



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Degradação e Mineralização do corante Acid Black 210 por Processos Oxidativos Avançados

Autora: Cassandra Bonfante de Carvalho

Orientadora: Liliana Amaral Féris

Co-orientadoras: Fernanda S. Souza e Marcela A. Franco

Porto Alegre, dezembro de 16

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Efluentes têxteis	3
2.1.1	Corantes têxteis	3
2.1.2	Processos de tratamento de efluentes	5
2.2	Processos Oxidativos Avançados	6
2.2.1	Fotólise	7
2.2.2	Fenton	7
2.2.3	Ozonização	8
2.2.4	Eficiência dos processos oxidativos avançados	9
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Materiais	11
3.2	Procedimento Experimental	11
3.2.1	Fotólise	12
3.2.2	Fenton e foto-Fenton	12
3.2.3	Ozonização	14
3.3	Metodologia analítica	15
3.3.1	Eficiência de degradação do AB210	15
3.3.2	Eficiência de Mineralização	17
4	Resultados e Discussão	19
4.1	Fotólise	19
4.2	Processos de Fenton e foto-Fenton	20
4.2.1	Influência da concentração de H_2O_2 e da proporção $H_2O_2:Fe^{2+}$	20
4.2.2	Influência da radiação UV-C no processo de foto-Fenton	23
4.3	Ozonização	23
4.3.1	Influência do pH	23
4.3.2	Combinação da ozonização com radiação UV-C	26
4.4	Considerações finais	26
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
6	Referências	31

Agradecimentos

Primeiramente, eu agradeço imensamente aos meus pais, Sandra e Mauri, por todo o esforço para que meus sonhos se realizassem, pela confiança depositada em mim e pelo amor incondicional. Agradeço ao meu irmão Maurício e à minha cunhada Ângela por todo amor e cuidado comigo, e pelo acolhimento carinhoso nos momentos felizes e também nos difíceis. Agradeço ao meu irmão Lucas, por ser meu grande parceiro e confidente nessa vida, é por você que quero ser alguém melhor. Agradeço ao meu sobrinho Joaquim, a luz nos meus dias escuros e o sol em cada manhã, você me dá forças!

Agradeço à orientadora Liliana por me receber com coração aberto, pelos ensinamentos e pelas oportunidades que vem me oferecendo. Agradeço às co-orientadoras Fernanda e Marcela, não somente por todo conhecimento que transmitiram a mim e a direção que me deram durante todo esse trabalho, mas também pela parceria dentro e fora da bancada: obrigada pelo exemplo e pela amizade!

Agradeço a minha grande e melhor amiga Paola pela alegria e pelo brilho que trouxe para a minha vida. Obrigada pelo apoio, por crescer junto comigo e por estar sempre ao meu lado. Your're the best, best buddy!

Agradeço aos meus amigos lindos que a Engenharia trouxe, Fernanda, Giovani e Tiago: entre estudos e provas vocês trazem sentido ao curso. Agradeço às queridas amigas Marielen e Natalia que me deram, além de sua parceria, uma ajuda especial nesse trabalho. Também agradeço aos amigos Matheus e Bruno, por compartilharmos ideários e acumularmos discussões engrandecedoras.

Agradeço aos amigos do LASOP, pela dose de diversão diária e pelo conhecimento compartilhado, vocês são demais!

Resumo

Os efluentes da indústria têxtil estão entre os mais nocivos para o meio ambiente. Diversos corantes com elevadas concentrações e alta carga orgânica são descartados nos corpos hídricos baseados em uma legislação sem parâmetros específicos de despejo. Entre os inúmeros corantes presentes nesse tipo de efluente está o Acid Black 210, um azo corante com longa cadeia orgânica e estrutura molecular complexa. Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência de degradação e mineralização dos processos oxidativos avançados Fenton e Ozonização. Na reação de Fenton foi estudada a influência dos principais parâmetros da reação: concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{+2} e proporção $H_2O_2:Fe^{+2}$. Na ozonização avaliou-se a influência do pH da solução aquosa de AB-210. Em ambos os processos a combinação com radiação ultravioleta C foi analisada. O decaimento da concentração do corante foi acompanhado por espectroscopia em UV-VIS e a mineralização foi determinada pela análises de carbono orgânico total (COT). Através do estudo concluiu-se que no processo Fenton o aumento das concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} aumenta a eficiência de degradação, até atingir um patamar onde não mais influencia. No que diz respeito a proporção entre os reagentes, o aumento da concentração de íons ferro para uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio não influencia na degradação do corante. Com as análises de TOC foi possível inferir que o aumento da concentração de H_2O_2 aumenta a eficiência de mineralização, mas influência dos íons ferro não apresentou resultados conclusivos. Nos processos de ozonização pode-se concluir que para a molécula de corante AB-210 a eficiência de degradação é 100% independente do pH, enquanto que a eficiência de mineralização aumenta com o aumento desse parâmetro. Em ambos os casos a influência de radiação UV-C não foi significativa. As eficiências obtidas para os sistemas mais viáveis foram para o Fenton de 27,6% para degradação e 29% de mineralização, e para a ozonização de 100% de degradação e 55% de mineralização.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura “azo”	4
Figura 3.1: Principais etapas do presente trabalho	11
Figura 3.2: reator UV do Laboratório de Separação e Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.	12
Figura 3.3: (a) Fluxograma do sistema Fenton e (b) coluna e agitador	13
Figura 3.4: Condições experimentais do processo de Fenton	13
Figura 3.5: Fluxograma do sistema de ozonização do Laboratório de Separação e Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.	14
Figura 3.6: (a) Coluna de contato ozônio-líquido e frascos lavadores de iodeto de potássio e (b) gerador de ozônio (LASOP-UFRGS).	15
Figura 3.7: Varredura no espectro de soluções aquosas contendo o corante AB210 em diferentes condições de pH.	16
Figura 3.8: Curva de calibração do corante AB210.	16
Figura 4.1: Degradação e mineralização de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 por fotólise com radiação UV-C em função do tempo	19
Figura 4.2: Degradação de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 por processo Fenton em função do tempo em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ na proporção H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ : (a) 10:1 e (b) 5:1.	20
Figura 4.3: Degradação de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 por processo Fenton em função do tempo em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ : (a) [H ₂ O ₂] ₁ ; (b) [H ₂ O ₂] ₂ e (c) [H ₂ O ₂] ₃	21
Figura 4.4: Eficiência de mineralização de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 em função da concentração de H ₂ O ₂	22
Figura 4.5: Solução aquosa de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 durante processo de Fenton, com o sistema 18,02 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ (10:01), nos tempos 0, 5, 15 e 30 minutos.	22
Figura 4.6: Influência do pH na degradação de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 por ozonização em função do tempo	24
Figura 4.7: Eficiência de mineralização na ozonização de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 em função do tempo, nas soluções ácida, neutra e básica	24
Figura 4.8: Solução aquosa de 50 mg L ⁻¹ de AB-210 antes e após a de ozonização, em pH 11.	25
Figura 4.9: Eficiência de mineralização de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210 em 30 minutos em sistemas combinados de ozonização com e sem radiação UV-C.....	26
Figura 4.10: Eficiência de degradação da solução aquosa de 50 mg L ⁻¹ de AB-210 dos sistemas estudados, em 30 minutos de reação.	27
Figura 4.11: Eficiência de mineralização da solução aquosa de 50 mg L ⁻¹ de AB-210 dos sistemas estudados, em 30 minutos de reação.	27

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades do Acid Black 210	5
Tabela 2.2: Potencial de oxidação para agentes oxidantes em água.....	6
Tabela 2.3: Métodos para a geração do radical hidroxila com ozônio.	9
Tabela 4.1: Comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton na degradação e mineralização de 50 mg L ⁻¹ do corante AB-210.....	23
Tabela 4.2: Estudos para remoção do corante Acid Black 210	28

Lista de Símbolos

λ Comprimento de onda

$h\nu$ Radiação ultravioleta

n Prefixo de unidades denotando o fator 10^{-9}

Lista de Abreviaturas e Siglas

NCM	Nomenclatura Comum do Mercosul
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POA	Processo Oxidativo Avançado
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
AB-210	Corante Acid Black 210
UV	Radiação ultravioleta
H ₂ O	Água
CO ₂	Gás carbônico
O ₃	Gás ozônio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
R•	Composto orgânico radicalar
RH	Composto orgânico
HO•	Radical hidroxila
HO ⁻	Íon hidroxila
Fe ⁺²	Íon ferroso
Fe ⁺³	Íon férrico
H ⁺	Íon hidrônio
C ₀	Concentração inicial
C	Concentração num dado tempo
COT ₀	Carbono orgânico total inicial
COT _t	Carbono orgânico total num dado tempo
kg	Quilograma
g	Gramas

x Degradação e Mineralização do corante Acid Black 210 por Processos Oxidativos Avançados

mg Miligrama

L Litro

Min Minuto

W Watts

V Volt

eV Elétronvolt

Fe(OH)^{2+} Hidróxido ferroso

E^0 Potencial de oxidação

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ Concentração de Peróxido de hidrogênio

N=N Ligação dupla entre nitrogênios

1 Introdução

Os corantes fazem parte da história há mais de 20 mil anos, sendo que até meados do século XIX, eram provenientes de vegetais, moluscos e minerais. Com a evolução das técnicas de produção, surgiram inúmeros corantes sintéticos, que são amplamente empregados na indústria alimentícia, de couro, papel, plástico, madeiras, tintas e têxteis (RIBAS, 2015).

A indústria têxtil vem se desenvolvendo desde a Revolução Industrial, período no qual o setor atingiu o nível fabril. Com o constante crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico esta tem se preocupado cada vez mais com os impactos ambientais que causa: efluentes líquidos com altas concentrações de pigmentos e corantes, grande volume de resíduos sólidos e vapores tóxicos (COGO, 2011).

Os efluentes líquidos configuram o principal aspecto ambiental negativo do setor. De uma forma geral, uma indústria com consumo estimado de 150 litros de água, para produção de um kg de tecido, descarta 88% desse volume como efluente líquido e os 12% restantes acabam sendo perdidos por evaporação (LEÃO, 2002).

Independente de cada segmento do setor apresentar diferentes processos produtivos, os efluentes líquidos gerados contêm inúmeras substâncias contaminantes, principalmente os oriundos das etapas de beneficiamento têxtil. Na composição desse efluente é comum encontrar uma série de produtos químicos que causam danos ao meio ambiente se não forem tratados de forma efetiva (BASTIAN; ROCCO, 2014).

Os tratamentos convencionais, como biológico e físico-químico podem não ser suficientes para a descoloração total do efluente uma vez que não são eficientes na remoção de substâncias recalcitrantes. Ainda, a toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ALMEIDA et al., 2004)

Com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, o número de estudos que investigam, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização, vêm aumentando. Para tal, os Processos Oxidativos Avançados vem como alternativa aos processos convencionais (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A reação de Fenton e a ozonização são exemplos de POAs estudados em busca da degradação e mineralização de efluentes que contenham corantes (LUCAS; PERES, 2006; TEHRANI-BAGHA; MAHMOODI; MENER, 2010; WIJANNARONG et al., 2013; ZHANG; DONG; YANG, 2013). O corante Acid Black 210, objeto do presente trabalho, é um dos corantes pretos mais utilizados da indústria têxtil. Estudos sobre a sua estrutura molecular, a toxicologia que apresenta e os tratamentos eficazes para os efluentes contendo AB-210 vem crescendo e são de extrema importância para o entendimento de seus efeitos negativos no meio ambiente (AGRAWAL et al., 2014; COSTA et al., 2009; LI; LI; SUN, 2008;

ODY, 2014; OZDEMIR et al., 2008; ROCHA et al., 2015; VENKATA MOHAN; RAO; SARMA, 2007).

