

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO FENTON E MODIFICADO
NA DEGRADAÇÃO DO AZO-CORANTE
ALARANJADO DE METILA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ISABELA BEATRIZ COLETTO

CERRO LARGO - RS

2014

ISABELA BEATRIZ COLETTTO

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO FENTON E MODIFICADO NA DEGRADAÇÃO DO
AZO-CORANTE ALARANJADO DE METILA**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Prof.^ª Msc. Alcione Aparecida de Almeida

Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

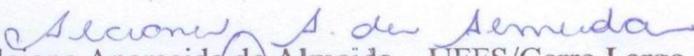
CERRO LARGO - RS

2014

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO FENTON E MODIFICADO NA DEGRADAÇÃO DO
AZO-CORANTE ALARANJADO DE METILA**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

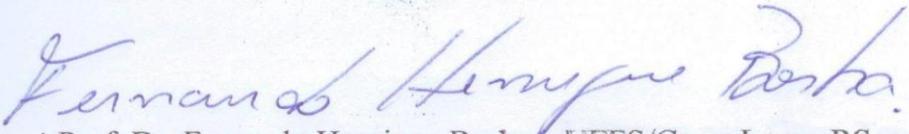
Aprovado em 02 de dezembro de 2014


Prof^a Msc. Alcione Aparecida de Almeida – UFFS/Cerro Largo-RS

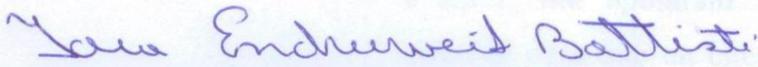
Orientadora


Prof. Dr. Diego Ricieli Manenti – UFFS/Cerro Largo-RS

Co-orientador


Prof. Dr. Fernando Henrique Borba – UFFS/Cerro Largo-RS

Membro da banca


Prof.^a Dr.^a Iara Denise Endruweit Battisti – UFFS/Cerro Largo-RS

Membro da banca

CERRO LARGO -- RS

2014

Aos meus pais Gessi Teresinha Coletto e Enio Coletto que, com muito carinho e amor, me apoiaram não medindo esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e por permitir que tudo acontecesse, não somente nestes anos como universitária, mas durante toda minha vida. Ele que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode ter.

Agradeço à minha mãe Gessi Teresinha Coletto e ao meu pai Enio Coletto, os quais sempre foram minha força, apoiando meus projetos com muito amor, carinho e compreensão, e incentivando nas horas de desânimo e cansaço.

À meu parceiro e amigo Jocemir Martins por me apoiar e com seu amor não permitir que eu desanimasse durante esta caminhada.

À prof^a Msc. Alcione Aparecida de Almeida pela orientação, disposição e auxílio prestados, além da confiança depositada e apoio em muitos momentos desta caminhada.

Ao Co-orientador, Prof^o Dr. Diego Ricieri Manenti pela disposição em auxiliar na realização deste trabalho.

Às amigas e companheiras de laboratório Vera, Julia e Andrieli, pela ajuda quando necessário, e pelas horas de lazer nos intervalos dos experimentos.

Ao coordenador do curso Prof^o Dr. Fernando Henrique Borba pelo apoio, incentivo e ensinamentos passados.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, pela oportunidade de fazer parte desta família, ao seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram adquirir tantos conhecimentos dentro desta instituição de ensino.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo em sempre continuar e não desanimar durante esta caminhada.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada, muito obrigada.

Meus Agradecimentos

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Lista de Símbolos e Abreviaturas	v
Resumo	vi
Abstract	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1. Indústria têxtil.....	4
3.2. Resíduos gerados pelas indústrias têxteis.....	5
3.3. Corantes utilizados nas indústrias têxteis	6
3.4. Principais tipos de tratamento de efluentes industriais.....	8
3.5. Processos Oxidativos Avançados (POA)	9
3.6. Reação Fenton (RF).....	11
3.7. Reação Fenton modificado (RFM).....	13
3.8. Reagentes e interferentes da reação Fenton e modificado.....	14
3.8.1. Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	14
3.8.2. Concentração de catalisador	15
3.8.3. pH da solução	16
3.8.4. Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA).....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Amostras e reagentes	18
4.2. Reator	18

4.3. Procedimento experimental	18
4.4. Planejamento experimental e análise estatística	19
4.5. Determinações analíticas	21
4.6. Local dos procedimentos	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1. Caracterização do azo-corante Alaranjado de Metila.....	22
5.2. Tratamento da solução pela reação Fenton.....	23
5.2.1. Testes preliminares	23
5.2.2. Delineamento experimental e análise estatística dos dados obtidos.....	24
5.2.3. Efeito do pH na eficiência da reação Fenton	28
5.2.4. Efeito da concentração de Fe ²⁺ na eficiência da reação Fenton.....	29
5.3. Tratamento da solução pela reação Fenton modificado	30
6. CONCLUSÕES.....	32
7. REFERÊNCIAS	33
Sítios acessados	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de estrutura química de um azo-corante.....	8
Figura 2. Espectro UV-Vis de absorção molecular do azo-corante AM.....	22
Figura 3. Curva de calibração do azo-corante AM.....	23
Figura 4. Correlação entre os valores observados na redução da [AM] (a) e da cor (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para a RF.....	25
Figura 5. Superfícies 3-D em relação à redução da [AM] (a) e da cor (b) após o tratamento pela RF.....	28
Figura 6. Resultados da cinética para análise do efeito do pH na redução da [AM] (a) e da cor (b) após o tratamento pela RF.	29
Figura 7. Resultados da cinética para investigação do efeito da concentração de Fe^{2+} na redução da [AM] (a) e da cor (b) após tratamento pela RF.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais tipos de POA.	10
Tabela 2. Vantagens e desvantagens na aplicação dos POA.	11
Tabela 3. Planejamento DCCR 2 ² , com 4 axiais e quadruplicata no ponto central para as RF.	20
Tabela 4. Caracterização do azo-corante AM (20 mg L ⁻¹) não tratado.	22
Tabela 5. Testes preliminares para a reação Fenton.	24
Tabela 6. Condições experimentais e eficiência na redução da cor e da concentração do azo-corante AM, em triplicata, pela RF.	25
Tabela 7. Valores do ajuste linear e das interações dos coeficientes previsto para a eficiência da RF na redução da [AM], com nível de significância de 95%.	26
Tabela 8. Valores do ajuste linear e das interações dos coeficientes previstos para eficiência da RF na redução da cor, com nível de significância de 95%.	27
Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) do modelo previsto para a redução da [AM] e da cor ao nível de significância de 95%.	27
Tabela 10. Condições experimentais e as eficiências de redução do azo-corante AM e da cor pela RFM.	31

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>POA</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>RF</i>	Reação Fenton
<i>RFM</i>	Reação Fenton Modificado
<i>POR</i>	Parâmetros de Operação do Reator
<i>DCCR</i>	Delineamento Composto Central Rotacional
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>DBO</i>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<i>OD</i>	Oxigênio Dissolvido
<i>OH[•]</i>	Radical hidroxila
<i>EDTA</i>	Ácido Etilenodiaminotetracético
<i>AM</i>	Corante Alaranjado de Metila
<i>[AM]</i>	Concentração do corante Alaranjado de Metila
<i>FeSO₄.7H₂O</i>	Sulfato Ferroso Heptahidratado
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de Hidrogênio
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorção
<i>COT</i>	Carbono Orgânico Total

RESUMO

Isabela Beatriz Coletto. Avaliação da reação Fenton e modificada na degradação do azo-corante Alaranjado de Metila.

Neste trabalho, foram avaliadas as eficiência das reações Fenton (RF) e modificada (RFM) na degradação de uma solução simulada contendo o azo-corante Alaranjado de Metila (AM). Para isto, utilizando um reator de escala laboratorial foram otimizadas as principais variáveis dos processos tais como o pH da solução, as concentrações dos reagentes Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2), e a concentração/relação do ligante orgânico ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Os experimentos foram delineados em um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e os dados obtidos submetidos a uma modelagem estatística. As variáveis respostas foram à concentração do azo-corante AM e a descoloração. Utilizando uma solução com 20 mg AM L^{-1} , a amostra não tratada apresentou uma turbidez praticamente nula e elevada coloração. Embora a maioria dos experimentos da RF tenha apresentado eficiência significativa, com o reator operando nas condições ótimas operacionais de pH 3,5, $4,6 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-2}$ e $36,4 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, foram alcançadas uma completa descoloração e degradação do corante. Além disto, testes utilizando o ligante EDTA como indutor da RF proporcionaram significativas reduções da [AM] e da cor operando com o pH neutro.

Palavras-Chave: Azo-corantes industriais, Processos Oxidativos Avançados (POA), Reação Fenton, Complexos orgânicos.

ABSTRACT

Isabela Beatriz Coletto. Assessment of Fenton reaction and modify on the azo-dye Methyl Orange degradation.

The performance of Fenton reaction and modify on the degradation of an simulated aqueous solution containing Methyl Orange azo-dye (MO) was investigated. For this, the main of the operational reactor variables such as pH of the solution, Fenton reactants concentration (Fe(II) and H₂O₂), and concentration/relation of the acid ligand-organic etilenodiaminotetracético (EDTA) was optimized using the lab scale reactor. The experiments were delineated in a Central Composite Rotational Design (CCRD) and all the data obtained were submitted to a statistical modelling. The response variables were: MO azo-dye concentration and decolourisation. Using a solution with 20 mg MO L⁻¹, untreated sample present practically nil turbidity and high color. Although the most FR experiments have been present significant efficiency, the optimal operational conditions of the reactor are pH 3.5, 4.6 mg Fe²⁺ L⁻¹ and 36,4 mg H₂O₂ L⁻¹, leading in a complete decolourisation and degradation of de azo-dye. In addition, tests using the EDTA-ligand with the inductor of the Fenton reaction provided significant reduction of [MO] and color with the neutral pH solution.

Keywords: Industrial azo-dyes, Advanced Oxidation Processes (AOP), Fenton reaction, Organic complexes.

1. INTRODUÇÃO

De um modo geral as atividades industriais destacam-se por gerarem uma elevada quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, que quando segregados e/ou acondicionados e/ou dispostos inadequadamente, podem causar drásticas alterações da qualidade do solo, água e ar. Neste contexto, encontram-se as indústrias têxteis, que em seus processos e beneficiamentos consomem elevada quantidade de água, e conseqüentemente, geram um significativo volume de resíduos líquidos com elevado potencial poluidor.

