%). As condições dos experimentos 3 e 4 apontaram para resultados com menor efeito sobre a redução da área espectral.

O cálculo dos efeitos demonstrou que um aumento na concentração de Fe^{2+} leva a uma redução de eficiência do processo da ordem de menos 16 pontos percentuais, enquanto a variação da concentração de peróxido de

hidrogênio não exerce efeito significativo sobre o processo de redução da área espectral. Os efeitos combinados entre ferro e peróxido demonstram uma pequena eficiência destes sobre o processo.

Tabela 3 -Planejamento fatorial para tratamento da lignina por processo foto-Fenton.
Parâmetro analisado: Variação da área espectral da lignina (190 – 800nm).

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	5	10	15
H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	50	125	200

Experimento	Variáveis			A/A ₀ foto-Fenton
	Fe ²⁺	H ₂ O ₂		
1	-	-		56%
2	-	+		52%
3	+	+		39%
4	+	-		37%
5/6/7	0	0		51 ±2%

Efeitos: Fe²⁺ = - 16,0; H₂O₂ = - 1,0; Fe²⁺ x H₂O₂ = 3pp

*Nota: Concentração da Lignina: 100 mg.L⁻¹; pH ~ 3; Volume: 300 mL; Tempo= 10 minutos.

De um modo geral, para a otimização no processo de foto-Fenton, observa-se que a maior redução da área espectral ocorre em pontos de menor concentração tanto do íon ferroso quanto do peróxido de hidrogênio. Portanto, a melhor condição se dá nos menores níveis de concentração (experimento 1). Essa tendência de comportamento pode ser mais bem visualizada através da representação geométrica da **Figura 11**.

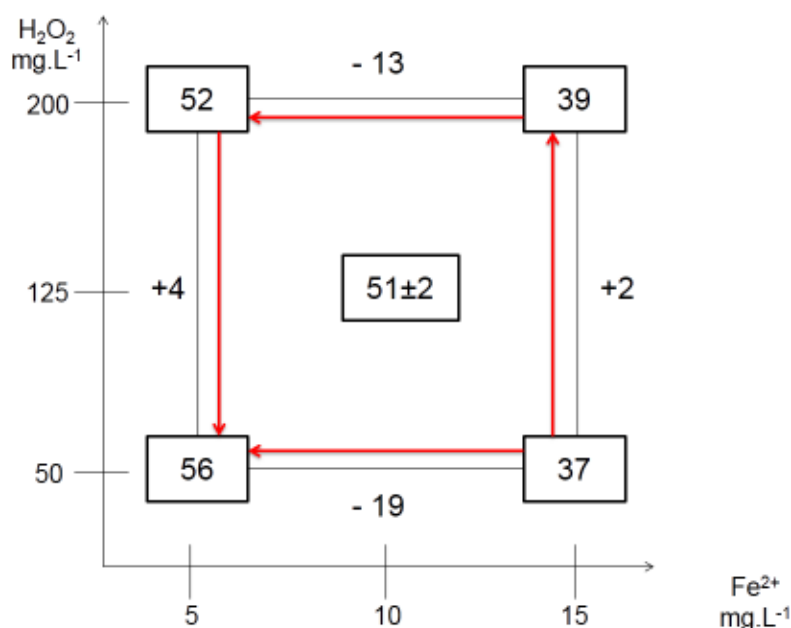


Figura 11. Representação geométrica da otimização do processo foto-Fenton para solução de padrão de lignina a 100 mg.L⁻¹ (parâmetro analisado: área espectral).

Ao compararmos esses resultados com os obtidos na otimização Fenton, podemos destacar uma considerável redução da área espectral, o que não foi observado anteriormente. Esses resultados sugerem uma maior eficiência no processo foto-Fenton, de acordo com a maior quantidade de radicais hidroxila gerados no processo foto-Fenton

Entretanto, em relação aos dados de cor (**Figura 12**), obtidos a 440 nm, os resultados continuaram indicando um aumento na coloração da solução,

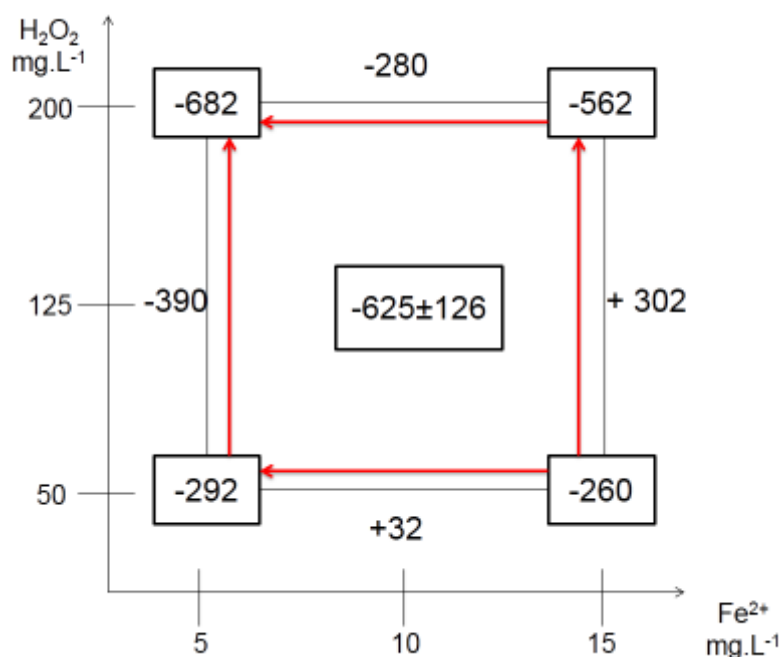


Figura 12. Representação geométrica da otimização do processo foto-Fenton para solução de padrão de lignina a 100 mg.L⁻¹ (parâmetro analisado: cor)

Em estudos aplicados na otimização do processo de tratamento foto-Fenton em amostras de efluente madeireiro Módeneset *al.* (2008) observaram como melhor condição de degradação da coloração os maiores níveis de concentração de peróxido de hidrogênio e de ferro, diferentemente desse estudo.

Os maiores aumentos de coloração observados nas maiores concentrações de peróxido, em nossos ensaios, podem ser um indicativo de maior alteração da estrutura da lignina nessas condições, porém uma maior redução da área espectral pode estar relacionada à quebra de grupos aromáticos, levando a formação de estruturas carboxílicas de cadeias menores, que em geral apresentam menor toxicidade.

Em função dos resultados de água espectral, as condições escolhidas para a realização de estudos posteriores correspondem a 50mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio e 5mg.L^{-1} de Fe^{2+} , em pH próximo a 3,0.

5.1.3. Tratamento em Escala de Bancada por processo Fenton

Uma vez definidas as condições de análise, 300 mL de solução de lignina 100mg.L^{-1} foram submetidos a ensaios cinéticos de degradação por um período de 60 minutos de reação, sendo realizadas coletas nos tempos 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. A **Figura 13** indica o espectro de absorção durante a cinética da reação, onde se observa um aumento da banda próxima a 300 nm no tempo de 10 minutos, mantendo-se constante em todo processo. Picos próximos a 300 nm são, geralmente, atribuídos à formação de compostos fenólicos, corroborando a nossa proposta inicial de aumento de cor e alteração da estrutura do padrão de lignina devido à possível formação desses compostos.

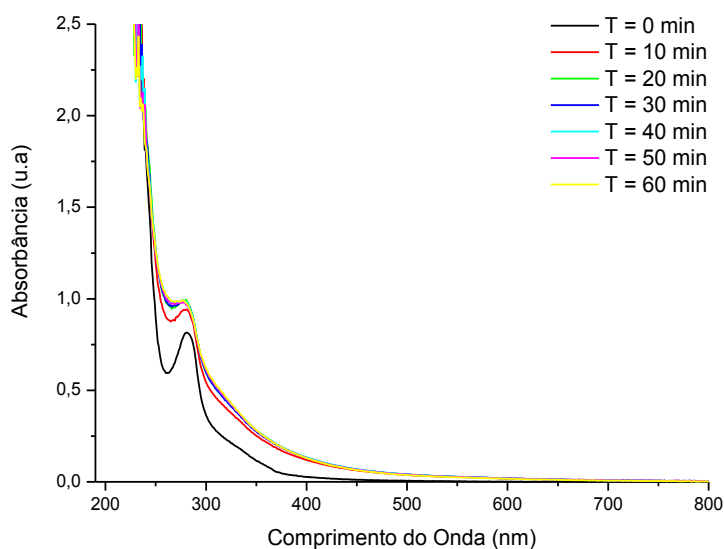


Figura 13. Espectros de absorção obtidos na degradação do padrão de lignina por processo Fenton. Parâmetro área espectral.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume = 300 mL, Concentração da Lignina = 100mg.L^{-1}

Na **Figura 14** verifica-se que a concentração do peróxido de hidrogênio chega a níveis abaixo do limite de detecção da técnica logo nos primeiros 10 minutos, explicando o fato de a área espectral permanecer constante após os

10 minutos iniciais de reação. Entretanto, os espectros mostrados na **Figura 13** indicam que ainda há alguma absorbância da amostra na região de determinação do H_2O_2 , o que dificulta a interpretação desse resultado.

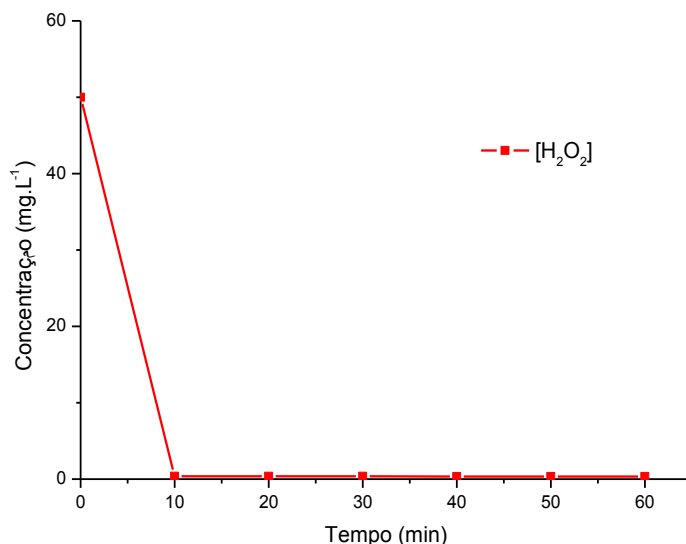


Figura 14. Comportamento das concentrações de H_2O_2 durante a reação.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina = 100 mg.L^{-1}

A **Figura 15** demonstra o comportamento dos íons $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ durante a cinética, onde se observa a oxidação dos íons ferrosos somente durante os primeiros 10 minutos de reação, sugerindo uma baixa concentração do H_2O_2 em solução após esse período. Além disso, também pode ser observada a redução da concentração do ferro total em solução, o qual pode ser atribuído a algum processo de complexação do ferro com substâncias formadas na degradação.

Esses resultados nos permitem concluir que o processo Fenton consome rapidamente o H_2O_2 inicial, inviabilizando a continuidade da reação

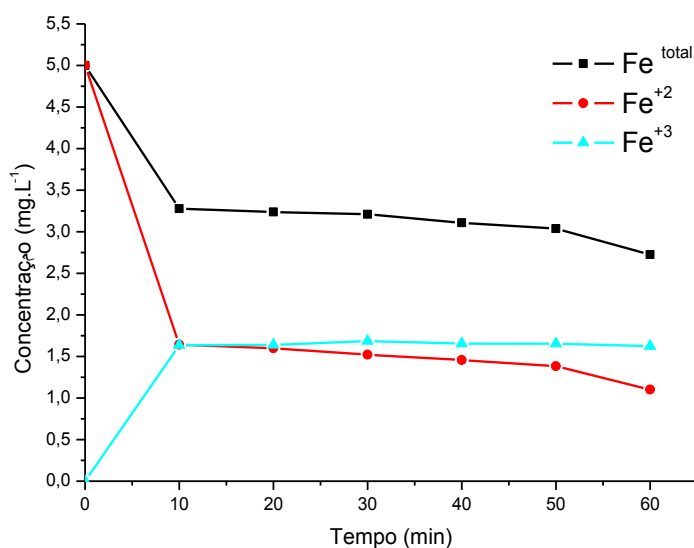


Figura 15. Comportamento das concentrações de Ferro durante a reação.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina = 100 mg.L⁻¹

Quando comparados os resultados do tratamento Fenton com os efeitos proporcionados individualmente pelos reagentes Fe²⁺ e H₂O₂, em relação à redução da área espectral (**Figura 16**), nota-se que não é possível destacar uma melhor eficiência do processo Fenton, porém esse agiu de forma significativa nos primeiros 10 minutos de reação.

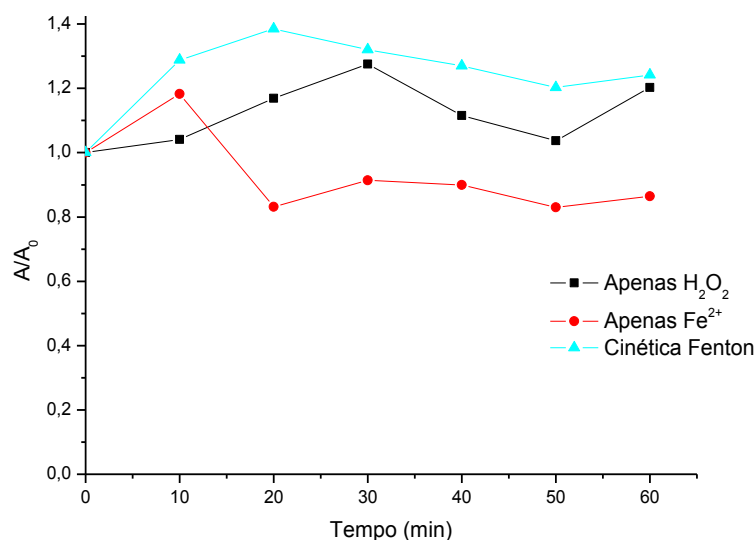


Figura 16. Comparação de redução de área espectral das reações contendo apenas ferro, peróxido de hidrogênio e da reação Fenton.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina = 100 mg.L⁻¹

Outra evidência da atuação do processo Fenton e da influência isolada dos íons Fe^{2+} no processo pode ser observada através da análise de variação de cor do meio (**Figura 17**). Nos primeiros 10 minutos de reação a simples presença de íons Fe^{2+} na solução de lignina é capaz de elevar fortemente a cor do meio, sugerindo algum processo de complexação, uma vez que o pH do meio mantém-se inalterado, descartando-se a hipótese de precipitação do ferro.