1.1 Objetivos gerais

O presente trabalho visa ao estudo da degradação e mineralização do corante Acid Black 210 em soluções aquosas sintéticas por Processos Oxidativos Avançados. Os processos estudados foram a reação Fenton e a ozonização.

1.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho, que relacionam parâmetros da eficiência de degradação e mineralização do AB-210, estão:

- ❖ estudar o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e íons ferro II no processo de Fenton;
- ❖ estudar o efeito da proporção entre os reagentes Fenton;
- ❖ estudar o efeito do pH da solução aquosa de AB-210 no processo de ozonização;
- ❖ avaliar a influência da radiação UV em ambos os processos.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda tópicos relevantes para o desenvolvimento do presente trabalho, como a problemática ambiental causada pela presença de corantes em efluentes têxteis e conceitos importantes para compreensão dos Processos Oxidativos Avançados, com ênfase nos processos Fenton e Ozonização.

2.1 Efluentes têxteis

Entre os compostos presentes em efluentes têxteis, os corantes são os mais nocivos ao meio ambiente (KANT, 2013). Os corantes solúveis conferem coloração aos tecidos por meio de suas soluções, que penetram o material a ser tingido, de modo a alterar a sua coloração superficial. Devido a essa solubilidade, este tipo de corante é altamente biodisponível, contribuindo para as características complexas dos efluentes têxteis.

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis, mesmo após tratamento, apresentam forte coloração, a qual é resultado da alta concentração de corantes nos mesmos. Estes efluentes apresentam características que podem afetar a vida aquática, como altos valores de DBO e DQO, temperatura elevada, metais pesados, pH variável, compostos orgânicos clorados, tensoativos e grande quantidade de sólidos suspensos (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012; WANG et al., 2011). Tais características fazem que o seu tratamento seja bastante complexo devido à heterogeneidade de sua composição.

No Brasil, não há parâmetros específicos para o descarte de efluentes contendo corantes na legislação vigente. Na Resolução Federal Conama 357/2005 (alterada pela 430/2011) estão presentes os padrões de qualidade de corpos hídricos que recebem estes despejos. Os Artigos 14 e 16 apenas definem que “não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais”. Logo, os corantes presentes em efluentes devem ser totalmente removidos pelos processos citados havendo, em muitos casos, a necessidade de etapas anteriores de tratamento.

2.1.1 Corantes têxteis

Os corantes são substâncias amplamente utilizadas nas indústrias têxtil, alimentícia, farmacêutica, entre outras, que absorvem luz visível, nos comprimentos de onda de 400 a 700 nm. Especificamente, os corantes têxteis são compostos orgânicos sintetizados com a finalidade de conferir cor a um certo substrato, impregnando suas fibras (PEREIRA; ALVES, 2012). Eles podem reagir ou não com o material, durante o processo de tingimento. Existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente sendo em sua maioria corantes sintéticos (CALVETE, 2011). Destes, mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil estão registrados no Colour Index, catálogo da *Society of Dyers and Colourists*.

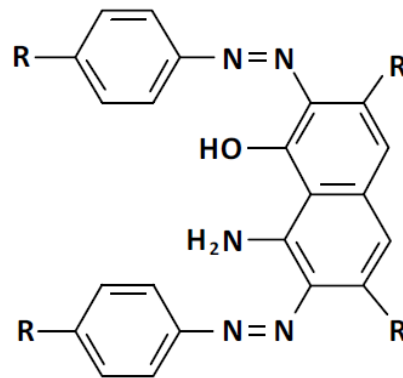
Há inúmeros vestígios do uso de corantes desde a pré-história: as pinturas rupestres levavam o Negro-de-Fumo (Carbon Black), primeiro corante natural conhecido. Por volta

de 3000 a.C. surgiu o primeiro corante inorgânico sintético, conhecido como Azul Egípcio. Ao longo da história inúmeros corantes foram descobertos e sintetizados. O primeiro corante orgânico sintetizado com técnicas mais aperfeiçoadas foi o Mauve, obtido em 1856 por William H. Perkin, durante um estudo sobre a oxidação da fenilamina com dicromato de potássio (ABIQUIM).

Os principais grupos de corantes têxteis podem ser classificados segundo a fixação destes à fibra em: ácidos, básicos, diretos, dispersivos, pré-metalizados, sulfúricos, à cuba, azoicos e reativos (GUARATINI; ZANONI, 1999).

O grupo Azo (Figura 2.1) é caracterizado pelos compostos que apresentam ligação dupla entre dois nitrogênios que, por sua vez, estão ligados a um sistema aromático. Eles representam cerca de 60% dos corantes sintéticos utilizados (SHAH, 2014). Pela Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) são classificados pela posição 32041930.

Figura 2.1: Estrutura "azo"

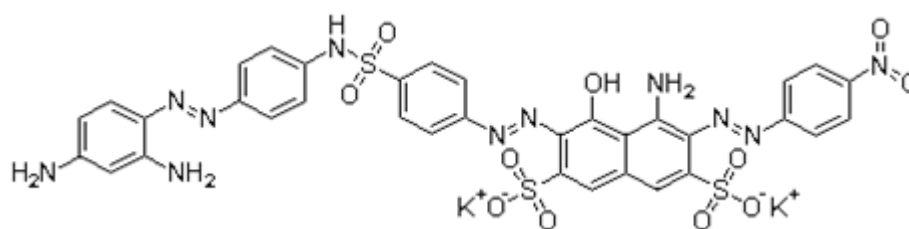


Fonte: Ferreira, 2013

Ainda, é possível dividir o grupo azo em dois grandes subgrupos, de acordo com a carga elétrica ou faixa de pH em: (i) ácidos, que apresentam características aniônicas e (ii) básicos, que apresentam características catiônicas (BURKINSHAW, 2016). Os corantes aniônicos são portadores de um a três grupos sulfônicos, que promovem a solubilidade do corante em água (IARC, 2010).

O corante Acid Black 210 (AB-210), também conhecido por Preto Ácido 210 é um azo-corante sintético, aniônico e de estrutura molecular complexa. Ele é largamente utilizado na indústria têxtil, de lã e de couro, representando de 80% a 90% dos corantes pretos (SOPHIED, 2004). As principais propriedades estão apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades do Acid Black 210



Fórmula	$C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$
Massa Molecular	938,02 g mol ⁻¹
Comprimento de onda	463 nm
Número CAS	99576 – 15 – 5

Fonte: Chemical Book

Quando o efluente é descartado sem tratamento eficaz, a saúde humana e animal fica em risco, assim como os ecossistemas, uma vez que tais efluentes podem contaminar águas superficiais, como lagos e rios. Diferentemente da maioria dos corantes azoicos, que estão associados ao aparecimento de tumores, o AB-210 não apresenta toxicidade e não é considerado cancerígeno (MAHBUB et al., 2015; ODY, 2015). No entanto, o tratamento de efluentes contendo este corante é de extrema importância para o meio ambiente, pois a sua forte coloração nos corpos hídricos pode afetar a turbidez da água, prejudicando a penetração dos raios solares e a solubilidade do gás oxigênio, indispensáveis para a vida aquática (EJDER-KORUCU; GÜRSES; DOĞAR, 2015).

2.1.2 Processos de tratamento de efluentes

Os processos mais empregados no tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são coagulação, floculação, decantação, adsorção e processos biológicos, sendo que os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ et al., 2002). O tratamento físico-químico (coagulação-floculação-decantação) apresenta elevada eficiência na remoção de poluentes inorgânicos, material particulado e sólidos em suspensão. Porém, muitas vezes este não é eficiente na remoção completa da cor, sendo necessária uma etapa de tratamento complementar (KARTHIK et al., 2014).

A utilização dos processos físico-químico e biológico pode apresentar alta eficiência, atingindo índices de remoção de mais de 90% da carga de corantes em alguns casos (COSTA, 2008). Porém, a elevada quantidade de lodo que é gerado neste processo acarreta um novo problema ambiental.

Neste contexto, a busca por tecnologias mais eficientes e com menos geração de resíduos para o tratamento de efluentes contendo corantes é de extrema importância. Assim, os Processos Oxidativos Avançados surgem como alternativa para promover a eliminação destes compostos e desinfecção do efluente.

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são caracterizados pela geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$). O radical hidroxila é geralmente formado pela presença de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, e atua na oxidação de compostos orgânicos de forma não seletiva. Entre os principais POAs se encontram a reação de Fenton, a ozonização e a fotocatalise.

O objetivo das diversas técnicas dos POAs é oxidar completamente diferentes tipos de poluentes orgânicos, os transformando, principalmente, em H_2O , CO_2 e minerais (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015). Os POAs geralmente usam uma combinação de agentes oxidantes, irradiação (ultravioleta, luz negra, ultrassom) e catalisadores (íons metálicos ou fotocatalisadores) para aumentar a taxa de geração dos radicais (RIBEIRO et al., 2015).

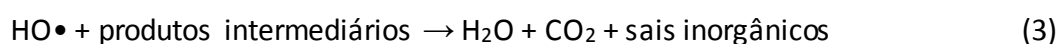
Esses processos são de grande interesse devido ao seu alto poder de oxidação, como apresenta a tabela 2.2, e podem ser empregados em combinação com processos biológicos e/ou como pós-tratamento do efluente.

Tabela 2.2: Potencial de oxidação para agentes oxidantes em água.

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

Fonte: Beltrán, 2003

A baixa seletividade do radical hidroxila possibilita a degradação de diversos compostos tóxicos e recalcitrantes, em tempos relativamente curtos. Devido à grande instabilidade deste radical, a degradação do composto se dá através de uma sequência de reações, iniciada pelo ataque do radical ao composto orgânico. A reação com o radical hidroxila pode ocorrer em três etapas: remoção do hidrogênio do substrato orgânico (Equação 1); reação do substrato orgânico e formação de intermediários de reação (Equação 2); e mineralização completa (Equação 3).



Os POAs são capazes de destruir completamente compostos recalcitrantes de efluentes ao invés de apenas transferi-los de fase, como ocorre nos processos de adsorção, por

exemplo. Esta vantagem torna os POAs uma ótima técnica para detoxificar, desinfetar, descolorir, desodorizar e aumentar a biodegradabilidade de tais efluentes (BACARIM, 2007). Em contrapartida, a principal desvantagem destes processos é a possível formação de subprodutos.

Na sequência são abordados os processos oxidativos avançados de fotólise, Fenton e ozonização, técnicas de tratamento avançado estudadas neste trabalho.

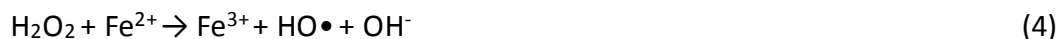
2.2.1 Fotólise

Os processos de fotólise direta são aqueles nos quais a radiação é o único meio de destruição do poluente. Ainda que os POAs apresentem altos índices de remoção, os processos de fotólise são os menos eficientes (SECCO, 2015). Por esta razão, a radiação é geralmente utilizada em combinação com outro processo. O poder oxidante aumenta em função da maior geração de radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Segundo Yassumoto (2007), a maioria dos corantes industriais é resistente à degradação UV e, dessa forma, a fotólise direta para essa classe de poluente pode ser difícil e extremamente lenta.