O beneficiamento têxtil geralmente utiliza-se de corantes resistentes à degradação natural e que possuem alta carga orgânica, tais como os corantes azo, que possuem alta toxicidade, podem ser mutagênicos e carcinogênicos. Os efluentes deste setor, se dispostos inadequadamente no meio ambiente, sem um tratamento prévio, causam sérios problemas ambientais, como a contínua degradação do meio ambiente. Assim, as indústrias têxteis vêm cada vez mais procurando novas formas de tratamento que possam minimizar a poluição ambiental.

Atualmente, dentre as formas de tratamento aplicadas destaca-se a oxidação biológica, a qual geralmente apresenta elevada eficiência na redução de poluentes orgânicos. No entanto, efluentes têxteis com composições complexas de poluentes e dos mais variados corantes, apresentam um remanescente de poluentes recalcitrantes aos processos biológicos. Além disto, processos tais como a coagulação, floculação e precipitação, bem como tecnologias emergentes tais como os processos de separação por membranas, a adsorção, a troca iônica e outros são caracterizados por apenas transferir os poluentes de fase persistindo o problema ambiental. Assim, surgem os Processos de Oxidação Avançada (POA), que se beneficiam da formação de um agente oxidante, o radical hidroxila (OH^\bullet), capaz de degradar os poluentes recalcitrantes não biodegradáveis para formas mais simples, que por muitas vezes são formas biodegradáveis, ou até mesmo capaz de mineralizar tais poluentes transformando-os em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos.

Dentre os POA destaca-se o processo Fenton (RF) que se caracteriza pelo ciclo de reações envolvendo um agente oxidante e um íon fotocatalítico dissolvido, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais do íon ferro (Fe^{2+}), respectivamente, para a geração *in situ* dos OH^\bullet . No entanto, a solubilidade do Fe^{2+} está associada a baixos pH's ($< 3,6$), que por muitas vezes

limitam a aplicação do processo devido aos altos custos relacionados com a adição de reagentes para a acidificação da solução. Além disto, pesquisas recentes mostram que sais ferrosos podem complexar com os poluentes orgânicos e precipitar para a forma de lodo antes mesmo da possibilidade de geração dos OH^\bullet e consequente oxidação.

Como alternativa promissora para as limitações da reação Fenton, surge a reação Fenton modificado (RFM). Baseada na formação de complexos entre ácidos orgânicos e sais ferrosos, estas reações apresentam uma série de benefícios, tais como: (1) os complexos formados entre o ligante, ou seja, um ácido orgânico, e o sal ferroso são mais estáveis que os formados com os poluentes orgânicos, aumentando a capacidade de dissolução do Fe^{2+} e reduzindo a restrição do pH; (2) consequência disto, aumenta a capacidade de reciclo e regeneração do Fe^{2+} , com maior ganho quântico de formação de OH^\bullet , melhorando significativamente a eficiência da reação Fenton. Embora seja de conhecimento as limitações da reação Fenton e algumas alternativas para isto, ainda são escassas bibliografias que apresentem a aplicabilidade do processo.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência das reações Fenton e modificado na degradação de um corante azo comumente utilizado nas indústrias têxteis. Para isto, foram avaliadas as eficiências de redução da concentração do corante, a cor, a absorvância e a turbidez de uma solução contendo o corante Alaranjado de Metila. Os complexos orgânicos foram gerados utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como ligante ao Fe^{2+} .

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência das reações Fenton e modificado na degradação de um corante azo comumente utilizado nas indústrias têxteis.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química da solução de corante azo quanto a: cor, absorvância, turbidez e concentração de Alaranjado de Metila (AM);
- avaliar e definir as variáveis operacionais do reator Fenton;
- avaliar a influência dos parâmetros operacionais do reator (POR), tais como o pH da solução, a concentração dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 e do corante AM; nas eficiências das reações Fenton e modificado utilizando planejamentos experimentais;
- realizar estudos cinéticos de ambas as reações utilizando as condições ótimas operacionais;
- avaliar a eficiência das reações Fenton e modificado quanto à redução dos parâmetros físico-químicos da solução tais como: cor, turbidez, absorvância e concentração do corante Alaranjado de Metila.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Indústria têxtil

De acordo com Camargo Neto (2005), o setor têxtil foi a primeira área de produção a se organizar como indústria, encontrando grandes mercados internos e externos em consequência do alto grau de mercantilização da economia inglesa. Graças à existência de um razoável número de trabalhadores com a aptidão requerida para a construção de máquinas no setor manufatureiro, a produção têxtil pôde se expandir alcançando as condições necessárias de produção e reprodução dos equipamentos nela empregados.

A indústria têxtil objetiva a transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário, têxteis domésticos (roupas de cama e mesa) ou em artigos para aplicações técnicas (geotêxteis, cintos de segurança). As indústrias têxteis têm seus processos produtivos muito diversificados, ou seja, algumas podem possuir todas as etapas do processo têxtil (fição, tecelagem e beneficiamento), tais como a descritas a seguir, e outras podem ter somente algumas (somente fição ou tecelagem, beneficiamento ou ainda fição e tecelagem) (COGO, 2011).

As principais etapas do processo da indústria têxtil, de acordo com Cogo (2011) são:

- fição: esta etapa compreende uma série de operações nas quais as fibras são abertas, limpas, paralelizadas e torcidas para que se prendam uma às outras, formando assim, o fio;
- tecelagem: é umas das artes mais antigas e atualmente existem basicamente dois tipos de tecidos - planos e malhas. Tecidos planos são formados por fios longitudinais e transversais, enquanto os tecidos de malha são produzidos tendo por base a formação de laçadas;
- beneficiamento: são todos os processos físicos e químicos que um tecido é submetido após a tecelagem com a finalidade de melhorar as características físicas, químicas e visuais para atender determinada finalidade.

Segundo Azevedo (2009), a indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água e, além disto, possui uma série de processos dos quais geram elevados volumes de rejeitos líquidos. Estas águas residuárias contribuem com a carga poluidora rejeitada no meio

ambiente, os quais, quando não corretamente tratados, são causadores de sérios problemas de contaminação ambiental.

É possível afirmar que a indústria têxtil é a que mais evoluiu desde o século XVIII, contudo nota-se que o volume de rejeitos líquidos despejados nos corpos hídricos tornou-se cada vez maior, superando a capacidade de autodepuração dos rios, lagos e oceanos, diminuindo a capacidade de retenção de oxigênio das águas (JESUS, 2011).

3.2. Resíduos gerados pelas indústrias têxteis

Segundo Pizyblski *et al.* (2013), as indústrias de confecções têxteis geram diversos resíduos ao longo de sua cadeia de produção. A maioria dos resíduos são sólidos e líquidos, e sua composição varia conforme o porte da empresa, a capacidade produtiva e as tecnologias utilizadas.

De acordo com Beltrame (2000), a indústria têxtil é um dos mais significativos consumidores de produtos químicos, sendo estes aplicados na fabricação e tingimento de fibras sintéticas, naturais e como auxiliares no beneficiamento. Isto faz variar muito as características dos efluentes da indústria têxtil, dependendo do corante utilizado, da fibra e do método de tingimento.

De acordo com Villela (2003), os processos têxteis são grandes consumidores de água e de corantes sintéticos, geradores de efluentes volumosos e complexos com elevada carga orgânica, elevados níveis de coloração, sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD), aliados ao elevado teor de sais inorgânicos. Além disto, as várias seções de processamento de uma indústria têxtil contêm em seus despejos compostos orgânicos como amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, corantes, sabões e detergentes; compostos inorgânicos como hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto, ainda o pH destes efluentes varia entre ácido e alcalino, o efluente é turvo e a cor depende dos corantes utilizados (LORA, 2000). Estes efluentes geralmente são tóxicos à vida aquática, diminuindo o conteúdo de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características físicas da água.

Os principais problemas ambientais ocasionados pelos despejos das indústrias têxteis e de tingimento estão relacionados com a utilização de azo-corantes, os quais fazem parte de uma numerosa família de corantes sintéticos. Os azo-corantes são utilizados em 60 a 70% de

todos os processos de tingimento de fibras têxteis. Estes são resistentes à degradação natural e de caráter carcinogênico e mutagênico (MORAES, 1999).

3.3. Corantes utilizados nas indústrias têxteis

Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Os corantes devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo substrato e devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após o uso prolongado, além da padronagem e beleza da cor (FERRAZ, 2008).

No período anterior a metade do século XIX, os corantes eram quase sempre isolados de fontes naturais animal ou vegetal. As propriedades de muitas destas substâncias estavam longe do ideal e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial das fontes de suprimento, encorajaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores. Descobertas viáveis surgiram rapidamente, e os corantes naturais foram quase que completamente trocados pelos sintéticos no início do século XX. Hoje, todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes (VILLELA, 2003).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), para garantir as propriedades exigidas pelo consumidor, às substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente.

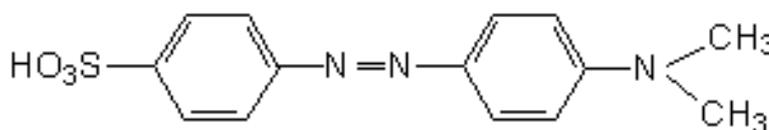
As fibras utilizadas na indústria têxtil podem ser divididas em dois grupos: fibras naturais e fibras sintéticas, e dependendo do método como o corante é fixado à fibra têxtil, estes são classificados em (GUARATINI e ZANONI, 2000):

- corantes Reativos - são corantes contendo um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas;
- corantes Diretos - caracterizam-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals;

- corantes Ácidos - correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos;
- corantes a Cuba - é uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides;
- corantes de Enxofre - é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares componentes de polissulfetos (-Sn-), os quais são altamente insolúveis em água;
- corantes Dispersivos - constituem uma classe de corante insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e, influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas;
- corantes Pré-Metalizados - são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos;
- corantes Branqueadores - apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta;
- corantes Azóicos - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN^{2+}) provoca uma reação com o agente de acoplamento fixado a fibra e produz um corante insolúvel em água.