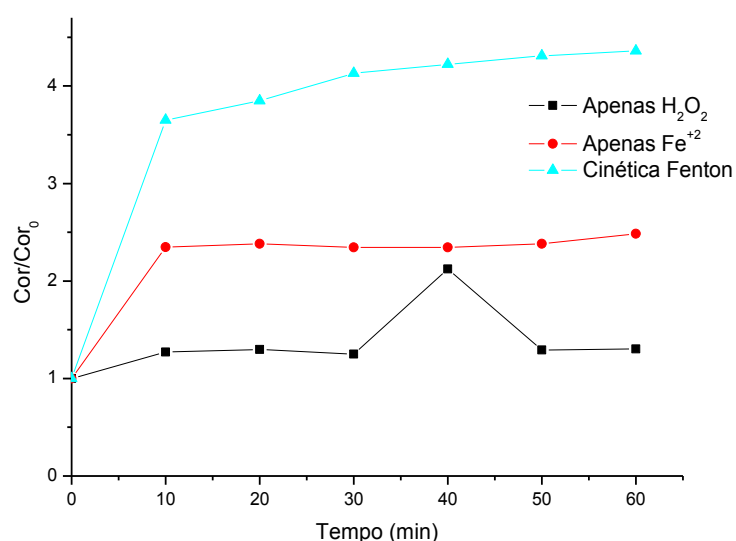


Figura 17. Comparação de redução de cor das reações contendo apenas ferro e peróxido de hidrogênio e da reação Fenton

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

Outro parâmetro analisado durante o tratamento por processo Fenton foi a concentração de fenol. Inicialmente a concentração de fenol foi de 0,78, apresentando um aumento nos primeiros 10 minutos, atingindo um valor de 4,02. No decorrer da cinética essa concentração diminuiu variando entre 2,23 e 2,84 e ao final da análise houve novamente um aumento de concentração, obtendo em 50 minutos de reação uma concentração em torno de 6,10 em padrão de ácido gálico (**Figura 18**).

Esse aumento pode ser atribuído há uma maior quebra de moléculas aromáticas presentes na estrutura da lignina, conforme já sugerido anteriormente.

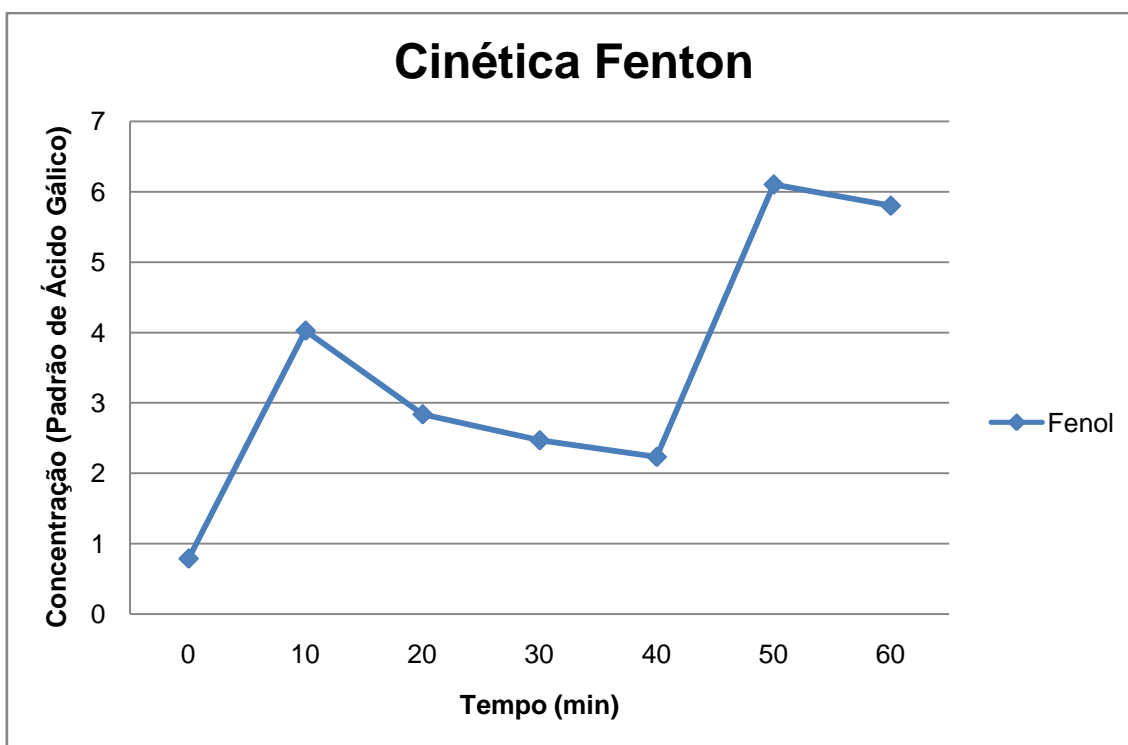


Figura 18. Concentração do fenol na cinética Fenton.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

Tomando estes resultados em consideração, a reação de Fenton não se mostra uma opção atraente para tratamento de resíduos de lignina nas condições testadas.

5.1.4. Tratamento em Escala de Bancada por processo foto-Fenton

As análises de foto-Fenton foram realizadas seguindo as mesmas condições otimizadas aplicadas ao sistema Fenton (300 mL de solução de lignina a 100 mg.L⁻¹; pH ~ 3; 50 de mg.L⁻¹ de H₂O₂; 5,0 mg.L⁻¹ de Fe II), 60 minutos de reação.

Devido ao baixo nível da concentração de H₂O₂ após 30 minutos, uma nova injeção de peróxido, igual ao valor inicial, foi realizada a cada 15 minutos, até o tempo de 120 minutos, com as coletas sendo feitas em 30, 40, 50, 60 e 120 minutos para avaliar a alteração da cor da solução em tempos maiores. Para esses estudos, a adição de radiação UV-A foi realizada através de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, a qual estava protegida por um bulbo de vidro Pyrex.

Os espectros de absorção da solução de lignina (**Figura 19**) indicam que

a redução da área espectral se dá de forma mais rápida em relação ao sistema sem radiação, observando o principal decaimento da degradação a partir de 50 minutos de reação, após duas novas injeções de peróxido, em 30 e 45 minutos.

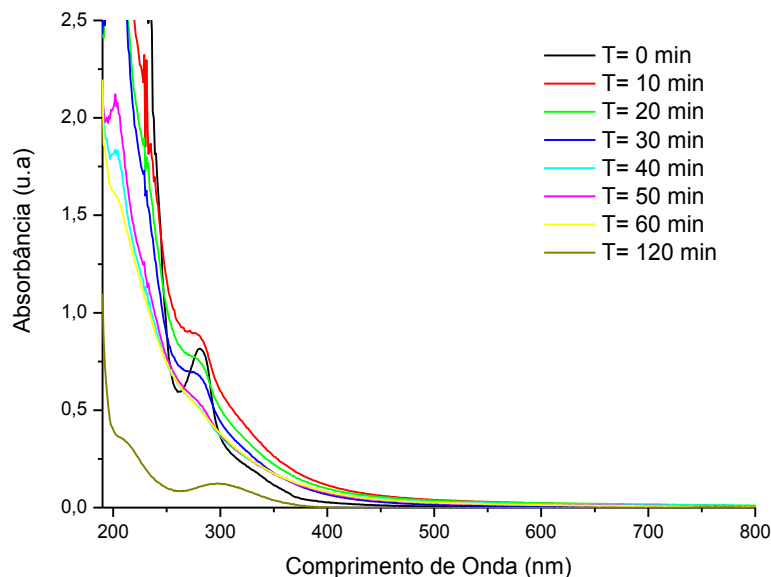


Figura 19. Espectros de absorção obtidos na degradação do padrão de lignina por processo foto-Fenton. Parâmetro área espectral.

*Nota: Tempo = 120 min; Volume = 300 mL, Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

Nos espectros de absorção observa-se que a degradação da coloração da lignina se dá de forma mais rápida em relação ao sistema Fenton. A análise em 120 minutos permite observar uma forte redução na banda localizada na faixa de 300 nm, atribuída aos compostos fenólicos e aromáticos.

Na **Figura 20** observa-se o comportamento do peróxido de hidrogênio durante a reação. Após 30 minutos, devido a baixa concentração de peróxido residual novas injeções de 50 mg.L⁻¹ de H₂O₂ passaram a ser feitas a cada 15 minutos. Percebe-se que as injeções feitas em 30 e 45 minutos foram rapidamente consumidas pelo processo foto-Fenton. A partir de 50 minutos a concentração do H₂O₂ começa a subir constantemente.

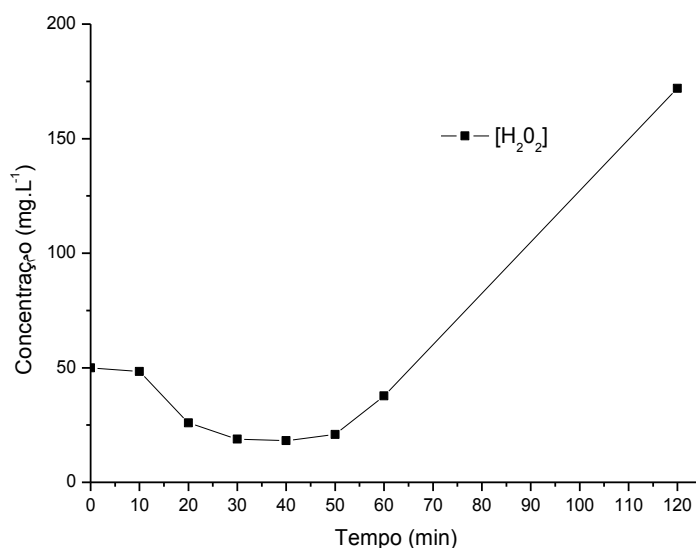


Figura 20. Comportamento das concentrações de H₂O₂ durante a reação.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

A **Figura 21** demonstra o comportamento de Fe⁺²/Fe^{total} durante a cinética, onde fica evidente um decaimento de Ferro total a partir de 40 min de reação e após 60 minutos esta concentração de ferro se torna constante.

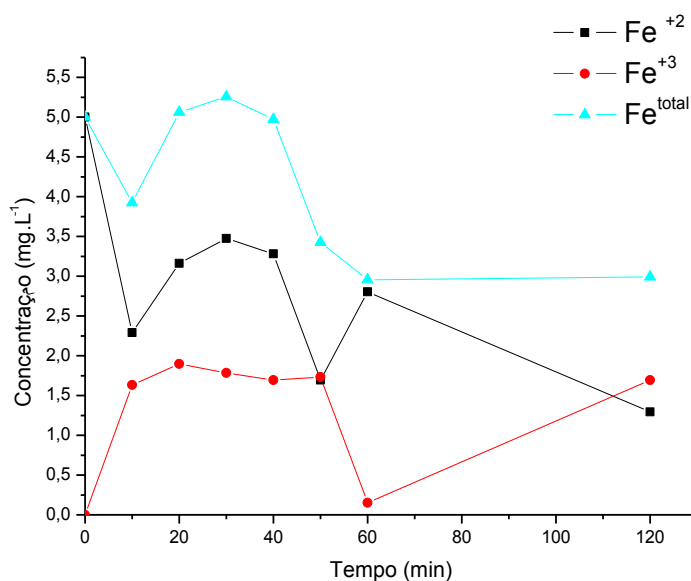


Figura 21. Comportamento das concentrações de Ferro durante a reação.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina = 100 mg.L⁻¹

Pela análise da redução de cor (**Figura 22**), pode-se notar que houve significativa perda de coloração na cinética foto-Fenton a partir de 40 minutos, tendo uma descoloração constante, muito mais evidente do que no processo Fenton (**Figura 17**), se comparado ao mesmo período. Essa descoloração a

partir de 40 minutos deve estar relacionada ao processo de reinjeção de peróxido no meio.

Ainda na **Figura 22** é possível notar a influência das variáveis isoladas sobre o processo de variação da cor da amostra. Somente o processo foto-Fenton, após novas injeções de peróxido, conseguiu reduzir a coloração da solução de lignina

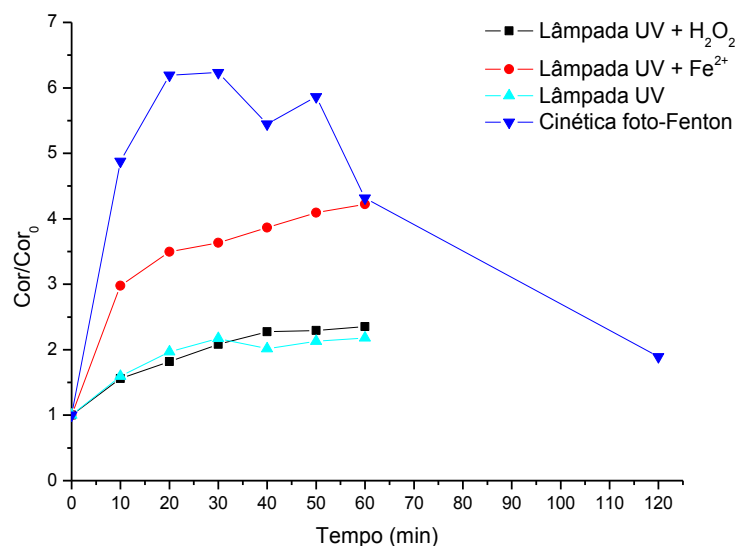


Figura 22. Comparação de redução de cor das reações contendo apenas radiação UV; ferro e radiação UV; peróxido de hidrogênio e radiação UV.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina = 100 mg.L⁻¹

Quando analisada a variação da área espectral (**Figura 23**) provocada por esses mesmo fatores, observa-se a forte redução da área espectral alcançada pelo processo foto-Fenton, principalmente quando comparada a eficiência das demais variáveis analisadas de forma isolada. Esse resultado demonstra a grande eficiência do processo foto-Fenton, principalmente influenciado pelas reinjeções de peróxido no meio reacional.