2.2.2 Fenton

A reação de Fenton é caracterizada pela geração de radicais hidroxila decorrente da decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} , em meio aquoso, conforme a Equação 4 (BLANCO et al., 2012).



Na ausência de substrato, o radical hidroxila oxida uma segunda molécula de íon ferroso, caracterizando o final da reação, que pode ser vista na Equação 5.



Como essas reações ocorrem competitivamente, e a fim de impedir o fim precoce da reação, prótons podem ser adicionados para que haja formação de água, segundo a reação 6.



Esta sequência de reações evidencia a obrigatoriedade de um meio ácido para que a reação de Fenton ocorra de modo efetivo (WANG et al., 2016). Além disso, o pH acima de 3 faz com que o íon férrico precipite na forma de hidróxido, surgindo a necessidade de filtração adicional ao processo.

A combinação da reação de Fenton à radiação UV (fotólise), é chamada foto-Fenton. A energia fornecida pela radiação catalisa a decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxila, que,

por sua vez, apresenta um potencial maior para a destruição dos poluentes orgânicos, conforme descrita na Equação 7 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



Além do aumento da taxa de geração dos radicais hidroxila, no processo de foto-Fenton o Fe^{3+} formado é reduzido a Fe^{2+} para que este reaja com o H_2O_2 ainda existente no meio, como mostra a Equação 8 (MELO et al., 2009).



O processo de foto-Fenton apresenta baixa toxicidade dos reagentes e simplicidade de operação, e vem sendo muito utilizado na remoção de corantes (CAMARGO; PIRES; AZEVEDO, 2010; SALVADOR; MARCOLINO; PERALTA-ZAMORA, 2012; SANTANA; AGUIAR, 2015).

Porém, as principais desvantagens estão na adição significativa de reagentes para alcançar o pH exigido, a necessidade de remoção do ferro residual e a geração de grandes volumes de lodo.

2.2.3 Ozonização

O ozônio é um gás incolor a temperatura ambiente. Devido ao seu elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,07 \text{ V}$) é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos. Assim, a oxidação de compostos pode ocorrer via ozônio molecular (ozonólise), chamada de reação direta, que ocorre predominantemente em meio ácido, ou via radical hidroxila, pela reação indireta em meio básico. Em pH neutro, ambos oxidantes podem estar atuando (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A reação direta apresenta cinéticas relativamente lentas e é seletiva, uma vez que o ozônio possui estruturas de ressonância e pode agir como um dipolo, sendo um agente eletrofílico ou um agente nucleofílico (SILVA, 2006). Tais características limitam a eficiência de mineralização do ozônio molecular, já que este, geralmente, não promove a oxidação completa de compostos orgânicos complexos e recalcitrantes.

Na reação indireta, o ozônio decompõe-se em radicais hidroxila cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) conforme mostra Tabela 2.3. A reação indireta apresenta alto potencial de oxidação e rápida cinética de reação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

O estudo do efeito do pH pode ser realizado comparando-se experimentos na presença e na ausência de um capturador de radicais hidroxila, que inibe a degradação de um contaminante pela via radicalar (SOUZA, 2015). Dessa maneira, é possível avaliar a contribuição de cada um dos oxidantes: ozônio molecular e radical.

Para melhorar o poder oxidante do ozônio e aumentar a eficiência de mineralização, mesmo em pH ácido, várias combinações que podem ser realizadas, como ozônio

combinado com luz ultravioleta (O_3/UV), com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) ou uma combinação destes ($O_3/UV/H_2O_2$), O_3 /catalisador (ozonização catalítica homogênea ou heterogênea), apresentam resultados efetivos na degradação de efluentes (AGUINACO et al., 2014; QUIÑONES et al., 2015). A tabela 2.3 apresenta os principais métodos de degradação utilizando ozônio.

Tabela 2.3: Métodos para a geração do radical hidroxila com ozônio.

	Não fotoquímicos	Fotoquímicos
Sistemas homogêneos	O_3/H_2O_2 $O_3/metal$	O_3/UV $O_3/H_2O_2/UV$ $O_3/metal/UV$
Sistemas heterogêneos	$O_3/catalisador$	$O_3/catalisador/UV$

Fonte: Souza, 2015.

2.2.4 Eficiência dos processos oxidativos avançados

Além da eficiência de degradação, ou seja, remoção do composto de interesse no efluente (monitorada pela concentração deste em solução), é de extrema importância avaliar a rota de degradação no processo. A oxidação incompleta de compostos orgânicos gera outros produtos de reação pela quebra da molécula orgânica em outras moléculas menores, chamados de subprodutos. Estes intermediários de reação podem ser, em muitos casos, mais tóxicos que o poluente original, por serem moléculas de caráter mais instável. Dessa forma, a avaliação através de análises toxicológicas é essencial antes da implantação de uma POA em escala real.

Outra análise química importante é a eficiência de mineralização. Esta pode ser obtida através da medida da quantidade de matéria orgânica presente em uma amostra aquosa estimada pelo Carbono Orgânico Total (COT) do efluente tratado (BENEDETTI, 2012). Quando a oxidação de uma molécula gera apenas gás carbônico e água, a mineralização desta é dita completa, ou seja, não há mais carga orgânica presente no efluente. Caso contrário, quando a mineralização é parcial, significa que ainda estão presentes no efluente, subprodutos orgânicos provenientes da reação de oxidação incompleta.

Assim, a eficiência em um tratamento não se deve somente à remoção completa do composto de interesse, também é importante garantir que o efluente tratado tenha sua carga orgânica diminuída, antes de ser lançado nos corpos hídricos.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e métodos utilizados nos procedimentos experimentais. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

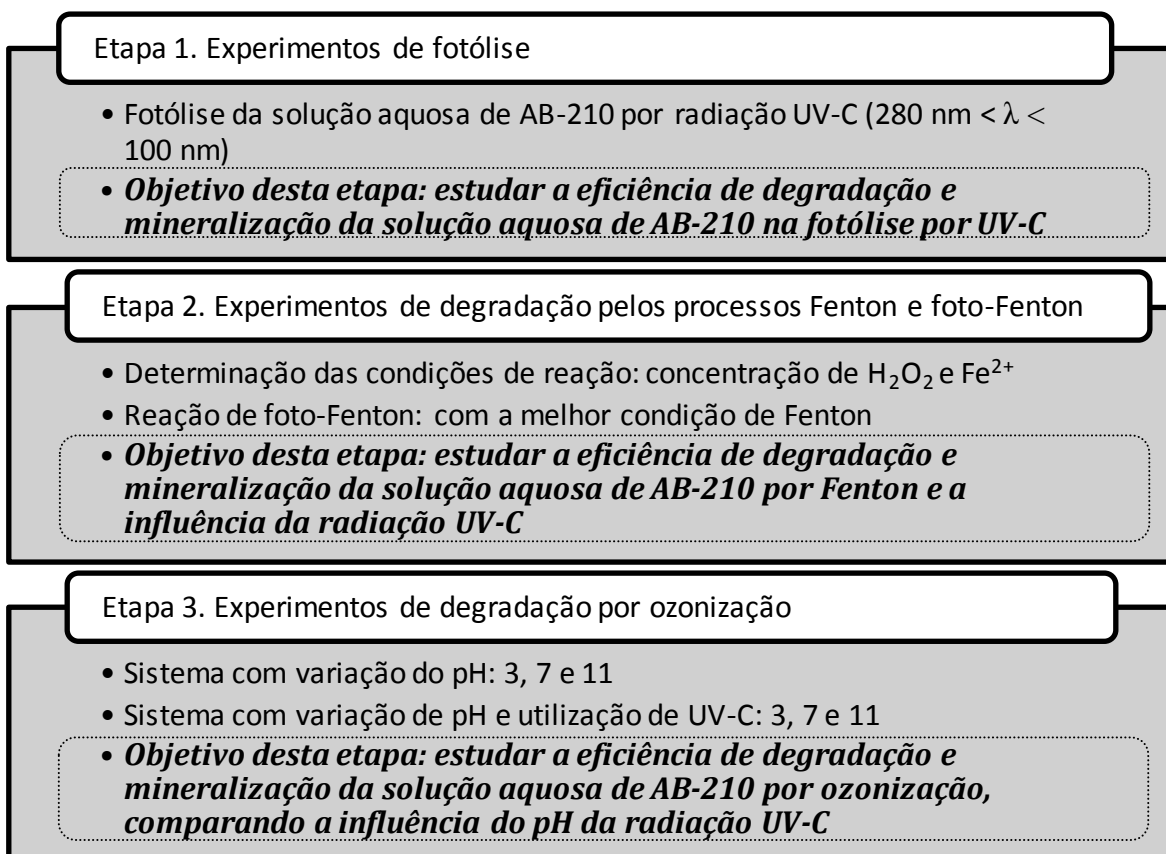
3.1 Materiais

O corante Acid Black 210 (AB-210) foi fornecido pela empresa Anisinos (Novo Hamburgo, RS, Brasil). Com base na literatura foi utilizada a concentração de 50 mg L⁻¹ do corante em solução aquosa (COSTA et al., 2009; TEHRANI-BAGHA; MAHMOODI; MENGER, 2010). Os reagentes de Fenton utilizados foram o peróxido de hidrogênio (35% v/v), da Dinâmica Química Contemporânea, e o ferro II, a partir do sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) com 99 % de pureza, da Synth. Para ajuste de pH, soluções de 1 M foram preparadas com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico da Sigma Aldrich. Para tratamento do ozônio residual, utilizou-se iodeto de potássio, da Neon Química.

3.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental, apresentado na Figura 3.1, foi estruturado em três etapas: (i) experimentos de fótólise, (ii) experimentos de degradação pelos processos Fenton e foto-Fenton e (iii) experimentos de degradação por ozonização.

Figura 3.1: Principais etapas do presente trabalho



A primeira etapa do trabalho foi o experimento de fotólise para o estudo do efeito da radiação UV-C na degradação e mineralização do corante Acid Black 210. A segunda parte do trabalho correspondeu à realização dos experimentos de degradação do AB-210 em solução aquosa pelos processos Fenton e foto-Fenton e avaliação da influência de radiação UV-C. Na terceira etapa, experimentos de degradação foram realizados pelo processo de ozonização e também se avaliou a influência de UV-C. O volume de solução utilizado foi de 1L e o tempo de reação em todas as etapas foi de 30 minutos. Alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 5, 10, 15 e 30 minutos para avaliar a eficiência de degradação e mineralização do efluente contendo o corante ao longo do tempo de reação.

3.2.1 Fotólise

A fotólise do AB-210 foi realizada em pH 7, por ser próximo ao pH natural. No processo foi utilizado um reator de aço inox, que possui arranjo para 12 lâmpadas de 8 W cada, proporcionando uma variação de radiação de 16 W a 96 W no sistema. As lâmpadas de UV-C utilizadas foram fornecidas pela BravoLuz. O reator é apresentado na figura 3.2.