Segundo Peixoto *et al.* (2013), a maioria destes corantes têxteis, devido a sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de biodegradabilidade são considerados extremamente perigosos.

De acordo com Villela (2003), existem milhares de azo-corantes, que podem possuir um ou mais grupamentos azo. Um exemplo clássico de corantes azo, largamente utilizado em química como indicador de pH, é o AM (Figura 1). Segundo Metaquímica (2014), o AM possui fórmula molecular $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ e peso molecular: 327,34.



Fonte: <http://alkimia.tripod.com/corantes.htm>

Figura 1. Exemplo de estrutura química de um azo-corante.

3.4. Principais tipos de tratamento de efluentes industriais

Segundo Freire *et al.* (2000), existem três principais tipos de tratamentos que são aplicados a efluentes industriais:

1. processos físicos: podem se caracterizar por separação de fases (sedimentação), transição de fases (destilação), transferência de fases (adsorção) e separação molecular (micro, ultra e nanofiltração). Nesses processos, geralmente, as substâncias contaminantes não são degradadas, apenas transferidas de fase. Assim, embora o volume contaminado seja reduzido na fase líquida, o poluente é apenas concentrado para a fase sólida, persistindo geralmente na forma de lodo que requer adequada segregação, acondicionamento e disposição final;
2. processos biológicos: utilizam compostos de interesse como substrato para o crescimento e manutenção de microrganismos. Podem ser divididos em aeróbios que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular para formação de CO_2 e H_2O , ou anaeróbios que utilizam bactérias que levam a formação de CO_2 e CH_4 e cujo aceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO_3^- ou SO_4^{2-} . Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes, esses processos são limitados a efluentes que sejam tóxicos aos microrganismos;

3. processos químicos: embora apresentem uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais, como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais, podem, em alguns casos, ter sua eficácia discutida. A precipitação, por exemplo, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema. E a incineração, além de cara, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos.

Segundo Teixeira (2002), destruir o poluente é muito mais interessante do que apenas transferi-lo de fase, assim nos últimos anos uma nova tecnologia vem se difundindo, os Processos Oxidativos Avançados (POA). Eles se caracterizam por transformar a grande maioria dos compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos, por reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente os OH^\bullet (radical hidroxila).

Os POA ainda podem ser considerados tecnologias limpas, pois não formam subprodutos sólidos e nem transferem os poluentes de fase, sendo uma forma de destruir os compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e que muitas vezes estão nos efluentes (DEZOTTI, 2003).

3.5. Processos Oxidativos Avançados (POA)

De acordo com Brito e Silva (2012), o aumento da complexidade e a dificuldade no tratamento de águas residuárias tem sido motivo para a busca por tecnologias emergentes, limpas e altamente eficientes. Devido às imposições legais cada vez mais rigorosas de qualidade de descarte de efluentes líquidos, estas tecnologias devem possuir alto poder de destruição de poluentes com o menor custo possível (DANTAS, 2005).

De acordo com Gomes (2009), o fato dos POA provocarem a destruição dos contaminantes, através de uma sequência de reações químicas, e não os transferir para outra fase faz este método muito mais vantajoso em comparação com os processos de tratamento convencionais. Outra vantagem importante neste tipo de processo é a possível redução da toxicidade do efluente durante o seu tratamento. Esse fenômeno deve-se à existência curta do (OH^\bullet): o oxidante só existe durante o processo de oxidação, sendo posteriormente reduzido a hidróxido ou combinado com íons H_3O^+ para produzir água.

Segundo Neamtu *et al.* (2004), uma potencial alternativa para a descoloração e também para a mineralização dos corantes seriam os POA, e ainda se a mineralização não for alcançada através da oxidação avançada é possível diminuir a multiplicidade das estruturas dos corantes, tornando-os mais facilmente biodegradáveis.

Como afirmam Teixeira e Jardim (2004), os POA que contam com a presença de catalisadores em forma sólida formando mais de uma fase com substrato e catalisador são chamados heterogêneos, enquanto os que possuem catalisadores dissolvidos e formam uma única fase são chamados homogêneos. Os principais tipos de POA são mostrados na Tabela 1 (GOMES, 2009).

Tabela 1. Principais tipos de POA.

	Processos	
	Homogêneos	Heterogêneos
Com Irradiação	H ₂ O ₂ /UV	Catalisador/UV
	O ₃ /UV	Catalisador/UV/H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-Vis	Fotoeletroquímico
Sem Irradiação	O ₃ /HO ⁻	
	O ₃ /H ₂ O ₂	Eletro-Fenton
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)	Eletrooxidativo

Fonte: Gomes (2009).

A descoloração e mineralização de corantes são objeto de inúmeros estudos, com intensa utilização da reação Fenton, de sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação de luz ultravioleta (AMORIM, 2007). A reação de Fenton e Foto-Fenton em sistemas homogêneos é relatada em vários estudos (LEDAKOWICZ e MACIEJEWSKA, 2000; SEVIMLL e KINACI, 2002; BALI *et al.*, 2004; ASHRAF *et al.*, 2006; GARCIA-MONTANWO *et al.* 2006; MANENTI *et al.*, 2010, VILAR *et al.*, 2011; MANENTI *et al.*, 2014a) que apresentam determinação das taxas de reação, influência da presença de sais, determinação das condições ótimas de operação, entre outros. Nestes estudos foram relatadas até completa descoloração e cerca de 80% e 98% de mineralização da matéria orgânica expressa em termos de DQO e Carbono Orgânico Total (COT), respectivamente.

Na Tabela 2, são apresentadas algumas vantagens e desvantagens na aplicação dos POA (POLEZI, 2003).

Tabela 2. Vantagens e desvantagens na aplicação dos POA.

Vantagens	Desvantagens
Não transfere apenas de fase o contaminante;	Em alguns casos pode formar subprodutos da reação;
Geralmente ocorre a mineralização completa do poluente orgânico;	Às vezes, tem-se grande tempo de retenção, chegando a ser utilizado em reatores de batelada;
São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento;	É necessário mão-de-obra treinada e qualificada;
Na maioria das vezes o lodo gerado não necessita de um processo de tratamento;	Conforme o caso, os custos podem ser elevados, devido ao consumo elevado de energia;
São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção;	Nem todos os processos estão disponíveis em escala apropriada;
Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfectantes e oxidantes como o cloro.	Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.

Fonte: Polezi (2003).

3.6. Reação Fenton (RF)

Segundo Almeida (2013), os tratamentos físicos e biológicos estão entre os mais utilizados pelas indústrias têxteis, porém existem alternativas eficazes no tratamento destes efluentes, dentre elas destaca-se a RF. As pesquisas sobre a reação de Fenton surgem quando ocorre a ciência de que o H_2O_2 , mesmo sendo um forte oxidante, sozinho não é efetivo na degradação de certos contaminantes quando estes se encontram em alta concentração no efluente (NEYENS e BAEYENS, 2003; MACHADO, 2007).

De acordo com Hsueh *et al.* (2005), o reagente Fenton age pela reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) formando o OH^\bullet . Depois de formados, estes atacam e degradam os poluentes orgânicos que podem ser corantes, ácidos, entre outros.

Segundo Teixeira e Jardim (2004), a reação Fenton é aquela onde a geração de OH^\bullet é feita por decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido e pode ser exemplificada na Equação 1.



Ainda, na ausência de substrato, uma segunda molécula do íon ferroso será oxidada pelo radical hidroxila (Equação 2), e prótons precisam ser adicionados para que possa haver a formação de água (Equação 3).



Como afirma Kammaradt (2004), a reação de Fenton é uma técnica, dentre os POA, mais estudadas e utilizadas, devido a ser amplamente utilizada para o tratamento de efluentes industriais do ramo têxtil (MANENTI *et al.*, 2010; VILAR *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2014, MANENTI *et al.*, 2014c), madeireiro (BORBA *et al.*, 2008), farmacêutico (HUSSAIN *et al.*, 2013) e curtume (BORBA *et al.*, 2013), e no tratamento de lixiviados (VILAR *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2013), pesticidas (ZAPATA *et al.*, 2010; VILAR *et al.*, 2012b) dentre outros.

Quanto a eficiência da reação Fenton na degradação de azo-corantes, Gomes (2009) obteve completa descoloração tanto para uma solução monocomponente como para uma solução multicomponente de azo-corantes. Borba *et al.* (2008), aplicaram a reação foto-Fenton no tratamento do efluente madeireiro, obtendo cerca de 96% de descoloração, e cerca de 96%, 88% e 91% de redução da DBO, da DQO e dos sólidos totais voláteis (STV), respectivamente.

Manenti *et al.* (2014a) estudou a aplicação de diferentes POA, tais como TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$; no tratamento de um efluente têxtil real, utilizando unidades de tratamento piloto e laboratorial com coletores parabólicos compostos (CPC's). Foram investigadas a influência das principais variáveis do processo tais como a concentração do íon ferro, o pH da solução, a temperatura, a irradiação e a quantidade de H_2O_2 consumida. Embora todos os processos tenham contribuído para a completa descoloração e efetiva mineralização, o processo foto-Fenton foi o mais eficiente com uma concentração ótima de catalizador de $60 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, alcançando 70% de mineralização ($\text{COT}_{\text{final}} = 41 \text{ mg C L}^{-1}$; $\text{DQO}_{\text{final}} = < 150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) em um pH de 3,6, requerendo doses de $3,5 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energia UV acumulada ($t_{30\text{W}} = 22,4 \text{ min.}$; $\bar{T} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\overline{UV}_{G,n} = 44 \text{ W m}^{-2}$) e consumindo 18,5 mM de H_2O_2 .

No entanto, Manenti *et al.* (2014b) utilizando uma matriz têxtil de lavanderia, diferente do referenciado acima, relataram uma baixa eficiência da reação foto-Fenton,

requerendo elevadas doses de energia ($< 80 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$; cerca de 20 h. de irradiação UV). Segundo os autores, isto se deve devido aos complexos formados entre os íons ferrosos com o material orgânico excedente do efluente, ocasionando precipitações em torno de 80% do íon ferro adicionados para a reação Fenton, e conseqüentemente, a baixa efetividade acima relatada. Como alternativa, propuseram a integração a outros processos de tratamento, tais como a eletrocoagulação aplicada como um pré-tratamento na remoção do material orgânico excedente.