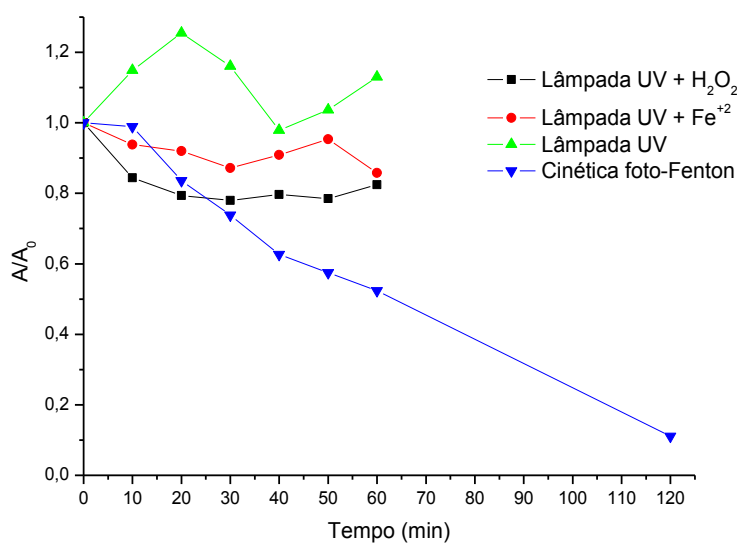


Figura 23. Comparação de redução de área espectral das reações contendo apenas radiação UV; ferro e radiação UV; peróxido de hidrogênio e radiação UV.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina = 100 mg.L⁻¹

Em relação à concentração de fenol (**Figura 24**), ficou evidenciado que durante o processo foto-Fenton há uma grande oscilação desses valores, entretanto, após os 120 minutos de reação a concentração de fenólicos está abaixo do limite de detecção da curva, fornecendo indícios de que essas estruturas já se encontram degradadas

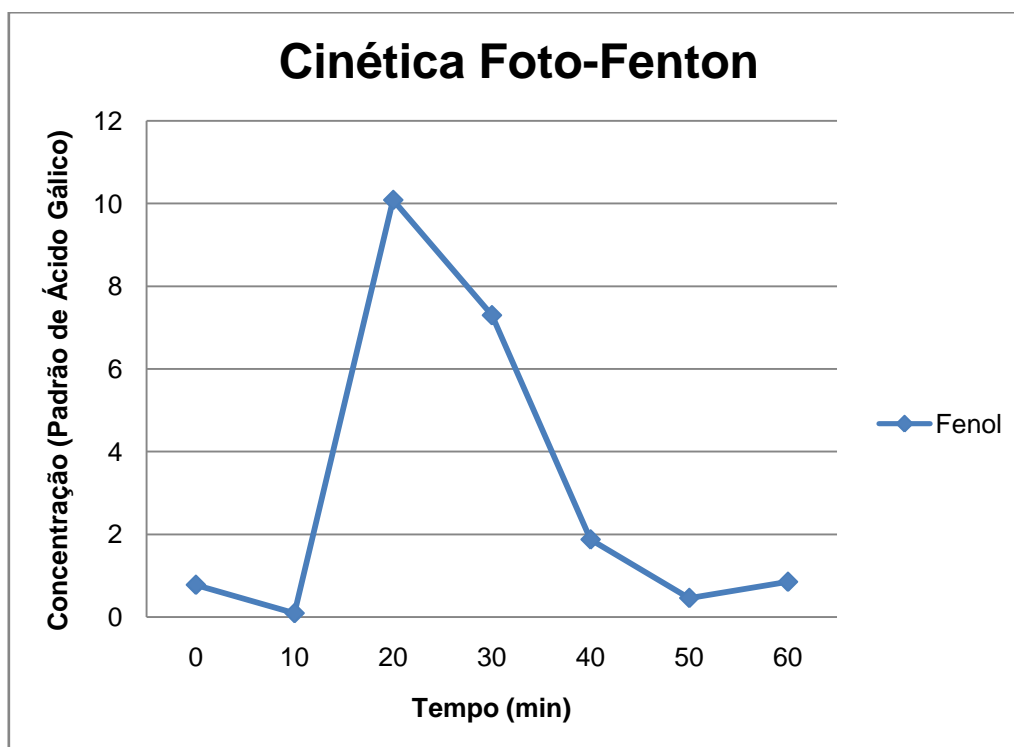


Figura 24. Concentração do fenol na cinética foto-Fenton.

*Nota: Tempo = 120 min; Volume: 300 mL; Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

De forma geral, tanto pelos espectros, como pela observação da variação de cor, foi possível identificar a eficiência maior do processo foto-Fenton se comparado ao Fenton, fato também relatado na literatura (MIRANDA *et al.*, 2005).

5.1.5. Degradação em Escala Piloto - Reator Coletor Parabólico Composto (CPC)

A degradação foi realizada com 10 L de solução aquosa contendo lignina, em concentração de 100 mg.L^{-1} . A vazão de alimentação do reator CPC foi de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, o que representou um tempo de exposição da solução à luz solar de aproximadamente 3 minutos de tratamento. A cinética foi realizada em dia claro, entre as 11h30min e 14h, horário em que é possível obter maior incidência da radiação solar. Antes do início do processo a solução foi mantida no galão por 20 minutos para homogeneização (processo Fenton), e posteriormente a solução foi exposta à luz solar através da passagem pelo reator CPC (foto-Fenton).

Nestas condições, na redução da área espectral (**Figura 25**), observa-se que durante o processo Fenton (primeiros 20 minutos) a área aumentou 41%, após a passagem pelo reator CPC, coleta em 25 minutos de reação, na saída do reator CPC, observou-se uma redução de 53% da área em relação ao valor inicial. Uma coleta também foi feita no galão de saída após 29 min de reação, implicando em um novo tempo, de aproximadamente 5 min, de reação Fenton sobre os subprodutos da reação, porém pouca alteração foi observada na variação de área espectral da solução para essa nova etapa de reação Fenton.

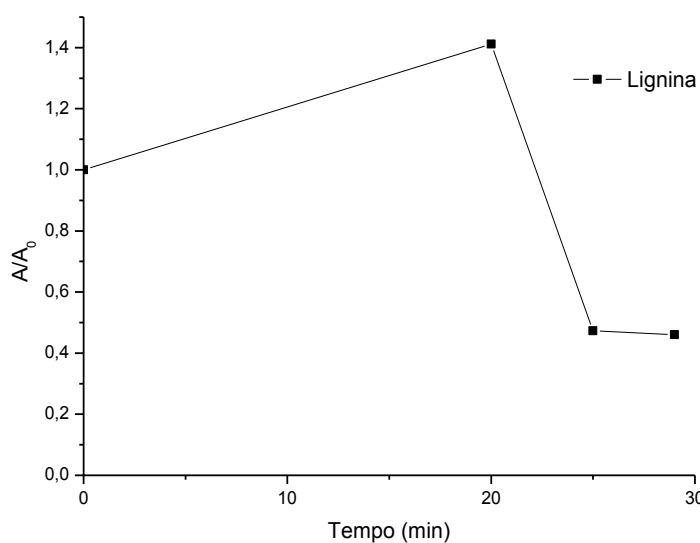


Figura 25. Redução de área espectral para a degradação em reator CPC.

*Nota: Tempo = 29 min; Volume: 1000 mL; Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

Esse resultado comprova o grande efeito do processo foto-Fenton na degradação de subprodutos responsáveis pelo aumento da área espectral.

Em relação à redução da cor da lignina (**Figura 26**) nos primeiros 20 min de processo Fenton houve um aumento de 159%, já no reator CPC em 25 min de reação ocorreu uma pequena diminuição desse valor, para 144%, e, em 29 minutos, a solução de lignina de dentro do galão apresentou uma leve redução de cor, passando a 140%. Esse aumento da coloração pode estar relacionada a presença de grupos aromáticos em sua composição que podem estar dificultando a redução do parâmetro cor. As imagens da **Figura 27** mostram como ficou o aspecto visual das amostras coletadas nos tempos 0, 20, 25 e 29 min, respectivamente. Apesar de uma redução aparente de cor, algum subproduto formado na reação absorve fortemente no comprimento de onda analisado, mas não pode ser identificado pelas técnicas empregadas.

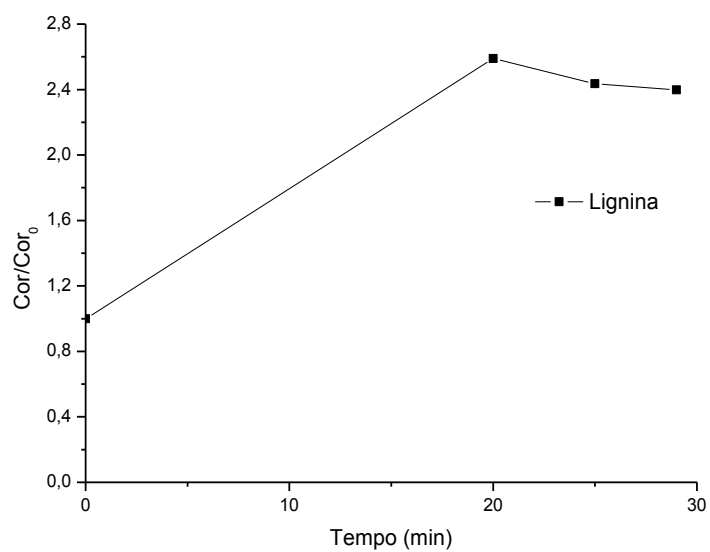


Figura 26. Redução de cor para a degradação em reator CPC.

*Nota: Tempo = 29 min; Volume: 10 L; Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

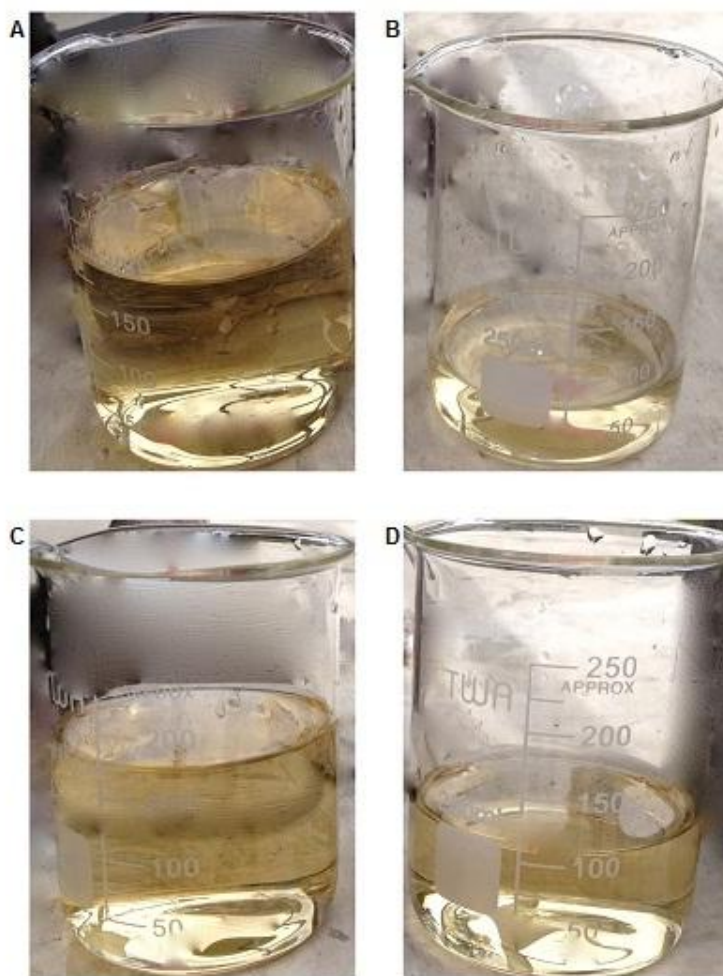


Figura 27. Cinética solar. (A) tempo 0; (B) tempo 20; (C) tempo 25; (D) tempo 29.

Com relação à concentração de fenol (**Figura 28**), é possível perceber que no início, a concentração da lignina fica próxima de 0,8 (em padrão de ácido gálico) e após os 20 minutos, de reação Fenton, o valor da concentração fica próximo de 1,2, ou seja, há o aumento de compostos fenólicos liberados nesse início de reação. O que já era esperado devido aos resultados obtidos nos ensaios de bancada. Entretanto, com a realização do processo foto-Fenton, em 25 minutos, a concentração de compostos fenólicos já é menor que a concentração inicial permite que os processos Fenton continuem degradando essa substância, mostrando que os subprodutos gerados após o foto-Fenton são moléculas mais fáceis de serem degradadas.

Neste caso, a concentração de fenólicos aumenta até um limite e quando há a exposição do sol, combinado com a reação de Fenton, esse valor tende a diminuir. A redução é em torno de 0,42 unidades de concentração de padrão de ácido gálico entre o valor inicial do final.