Figura 3.2: reator UV do Laboratório de Separação e Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

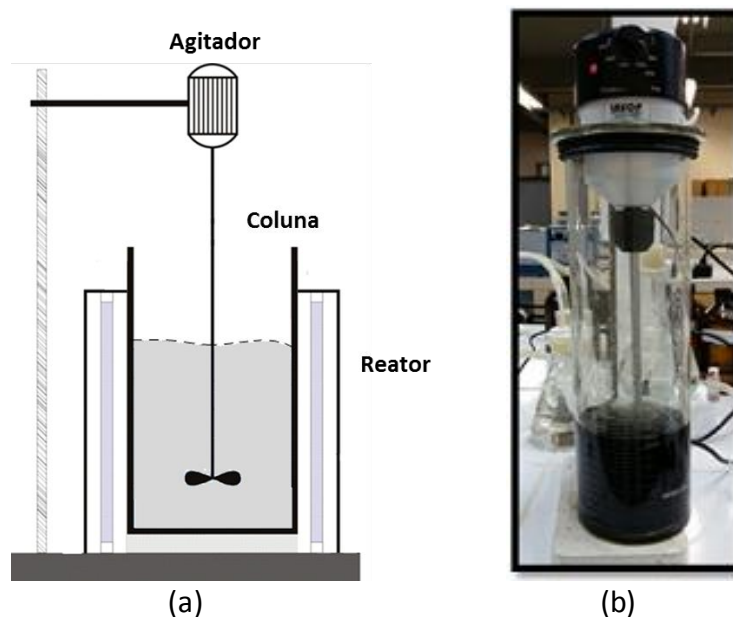


Fonte: produção do próprio autor

3.2.2 Fenton e foto-Fenton

Os experimentos de degradação pelo processo Fenton foram realizados em uma coluna cilíndrica de borossilicato (capacidade de 2 litros) com agitação mecânica (agitador mecânico Tecnal modelo TE-039), como mostra a Figura 3.3 (b). Para as reações de foto-Fenton utilizou-se o reator de inox descrito no tópico anterior. Na Figura 3.3 (a) é apresentado o fluxograma do sistema Fenton.

Figura 3.3: (a) Fluxograma do sistema Fenton e (b) coluna e agitador



Fonte: LASOP

A solução de Acid Black 210 foi ajustada em pH 3, que é o pH ideal para a realização dos processos Fenton e foto-Fenton (WANG et al., 2016). A solução aquosa de corante juntamente com o sulfato ferroso heptahidratado foi adicionada na coluna e mantida sob agitação a uma velocidade de 500 rpm. A reação tinha início com a adição do peróxido de hidrogênio à solução. Posteriormente, alíquotas foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos e ajustadas em pH 11, condição na qual a reação se encerra (SECCO, 2015). Foi utilizado um pHmetro da marca Ohaus (modelo Starter 3100), uma balança analítica Ohaus (modelo Adventures) e um agitador magnético Fisaton (modelo 753 A).

Com base em sistemas semelhantes reportados na literatura (EL-GHENYMY et al., 2015; SECCO, 2015), foram utilizadas três concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (9,01, 18,02 e 54,4 mg L⁻¹) e duas proporções molares entre peróxido de hidrogênio e ferro II (10:1 e 5:1). A lista dos experimentos que foram realizados é apresentada na Figura 3.4.

Figura 3.4: Condições experimentais do processo de Fenton

$[H_2O_2]_1$ 9,01 mg L⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Fe⁺²: 1,484 mg L⁻¹ (10:1) • Fe⁺²: 2,968 mg L⁻¹ (5:1)
$[H_2O_2]_2$ 18,02 mg L⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Fe⁺²: 3,080 mg L⁻¹ (10:1) • Fe⁺²: 6,165 mg L⁻¹ (5:1)
$[H_2O_2]_3$ 54,4 mg L⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Fe⁺²: 8,960 mg L⁻¹ (10:1) • Fe⁺²: 17,92 mg L⁻¹ (5:1)

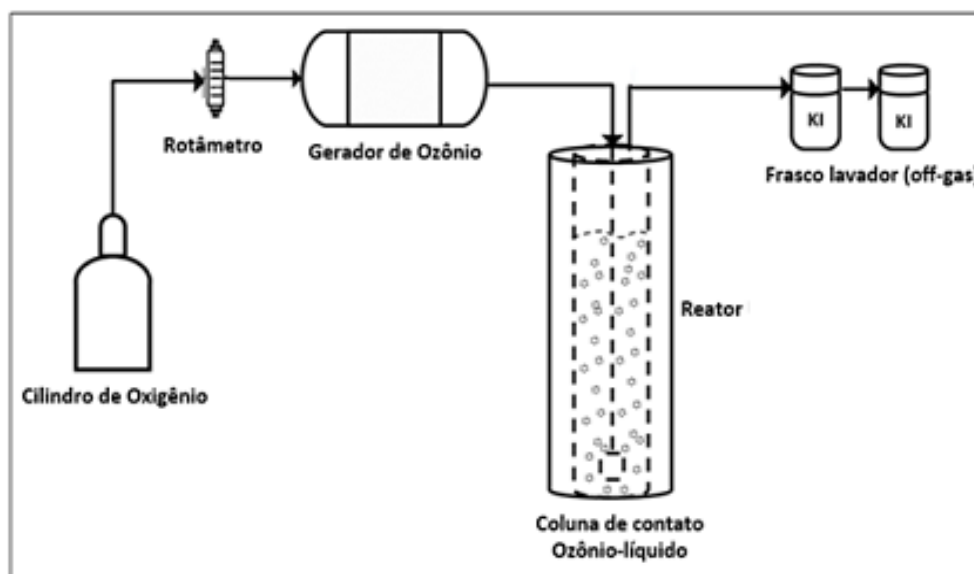
Fonte: produção do próprio autor

O Processo foto-Fenton foi estudado utilizando o sistema que apresentou a maior percentual de degradação do corante. Foi utilizada radiação UV-C com 96W de potência. As lâmpadas foram ligadas com 15 minutos antes da realização dos experimentos para que a intensidade de radiação estivesse estabilizada.

3.2.3 Ozonização

A unidade de ozonização, apresentada na Figura 3.5, foi constituída por um cilindro de oxigênio, um rotâmetro para regular a vazão do gás, um gerador de ozônio e uma coluna de contato ozônio/líquido contendo um difusor poroso, o qual promove a transferência de massa na solução. Frascos lavadores de gás foram conectados ao sistema de forma a garantir que o ozônio não utilizado durante a reação fosse novamente convertido a oxigênio para então ser liberado a atmosfera.

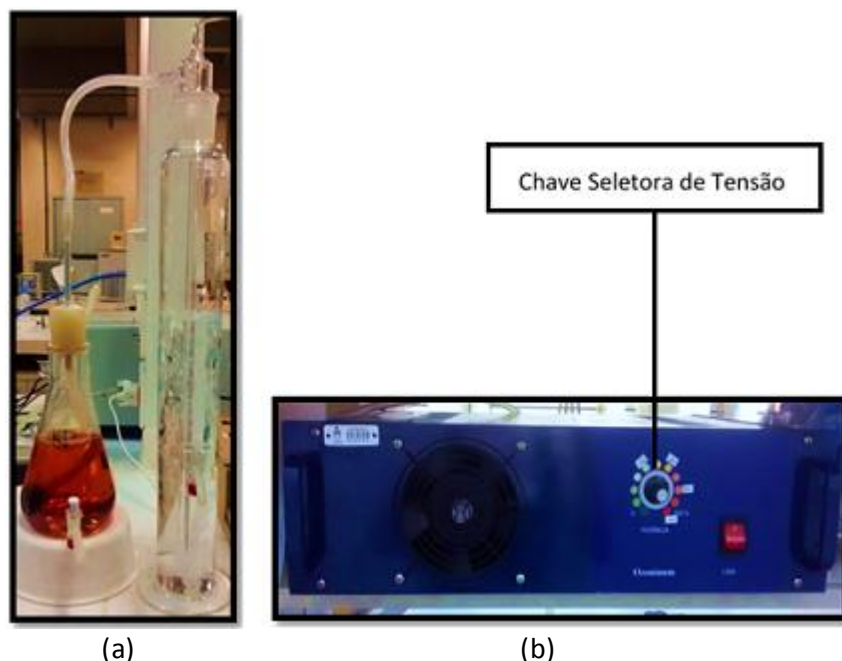
Figura 3.5: Fluxograma do sistema de ozonização do Laboratório de Separação e Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.



Fonte: LASOP

A coluna de contato foi confeccionada em vidro, possuía formato cilíndrico e tinha capacidade de 1,5 L. O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro (99,9% de pureza da White Martins) pelo método da descarga elétrica, utilizando-se um ozonizador marca Ozonium Systems, como mostra a Figura 3.6.

Figura 3.6: (a) Coluna de contato ozônio-líquido e frascos lavadores de iodeto de potássio e (b) gerador de ozônio (LASOP-UFRGS).



Fonte: produção do próprio autor

A dosagem de ozônio foi regulada através de uma chave seletora de tensão (0-100%). O ozônio foi introduzido na coluna com a vazão de 60 L h^{-1} , correspondente à geração na faixa de $0,71$ a $2,00 \text{ g h}^{-1}$ ($7,90$ a $22,20 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). O ozônio residual na corrente de saída da coluna foi convertido a oxigênio através da reação em frascos lavadores de gás contendo solução de Iodeto de Potássio 2%. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente.

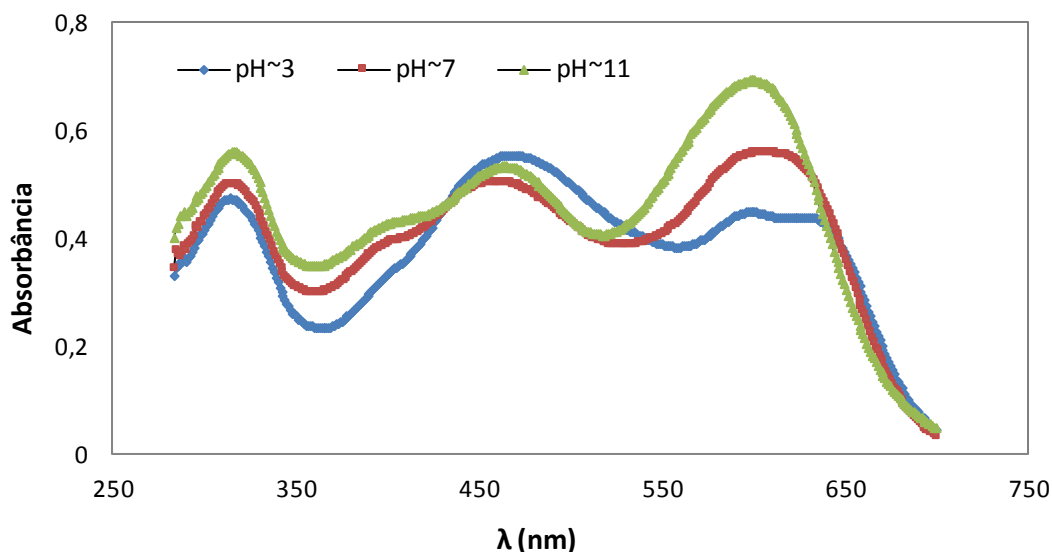
A fim de avaliar a influência do pH sobre os mecanismos de reação na ozonização, as soluções aquosas do corante Acid Black 210 foram ajustadas em três diferentes pH: 3, 7 e 11. A reação tinha início com o primeiro contato do ozônio com a solução. Posteriormente, a influência da radiação foi avaliada nos três valores de pH. Nestes experimentos, foi utilizado o reator de inox apresentado na Figura 3.2.

3.3 Metodologia analítica

3.3.1 Eficiência de degradação do AB210

A concentração do corante na solução foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Genesys (modelo 10s). Foram feitas varreduras entre os comprimentos de onda (λ) de 200 a 700 nm de soluções aquosas de 50 mg L^{-1} do corante nos pHs 3, 7 e 11 para determinar o λ que melhor caracteriza o composto. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 3.7.