Assim, nos últimos anos, diversos pesquisadores têm estudado diferentes alternativas para compensar estes fenômenos limitantes da RF, tal como a indução utilizando complexantes orgânicos formados a partir da complexação entre íons ferrosos e ligantes orgânicos (PRATO-GARCIA *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2012; SERAGHNI *et al.*, 2012; MANENTI, 2013; ALMEIDA 2013, DIAS *et al.*, 2014).

3.7. Reação Fenton modificado (RFM)

Segundo Almeida (2013), esta reação surgiu da necessidade de tratamento de matrizes específicas combinadas com a importância de se promover a melhoria da RF, a qual na presença de um ou mais ligantes (agentes complexantes/estabilizantes), foi denominada reação Fenton modificado (RFM).

De acordo com Dantas (2005), o oxidante primário na RF é o OH^\bullet gerado pela reação de H_2O_2 com o íon ferroso. Entretanto, apesar da alta eficiência, o processo é limitado pela solubilidade do íon ferro que requer pH ácido (2-4), e caso contrário, grandes quantidades de lodo são geradas pela precipitação deste. Sendo assim, a degradação de compostos orgânicos através de uma RF em que o íon ferro esteja complexado e mais fotoativo é bastante promissora.

De acordo com Faust e Zepp (1993), Abrahamson *et al.* (1994) e Zuo e Hoigné (1994), para a RFM é necessária a formação dos quelatos (complexante + íon metálico) e para tanto, pode-se utilizar numerosas moléculas como agente complexante, dentre as principais estão os ácidos: ascórbico, cítrico, glucônico e EDTA, utilizado por Almeida (2013). Entretanto outros complexantes orgânicos também são utilizados pelos mais diversos setores industriais do país, são exemplos destes o ácido oxálico e o ácido tartárico.

Em outro trabalho, para evitar a complexação entre os íons ferrosos e o material orgânico do efluente têxtil, Manenti (2013) propôs a formação de complexantes orgânicos mais estáveis gerados a partir da complexação entre o Fe^{3+} e ligantes orgânicos tais como o S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid tri-sodium salt (EDDS), ácido cítrico e ácido oxálico. Com isto, foram mantidas elevadas concentrações do íon ferro dissolvido, além do aumento da atividade catalítica dos complexos de ferro-ligantes orgânicos na seguinte ordem: Fe(III)-EDDS < Fe(III)-citrato (Ferricitrato) < Fe(III)-oxálico (Ferrioxalato).

Almeida (2013), obteve reduções em cerca de 82%, 90% e 99% do COT, da DQO e descoloração, respectivamente, utilizando reações Fenton no tratamento de um efluente têxtil. E, cerca de 75%, 94% e 96% de redução do COT, da DQO e descoloração, respectivamente, utilizando RF assistidas por ácido glucônico como ligante orgânico.

3.8. Reagentes e interferentes da reação Fenton e modificado

3.8.1. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

De acordo com Mattos *et al.* (2003), o H_2O_2 é um dos oxidantes mais versáteis que existe ($V = 1,8$), superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Através de catálise, o H_2O_2 pode ser convertido em OH^\bullet com reatividade inferior apenas ao flúor. Além disto, em adição à aceleração da decomposição por meio de contaminantes, a decomposição de H_2O_2 pode ser aumentada com a alcalinidade, incremento da temperatura, entre outros.

Manenti *et al.*, (2014a) relatou que o consumo de H_2O_2 aumentou na RF num fator de ~1,4 quando comparado os resultados de experimentos realizados entre 30-50°C, devido principalmente a dois fatores: (i) reações térmicas diminuem a quantidade do íon ferro disponível na solução devido ao aumento da temperatura e da solubilidade, no entanto continua a formação de OH^\bullet como consequência da foto-redução e oxidação do H_2O_2 ; (ii) a decomposição do H_2O_2 em altas temperaturas (a taxa de decomposição do H_2O_2 dobra a cada aumento de 10°C).

De acordo com Legrini *et al.* (1993), o H_2O_2 é o segundo oxidante auxiliar mais utilizado, vindo apenas atrás do O_3 , ele apresenta algumas vantagens como capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, solubilidade térmica, procedimentos de operação simples, geração de dois OH^\bullet por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica,

possibilidade de estoque no local, inexistência de problemas de transferência de massa, e na fotocatalise heterogênea, é capaz de gerar OH^\bullet tanto com as lacunas quanto com os elétrons.

O H_2O_2 também possui algumas desvantagens, como por exemplo, a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos OH^\bullet e dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema, ainda, tem sido sugerido que o H_2O_2 funciona como um receptor de OH^\bullet , assim, se estiver em excesso diminuirá a eficiência da reação (LEGRINI *et al.*, 1993). Este efeito negativo que é observado com o aumento do número de mols de H_2O_2 pode ser explicado pela adição do excesso do oxidante, provocando uma reação entre o H_2O_2 em excesso com os OH^\bullet livres conforme apresentado na Equação 4 (PARK *et al.*, 2006). O resultado é a produção do radical hidroperoxila ($^\bullet\text{O}_2\text{H}$) que é muito menos reativo que os OH^\bullet e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, além disso, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (PARK *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 5.



Segundo Evonik (2013), algumas das aplicações do H_2O_2 são: redução de DBO/DQO/COT, remoção de cianeto, descloração, controle de odor e de corrosão provocados por sulfetos, prevenção do NO_x , oxidação de compostos inorgânicos sulfurados, lavagem de gases industriais alcalinos e ainda, dessulfurização de gases industriais. O H_2O_2 pode ser usado sozinho, como no caso de remoção de odor, em controles de corrosão, na oxidação de metais, compostos orgânicos ou inorgânicos ou ainda combinado com outros oxidantes, catalisadores ou mesmo radiação UV para melhorar sua eficiência (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.8.2. Concentração de catalisador

Segundo Mills *et al.* (1993), há uma restrição na quantidade de catalisador a ser adicionado à reação, pois um aumento da concentração do catalisador aumenta a taxa de mineralização até atingir um limite. De acordo com Wei e Wan (1991) e Tseng e Huang

(1990), depois de atingido o limite o aumento do catalisador pode causar um aumento na turbidez, bloqueando a passagem de luz.

De acordo com Malato *et al.* (2009) quanto mais colorida for a solução mais espécies de absorção de luz estarão contidas nela e então haverá a necessidade de um aumento na concentração de ferro, a fim de atingir maiores taxas de reação. Ainda, a presença de outras espécies que absorvem luz nas águas residuais têxteis reduz o número de fótons absorvidos pelos complexos de ferro, sendo necessárias concentrações de ferro mais elevadas para atingir boas taxas de reação (MALATO *et al.* 2004).

Manenti *et al.* (2014b), afirma que no início da reação de Fenton uma decadência rápida na concentração de ferro dissolvido pode ser observada em alguns casos. Esta decadência pode ser atribuída à formação de complexos de ferro com a fração da matéria orgânica presente no efluente, o que leva à precipitação do ferro. Sendo assim, para além do objetivo de reduzir custos e maximizar a taxa de reação, a concentração de ferro ideal deve ser otimizada para cada aplicação específica.

Para a disponibilidade do catalisador metálico (Fe^{2+}) para a RF, o sulfato ferroso hepta-hidratado é o mais comumente utilizado. De acordo com Cardoso (2012), o sulfato ferroso é encontrado na natureza nas formas sempre hidratadas e o grau de hidratação pode ser de 1; 4; 5 ou 7 moléculas de água. No estado hepta-hidratado o sulfato ferroso oxida-se rapidamente em contato com ar úmido, formando sulfato férrico básico. E ainda, quando no estado hepta-hidratado, o sulfato ferroso é facilmente solúvel em água e insolúvel em etanol.

3.8.3. pH da solução

Segundo Pignatello *et al.* (2006), valores de pH ácidos são adequados para melhorar as RF devido a solubilidade do íon ferro ($\text{pH} < 4$). Com o pH da solução em torno de 2-4 uma série de espécies de íons ferrosos estão disponíveis e dissolvidos na solução, sendo que a mais fotoativa delas é a espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Além disto, o pH ácido também impede precipitação dos hidróxidos férricos.

A disponibilidade desta e outras espécies estão relacionadas com o potencial iônico (principalmente concentrações de Cl^- e Na^+) da solução a ser tratada, o que pode ser comprovado com a utilização de diagramas de especiação do íon ferro para cada solução em específico (MACHULEK JÚNIOR *et al.*, 2011). Baseados em diagramas de especiação do

íon ferro, Soares *et al.* (2014) e Manenti *et al.* (2014b) relataram a maior concentração da espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, em relação às outras espécies, para distintos efluentes têxteis com um pH em torno de 2,8-3,6. Diversas pesquisas, tais como Dantas *et al.* (2003), Hsueh *et al.* (2005), Pignatello *et al.* (2006), Amorim (2007), Borba (2010), Vilar *et al.* (2011), Módenes *et al.* (2012), Palácio *et al.* (2012), Almeida (2013), Manenti *et al.* (2015), Soares *et al.* (2014), Manenti *et al.* (2014a) e Manenti *et al.* (2014b), relataram ser as condições ácidas um dos maiores inconvenientes e limitantes das RF, devido a um aumento adicional nos custos associados as adições dos reagentes para a correção do pH tanto para a reação quanto para o despejo em corpos hídricos. Por outro lado, é objeto de estudo e desenvolvimento de novas pesquisas que viabilizem sua aplicação.

3.8.4. Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)

O ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA) é um pó cristalino branco que possui fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. É um quelante de metais que potencializa o sistema conservante de outras formulações e previne a rancidez em produtos emulsionados. Foi originalmente desenvolvido para a indústria têxtil com a finalidade de tirar as manchas dos tecidos durante processos de lavagem e tingimento, provenientes da presença de água dura e íons de metais pesados. Pode ser aplicado também: na indústria de detergentes, como estabilizador; na indústria química, como condutor de metal nos sistemas redox; na indústria cosmética, como estabilizador para preparações; na indústria de impressão, para controlar a rigidez e como estabilizador e na indústria de tratamento de efluentes como agente complexante (POLYORGANIC, 2014).