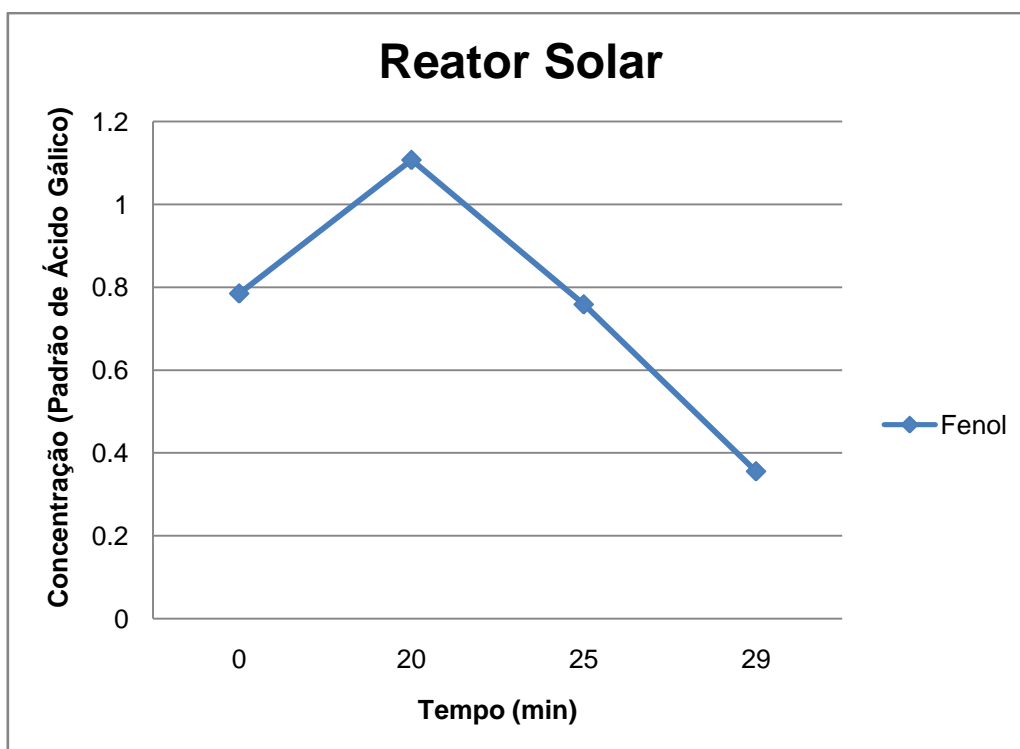


Figura 28. Concentração do fenol.

*Nota: Tempo = 29 min; Volume: 1000 mL; Concentração da Lignina= 100 mg.L⁻¹

Estes resultados demonstram que apesar do processo Fenton, ocorrido após o processo foto-Fenton, não contribuir significativamente para a redução da área espectral e de cor da solução, ele permite que parte do fenol presente na solução continue a ser tratado.

Miranda *et al.* (2005), em tratamento madeireiro, observaram que os

resíduos foram “facilmente degradados” por foto-catálise solar, com percentagens significativas de redução da área espectral, de 30-60%, em apenas 6 horas. Em nosso estudo pode ser observada uma degradação de 54% em apenas 29 minutos, sugerindo uma alta eficiência do processo solar na forma em que foi testado nesse trabalho.

5.2. Corante Preto Reativo 5

5.2.1. Tratamento por Processo Fenton

As condições iniciais de Fe^{+2} e H_2O_2 utilizadas na otimização da degradação para o azo-corante foram as mesmas do processo da lignina, além do tempo de 10 min e o volume de 300 mL. Os resultados obtidos para redução da área espectral e da cor podem ser vistos na **Tabela 4**.

Tabela 4 -Planejamento fatorial para a variação da área espectral e de cor do corante no processo Fenton

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)	
Fe^{+2} (mg.L ⁻¹)	5	10	15	
H_2O_2 (mg.L ⁻¹)	50	125	200	
Experimento	Variáveis			
	Fe^{+2}	H_2O_2	A/A ₀	Cor/Cor ₀
1	-	-	66%	11%
2	-	+	65%	19%
3	+	+	57%	22%
4	+	-	53%	30%
5/6/7	0	0	64±1%	40±3%
Efeitos – A/A ₀ : $\text{Fe}^{2+} = - 10,5$ p.p.; $\text{H}_2\text{O}_2 = - 1,5$ p.p.; $\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2 = 2,5$ p.p.				
Cor/Cor ₀ : $\text{Fe}^{2+} = + 11,0$ p.p.; $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,0$ p.p.; $\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2 = - 8,0$ p.p.				

*Nota: Concentração do Corante: 100 mg.L⁻¹; pH ~ 3; Volume: 300 mL; Tempo= 10 minutos.

Os resultados acima demonstram que menores concentrações de Fe^{2+} , independente da concentração de H_2O_2 , promovem uma maior redução da área espectral (experimentos 1 e 2), porém, as condições intermediárias de Fe^{2+} e H_2O_2 proporcionam maior redução de cor.

Em relação à redução da área espectral, os cálculos dos efeitos de primeira ordem do Fe^{+2} e do H_2O_2 , demonstram que um aumento na concentração de Fe^{2+} reduz significativamente a eficiência do processo em

10,5 pontos percentuais, enquanto uma leve influência negativa é demonstrada pelo aumento da concentração de H_2O_2 . Entretanto, um baixo efeito positivo de segunda ordem ocorre entre as duas variáveis.

A respeito da redução da cor um efeito inverso é observado em relação ao efeito do ferro, quando comparado com a absorbância. Um aumento na concentração de ferro proporciona um ganho de 11 pontos percentuais na eficiência de tratamento, entretanto não foram observadas influências da concentração de peróxido. O efeito de segunda ordem das duas variáveis indica uma perda de eficiência 8,0 p.p.

As representações geométricas para redução da área espectral (**Figura 29**) e redução de cor (**Figura 30**) indicam tendências opostas para a escolha da melhor condição.

Em trabalhos anteriores realizados no grupo, porém empregando uma concentração menor do corante (TORRES e CHEMINSKI, 2013), também observou-se uma melhor redução da área espectral nas menores concentrações de Fe^{2+} com pouca influência da concentração de H_2O_2 , sendo escolhido as condições de menores concentrações desses reagentes por questões econômicas.

Dessa forma, optou-se por trabalhar nas menores concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 para avaliação cinética dos processos Fenton.

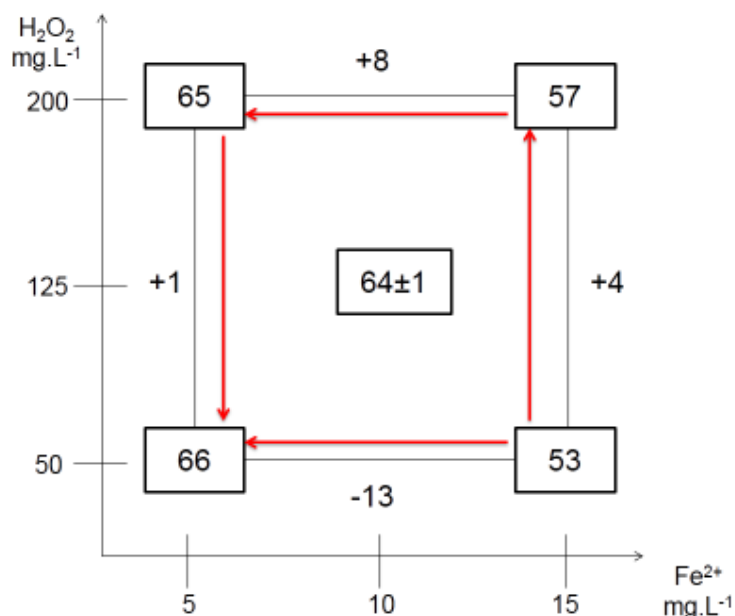


Figura 29. Representação geométrica da otimização do processo Fenton para solução de preto reativo 5 a 100 mg.L⁻¹ (parâmetro analisado: área espectral)

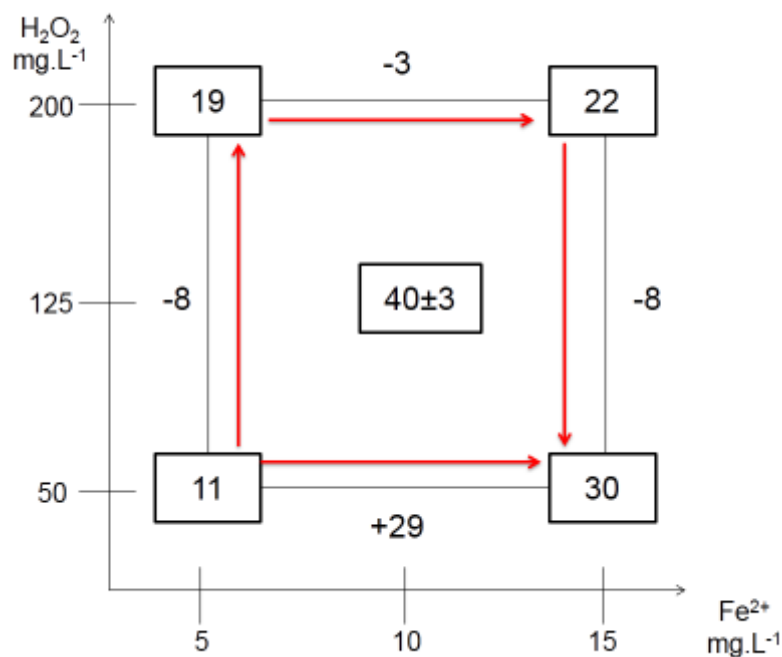


Figura 30. Representação geométrica da otimização do processo foto-Fenton para solução de preto reativo 5 a 100 mg.L^{-1} (parâmetro analisado: cor)

5.2.1.1. Tratamento em Escala de Bancada

O monitoramento espectrofotométrico (**Figura 31**) indicou uma redução de 72% da área espectral em 50 minutos de reação. Através da análise da figura é possível perceber uma grande redução na área espectral na faixa que absorve entre 500 e 700 nm, a qual corresponde ao grupo cromóforo. Na faixa de 300 nm, ainda há bandas de absorbância referentes aos compostos aromáticos que persistem na amostra, além de poder ter um sinal residual atribuído ao íon ferroso (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

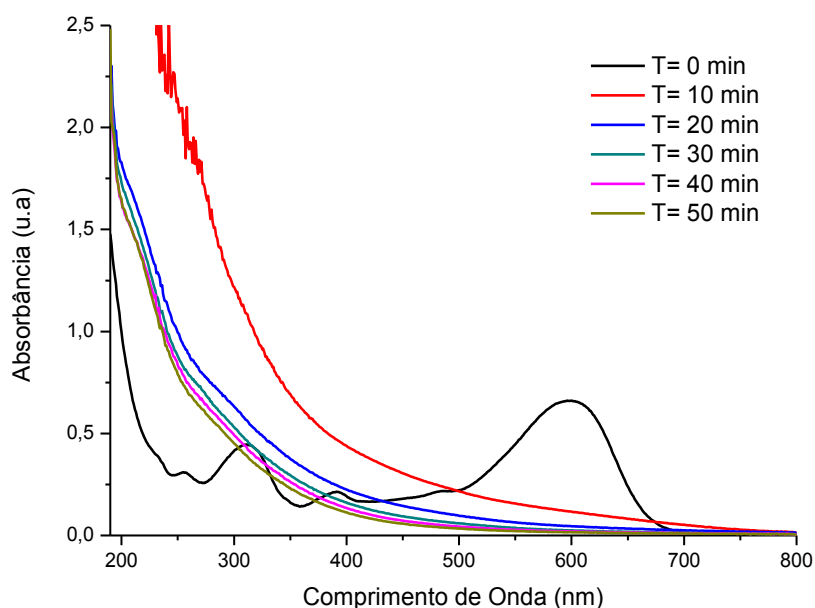


Figura 31. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante preto reativo 5 por processo Fenton. Parâmetro área espectral

*Nota: Tempo = 60 min; Volume = 300 mL, Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

No monitoramento de cor, no espectro de absorção (**Figura 32**), também há grande redução na faixa de 600 nm, na ordem de 59% durante toda a reação. Apesar de a otimização ter mostrado pouca redução de cor nos primeiros 10 minutos, o que se observa na figura é a redução da cor atribuída à banda do cromóforo, porém um grande aumento na região do UV e parte do visível. Como o parâmetro cor é medido pela absorção da solução a 400 nm, o resultado da otimização indicou menor eficiência quando utilizadas as menores concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. Entretanto, com o passar do tempo, ela vai diminuindo, até ficar muito próxima a 0 em 400 nm.

Segundo Peralta-Hernández *et al.* (2008), a principal maneira de acompanhar o fenômeno de descoloração em corantes é em relação ao desaparecimento da banda de absorção, que é decorrente da quebra da ligação azo (-N=N-), pois a cor é um indicador imediato de problema com o tratamento de resíduos.

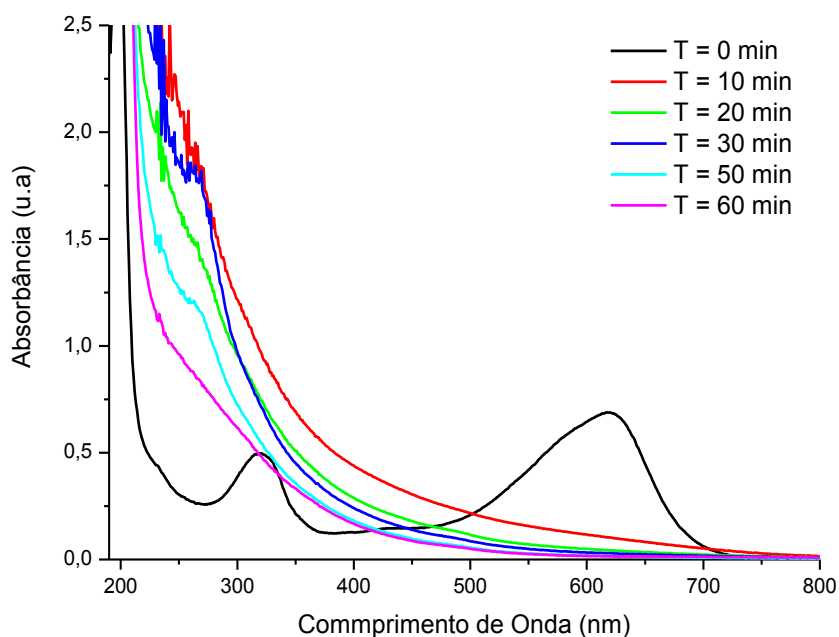


Figura 32. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante preto reativo 5 por processo Fenton. Parâmetro cor.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume = 300 mL, Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

Essa redução de cor da solução também foi visível durante o processo Fenton (**Figura 33**).