Figura 3.7: Varredura no espectro de soluções aquosas contendo o corante AB210 em diferentes condições de pH.

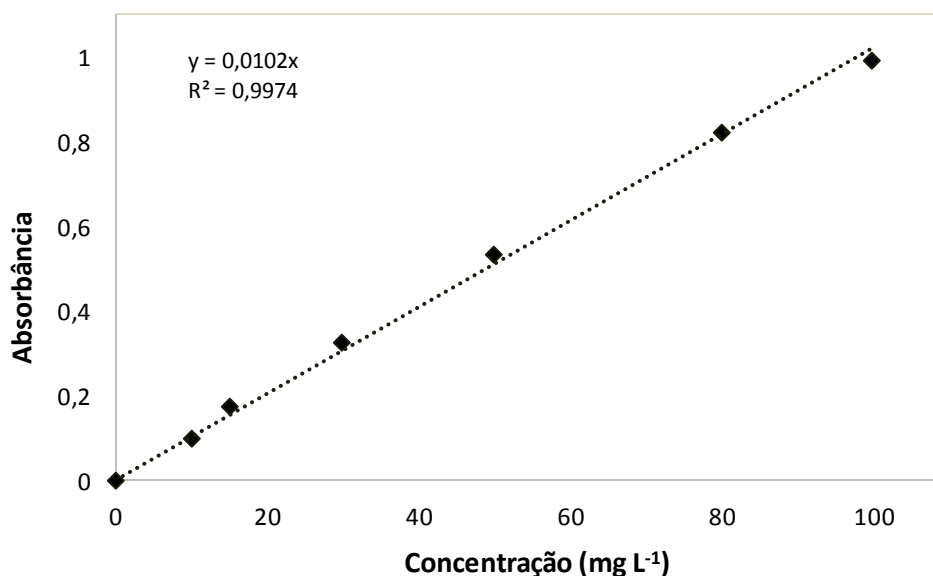


Fonte: produção do próprio autor

Foram observados três picos característicos do corante em solução: 318, 463 e 600 nm. No entanto, foi adotado o comprimento de onda de 463 nm pelo fato da sua absorvância se manter constante nos diferentes pHs avaliados. Além disso, a literatura reporta que este λ característico do corante acid black 210 é o mais comumente analisado (COSTA et al., 2009; ODY, 2014).

Para determinar a concentração do corante em solução foi construída uma curva de calibração. Foram medidas as absorvâncias de soluções de concentrações entre 10 e 100 mg L^{-1} . A curva obtida é apresentada na Figura 3.8.

Figura 3.8: Curva de calibração do corante AB210.



Fonte: produção do próprio autor

A eficiência de degradação do poluente é relacionada ao decaimento da sua concentração (C) em relação a sua concentração inicial (C₀) para um determinado tempo, através da equação 9.

$$\text{Eficiência de Degradação [\%]} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (9)$$

3.3.2 Eficiência de Mineralização

A taxa de mineralização do Acid Black 210 foi determinada através de análises de Carbono Orgânico Total (COT) em um analisador de carbono marca Shimadzu (modelo TOC-VCSH). A eficiência de mineralização é dada pela Equação 10.

$$\text{Eficiência de Mineralização [\%]} = \left(\frac{COT_0 - COT_t}{COT_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde COT₀ e COT_t representam o carbono orgânico total da solução inicial de AB210 e da solução em um dado tempo de reação, respectivamente.

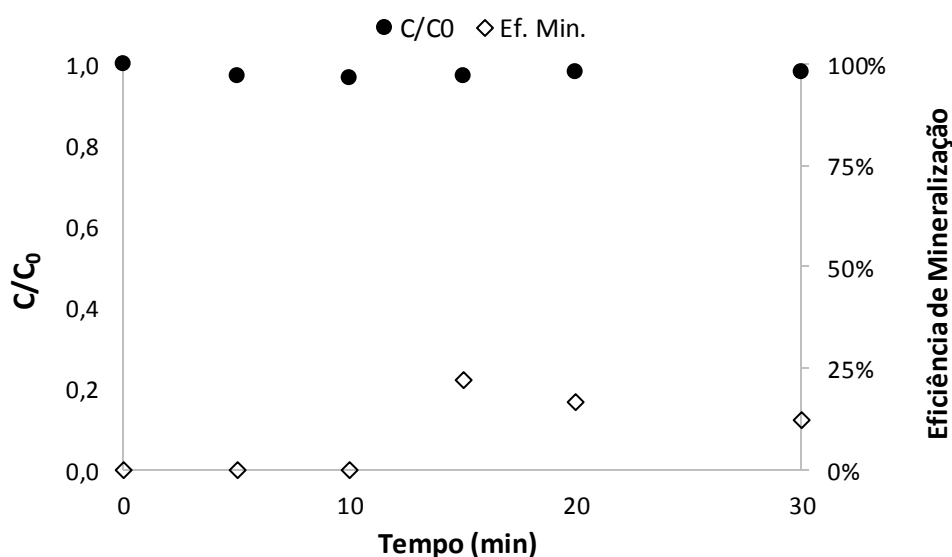
4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na realização da parte experimental do presente trabalho. Inicialmente são apresentados os resultados da degradação e mineralização do AB-210 pela fotólise com radiação UV-C. Na sequência, são apresentados os resultados da degradação e mineralização do corante AB-210 e a influência das concentrações dos reagentes e da utilização de radiação UV-C nos processos Fenton e foto-Fenton. Por fim, são apresentados os resultados da degradação e mineralização e a influência do pH da solução aquosa de AB-210 e da utilização de radiação UV-C no processo de ozonização.

4.1 Fotólise

A primeira etapa do estudo consistiu na avaliação da quebra da molécula por radiação (fotólise) na degradação e eficiência de mineralização do corante Acid Black 210 em solução aquosa no seu pH natural. Cada molécula absorve energia em determinados comprimentos de onda. A radiação UV-C emite radiação em 280 e 100 nm e é relacionada a tratamento de efluentes para degradação e desinfecção (KAMMRADT, 2004; LI et al., 2017). Os resultados de degradação normalizada do corante em solução e da eficiência de mineralização em função do tempo são apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1: Degradação e mineralização de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 por fotólise com radiação UV-C em função do tempo



Observa-se pela Figura 4.1 que a degradação por fotólise da molécula de AB-210 utilizando radiação UV-C não apresentou resultados significativos. No entanto, foi verificada uma eficiência de mineralização entre 10% e 20%. Estudos com outros corantes como Rodamina B (SECCO, 2015), Laranja Reativo 4 (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004) e os azo corantes AO7, DO34, DR23 e DY86 (YASSUMOTO, 2007) mostraram resultados semelhantes.

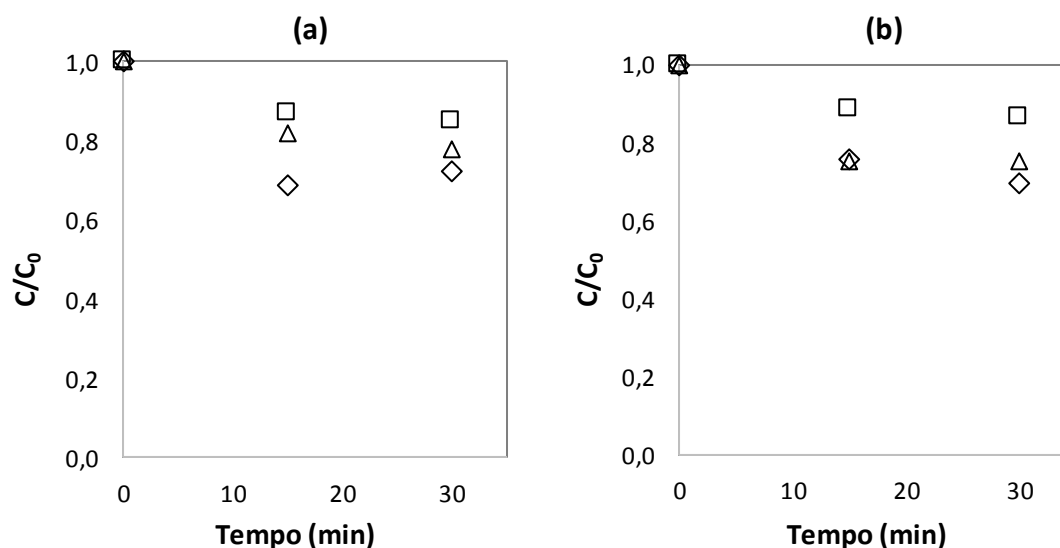
4.2 Processos de Fenton e foto-Fenton

Na degradação do corante AB-210 utilizando reagente Fenton foi avaliada a influência da concentração do peróxido de hidrogênio e a proporção do mesmo com o ferro (II). Posteriormente, foi realizado o experimento de foto-Fenton com a melhor experimental obtida.

4.2.1 Influência da concentração de H_2O_2 e da proporção $H_2O_2:Fe^{2+}$

Nos experimentos de degradação do AB-210 por processo Fenton foram estudadas três concentrações distintas de H_2O_2 : $[H_2O_2]_1 = 9,01$, $[H_2O_2]_2 = 18,02$ e $[H_2O_2]_3 = 54,4$ $mg\ L^{-1}$. Além disso, cada concentração foi avaliada utilizando duas proporções de $H_2O_2:Fe^{2+}$: 10:1 e 5:1. Os resultados em três tempos analisados são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2: Degradação de $50\ mg\ L^{-1}$ do corante AB-210 por processo Fenton em função do tempo em diferentes concentrações de H_2O_2 na proporção $H_2O_2:Fe^{2+}$: (a) 10:1 e (b) 5:1.