De acordo com Vogel (1981), a ação complexante do EDTA pode ser explicada devido a capacidade de sequestrar de modo definitivo os íons metálicos Cd, Sn, Pb, Zn, Mg, Bi, Co, Ni e Fe. Porém o EDTA tem ação auto-restritiva, em função de que um mol de EDTA complexa um mol de íon metálico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras e reagentes

O efluente utilizado neste trabalho foi uma solução simulada contendo 20 mg L⁻¹ do azo-corante sintético AM (Vetec) em água destilada, comumente utilizado nas indústrias têxteis. O azo-corante AM possui: (i) fórmula molecular C₁₄H₁₄N₃NaO₃S; (ii) massa molar de 327,34 g mol⁻¹; (iii) densidade de 1,28 g cm³. Foi utilizado o sistema Millipore[®] (Nova Instruments, NI 2007) para a produção da água destilada.

Como fornecedor de íons catalíticos (Fe²⁺) para as RF e modificado, foi utilizado uma solução mãe de sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec) de 500 mg Fe²⁺ L⁻¹, apresentando pH ~4,0. Para ambas as reações também foram utilizadas alíquotas do reagente H₂O₂ (ALPHATEC, 30% (v/v)). Para a geração do complexante orgânico foi utilizado o ligante orgânico ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂.2H₂O, Dinâmica Química Contemporânea LTDA). Foram utilizados ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) para os ajustes do pH das soluções, quando requeridos.

Todas as amostras tratadas e não tratadas foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). E todos os reagentes químicos apresentam pureza de grau analítico.

4.2. Reator

Para a realização dos experimentos das RF e RFM foi utilizado um reator de escala laboratorial, em sistema batelada, constituído por um béquer de borossilicato de 250 mL (9,3 e 7,8 cm de altura e diâmetro, respectivamente), e por um agitador magnético (Go-stirrer[®], MS-H-S) para a homogeneização da solução. Além disto, o reator é equipado por um pHmetro (Hanna, HI 3221).

4.3. Procedimento experimental

Inicialmente, o reator foi preenchido com a solução não tratada (200 mL) contendo o azo-corante AM. Após, sob constante agitação (~150 rpm), o pH da solução foi ajustado e

aferido para os valores requeridos para cada experimento. Em seguida, foi adicionado o reagente Fe^{2+} , e para iniciar a reação foi adicionado o oxidante H_2O_2 , ambos conforme valores pré-estabelecidos. Além disto, as reações foram realizadas à temperatura ambiente (~22-27°C). As amostras do efluente tratado e não tratado foram coletadas utilizando uma pipeta volumétrica graduada (10 mL).

Os valores dos parâmetros operacionais do reator (POR) a serem estudados, tais como as concentrações dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 , foram obtidos após testes preliminares. Baseado em pesquisas recentes que confirmam a melhor efetividade catalítica do íon ferro em pH's em torno de 2,8-3,6 (DANTAS *et al.*, 2003; HSUEH *et al.*, 2005; AMORIM, 2007; BORBA, 2010; ZAPATA *et al.*, 2010; MANENTI, 2011; VILAR *et al.*, 2011; ALMEIDA, 2013; MANENTI *et al.*, 2014a-b), o pH da solução foi mantido em cerca de 3. Após determinados estes valores, a influência destes POR foram estudadas aplicando um planejamento experimental.

Para as RFM, o complexante orgânico foi preparado a partir de uma solução estoque de Fe^{2+} /EDTA segundo Almeida (2013), numa proporção a ser estudada entre as faixas de 1:1-10. Para estas reações, foram mantidas sempre o pH natural da solução (~5,5).

4.4. Planejamento experimental e análise estatística

Com o intuito de estudar a influência dos POR da RF na eficiência de degradação do azo-corante AM, os experimentos foram planejados segundo um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) proposto por Barros Neto *et al.* (2007). O DCCR é constituído por um planejamento fatorial 2^2 , 4 pontos axiais e quadruplicatas no ponto central, totalizando 12 experimentos, conforme apresentado na Tabela 3.

As variáveis operacionais estudadas foram as concentrações dos reagentes Fe^{2+} (0,04 - 6,96 mg L^{-1}) e H_2O_2 (36,37 - 163,63 mg L^{-1}), nomeadas q_1 e q_2 , respectivamente. Nesta etapa, o tempo reacional utilizado foi de 120 min., sendo o suficiente para garantir a máxima degradação do AM. As variáveis respostas foram o percentual de redução da cor e da concentração do AM, em triplicatas.

O procedimento de otimização foi baseado em análise estatística seguido da modelagem do conjunto de dados experimentais obtidos no DCCR. Os dados foram ajustados baseado em um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 6) aplicando os

critérios de Lagrange (FERREIRA *et al.*, 2004) e a clássica Metodologia das Superfícies de Respostas (MSR) (MYERS e MONTGOMERY, 2002; KHURI e MUKHOPADHYAY, 2010). Todos os modelos foram validados e a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares, quadráticos e suas interações foram obtidas por uma análise de variância (ANOVA) com 95% de nível de confiança. A ANOVA serviu para avaliar a relação da significância estatística entre os POR's e as variáveis função-respostas obtidas.

$$R = a + \sum_{i=1}^k a_i q_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k a_{ij} q_i q_j \quad (6)$$

sendo (R) a resposta experimental, (q_i -j) o valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado (POR), (a) a constante do modelo, (a_i) o coeficiente dos termos lineares ajustados, (k) o número do POR, (a_{ii} -j) coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados.

A análise estatística foi realizada utilizando o Software Estatística[®], versão 8.

Na Tabela a seguir, está apresentado o Planejamento DCCR 2², com 4 axiais e quadruplicata no ponto central para as RF constituído de 12 experimentos realizados aleatoriamente.

Tabela 3. Planejamento DCCR 2², com 4 axiais e quadruplicata no ponto central para as RF.

Experimentos	Condições experimentais	
	[Fe ²⁺] (q_1)	[H ₂ O ₂] (q_2)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	-1,414	0
10	0	-1,414
11	1,414	0
12	0	1,414

Baseado nos valores ótimos obtidos para os POR, outros experimentos foram realizados retirando amostras em diferentes tempos de reação (15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 600 min.). As amostras clarificadas foram coletadas e utilizadas para as determinações analíticas.

4.5. Determinações analíticas

Todas as metodologias analíticas utilizadas para as determinações físico-químicas das amostras tratadas e não tratadas seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods (APHA, 2005). A cor foi determinada utilizando um colorímetro (Del Lab, DLA-COR) e expresso em unidades de cor (uC). A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP2000) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH das soluções foi aferido utilizando um pHmetro (Hanna, HI 3221). Espectros UV-Vis entre as faixas de 200-1100 nm e a resposta de máxima absorvância do azo-corante AM foram avaliados utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). Todas as determinações foram realizadas em triplicatas.

4.6. Local dos procedimentos

Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Águas e no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, localizado no *Campus* Cerro Largo/RS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do azo-corante Alaranjado de Metila

A caracterização da solução simulada contendo o azo-corante AM (20 mg L^{-1}) é apresentada na Tabela 4. O espectro UV-Vis mostrou que o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx.}}$) relacionado ao azo-corante AM é 464 nm, conforme apresentado na Figura 3.

Tabela 4. Caracterização do azo-corante AM (20 mg L^{-1}) não tratado.

Parâmetro	Valor ($\bar{x} \pm s$)
Absorvância	$1,346 \pm 0,001$
Cor (uC)	$6718,0 \pm 0,5$
Turbidez (NTU)	-
pH	$5,52 \pm 0,01$

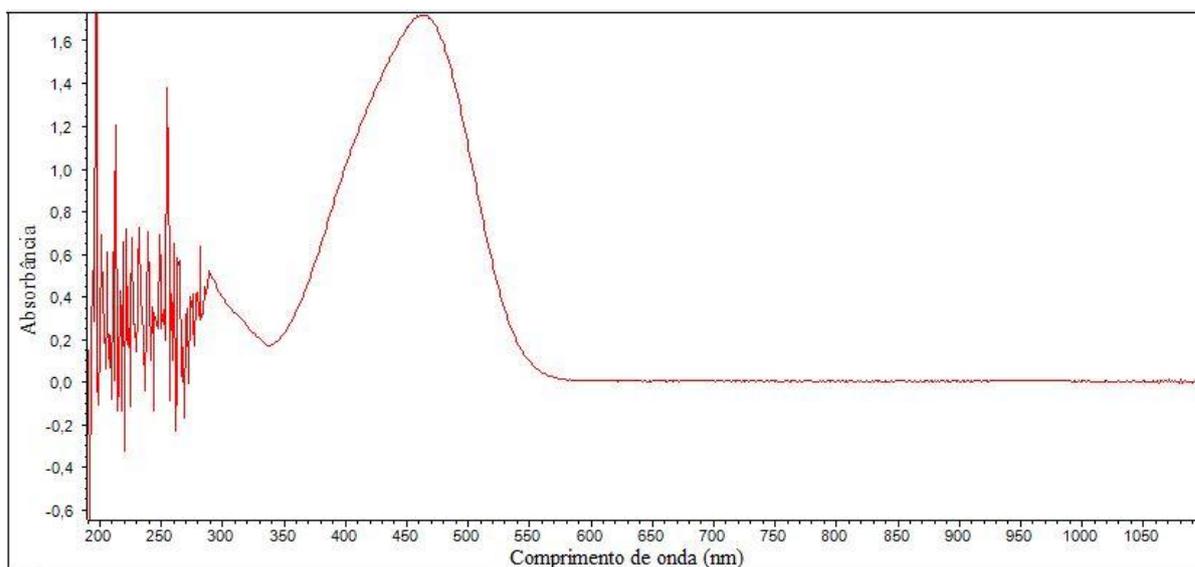


Figura 2. Espectro UV-Vis de absorção molecular do azo-corante AM.

Baseado no método dos quadrados mínimos foi ajustado uma função polinomial de grau 1 (Figura 3), utilizando o $\lambda_{\text{máx.}}$ relativo ao AM para diferentes concentrações ($0\text{-}20 \text{ mg AM L}^{-1}$). Com isto, foi possível determinar a concentração do AM nas amostras tratadas e não tratadas.