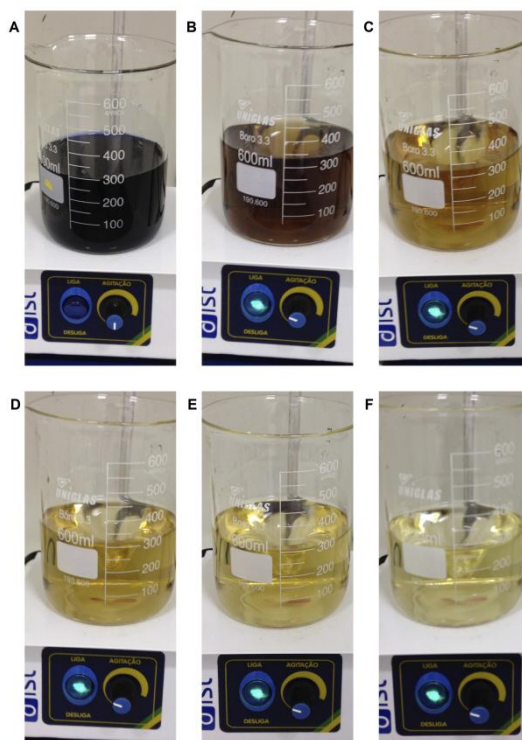


Figura 33. Cinética Fenton. (A) tempo 0; (B) tempo 10; (C) tempo 20; (D) tempo 30; (E) tempo 50; (F) tempo 60.

Quando comparados os efeitos isolados das variáveis ferro e peróxido em relação ao processo Fenton (**Figura 34**), percebe-se que a variação de área espectral ocorreu com maior velocidade nos primeiros 30 minutos de reação, caminhando para uma estabilização após este tempo. Além disso, observa-se que não há degradação significativa proporcionada pelos reagentes isoladamente.

Segundo Malatoet *al.* (2010) a reação de Fenton não alcança a completa mineralização pois há formação de complexos entre ácidos mono e dicarboxílicos, provenientes do próprio processo de degradação, e de íons férricos que estão presentes no meio, inibindo assim a reação com o peróxido de hidrogênio e isso faz com que a reação pare antes de chegar ao final. Isso explica a perda de velocidade da reação após 30 minutos.

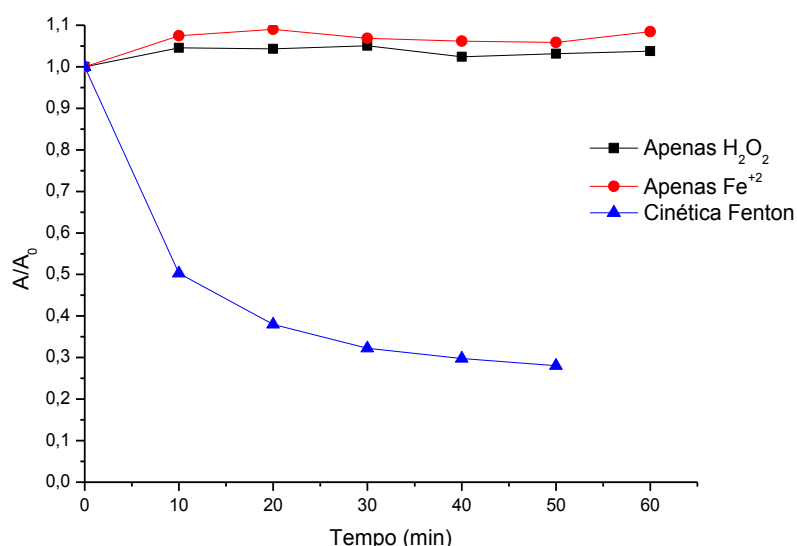


Figura 34. Comparação da redução de área espectral das reações contendo apenas ferro e peróxido de hidrogênio e a reação Fenton.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

Em relação ao parâmetro cor (**Figura 35**), também não foi observado influência dos parâmetros Fe²⁺ e H₂O₂ isolados na alteração da cor, porém observa-se que a reação continua ocorrendo com uma cinética superior ao observado para a redução da área espectral.

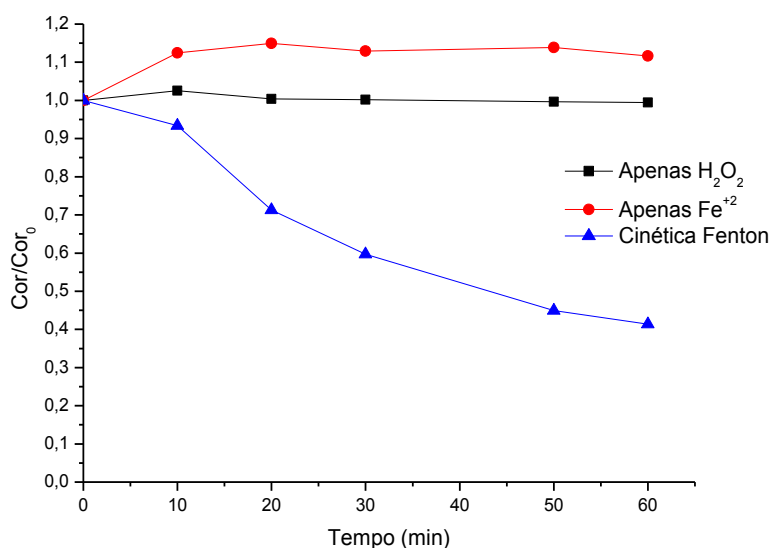


Figura 35. Comparação de redução de cor das reações contendo apenas ferro e peróxido de hidrogênio.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

A **Figura 36** demonstra o comportamento que as concentrações das espécies de ferro tiveram durante a cinética.

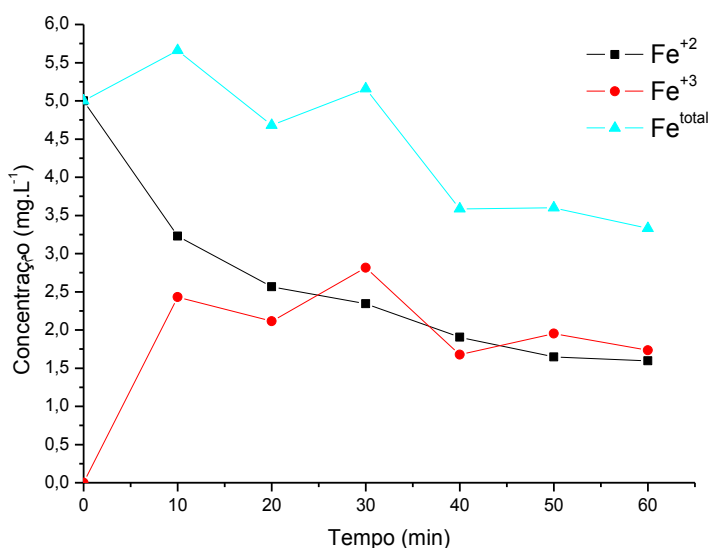


Figura 36. Comportamento das concentrações de ferro durante a cinética de Fenton.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

Não foi possível ter um monitoramento muito efetivo de ferro, pois apesar de haver decaimento na cor da solução, ainda havia bandas próximas a 508 nm, portanto acabaram interferindo a leitura do valor real de ferro. Também não foi possível monitorar a concentração de peróxido devido à forte influência espectral no comprimento de onda de leitura desse parâmetro.

De forma geral, a descoloração observada no presente trabalho, próxima a 60%, encontra-se de acordo com a literatura. Estudos cinéticos do processo de mineralização de uma mistura de corantes muito utilizada na indústria têxtil (Azul Reativo 19, Preto Reativo 5, Laranja Reativo 16 e Amarelo Direto 4), realizados por Sottoriva *et al.* (2002), indicaram que o sistema Fenton foi capaz de realizar completa descoloração do corante sob condições de $\text{pH} = 2$, $\text{Fe}^{+2} = 22 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ em tempos inferiores a 15 minutos.

Esta maior eficiência pode estar relacionada à maior quantidade de íons ferrosos empregada no processo.

O monitoramento da concentração de fenóis na solução foi realizado devido à presença de compostos aromáticos na molécula do corante, os quais podem ser liberados quando há a quebra das ligações. De acordo com os resultados apresentados na **Figura 37**, é possível perceber que a quantidade de compostos fenólicos aumenta nos primeiros 10 minutos, confirmando realmente a formação desses compostos, entretanto, com a continuação da reação, o valor acaba diminuindo.

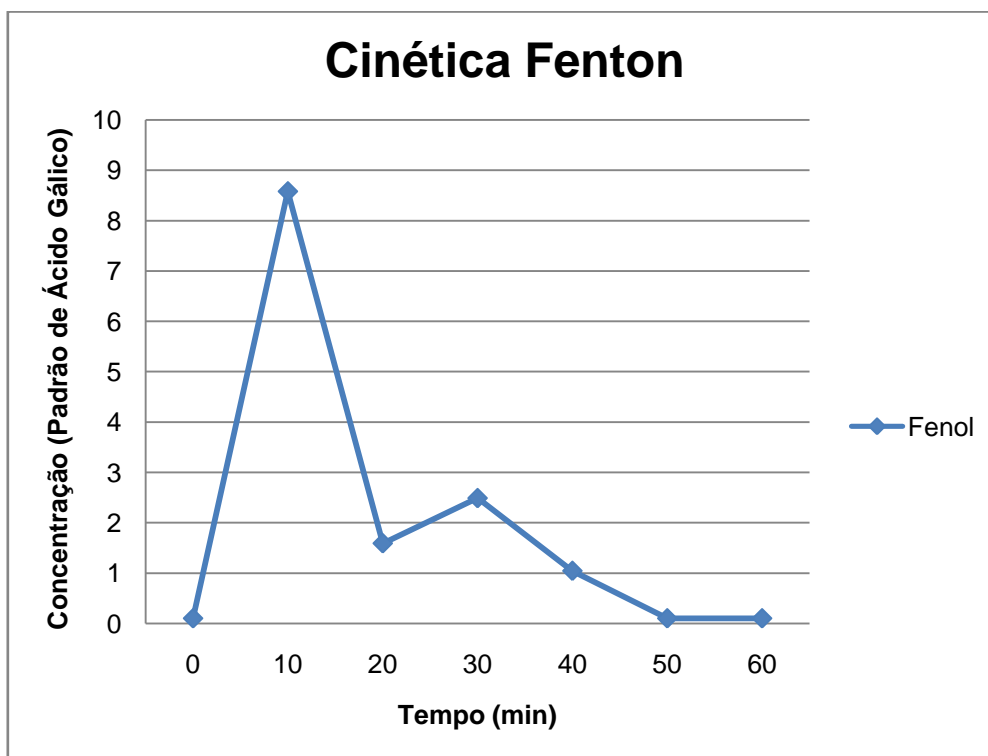


Figura 37. Concentração do fenol na cinética Fenton.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante= 100 mg.L^{-1}

Uma possível explicação desse fato é que conforme há produtos intermediários na molécula da solução sendo tratada, a quebra inicial dessas

ligações forma produtos com maior teor de fenóis que também vão sendo tratados com o passar do tempo.

5.2.2. Tratamento por Processo foto-Fenton

Um novo planejamento fatorial foi realizado para o processo foto-Fenton, empregando os mesmos níveis já avaliados para as variáveis Fe^{2+} e H_2O_2 . Os resultados para redução da área espectral e cor são mostrados na **Tabela 5**.

Tabela 5 -Planejamento fatorial para a variação da área espectral e de cor do corante no processo foto-Fenton

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)	
Fe^{2+} (mg.L ⁻¹)	5	10	15	
H_2O_2 (mg.L ⁻¹)	50	125	200	
Experimento	Variáveis			
	Fe^{2+}	H_2O_2	A/A ₀	Cor/Cor ₀
1	-	-	86%	66%
2	-	+	80%	59%
3	+	+	64%	57%
4	+	-	77%	42%
5/6/7	0	0	79±5%	61±3%
Efeitos – A/A ₀ : Fe^{2+} = - 12,5 p.p.; H_2O_2 = - 9,5 p.p.; $\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2$ = - 3,5 p.p.				
Cor/Cor ₀ : Fe^{2+} = - 13,0 p.p.; H_2O_2 = 4,0 p.p.; $\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2$ = + 11,0 p.p.				
Nota: Concentração do Corante: 100 mg.L ⁻¹ ; pH ~ 3; Volume: 300 mL; Tempo= 10 minutos.				

Para este sistema foi possível notar que a melhor porcentagem de redução foi obtida no experimento 1, tanto para valores de redução de área espectral como para cor.

O cálculo dos efeitos de primeira ordem demonstra para ambos os parâmetros, área espectral e cor, uma influência negativa na eficiência do processo com o aumento da concentração de íons ferrosos em solução. Em relação ao parâmetro H_2O_2 percebe-se uma influência mais significativa em relação ao parâmetro área espectral, com o seu aumento afetando também de forma negativa na eficiência do tratamento. Entretanto, em relação aos efeitos de segunda ordem, observa-se que esses efeitos são significativos somente em relação ao parâmetro cor, influenciando de forma positiva na execução do processo.

Para uma melhor avaliação da tendência dos resultados obtidos, ambos os parâmetros foram representados nas **Figuras 38 e 39**.