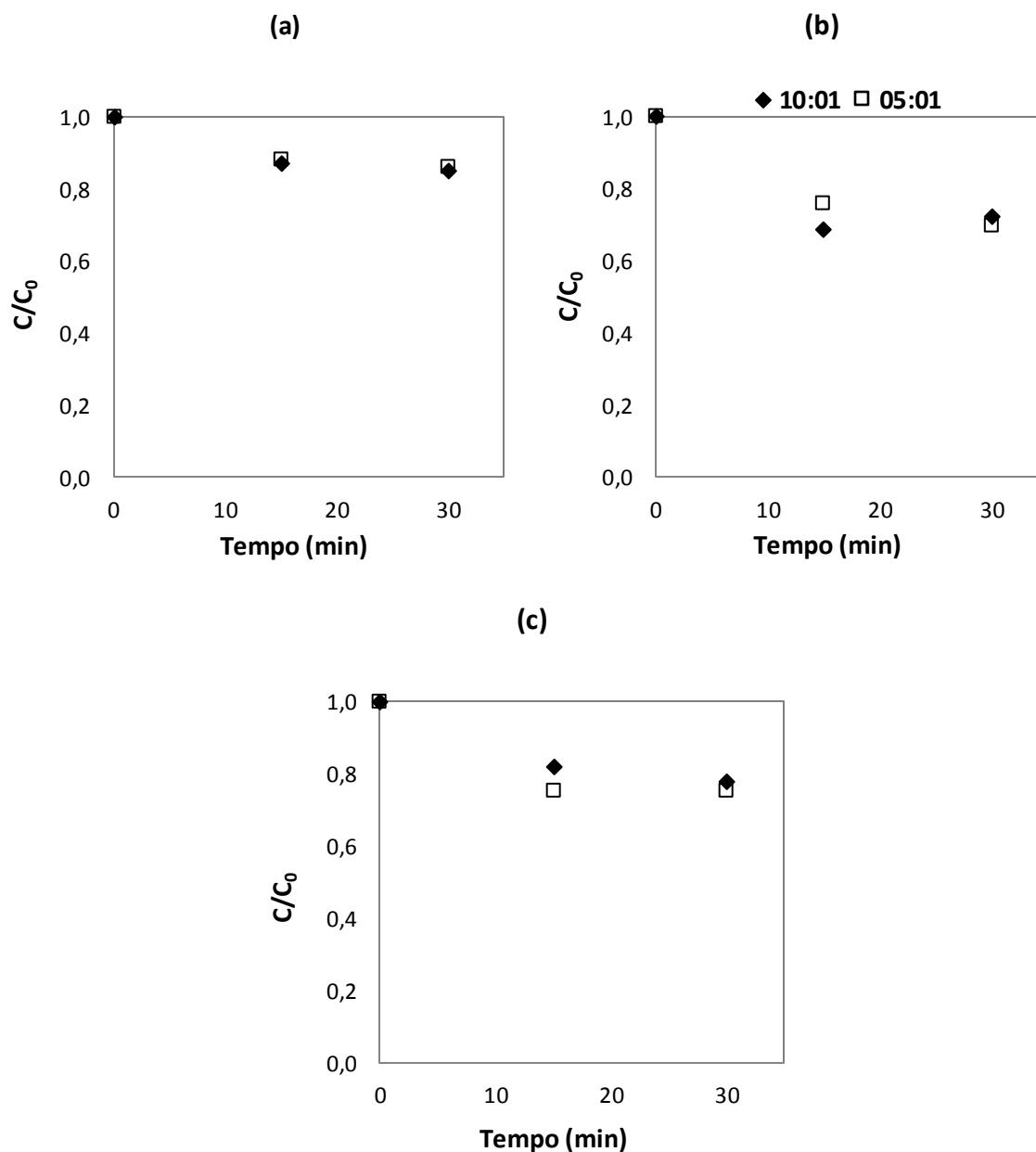


Legenda: \square $[H_2O_2]_1$; \diamond $[H_2O_2]_2$; \triangle $[H_2O_2]_3$

De forma geral, a degradação do corante foi maior em concentrações mais elevadas de H_2O_2 . No entanto, entre 18,02 e 54,4 $mg\ L^{-1}$ não houve diferença considerável na degradação, em 30 minutos de reação. Isto pode ser atribuído à reação do radical hidroxila com o H_2O_2 formando espécies menos reativas, como o hidroperoxila, desativando o processo de oxidação (DE LAAT; LE, 2006; LUCAS; PERES, 2006; SCHRANK et al., 2005). Secco (2015) na sua investigação da degradação do corante Rodamina B por processo de Fenton verificou o mesmo comportamento na concentração de H_2O_2 ; Yassumoto (2007) encontrou resultados semelhantes com o corante Direct Red 23.

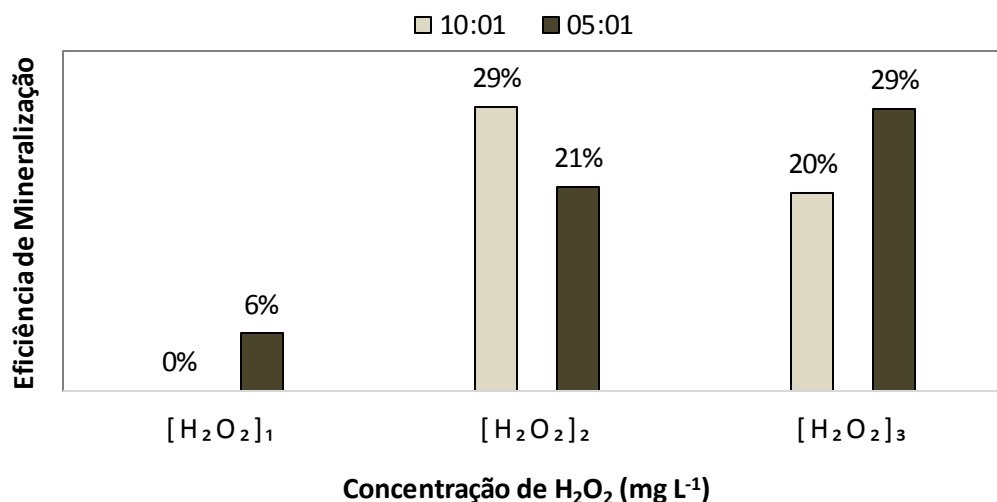
A influência da concentração de ferro (II) na degradação também é um parâmetro importante na reação de Fenton e é apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3: Degradação de 50 mg L^{-1} do corante AB-210 por processo Fenton em função do tempo em diferentes concentrações de H_2O_2 : (a) $[\text{H}_2\text{O}_2]_1$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]_2$ e (c) $[\text{H}_2\text{O}_2]_3$.

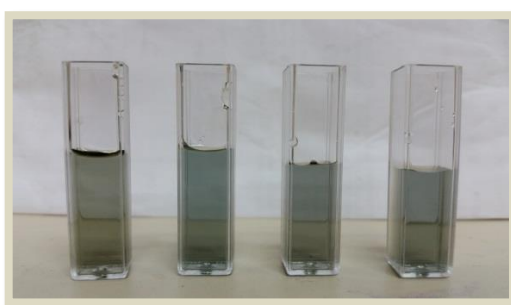


Observa-se que a degradação do corante em solução pouco varia com o aumento da concentração de Fe^{2+} em todas as concentrações de H_2O_2 avaliadas. Geralmente, o aumento da quantidade de ferro (II) na reação de Fenton aumenta a degradação do poluente, tendo em vista que o metal atua como catalisador (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Porém, o excesso deste pode acarretar em uma quantidade inutilizada de sais, sendo necessária uma etapa de filtração posterior ao processo.

Por fim, a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro (II) em termos da eficiência de mineralização do composto na solução pode ser visualizada na Figura 4.4.

Figura 4.4: Eficiência de mineralização de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 em função da concentração de H₂O₂

É possível observar que as maiores eficiências de mineralização do corante AB-210 em solução aquosa foram obtidas utilizando a concentração de 18,02 mg L⁻¹ de H₂O₂ com a proporção H₂O₂:Fe²⁺ de 10:01, e a concentração de 54,4 mg L⁻¹ de H₂O₂ com a proporção H₂O₂:Fe²⁺ de 05:01, com 29% de eficiência de mineralização. Nesta condição, o percentual de degradação do poluente foi de 24,8% enquanto que naquela foi de 27,6%, como pode ser visto na Figura 4.2. Uma vez que o sistema 18,02 mg L⁻¹ de H₂O₂ (10:01) apresenta maior degradação e também utiliza menor quantidade de reagente, este se mostra a condição mais viável entre os estudados. A mudança na coloração da solução durante os 30 minutos de reação pode ser vista na Figura 4.5.

Figura 4.5: Solução aquosa de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 durante processo de Fenton, com o sistema 18,02 mg L⁻¹ de H₂O₂ (10:01), nos tempos 0, 5, 15 e 30 minutos.

Segundo Babuponnusami & Muthukumar (2014), a determinação da concentração ideal de peróxido de hidrogênio nos processos de Fenton é de extrema importância, uma vez que o excesso do mesmo pode contribuir para a elevação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente. Ainda, a quantidade de ferro também deve ser determinada de maneira que seja suficiente para agir como catalisador, mas não em quantidade muito grande que compita com o poluente pela reação com o radical hidroxila (SCHRANK et al., 2005). Dessa forma, foi escolhida a concentração de 18,02 mg L⁻¹ para a condução dos ensaios de foto-Fenton. A partir desta concentração o peróxido parece estar em excesso

na reação, não havendo um ganho expressivo em termos de percentual de degradação e nem de mineralização do corante.

4.2.2 Influência da radiação UV-C no processo de foto-Fenton

O processo denominado de foto-Fenton agrega o poder oxidativo do reagente de Fenton ao fornecimento de radiação ao sistema. Utilizando a concentração de 18,02 mg L⁻¹ de H₂O₂ e a proporção H₂O₂:Fe²⁺ de 10:01 foi avaliada a influência da radiação UV-C no processo de foto-Fenton, também por 30 minutos. A Tabela 4.1 apresenta esta comparação entre os sistemas estudados.

Tabela 4.1: Comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton na degradação e mineralização de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210

	FENTON	FOTO-FENTON
<i>C/C₀</i>	0,724	0,702
<i>Eficiência de Mineralização</i>	29%	7%

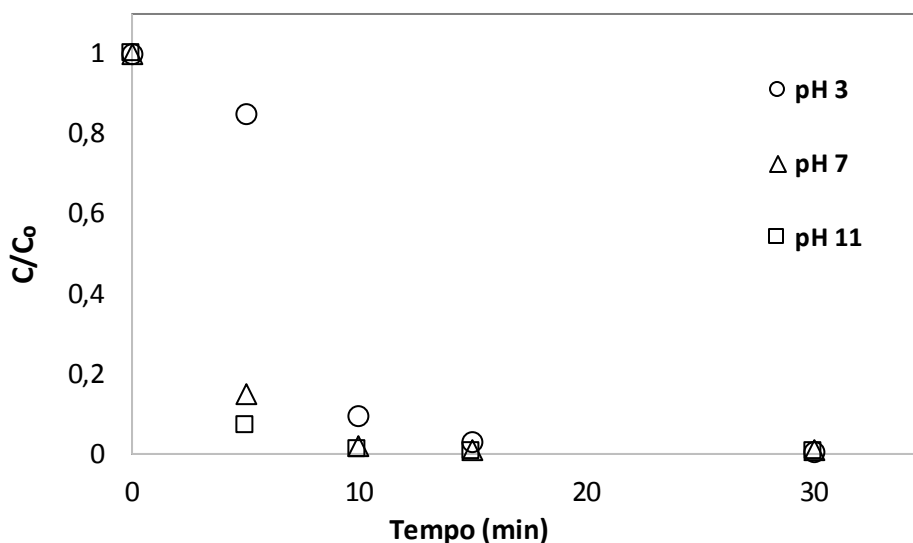
De acordo com a Tabela 4.1, apesar da eficiência de mineralização do processo de foto-Fenton ter diminuído em relação ao processo Fenton, a degradação do AB-210 não foi significativamente influenciada pela radiação UV-C. O uso de radiação somente é justificado quando apresenta melhora significativa no processo, uma vez que aumenta o custo e modifica o modo de operação e, dessa forma, o sistema que apresentou melhores resultados na degradação e mineralização do AB-210 neste trabalho foi o Fenton com 18,02 mg L⁻¹ de H₂O₂ e a proporção H₂O₂:Fe²⁺ de 10:01.

4.3 Ozonização

Os experimentos de ozonização foram realizados com objetivo de avaliar a degradação e mineralização do corante AB-210 em solução aquosa. A influência do pH da solução e da utilização de radiação UV-C foram avaliadas.