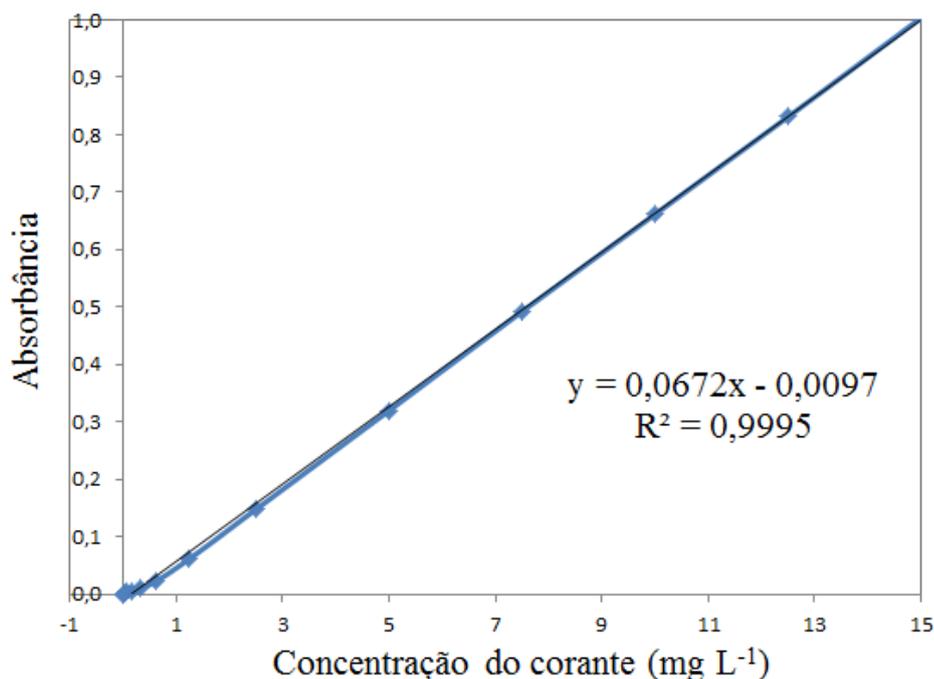


Figura 3. Curva de calibração do azo-corante AM.

5.2. Tratamento da solução pela reação Fenton

5.2.1. Testes preliminares

Com o objetivo de determinar as faixas de trabalho dos POR no planejamento DCCR, foram realizados testes preliminares utilizando a solução simulada de 20 mg AM L⁻¹ com pH 3,0 e constante agitação. Estes testes foram realizados variando as concentrações de Fe²⁺ (1-8 mg L⁻¹) e H₂O₂ (40-150 mg L⁻¹) para diferentes tempos de reação (90-240 min.). As variáveis respostas foram à descoloração e a degradação do corante. Os resultados dos testes preliminares podem ser visualizados na Tabela 5.

Observa-se na Tabela 5, que os melhores resultados foram obtidos com pH 3, 3,5 mg Fe²⁺ L⁻¹, 100 mg H₂O₂ L⁻¹ para um tempo de 120 min., levando a uma completa descoloração e elevada redução da concentração do AM. Com isto, baseado nestes valores obtidos nos testes preliminares, foi desenvolvido o delineamento da matriz do planejamento experimental DCCR.

Tabela 5. Testes preliminares para a reação Fenton.

Teste	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo (min.)	Redução dos Parâmetros (%)					
				[AM] ₁	[AM] ₂	[AM] ₃	Cor ₁	Cor ₂	Cor ₃
01	1,0	40	90	73,7	73,8	73,7	92,4	92,1	92,3
02	1,0	40	240	96,1	96,1	96,1	97,3	97,3	97,2
03	1,0	60	240	75,4	75,3	75,3	83,6	83,6	83,6
04	1,0	60	240	95,2	95,2	95,2	95,7	95,8	95,8
05	1,0	80	240	66,0	66,0	66,1	73,7	73,7	73,8
06	1,2	60	240	54,8	54,9	54,9	62,9	62,9	62,8
07	1,5	60	240	97,8	97,8	97,7	98,8	98,8	98,8
08	1,5	80	90	94,4	94,5	94,4	98,7	98,6	98,7
09	2,0	80	90	94,7	94,8	94,7	96,7	96,7	96,7
10	2,0	100	120	97,6	97,6	97,6	99,0	98,9	99,0
11	3,0	100	120	98,8	98,8	98,8	99,2	99,2	99,3
12	3,0	150	120	98,1	98,1	98,2	98,9	98,9	98,8
13	3,5	100	120	98,8	98,8	98,8	99,5	99,5	99,5
14	3,5	150	120	98,2	98,2	98,2	99,2	99,2	99,2
15	4,0	100	120	98,3	98,3	98,3	99,4	99,4	99,3
16	6,0	100	120	97,4	97,4	97,4	99,4	99,4	99,4
17	8,0	100	120	97,2	97,2	97,3	99,3	99,3	99,2

5.2.2. Delineamento experimental e análise estatística dos dados obtidos

As condições experimentais e as eficiências percentuais de redução da cor e da absorvância, em triplicatas, para cada experimento Fenton realizado, são apresentados na Tabela 6.

Analisando a Tabela 6, podemos verificar que apenas na combinação onde é empregado o mínimo de Fe²⁺ não houve boa redução de [AM] e a redução da cor foi média. Por outro lado, quando visto a combinação do máximo de Fe²⁺ e máximo de H₂O₂ o resultado se apresenta como bom tanto para redução da [AM] quanto da cor e quando utilizado o ótimo assimilado nos testes preliminares para Fe²⁺ e o mínimo de H₂O₂ o resultado também se mostra bom tanto para redução da [AM] quanto para redução da cor. Isto mostra, portanto, que tanto altas concentrações de H₂O₂ quanto baixas dão bom resultado, então seria mais viável utilizar 3,5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 36,37 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Tabela 6. Condições experimentais e eficiência na redução da cor e da concentração do azo-corante AM, em triplicata, pela RF.

Exp.	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Redução dos Parâmetros (%)					
			[AM] ₁	[AM] ₂	[AM] ₃	Cor ₁	Cor ₂	Cor ₃
1	55	1,05	87,9	88,3	88,5	87,4	87,5	88,6
2	145	1,05	59,3	59,6	60,1	67,1	69,8	72,5
3	55	5,95	98,3	98,5	98,5	99,7	99,6	99,6
4	145	5,95	98,2	98,3	98,2	99,4	99,6	99,5
5	100	3,5	98,9	98,9	98,7	99,4	99,4	99,4
6	100	3,5	98,6	98,7	98,8	99,4	99,4	99,4
7	100	3,5	98,8	98,8	98,8	99,4	99,4	99,4
8	100	3,5	99,0	99,0	99,0	99,4	99,4	99,5
9	36,37	3,5	97,9	98,1	98,2	99,3	99,3	99,4
10	100	0,04	7,5	7,7	7,6	60,6	60,8	61,0
11	163,63	3,5	97,4	97,4	97,5	99,1	99,1	99,0
12	100	6,96	96,8	97,1	97,3	99,1	99,1	99,1

Para avaliar a eficiência da RF, foram consideradas a redução da concentração do corante AM e a descoloração, que variaram em cerca de 7,5% - 99% e 60,6% - 99,7%, respectivamente. Os dados experimentais foram modelados de acordo com o modelo de segunda ordem proposto (ver a Equação 6), obtendo um ótimo ajuste linear com os valores dos coeficientes de determinação para a redução da concentração do azo-corante AM e redução da cor, sendo $r^2 = 0,835$ e $0,966$, respectivamente, conforme pode ser visualizado na Figura 4.

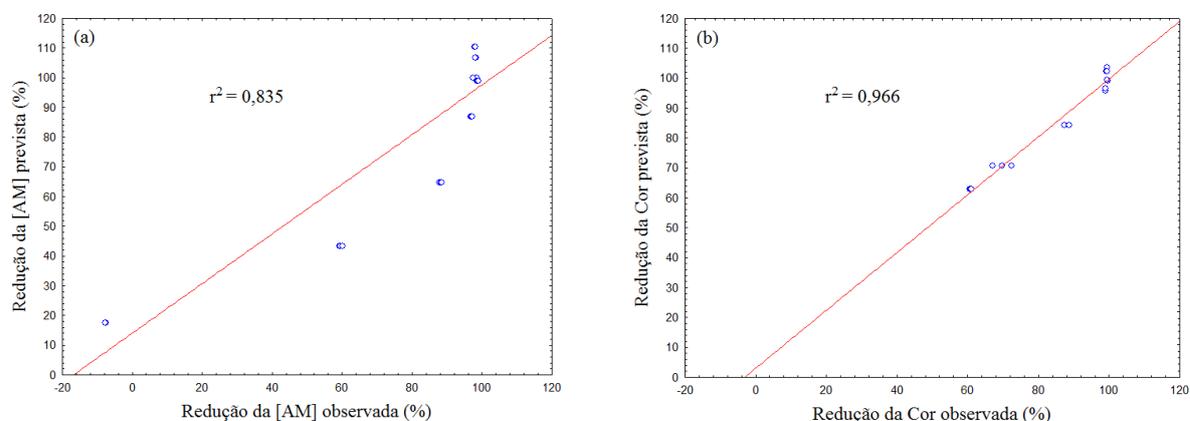


Figura 4. Correlação entre os valores observados na redução da [AM] (a) e da cor (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para a RF.

As funções-respostas polinomiais (R) para a redução do azo-corante AM e da cor são apresentados nas Equações 7 e 8, respectivamente, reproduzidas dos coeficientes significativos obtidos a partir do grau de efeitos entre as interações lineares e quadráticas dos POR (ver Tabela 7 e 8, respectivamente).

$$R_{[AM]}=98,8+(-3,7Fe^{2+})+3,2(Fe^{2+})^2+24,6H_2O_2-23,3(H_2O_2)^2+7,1Fe^{2+}H_2O_2 \quad (7)$$

$$R_{[Cor]}=99,4-2,3Fe^{2+}-0,2(Fe^{2+})^2+12H_2O_2-9,8(H_2O_2)^2+4,5Fe^{2+}H_2O_2 \quad (8)$$

Tabela 7. Valores do ajuste linear e das interações dos coeficientes previsto para a eficiência da RF na redução da [AM], com nível de significância de 5%.