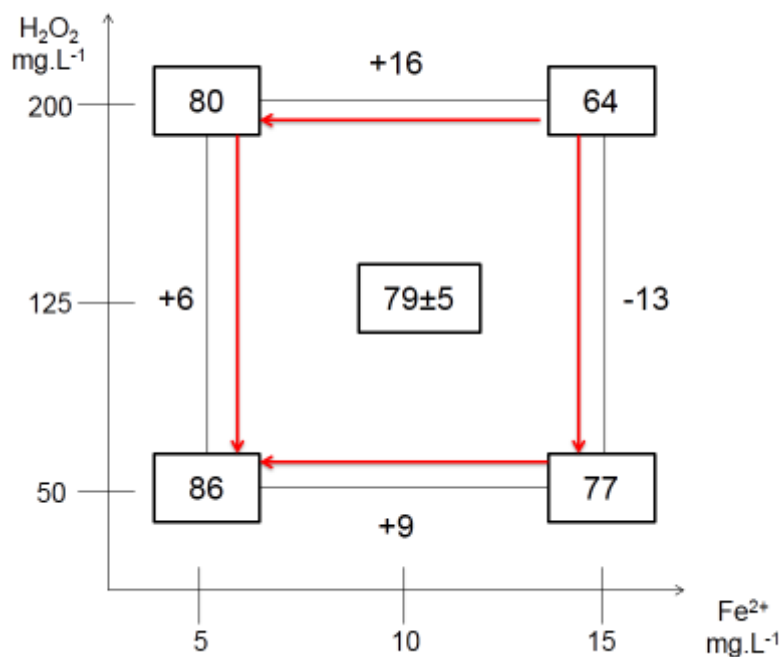


Figura 38. Representação geométrica da otimização do processo foto-Fenton para solução de preto reativo 5 a 100 mg.L^{-1} (parâmetro analisado: área espectral)

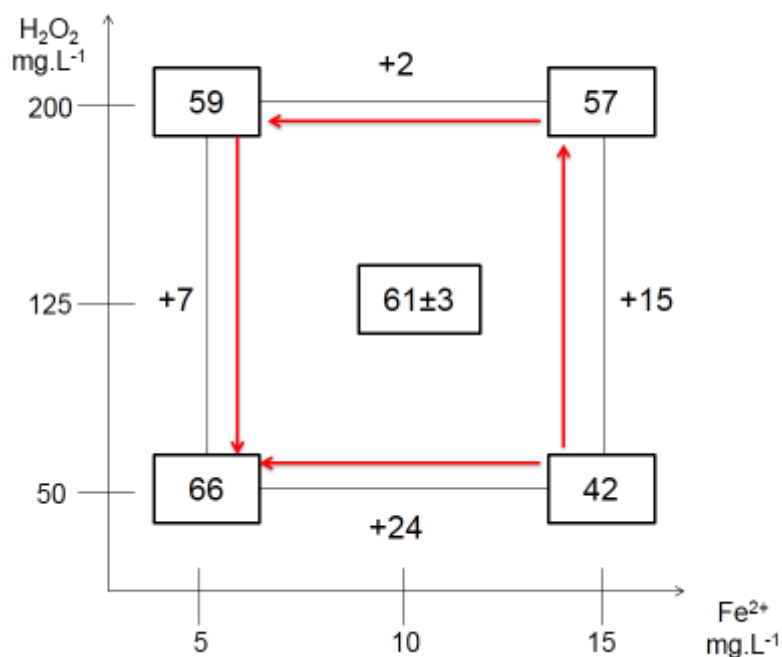


Figura 39. Representação geométrica da otimização do processo foto-Fenton para solução de preto reativo 5 a 100 mg.L^{-1} (parâmetro analisado: cor)

Em ambos os casos observa-se uma tendência de melhora dos resultados quando avaliados nas menores concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 .

Esses resultados são contrários aos observados por Martins *et al.* (2011) que indicam que a remoção de cor é diretamente influenciada pela

concentração dos reagentes, ou seja, quanto maior a concentração, maior é a remoção de cor num menor intervalo de tempo. No trabalho realizado por ele, com o corante preto reativo Biozol UC, a melhor relação, na otimização, de Fe^{+2} e H_2O_2 foi de 20. O critério utilizado para tal estudo foi a remoção de cor, em pH 3.

Em função dos resultados acima, os ensaios cinéticos foram realizados empregando as menores concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 .

5.2.2.1. Tratamento em Escala de Bancada

As análises do sistema foto-Fenton foram realizadas com as mesmas condições já descritas em outros ensaios, 300 mL de solução a 100 mg.L^{-1} , pH ~ 3 e 60 minutos de reação. A adição de radiação UV-A foi realizada através da inserção de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, protegida por um bulbo de vidro.

A sequência de espectros de absorção obtidos (**Figura 40**) indicou que a redução da banda de absorção na faixa de 500 a 700 nm do grupo cromóforo do corante ocorreu de forma muito mais rápida que no processo Fenton.

A diminuição de sinais na faixa entre 200 e 300 nm que corresponde a ácidos carboxílicos de cadeias menores e anéis aromáticos, mostra que houve uma maior redução desses subprodutos se comparado ao sistema Fenton.

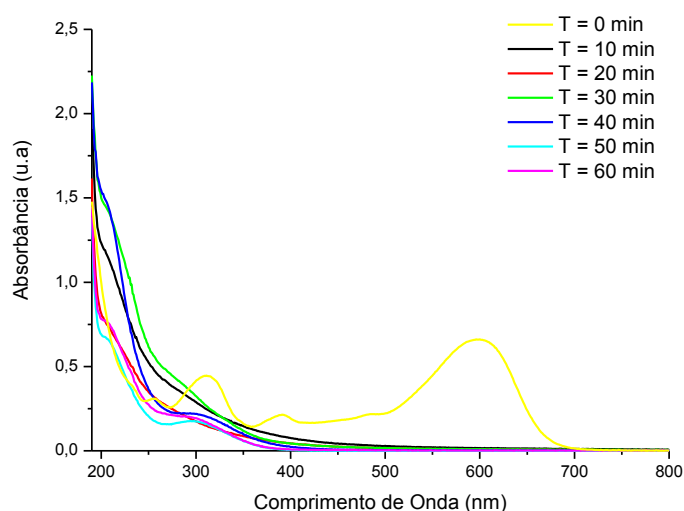


Figura 40. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante preto reativo 5 por processo foto-Fenton. Parâmetro área espectral

*Nota: Tempo = 60 min; Volume = 300 mL, Concentração do Corante = 100 mg.L^{-1}

A **Figura 41**, referente a redução de cor, indica o aumento da absorção na região dos fenólicos, próximo a 300 nm nos primeiros 10 minutos e posterior queda com o passar da reação, sugerindo uma maior eficiência no tratamento dos subprodutos gerados.

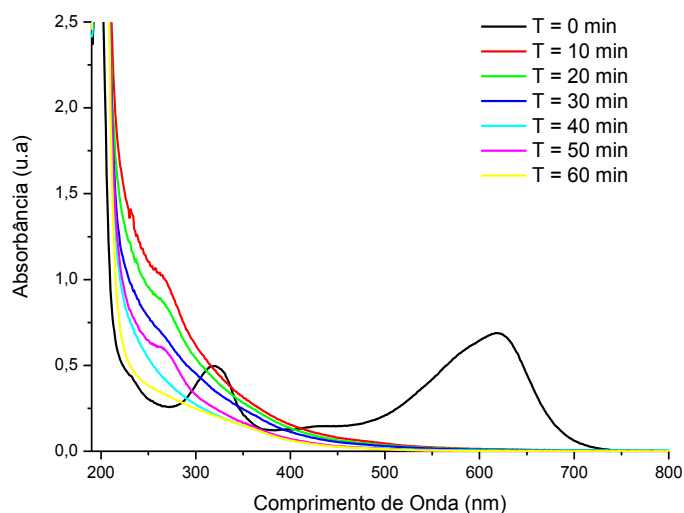


Figura 41. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante preto reativo 5 por processo foto-Fenton. Parâmetro cor.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume = 300 mL, Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

A avaliação isolada dos fatores empregados no processo de tratamento (**Figura 42**) aponta para uma maior redução de área espectral nos primeiros 10 minutos, já com 80% de redução, e uma menor velocidade de degradação a partir de 20 minutos, sendo que o valor final da porcentagem de redução foi de 89%. Também não foram observadas interferências significativas das variáveis analisadas isoladamente, exceto para o uso da lâmpada UV-A e peróxido, que possuem uma pequena variação de área.

Com relação à cor (**Figura 43**), a reação também é mais rápida do que no Fenton, ocorrendo redução de cor da ordem de 82%. Em relação a este parâmetro também pode ser observado que o efeito das variáveis isoladas levou para um aumentada resposta medida, demonstrando não haver influência isolada desses fatores no processo de tratamento.

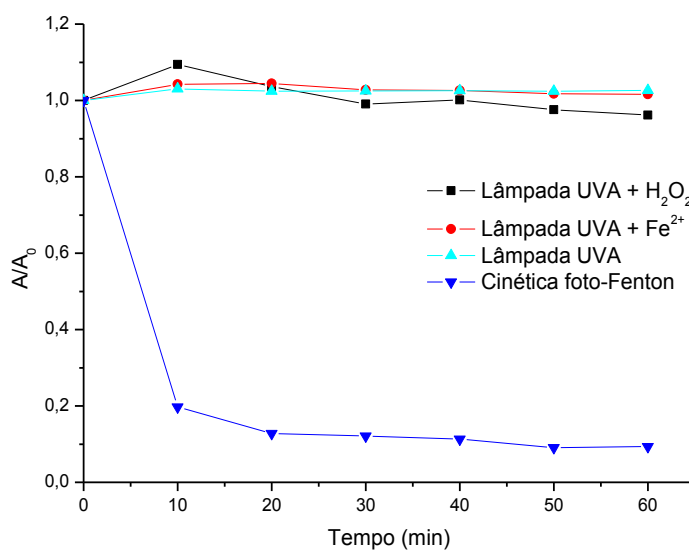


Figura 42. Comparação de redução de área espectral das reações contendo apenas radiação UV; ferro e radiação UV; peróxido de hidrogênio e radiação UV.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

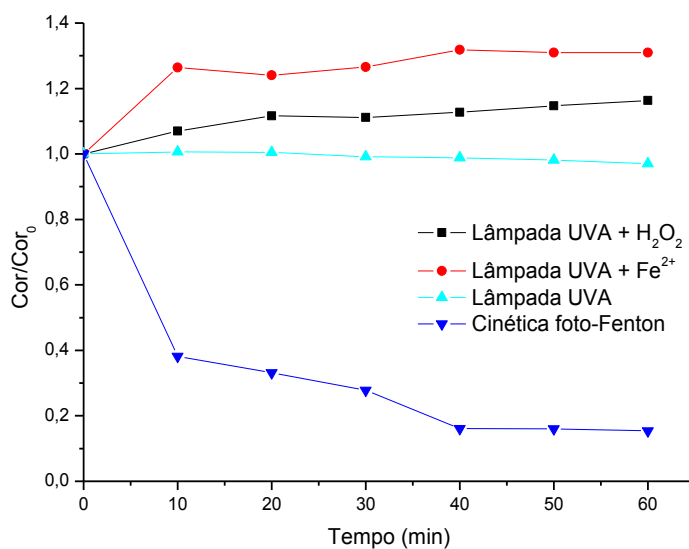


Figura 43. Comparação de redução de cor das reações contendo apenas radiação UV; ferro e radiação UV; peróxido de hidrogênio e radiação UV.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

A maior eficiência do processo foto-Fenton na redução de coloração também pôde ser observada visualmente (**Figura 44**) com uma descoloração muito mais rápida do corante quando comparado ao processo Fenton.

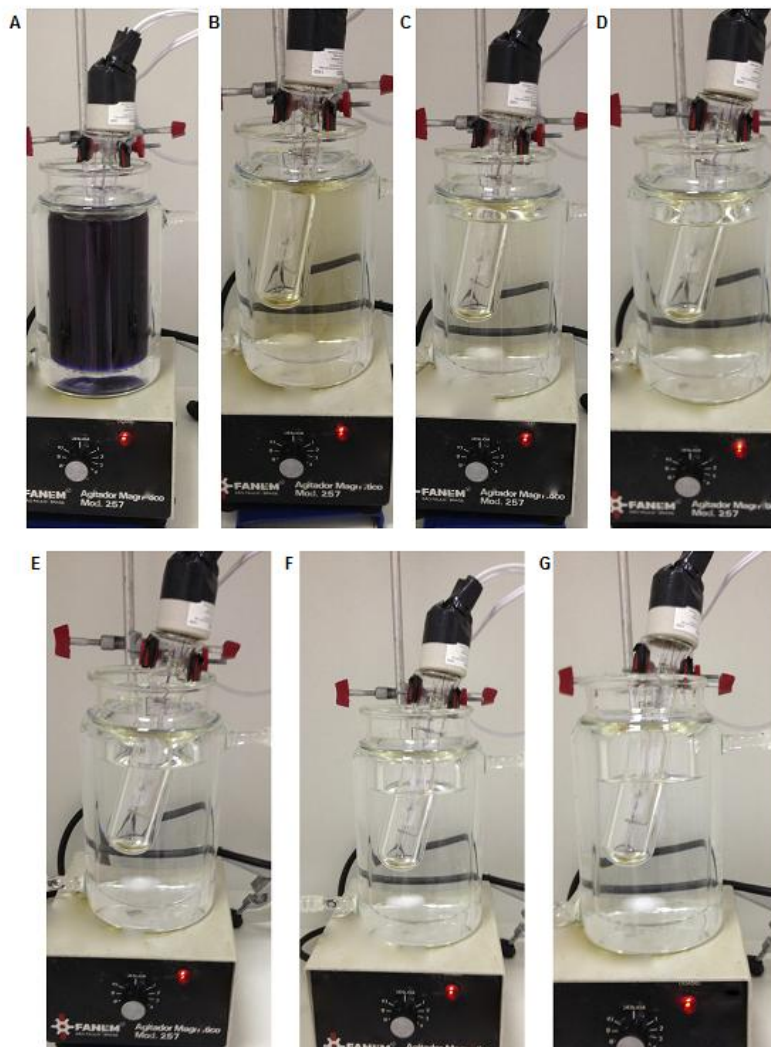


Figura 44. Cinética foto-Fenton. (A) tempo 0; (B) tempo 10; (C) tempo 20; (D) tempo 30; (E) Tempo 40; (F) tempo 50; (G) tempo 60.

Com relação ao monitoramento de compostos fenólicos, na **Figura 45**, é possível perceber que a concentração de fenol tem o mesmo comportamento do que a dos fenólicos no sistema Fenton, pois no início ela aumenta consideravelmente e com o tempo diminui, tornando-se inferior a inicial. No entanto, no sistema foto-Fenton a variação de concentrações de fenólicos é muito mais rápida.