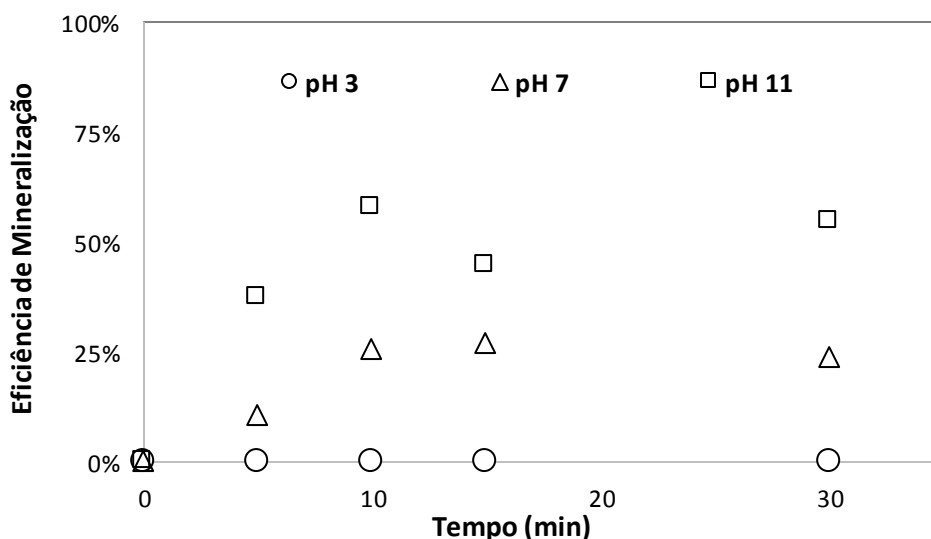
4.3.1 Influência do pH

Através do pH da solução é possível avaliar por qual via a oxidação do composto ocorre de forma majoritária. Em meios mais ácidos a presença do ozônio molecular é predominante e, dessa forma, a oxidação é preferencialmente pela via direta. Em pHs básicos, a taxa de geração dos radicais hidroxila é maior, o que favorece a oxidação pela via radicalar. Por fim, em pH 7 a oxidação do composto pode ocorrer por ambas as vias (CAVALCANTI et al., 2001). A Figura 4.6 apresenta os resultados de degradação do Acid Black 210 em diferentes condições de pH: 3, 7 e 11.

Figura 4.6: Influência do pH na degradação de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 por ozonização em função do tempo

Os resultados apresentados na Figura 4.6 demonstram que a oxidação do AB-210 é mais rápida em pH mais alcalino. Sendo assim, é possível inferir que o AB-210 apresenta baixa reatividade com o ozônio molecular. Isto provavelmente ocorre devido à seletividade com que o O₃ reage com o AB-210, já que ataca preferencialmente a ligação N=N, em detrimento de outras partes da molécula, e impede altas eficiências de degradação (SILVA, 2006). Também, as reações onde o radical hidroxila atua geralmente apresentam cinética de reação mais rápida que as reações com ozônio molecular.

Pode-se observar também que, em 15 minutos de reação, a degradação da molécula de AB-210 foi de aproximadamente 100% nos três pHs estudados. Entretanto, é essencial avaliar também a eficiência de mineralização do efluente tratado pela análise de carbono orgânico total (COT). A Figura 4.7 apresenta as eficiências de mineralização com o tempo de reação nos três sistemas avaliados.

Figura 4.7: Eficiência de mineralização na ozonização de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 em função do tempo, nas soluções ácida, neutra e básica

A Figura 4.7 mostra que a maior eficiência de mineralização ocorreu em pH 11, uma vez que, nesta condição, a geração de radicais hidroxila é maior, os quais atuam de forma não seletiva na degradação dos compostos intermediários oriundos da ozonização. Resultados semelhantes foram obtidos no estudo de Dos Santos e colaboradores (2011), que avaliaram a descoloração e a degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização.

É possível identificar através dos dados experimentais que, em pH 3, não houve mineralização do corante em 30 minutos de reação. Nesse caso, a oxidação do AB-210 foi incompleta, evidenciando que a reação com o O_3 pela via direta não foi um processo eficiente na oxidação dos subprodutos. Isto pode ser justificado pela seletividade da reação com ozônio molecular, que não é capaz de degradar os intermediários da reação, conforme relatado em outros estudos (DOS SANTOS, P. K; FERNANDES, K. C; DE FARIA, L. A; DE FREITAS, A. C; & DA SILVA, 2011).

Ainda, pode-se também observar na Figura 4.7 que, em 10 minutos de reação, a mineralização em pH 7 e 11 atinge valores consideráveis (26% e 58%, respectivamente) e, então a eficiência vai diminuindo e, em 30 minutos de reação atinge os valores de 24% e 55%, respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado pela geração dos intermediários ao longo da reação, que diminuem a eficiência de mineralização (SILVA, 2006).

Os dados obtidos permitem concluir que a mineralização do corante AB-210 em solução aquosa demonstrou ser mais eficiente quando realizada em meio básico, no qual obteve-se degradação total e 55% de mineralização, a maior entre os sistemas estudados. A figura 4.8 apresenta a solução de corante AB-210 no tempo 0 e no tempo de 30 minutos.

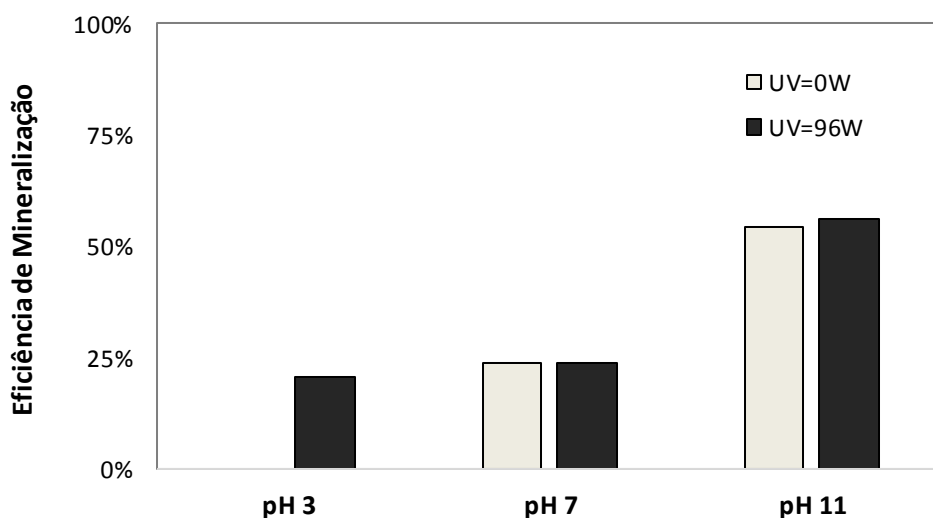
Figura 4.8: Solução aquosa de 50 mg L^{-1} de AB-210 antes e após a de ozonização, em pH 11.



4.3.2 Combinação da ozonização com radiação UV-C

A combinação dos processos de ozonização e fotólise foi estudada nas mesmas condições experimentais avaliadas anteriores. A influência da radiação UV-C foi analisada em termos da eficiência de mineralização. A Figura 4.9 apresenta esses resultados.

Figura 4.9: Eficiência de mineralização de 50 mg L⁻¹ do corante AB-210 em 30 minutos em sistemas combinados de ozonização com e sem radiação UV-C.



Segundo Chang et al. (2015), a radiação UV pode atuar como catalisador na geração de radicais hidroxila. Na avaliação dos sistemas combinados de ozonização com radiação UV-C foi possível verificar que a eficiência de mineralização do AB-210 é influenciada pela radiação UV-C apenas em pH 3, no qual a oxidação por via direta prevalece (CAVALCANTI, 2001). Nos pH 7 e 11 a radiação UV-C não influenciou, sendo que esse resultado pode ser uma consequência da geração de radicais hidroxila que ocorre nesse faixa de pH, mesmo sem a presença de um catalisador.

Pode-se observar também que a coluna de contato utilizada, por ser fabricada em vidro, absorve apenas parte da radiação emitida pelo reator-UV. Trabalhos na literatura indicam colunas fabricadas em quartzo (AGUINACO et al., 2012; MOHAMMADI; SABBAGHI, 2014). No entanto, o estudo de Arslan et al. (2014) obteve eficiência satisfatória utilizando coluna de vidro. Neste contexto, a escolha do material foi realizada com base na redução de custos e visando a implementação do tratamento em escala real.

4.4 Considerações finais

No presente trabalho estudaram-se duas técnicas de tratamento para efluentes que contenham Acida Black 210. Os resultados da eficiência de degradação e de mineralização são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

Figura 4.10: Eficiência de degradação da solução aquosa de 50 mg L⁻¹ de AB-210 dos sistemas estudados, em 30 minutos de reação.

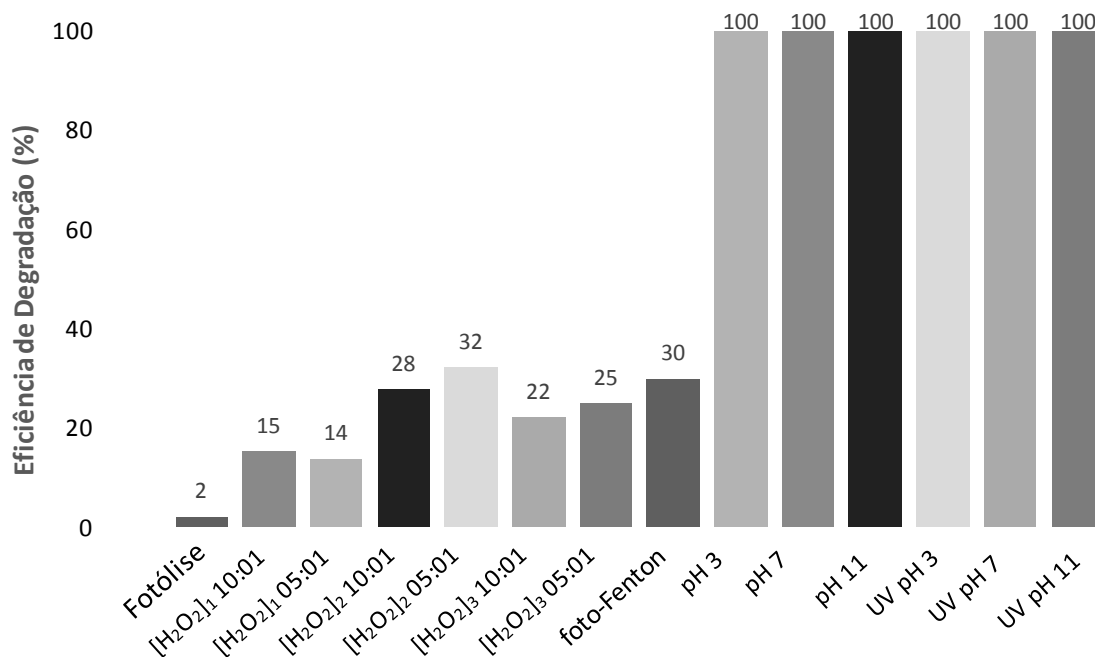
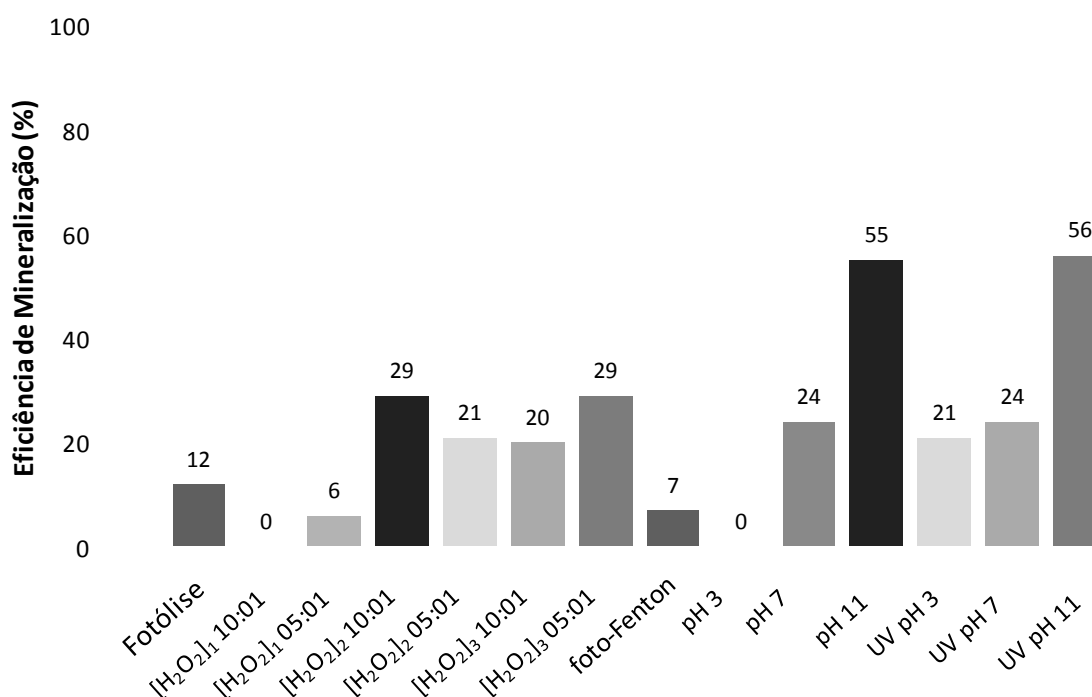


Figura 4.11: Eficiência de mineralização da solução aquosa de 50 mg L⁻¹ de AB-210 dos sistemas estudados, em 30 minutos de reação.