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	t _{tab}	P-valor
q_0	a_0	98,80	3,85	25,65	<0,01
q_1	a_1	-3,71	2,72	-1,36	0,18
q_1^2	b_{11}	3,21	3,05	1,05	0,30
q_2	a_2	24,63	2,73	9,03	<0,01
q_2^2	b_{22}	-23,36	3,05	-7,65	<0,01
$q_1 \times q_2$	b_{12}	7,09	3,85	1,84	0,07

$r^2 = 0,835$.

Foi possível perceber que os coeficientes e suas interações em termos lineares e quadráticos são significativos ao nível de significância de 5%. O efeito negativo ($a_1 < 0$) em termos lineares mostra que o aumento da $[H_2O_2]$ não proporcionará maior eficiência ao processo em relação à redução da [AM]. O efeito positivo ($a_2 > 0$) e o efeito negativo ($b_{22} < 0$) sugerem que a redução do Fe^{2+} proporcionará maior eficiência ao processo para redução da [AM]. Através da análise da Tabela 7 concluímos que a interação isolada do H_2O_2 não é significativa na RF para redução da [AM], porém a interação isolada do Fe^{2+} é significativa.

Analisando a Tabela 8, foi possível perceber que os coeficientes e suas interações em termos lineares e quadráticos são significativos ao nível de significância de 5%. Com isto, o efeito negativo ($a_1 < 0$) em termos lineares mostra que o aumento da $[H_2O_2]$ também não proporcionará maior eficiência ao processo em relação à redução da cor. O efeito positivo ($a_2 > 0$) e o efeito negativo ($b_{22} < 0$) sugerem que a redução do Fe^{2+} proporcionará maior eficiência ao processo para redução da cor. Ainda através da análise da Tabela 8 para redução da cor, concluímos que a interação isolada do H_2O_2 não é significativa na RF, porém a interação isolada do Fe^{2+} a exemplo da [AM] também é significativa.

Tabela 8. Valores do ajuste linear e das interações dos coeficientes previstos para eficiência da RF na redução da cor, com nível de significância de 5%.

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	t _{tab}	P-valor
q_0	a_0	99,41	0,74	134,53	<0,01
q_1	a_1	-2,32	0,52	-4,44	<0,01
q_1^2	b_{11}	-0,19	0,58	-0,32	0,75
q_2	a_2	11,97	0,52	22,89	<0,01
q_2^2	b_{22}	-9,85	0,58	-16,82	<0,01
$q_1 \times q_2$	b_{12}	4,47	0,74	6,05	<0,01

$r^2 = 0,966$.

Os modelos foram validados pela análise de variância (2-way ANOVA), obtendo significância estatística ($p < 0.05$), sendo o $F_{\text{calculado}}$ (30,48 e 174,54 para $R_{[\text{AM}]}$ e $R_{[\text{Cor}]}$, respectivamente) maior que o F_{tabelado} , como pode ser visto na Tabela 9.

Tabela 9. Análise da variância (ANOVA) do modelo previsto para a redução da [AM] e da cor ao nível de significância de 95%.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Tab.	
[AM]	Regressão	27134,98	5	5427,00	30,48	2,53	0,005
	Resíduos	5342,05	30	178,07			
	Total	32477,03	35				
Cor	Regressão	5718,09	5	1143,62	174,54	2,53	0,007
	Resíduos	196,57	30	6,55			
	Total	5914,66	35				

De acordo com a modelagem estatística dos resultados, embora para se obter a melhor eficiência da RF na redução da concentração de AM e da cor sejam necessários cerca de 100 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, o reator Fenton pode apresentar uma eficiência satisfatória com cerca de 70 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e até abaixo disto, o que implica em bons resultados e menores custos associados a este reagente. Desta forma, as melhores condições operacionais do reator Fenton para a degradação do azo-corante AM são: pH da solução 3, 4,6 mg $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e 36,4 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. Para representar as variáveis respostas da RF, foram construídas superfícies 3-D fixando o valor de um dos três POR nos pontos ótimos (Figura 5).

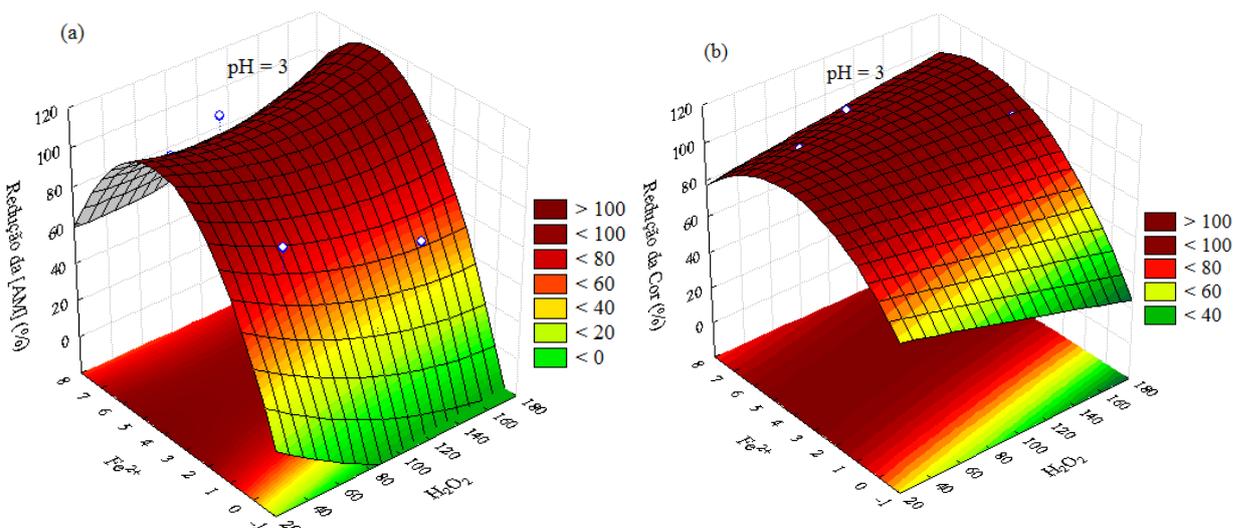


Figura 5. Superfícies 3-D em relação à redução da [AM] **(a)** e da cor **(b)** após o tratamento pela RF.

Através das superfícies tridimensionais de resposta, é possível notar que apesar de significativo no processo, em qualquer que seja a faixa de trabalho, entre as faixas analisadas neste estudo (36,37 - 163,63 mg H₂O₂ L⁻¹), o H₂O₂ não influencia significativamente nos resultados, mostrando que independente de adicionar-se muito H₂O₂ ou pouco H₂O₂ os bons resultados são assegurados. Isto pode ser explicado por Malato *et al.* (2004), que realizaram estudos relacionados a obtenção de uma faixa ótima de trabalho para as reações utilizando H₂O₂, sendo cerca de 10-600 mg H₂O₂ L⁻¹. Em relação ao Fe²⁺, é possível perceber que as faixas ótimas de trabalho se concentram entre 3 e 5 mg Fe²⁺ L⁻¹.

5.2.3. Efeito do pH na eficiência da reação Fenton

Depois de obtidas as concentrações ótimas e visto que, o pH das reações esteve sempre fixo em 3, foi importante investigar se não haveria algum outro ponto de pH em que as reações manteria a elevada eficiência. Desta forma, foram realizados outros experimentos utilizando as condições ótimas operacionais obtidas para diferentes pH's (2 - 4) e diferentes tempos reacionais (0 - 600 min.), conforme apresentado na Figura 6.

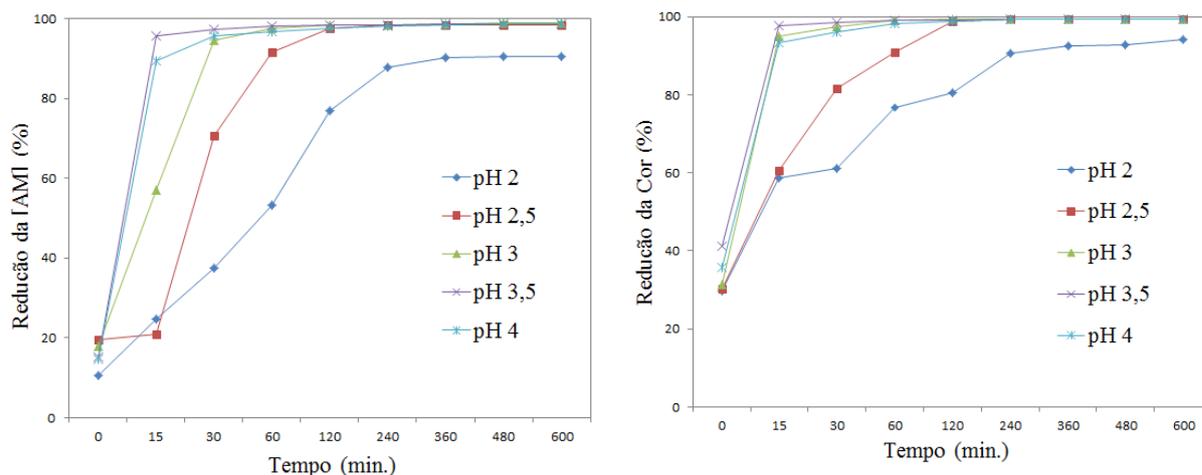


Figura 6. Resultados da cinética para análise do efeito do pH na redução da [AM] (a) e da cor (b) após o tratamento pela RF.

Embora todas as reações com diferentes pH's tenham apresentado elevada eficiência, abaixo do pH 2,5 e acima do pH 3,5 pode-se ocorrer uma significativa perda de eficiência para a redução dos parâmetros estudados. Desta forma, tem-se a preferência em utilizar o pH 3,5 para minimizar os custos associados a acidificação do efluente. Resultados similares foram relatados por Soares *et al.*, (2014) e Manenti *et al.*, (2014) para efluentes têxteis reais, dos quais podem ser explicados devido à formação preferencial de algumas espécies de ferro nesta faixa de pH, tais como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que é o complexo férrico mais fotoativo em água.

5.2.4. Efeito da concentração de Fe^{2+} na eficiência da reação Fenton

Utilizando pH fixo em 3,5 e a concentração de $36,37 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, foram realizados novos experimentos variando a concentração do íon ferro ($3 - 4,6 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) para diferentes tempos de RF (0 - 480 min.), conforme apresentado na Figura 7.