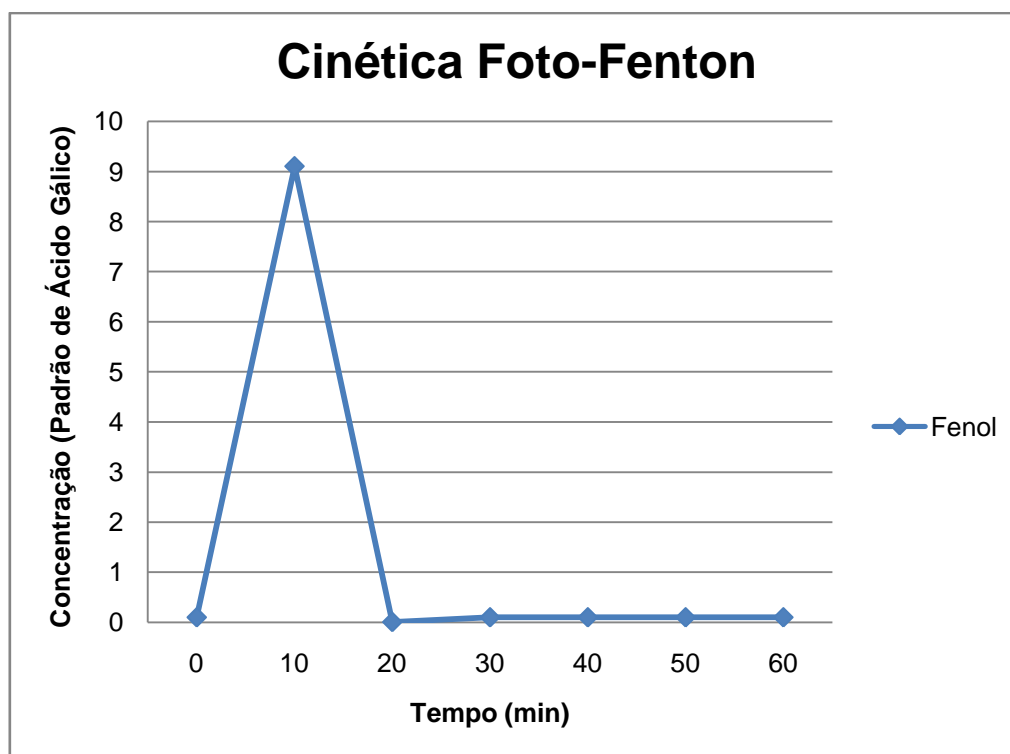


Figura 45. Concentração do fenol na cinética foto-Fenton.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante= 100 mg.L⁻¹

No trabalho realizado por Martins *et al.* (2011) com o corante Preto Biozol UC, utilizando as condições de pH = 3, H₂O₂ = 1.500 mg.L⁻¹ e Fe²⁺ = 75 mg.L⁻¹ indicou uma melhor eficiência para remoção de cor obtida com o processo Fenton, 86% aos 120 minutos de reação, e remoção de 84% da cor, em 20 minutos quando aplicado o processo foto-Fenton.

Esses dados corroboram a eficácia de nosso planejamento experimental, demonstrando que a aplicação de grandes quantidades de ferro e peróxido não foram capazes de proporcionar completa degradação dos compostos analisados. Em nosso experimento de foto-Fenton resultados parecidos foram alcançados em tempos similares aplicando quantidades bem menores de reagentes, implicando em menores gastos com o processo.

Neamtuet *et al.* (2003) ao analisar os corantes azo Amarelo Reativo 84 e Vermelho Reativo 120 constatou também com os resultados obtidos que o processo de foto-Fenton mostrou-se viável também na relação custo-benefício, com baixas concentrações de H₂O₂, sendo mais apropriado para a remoção de cor, DQO e COT.

5.2.3. Degradação em escala piloto - Reator Coletor Parabólico Composto (CPC)

Para a degradação do corante em reator CPC foram utilizados 10 L de solução, pH ~ 3, $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2} = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, horário do ensaio: entre 11h30min e 14h, vazão de alimentação $0,5 \text{ L min}^{-1}$.

O processo foi realizado com uma recirculação. Primeiramente o corante permaneceu no galão de reação por 20 minutos. A primeira passagem da solução do corante pelo reator CPC ocorreu em 9 minutos, com uma coleta na saída do reator aos 25 minutos e uma coleta de dentro do galão de amostra ao término da passagem da solução do corante, com 29 minutos. A amostra foi então recirculada, para verificar se uma nova exposição à luz poderia levar a uma melhora dos resultados.

É possível perceber com as **Figuras 46 e 47**, que a reação maior ocorre no processo Fenton (20 minutos inicial) e no foto-Fenton a degradação é menor, se comparada ao inicial de Fenton. Tanto para a redução de área espectral, como para cor, ao fim da reação a redução se aproxima ao zero, ou seja, porém não é possível afirmar que houve total degradação, pois não foi possível realizar análises de COT.

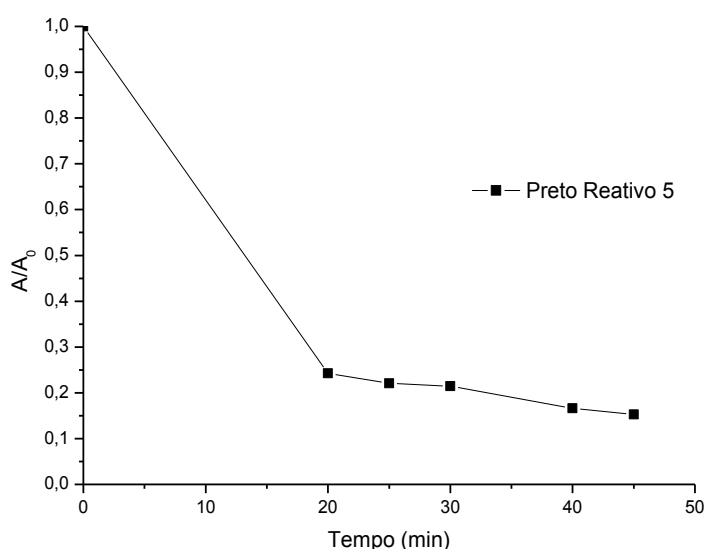


Figura 46. Redução de área espectral para a degradação em reator CPC.

*Nota: Tempo = 45 min; Volume: 1000 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L^{-1}

Comparado ao de bancada, o processo se torna bem mais eficiente, visto que a descoloração final foi na ordem de 83%, muito maior que a de bancada, que atingiu um valor próximo a esse apenas em 50 minutos.

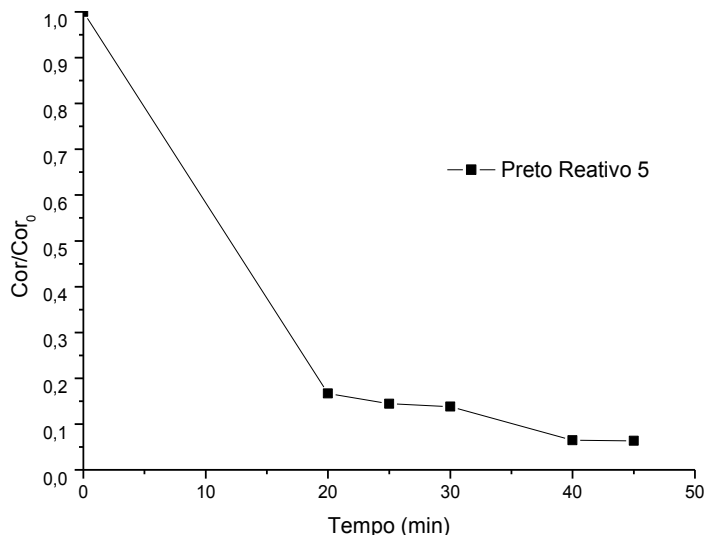


Figura 47. Redução de cor para a degradação em reator CPC.

*Nota: Tempo = 45 min; Volume: 1000 mL; Concentração do Corante = 100 mg.L⁻¹

Mesmo com a recirculação da solução de corante e com a reinjeção de peróxido, foi possível notar que não houve significativas mudanças na quantidade de degradação, pois com 29 minutos a porcentagem foi de 79 e de 83% ao final da recirculação (45 minutos).

Já com relação à cor, houve uma diferença um pouco maior se comparar a recirculação. De 86% no primeiro tratamento, ao final foram 94% de remoção de cor.

A **Figura 48** indica a variação de cor que se obteve durante o tratamento.

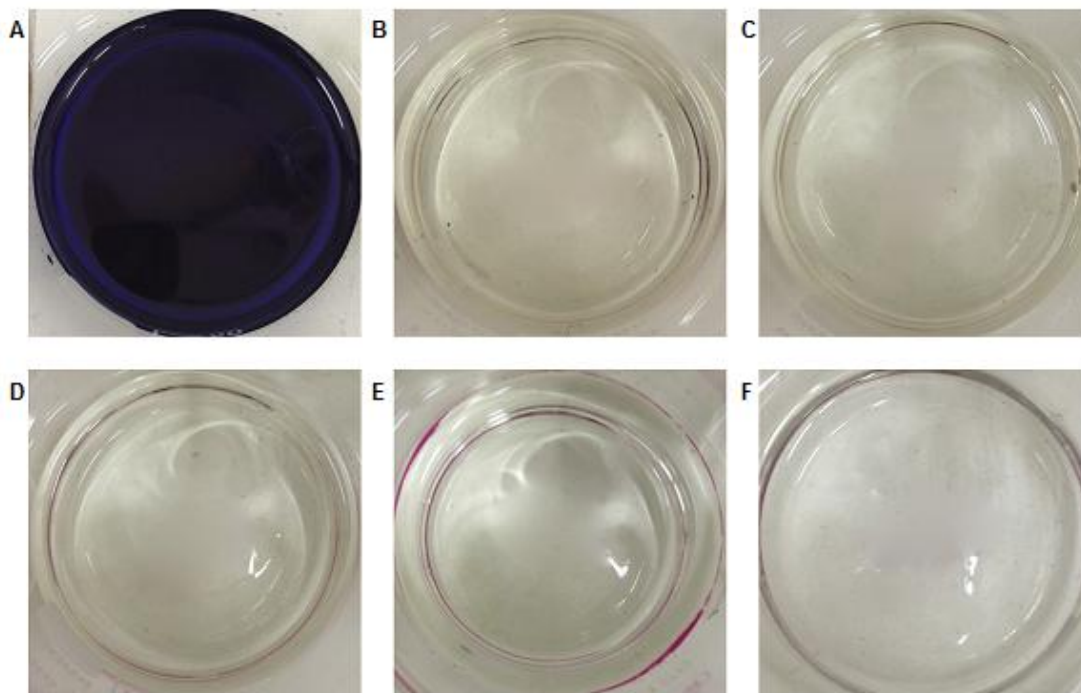


Figura 48. Tratamento solar CPC. (A) tempo 0; (B) tempo 20; (C) tempo 25; (D) tempo 29; (E) tempo 40; (F) tempo 45.

No gráfico referente a concentração de fenol (**Figura 49**), nota-se que a concentração inicial no composto é próxima de 1 (em padrão de ácido gálico) e após os 10 minutos a concentração aumenta, ou seja, são liberados mais compostos fenólicos no ambiente. Porém, se a reação continuar, em 20 minutos, por exemplo, a concentração vai diminuindo com o passar do tempo.

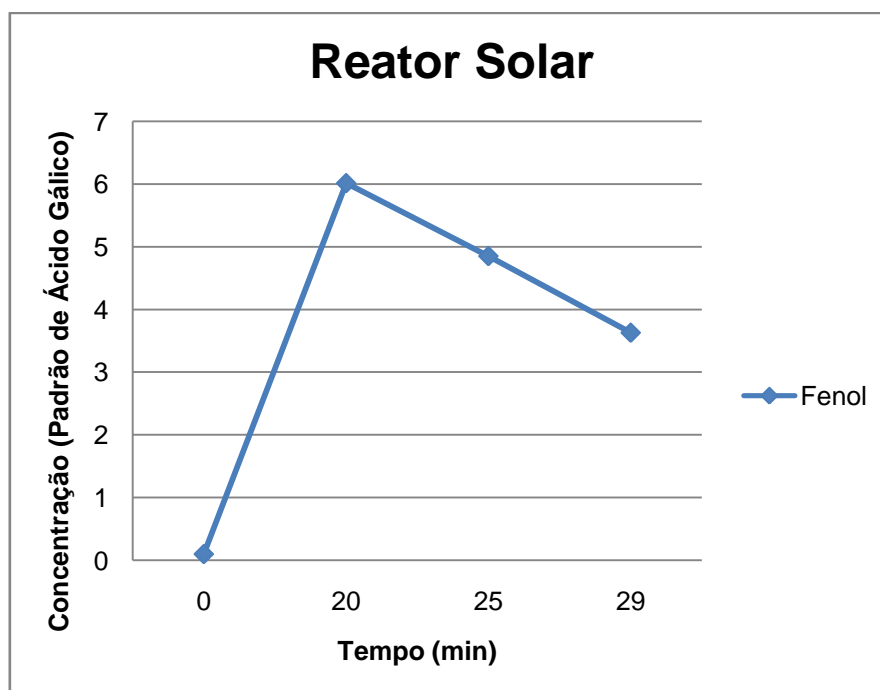


Figura 49. Concentração do fenol na cinética solar.

*Nota: Tempo = 60 min; Volume: 300 mL; Concentração do Corante= 100 mg.L⁻¹

Em seus estudos com água contendo poluentes fenólicos naturais Gernjaket *al.* (2002), observou que na primeira fase de sua degradação de fenol, são formados intermediários mais hidroxilados, os quais reagem mais fortemente com o reagente de Folin-Ciocalteu que é utilizado para se fazer a leitura do teor de fenóis. Embora não seja lógico, a quantidade de compostos fenólicos (medido pelo índice de fenol) aumenta no início da experiência, por causa da hidroxilação do anel do ácido siríngico.

Assim como indicou Gernjaket *al.* (2002), o tratamento com a radiação solar é mais eficiente que o de luz artificial de bancada, com desempenho superior, sendo uma alternativa para a aplicação em escala industrial.

6. CONCLUSÃO

Nos estudos relacionados ao tratamento da solução padrão de lignina ficou evidenciada a elevada capacidade de tratamento pelos processos Fenton e foto-Fenton em condições previamente otimizadas. Através do monitoramento espectrofotométrico foi possível constatar tratamento da lignina a partir de 40 minutos de reação em ambos os processos, a passo que foi verificada redução de área espectral em -1% no processo Fenton e 56% no processo foto-Fenton. Foi constatada redução do sinal na faixa de absorção entre 300 nm a 400 nm, sendo que estas reduções foram maiores no foto-Fenton.