Entre todos os tratamentos e condições experimentais avaliadas neste estudo, a ozonização em pH 11 apresentou resultados mais viáveis em termos de degradação e mineralização. Os índices de degradação e mineralização foram de 100 % e 55%, respectivamente, durante 30 minutos de reação. Os resultados foram comparados com outros estudos com AB-210, como pode ser visto na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Estudos para remoção do corante Acid Black 210

CONCENTRAÇÃO INICIAL (MG L ⁻¹)	PARÂMETROS AVALIADOS	EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO (%)	EFICIÊNCIA DE MINERALIZAÇÃO (%)	REFERÊNCIA	ANO
Descoloração por <i>Vibrio harveyi</i> TEMS1					
100	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentração inicial de AB-210 ▪ Fonte de C e N ▪ Temperatura ▪ Agitação 	93,9	-	Ozdemir et al.	2008
Ultrassom na presença de grafite esfoliado					
60	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH inicial ▪ Concentração de grafite esfoliado ▪ Volume de esfoliação ▪ Adição de H₂O₂ ▪ Temperatura 	99,5	-	Li et al.	2008
Oxidação eletroquímica em eletrodo de diamante dopado com boro					
500	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Densidade de corrente ▪ pH inicial ▪ Concentração/presença de cloreto 	100	100	Costa et al.	2009
Eletro-oxidação na presença de íons cloreto					
100	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentração/presença de cloreto ▪ Composição eletródica ▪ Densidade de corrente ▪ Tempo de eletrólise 	94	25	Magri	2009
Degradação por <i>Providencia sp.</i> SRS82					
100	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentração inicial de AB-210 ▪ Temperatura ▪ pH inicial ▪ Tamanho do inóculo ▪ Concentração de NaCl ▪ Agitação 	100	-	Agrawal et al.	2014
Adsorção com carvão ativado					
50	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH inicial 	14,4	-	Ody	2014
Fenton					
50	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentração de H₂O₂ ▪ Concentração de Fe⁺² ▪ Proporção H₂O₂:Fe⁺² ▪ Radiação ultravioleta 	27,6	29	De Carvalho	2016
Ozonização					
50	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH inicial ▪ Radiação ultravioleta 	100	55	De Carvalho	2016

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O processo de ozonização mostrou-se eficiente na degradação do corante Acid Black 210 em solução aquosa, a qual foi completa em 15 minutos de reação em todos as condições estudadas. O processo de Fenton requer mais estudos quanto ao tempo de reação e concentração de reagentes, uma vez que em 30 minutos de reação não atingiu mais do que 33%. A utilização de radiação UV não foi significativa em ambos os processos.

Observou-se a formação de produtos intermediários em consequência da quebra das moléculas de AB-210 e que esses compostos formados não são facilmente degradados pelos sistemas estudados, prejudicando a eficiência da mineralização do carbono orgânico em solução, sendo que a maior mineralização obtida foi em pH 11/UV, correspondente a 56%.

As melhores condições de operação, que levam em conta o consumo de reagentes e energia no reator UV, foram o sistema de Fenton com 18,02 mg L⁻¹ de H₂O₂ e a proporção H₂O₂:Fe²⁺ de 10:01, com 27,6% de degradação e 29% de mineralização, e o sistema de ozonização em pH 11 que apresentou 100% de degradação e 55% mineralização.

É importante ressaltar que os efluentes reais contendo corantes geralmente possuem, além de outros corantes, compostos diversos como sais, aditivos, patogênicos, entre outros. Uma vez que a radical hidroxila não é seletivo, o mesmo pode degradar mais de um composto ao mesmo tempo, mostrando a viabilidade do tratamento por POAs. Dessa forma, a investigação e análise desses efluentes reais se fazem necessárias pois cada matriz ambiental apresenta suas particularidades. De qualquer forma, o estudo com efluente sintético, como foi feito neste trabalho, também tem sua importância para mostrar indicativos de eficiência e viabilidade.

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- ✚ estudar a influência de lâmpadas com outros comprimentos de onda e coluna de contato de quartzo;
- ✚ identificar os subprodutos formados durante a reação de degradação do AB-210;
- ✚ estudar a toxicidade dos subprodutos formados;
- ✚ estudar a degradação e mineralização do AB-210 em solução aquosa contendo uma mistura de corantes;
- ✚ estudar a degradação do AB-210 em um efluente real utilizando os processos de Fenton e ozonização, em escala de bancada para, posteriormente, estudar a aplicação em escala real;
- ✚ estudar processos combinados na degradação e mineralização de compostos recalcitrantes em comparação com um único processo

6 Referências

ABIQUIM – Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/historico-aplicacao> - Acesso em: 28/09 as 20h07

AGRAWAL, S. et al. Optimization of triazo Acid Black 210 dye degradation by Providencia sp. SRS82 and elucidation of degradation pathway. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 1, p. 110–119, 2014.

AGUINACO, A. et al. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 275–282, 2012.

AGUINACO, A. et al. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 46–51, 2014.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

ARSLAN, A.; VELI, S.; BINGÖL, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 561–567, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

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

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. **Sinditêxtil**, p. 99, 2014.

BENEDETTI, S. **Avaliação Do Teor De Carbono Orgânico Total Na Qualidade Da Água : Aplicação Na Radiofarmácia**. Universidade de São Paulo, 2012.

BLANCO, J. et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394–399, 2012.

BURKINSHAW, M. **Physico-chemical aspects of textile coloration**. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014.

CALVETE, T. **Casca de pinhão - in natura e carvão ativo - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

CAMARGO, T. T.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N. **Monitoramento da fotodegradação do**

corante Acid Black 1 via processo Fenton modificado. XI Salão de Iniciação Científica - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010. .

CAVALCANTI, L. F. et al. **Degradação de corantes reativos da indústria têxtil** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

CHANG, J. et al. Oxidation of microcystin-LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 97–105, 2015.

COGO, M. DA C. **Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 53, p. 58–63, 2005.

COSTA, A. F. DE S. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. Universidade Católica de Pernambuco, 2008.

COSTA, C. R. et al. Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 27, p. 7048–7055, 2009.

DE LAAT, J.; LE, T. G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1–2, p. 137–146, 2006.

DOS SANTOS, P. K; FERNANDES, K. C; DE FARIA, L. A; DE FREITAS, A. C; & DA SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315–1322, 2011.

EJDER-KORUCU, M.; GÜRSES, A.; DOĞAR, Ç. Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents : An Overview of Physical and Biotechnological Applications. **Green Chemistry for Dyes Removal from Wasterwater**, p. 1–34, 2015.

EL-GHENYMY, A. et al. Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 247–256, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 1999.

IARC. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. v. 99, p. 9–38, 2010.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Universidade Federal do Paraná, 2004.

KANT, R. Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard. **Asian Dyer**, v. 10, n. 6, p. 51–54, 2013.

KARTHIK V, SARAVANAN K, BHARATHI P, DHARANYA V, MEIARAJ C. An overview of treatments for the removal of textile dyes. **J Chem Pharm Sci**, v 7, n. 4, p. 301–307, 2014.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LEÃO, M.M.D., CARNEIRO, E.V., SCHWABE, W.K., et al. **“Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de malhas”** Projeto Minas Ambiente, SEGRAC Editora Gráfica Ltda, Belo Horizonte, MG, Brasil, pp.356, 2002.

LI, H. Y. et al. Numerical and experimental investigation of UV disinfection for water treatment. **Applied Thermal Engineering**, v. 111, p. 280–291, 2017.

LI, M.; LI, J. T.; SUN, H. W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 1, p. 37–42, 2008.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

MAGRI, T. **Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto**. Universidade de São Paulo, 2009.

MAHBUB, K. R. et al. Decolorization of Novacron Blue and Novacron Super Black Azo Dyes by *Bacillus* spp Isolated from Textile Effluents in Bangladesh. **Journal of Scientific Research**, v. 7, p. 45–53, 2015.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MOHAMMADI, M.; SABBAGHI, S. Photo-catalytic degradation of 2,4-DCP wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite activated by UV and solar light. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 1–2, p. 24–29, 2014.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 3, p. 315–321, 2004.

ODY, D. A. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

OZDEMIR, G. et al. Decolorization of Acid Black 210 by *Vibrio harveyi* TEMS1, a newly isolated bioluminescent bacterium from Izmir Bay, Turkey. **World Journal of Microbiology**

and Biotechnology, v. 24, n. 8, p. 1375–1381, 2008.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**, p. 111–162, 2012.

QUIÑONES, D. H. et al. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 399–410, 2015.

RIBAS, M. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

ROCHA, O. P. et al. Ecotoxicological risk assessment of the “Acid Black 210” dye. **Toxicology**, 2015.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932–938, 2012.

SANTANA, C. S.; AGUIAR, A. Effect of biological mediator, 3-hydroxyanthranilic acid, in dye decolorization by Fenton processes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 104, p. 1–7, 2015.

SCHRANK, S. G. et al. Applicability of fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, n. 5, p. 644–655, 2005.

SECCO, M. **Descoloração De Solução Aquosa Contendo Rodamina**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

SHAH, M. Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 2, n. 5, p. 231–242, 2014.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SOPHIED, **New sustainable bioprocess for the European colour industry**, 2004.

SOUZA, F. S. **Degradação de compostos farmacêuticos por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. Universidade do Rio Grande do Sul, 2015.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, n. 1–3, p. 34–38, 2010.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, p. 83, 2004.

VENKATA MOHAN, S.; RAO, N. C.; SARMA, P. N. Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment conditions. **Ecological Engineering**, v. 31, n. 4, p. 242–250, 2007.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 467–491, 2015.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

WANG, Z. et al. Textile dyeing wastewater treatment. **Advances in Treating Textile Effluentt**, p. 91–116, 2011.

WIJANNARONG, S. et al. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 279–282, 2013.

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

ZHANG, X. BING; DONG, W. YI; YANG, W. Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe(II) catalyzed ozonation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 14–23, 2013.