A concentração de H_2O_2 para o processo Fenton chegou próximo de zero em 10 minutos de reação. Já no processo foto-Fenton ocorreu uma queda nos primeiros 10 minutos se mantendo constante, apenas tendo reinjeções de H_2O_2 ao final do processo. No reator coletor parabólico composto (CPC), a lignina obteve uma pequena redução de cor -140% em 29 min. A concentração de fenol em todos os processos seguiu o mesmo padrão, onde há um pequeno aumento na concentração no início da reação, posteriormente uma queda, e ao final do processo ocorre um aumento excessivo na concentração. Esta última elevação acompanha a regeneração do ferro nos processos, sendo que no mesmo momento (aproximadamente 40 min) o Fe^{+2} começa a diminuir e o fenol começa a aumentar na solução.

No que diz respeito aos processos de degradação, ficou clara a maior eficiência do processo com o reator CPC na degradação da lignina, sendo constatadas as maiores reduções da cor e da área espectral. Todavia o aumento da coloração em todos os processos pode estar relacionado à presença de grupos aromáticos em sua composição que podem estar dificultando a degradação da cor.

Com relação aos estudos de tratamento do corante preto reativo 5 foi possível identificar a diferença no processo Fenton para a do foto-Fenton, enquanto que o primeiro indicou uma redução de área espectral de 72% no segundo foi de 89% no mesmo período de tempo, para reator de bancada.

Houve redução do sinal de absorbância entre 500 e 700 nm, o qual corresponde ao grupo cromóforo e entre 200 e 300 nm relacionado a espécies aromáticas e ácidos carboxílicos de cadeias menores. Os resultados para redução de cor, indicaram que a reação no sistema foto-Fenton foi muito mais rápida que a da Fenton (85% para o sistema com radiação artificial).

Quanto aos ensaios realizados com o reator CPC, indicaram que a reação foi mais rápida nos primeiros 20 minutos (processo Fenton dentro do galão) e tanto para redução de área espectral como para cor indicaram que houve grande tratamento, pois os valores aproximaram-se de zero. Para ambos os ensaios, bancada e solar, a concentração de fenólicos obteve a mesma resposta, ou seja, o comportamento de aumentar no início da reação (10 primeiros minutos) e diminuir com o passar do tempo, indica que pode haver subprodutos com concentrações maiores do que a inicial.

Portanto, é possível verificar para o tratamento da solução de corante, que o reator solar foi o que teve uma eficiência maior em todos os parâmetros avaliados, haja visto que com menores tempos conseguiu superar as porcentagens de redução que os processos de bancada atingiram. Então, torna-se uma opção para o aproveitamento da radiação solar com o tratamento de soluções, podendo assim, diminuir gastos, se comparado ao de radiação artificial.

7. RECOMENDAÇÕES

- Realizar testes de toxicidade das soluções e dos subprodutos da degradação;
- Realizar análises de COT para indicar a degradação dos sistemas Fenton para os compostos;
- Promover estudos maiores em relação à concentração de compostos fenólicos;
- Realizar Fenton e foto-Fenton em bancada utilizando os mesmos parâmetros do reator solar para comparação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção.
<<http://www.abit.org.br>> Acesso em 20/04/2014.

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. **Estudo químico da lignina de *Paulliniarubiginosa***. *Cerne*, v.5, n.1, p.52-60, 1999.

ACEMIOGLU, B. **Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash**, *J. Colloid Interface Sci.* 274, 371-379, 2004

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20 ed, 1999

AGUIAR, A. L. C.; SCHONBERGER, H. **Revista Têxtil**, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia Ltda, v. 3, p 100-114, 1995.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. *Química Nova*. V. 27, n. 5, 818-824, 2004.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. D.; MOREIRA, R.F. P.M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para a degradação de corante azo**. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.14, n.4, 543-550, 2009

ASSALIN, M.; ROSA, M.; DURÁN, N. **Remediation of Kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH**. *Ozone: Science and Engineering*, 26p. 317-322, 2004

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent**. *Chemosphere* 55. 35-43. 2003

BALAN, D.S.L. **Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis: Corante índico**. 1998. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1998.

BECHTOLD, T., TURCANU, A., SCHRORR, W., **Eletrochemical decolourization of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes**, *Diamond Relat. Mater.* 15, 1513-1519. 2006.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel.
<<http://www.bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em 12/03/2014

BROWNING, B. L. **The Chemistry of Wood**. Interscience Publishers. New York, 1963.

CARDONA, S. P. P. **Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects.** Colômbia, 2001. Tese de Doutorado (Doutorado em Química)- Universidad Del Valle, 2001.

CHAMARRO, E., MARCO, A. e ESPLUGAS, S. 2001. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.**Water Research, 35(4):1047-1051. 2001

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S., **Characterisation of textile wastewaters – a review.**Environmental Technology, vol. 15, p. 917-929, 1994.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos.**In:____.Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: IPT. cap. 4, p.107- 127. 1988.

DUARTE, E. T. F. M.; XAVIER, T. P.; SOUZA, D. R. de; MIRANDA, J. A.; MACHADO, A. E. H.; JUNG C.; OLIVEIRA, L.; SATTLER, C. **Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (CompoundParabolicConcentrator).**Química Nova. V.29, n.5, p.921-926. 2005.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M; AMORES, E. **Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor.**Applied Catalysis B: Environmental 80. 42–50. 2007

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastucture, reactions.** New York: Walter de Gruyter, 613P. 1984.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI S. M.; CALLAO P. M.**An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents,** Trac-Trends in Analytical Chemistry. 2010.

FERNANDEZ, P.; BLANCO, J.; SICHEL, C.; MALATO, S. **Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors.**Catalysis Today, 101, 345-352, 2005.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. **Removal of syntetic dyes from wastewaters: review.**Eviron. Inter., v.30, PP. 953-971, 2004.

FREITAS, A. M. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados para a Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2008.

FU, Y.; VIRARAGHEV AN, T. **Fungal decolorization of dye wastewater: A review.**Bioresource Technology, v. 79, p. 251-262, 2001.

GALLICE, W. C.; MESSERSCHMIDT, I.; PERALTA-ZAMORA, P. **Caracterização Espectroscópica Multivariada do Potencial Antioxidante de Vinhos**. Quim. Nova, Vol. 34, No. 3, 397-403. 2011.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J., BAUER, R.; FERNANDEZ-ALBA, A.R. **Photofenton treatment of water containing natural phenolic pollutants**. Chemosphere 50, 71-78. 2002.

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

HOU, H., ZHOU, J., WANG, J., DU, C., YAN, B., **Enhancement of laccase production by Pleurotus ostreatus and its use for the decolorization of anthraquinone dye**, Process Biochem. Eng. J. 39, 1415-1419. 2004.

ISO 6332:1998, **Water Quality – Determination of Iron – Spectrometric Method Using 1, 10 Phenanthroline**, 1998.

KAJITVICHYANUKUL, Puangrat; LU, Ming-Chun.e JAMROENSAN, Aditsuda. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photofenton process**. Journal of Environmental Management, 86:545-553. 2008

KHELIFI, E., AYED, L., BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., HAMDY, M, **Effect of nitrogen and carbon sources on indigo and congo red decolorization by Aspergillus alliaceus strain 121C**, Journal of Hazardous Materials, Tunis, 1056-1062. 2009.

KSIBI, M.; AMOR, S. B.; CHERIF, S.; ELALOUI, E.; HOUAS, A.; ELALOUI, M. **Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 154. 211–218. 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N.; MORAES S. G. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25, n.1, p.78-82. 2002.

LEAL, C.C.A. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B em efluentes utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde**. Recife - PE, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPE, Dissertação de Mestrado, 2003.

LIZ, M.V. **estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol**. Curso de Pós-Graduação em Química, UFPR Tese de Doutorado, 2003.

LOPEZ, M.J.; GUIZADO, M.C.; VARGAS-GARCIA, ESTRELLA, F.S.; MORENO, J. **Decolorization of industrial dyes by lignolytic microorganisms isolated from compositing environment**, Enzyme and Microbial Technology 40, 42-45. 2006.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; AMOR, C.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; MALDONADO, M. I. **Tertiary treatment of pulpmillwastewaterby solar photo-Fenton**. *Journal of Hazardous Materials* 225–226. 2012.

MALATO, S., FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M.L., BLANCO, J., GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends**. *Catalysis Today*, 147, 1–59, 2009.

MALATO, S.; KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; ALBA- FERNÁNDEZ, A.R. **Degradation of fifteen emerging contaminants at initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents**. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 545-554, 1// 2010. ISSN 0043-1354. 2010.

MAKHOTKINA, O.A.; PREIS, S.V.; PARKHOMCHUK, E.V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions**. *AppliedCatalysis B: Environmental* 84 821–826. 2008.

MARTINS, L. M.; SILVA, C.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto BiozolUC**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*.v.16, n. 3. 2011.

MEDEIROS D.R. **Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa Celulósica por Processos Oxidativos Avançados**. 12p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos-São Paulo, 2008.

MIRANDA, M. A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A.; LÓPEZ, F. **Solar Photo-Catalysto Remove Paper Mill WastewaterPollutants**. *Solar Energy*. 393-401. 2005.

MÓDENES, A. N.; BORBA, F. H.; SOTTORIVA, P. R. **S.TreatmentofTimberEffluentbyPhoto-Fenton Process**. *EstudosTecnológicos Volume 4* p 12-20. 2008

MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZ, N.**Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor**. *Water Research* 42. 4125–4132. 2008.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; MARTÍN, S.I. **Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process**. *Journal of Hazardous Materials* 185. 131–139. 2011

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A.**Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and**

Fenton-like processes. Journal of Photochemistry and Photobiology A. 161, 87–93. 2003.

NILSSON, I., MOLLER, A., MATIASSON, B., RUBINDAMAYUGI, M.S.T., WELANDER, U., **Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi,** *Enzyme and Microbial Technology* **38**, Dar es Salaam, 94-100. 2006.

NOGUEIRA, R. F.P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R. D. **Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, v.30, n. 2, 400-408. 2007

NOGUEIRA, R. F.P.; TROVÓ, A. G.; MELO, S. A.S.; BAUTITZ, I. R. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, v.32, n. 1, 188-197. 2009.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. **Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico para Monitorar Peróxido de Hidrogênio em Processo de Fotodegradação por Reação foto-Fenton.** *Química Nova*. São Paulo, 2001.

PARANHOS, A. P. S. **Estudo dos compostos de baixa massa molar, redutores de ferro, produzidos por basidiomicetos com potencialidade em descolorir corantes da indústria têxtil.** Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo - SP, 2011.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MEAS-VONG, Y.; RODRIGUEZ, F. J.; CHAPMAN, T. W.; MALDONADO, M. I.; GODINEZ, L. A. **Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution.** *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 656-662, 2008.

PERALTA-ZAMORA, P.; SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio.** *Química Nova*. v.28, n.2, p.226-228. 2005.

PERALTA-ZAMORA, P., KUNZ, A.; MORAES, S. G.; DURÁN N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82. 2002

PHILIPP, P; D'ALMEIDA, M.L. O. **Celulose e Papel. Volume I. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica.** Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. São Paulo, Segunda edição. 1988.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. **Isolamento e análise estrutural de ligninas.** *Revista Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, 16(5). 1993.

PODGORNIK, H., POLJANSEK, I., PERDIH, A., **Transformation of indigo carmine by Phanerochaete chrysosporium lignolytic enzymes**, *Enzyme and Microbial Technology* **29**, 166-172. 2001.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. **Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review**. *Science of the Total Environment* **333**. 37 – 58. 2004.

RESENDE, J. D. **Degradação de 2,4-Diclorofenol em Solução Aquosa por meio de Processo Fotoquímico Solar**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

RODRIGUES, A. C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N. S.; GARCIA, J. C.; NOZAKIM, J.; HIOKA, N. **Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis**. *Londrina, PR. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. **194** (1–10). 2008

ROWELL, R. M.; PETERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry**. Capítulo 03 do livro *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.

RUBIO, M. I. M. **Descontaminación de Aguas de Lavado de Envase de Plaguicidas Mediante Fotocatálisis Solar**. Almería, 2000. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Químicas) – Universidad de Almería, 2000.

SACON, V.; WEISSHEIMER, C. A. **Metodologia de lignina simplificada**. Nota Técnica: Riocell, n.1481, p.6. 1996.

SATTLER, C.; OLIVEIRA, L. de; TZSCHIRNER, M.; MACHADO, A.E.H. **Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents**. *Energy*. **V.29**, p.835–843. 2004.

SOTTORIVA, P. R. S.; PERALTA-ZAMORA, P.; TAUCHERT, E. **Estudo comparativo de processos Fenton e foto-Fenton utilizando luz visível e ultravioleta próxima na degradação de corantes reativos**. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vitória-Espírito Santo, 2002.

SOUZA, L. C. **Tratabilidade de Efluentes Provenientes de Duas Sequências ECF de Branqueamento de Celulose Kraft de Eucalipto**. 86p. Tese (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-Minas Gerais, 2001.

SPERLING, M. V., **Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. *Lodos Ativados*. V 4. 2002

TEIXEIRA, C. P. D. A. B. **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. 191p. Dissertação (Doutorado). Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 2002.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Contaminação de Águas por BTXs e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados.** Química Nova, p. 441-446. 2004.

TIBURTIUS, E. R. L. **Degradação de Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX) via Processos Oxidativos Avançados.** Química Nova, 28:61-64. 2005.

TIBURTIUS, E. R. L. **Desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados Fundamentados em Sistemas Fenton para Remediação de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo.** Curitiba, 2008. Tese de Doutorado (Doutorado de Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, 2008.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL J. **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents.** Chemosphere 53, 1211–1220. 2003.

TORRES, M. A.; CHEMINSKI, T. **Avaliação da degradação de Corante Têxtil por Processos Fenton e foto-Fenton.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2013.

VANDEVIVERE, P.V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W.J. **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 72. 1998.