Com os resultados da cinética para avaliação da concentração de Fe^{2+} , foi possível obter bons resultados no tempo de 4 horas, com o mínimo de H_2O_2 ($36,37 \text{ mgL}^{-1}$) e podendo reduzir a concentração de Fe^{2+} para até $4,2 \text{ mg L}^{-1}$, obtendo a mesma eficiência.

Abaixo disto, a eficiência do processo é consideravelmente reduzida, porque segundo Malato *et al.* (2009), distintos efluentes com distintas características apresentam uma concentração mínima requerida para a máxima eficiência.

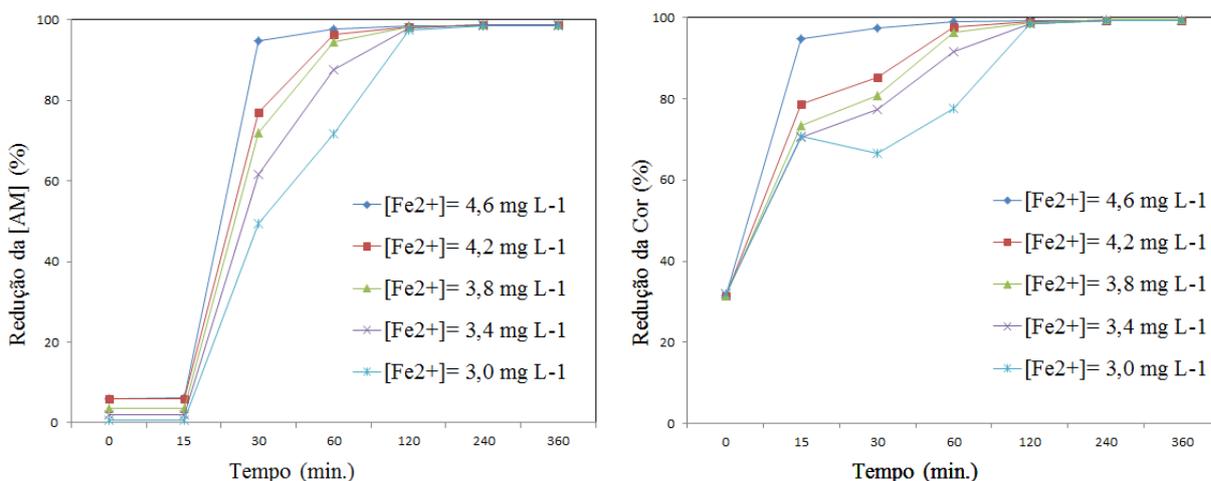


Figura 7. Resultados da cinética para investigação do efeito da concentração de Fe^{2+} na redução da [AM] (a) e da cor (b) após tratamento pela RF.

Por outro lado, um aumento da concentração de Fe^{2+} além de $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ também não seria vantajosa pois, segundo Mills *et al.* (1993), há uma restrição na quantidade de catalisador a ser adicionado à reação, pois um aumento da concentração do catalisador aumenta a taxa de mineralização até atingir um limite. E, de acordo com Wei e Wan (1991) e Tseng e Huang (1990), este limite máximo pode causar um aumento na turbidez, além de provocar a formação e precipitação de hidróxidos férricos, resultando em uma menor eficiência da RF.

5.3. Tratamento da solução pela reação Fenton modificado

Utilizando $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, $3,5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e pH natural ($\sim 5,5$) foram realizados testes preliminares para as RFM, variando as relações de EDTA ($3,5 - 35 \text{ mg EDTA L}^{-1}$) adicionada ao sistema. As condições experimentais e as eficiências de redução do azo-corante AM e da cor pela RFM são apresentadas na Tabela 10.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 10, verifica-se que o tratamento do azo-corante AM através da RFM é eficiente apresentando elevados resultados para redução da [AM] e da cor em consideração a estar operando numa faixa de pH neutro. Desta forma, os melhores resultados da RFM foram obtidos utilizando uma relação de 1:4,5 de Fe^{2+} :EDTA, sendo a concentração $15,75 \text{ mg EDTA L}^{-1}$.

Tabela 10. Condições experimentais e as eficiências de redução do azo-corante AM e da cor pela RFM.

Teste	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	EDTA (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ : EDTA	Redução dos Parâmetros (%)					
					[AM] ₁	[AM] ₂	[AM] ₃	Cor ₁	Cor ₂	Cor ₃
01	3,5	100	3,5	1:1	35,5	35,5	35,4	36,6	36,6	36,6
02	3,5	100	7	1:2	28,1	28,1	28,1	88,6	88,6	88,6
03	3,5	100	14	1:4	52,6	52,6	52,6	90,5	90,5	90,5
04	3,5	100	15,75	1:4,5	71,4	71,4	71,5	97,3	97,3	97,3
05	3,5	100	17,5	1:5	70,5	70,5	70,5	97,3	97,3	97,3
06	3,5	100	19,25	1:5,5	44,0	44,0	44,0	90,9	90,9	91,0
07	3,5	100	21	1:6	57,5	57,5	57,5	30,4	30,4	30,4
08	3,5	100	24,5	1:7	61,2	61,2	61,2	52,2	52,2	52,3
09	3,5	100	35	1:10	6,7	6,8	6,8	74,1	73,9	74,3

Com estas concentrações de reagentes foram obtidas cerca de 71,5% e 97,3% de redução da concentração do corante [AM] e da cor, respectivamente. Considerando não haver necessidade de ajuste de pH, pois estas reações ocorreram com pH neutro, os resultados são satisfatórios para a aplicação industrial.

Resultados similares foram reportados por Almeida (2013), Dias *et al.* (2014), Manenti *et al.* (2015), utilizando sistemas de reação Fenton induzido por outros ligantes orgânicos dos quais apresentaram elevadas eficiências com pH neutros.

6. CONCLUSÕES

Levando em consideração os objetivos do trabalho, pode-se concluir que:

- (i) a aplicação do planejamento DCCR seguida de análise estatística utilizando o software Statistica[®] foi satisfatória para afirmar a significância de cada reagente utilizado;
- (ii) o efeito do pH da solução foi significativo para a eficiência da RF, sendo possível, dentro da faixa ácida, utilizar um pH de 3,5;
- (iii) a concentração do íon ferro foi um limitante da RF, sendo obtidas as melhores respostas na degradação do azo-corante utilizando cerca de $4,6 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$;
- (iv) a concentração de H_2O_2 é um fator limitante da RF, porém neste caso, foi possível verificar a não influência do mesmo para elevadas eficiências, portanto, baixas concentrações do reagente podem ser consideradas para a RF, sendo: $70 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$;
- (v) os melhores resultados foram obtidos para concentrações de $4,6 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e $70 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, no entanto, o tratamento do azo-corante AM também se mostrou eficiente com o reator da RF operando nas condições de pH 3,5, $4,2 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, $36,37 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$; obtendo completa descoloração e elevada degradação do azo-corante, podendo operar nestas condições e diminuir os custos com reagentes;
- (vi) embora as RFM apresentem eficiências inferiores as RF, estas possibilitaram uma significativa degradação do azo-corante AM operando com um pH neutro;
- (vii) a melhor relação Fe(II):EDTA foi de cerca de 1:4,5, levando a cerca de 70% e 97% de redução da [AM] e da cor, respectivamente.

7. REFERÊNCIAS

- [1] ABRAHAMSON, H.B.; REZYANI, A.B.; BRUSHMILLER, J.G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron (III) with citric-acid and other carboxylic acid, *Inorg. Chim. Acta*, 226 (1994) 117-127.
- [2] ALMEIDA, A. A. **Tratamento de efluente de indústria têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de Fenton Modificadas**. 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.
- [3] AMORIM, C. C. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [4] APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21^a Ed. Washington, DC, 2005.
- [5] ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; AL HADRAMI, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 1-2, p. 74-78, 2006.
- [6] BALI, U.; CATALKAYA, E.; SENGÜL, F. et al. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/ H₂O₂ and UV/ H₂O₂/ Fe²⁺: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 159-166, 2004.
- [7] BARROS NETO, BENÍCIO, SCARMINIO, IEDA SPACINO, BRUNS, ROY EDWARD. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3^a Ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.
- [8] BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- [9] BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; SOTTORIVA, P. R. S. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 12-20, 2008.
- [10] BORBA, F. H. **Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrocoagulação no tratamento de efluente de curtume**. 2010. 163 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.
- [11] BORBA, F.H.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N.D. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 34, p. 653-661, 2013.

- [12] BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e Sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil (REEC)**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.
- [13] CAMARGO NETO, F. P. Os alicerces da revolução industrial inglesa e da construção da paxbritannica: esboço de um quadro sinóptico. **Cadernos da FACECA**, Campinas, v. 14, n. 1, p. 83-89, 2005.
- [14] CARDOSO, K. A. **Produção de sulfato ferroso a partir do resíduo proveniente da mineração de ferro**. 2012, 81 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- [15] COGO, Marina da Cunha. **Estudo de Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil no Rio Grande do Sul**. 2011. 48 f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.
- [16] DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. **Acta Scientiarum Technology**, v. 25, p. 91-95, 2003.
- [17] DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [18] DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados**. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.
- [19] DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**. n. 247, p. 302-313, 2014.
- [20] FAUST, B.C.; ZEPP, R.G. Photochemistry of aqueous iron(III) polycarboxylate complexes-roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, **Environ. Sci. Technol.** n. 27, p. 2517-2522, 1993.
- [21] FERRAZ, E. R. A. **Comparação da Mutagenicidade dos azo corantes Disperse Red 1, Disperse Orange 1 e Disperse Red 13 utilizando o teste de mutagenicidade Salmonella/microsoma**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.
- [22] FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, B.B.; NETO, B.B.; BOSQUESENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

- [23] FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organoclorados. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- [24] GARCIA-MONTANO, J.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 220-229, 2006.
- [25] GEORGI, A. e KOPINKE, F.-D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 1-2, p. 9-18, 2005.
- [26] GOMES, L. M. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [27] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- [28] HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p. 17-23, 2012.
- [29] HUSSAIN, S.; SHAIKH, S.; FAROOQUI, M. COD reduction of waste water streams of active pharmaceutical ingredient – Atenolol manufacturing unit by advanced oxidation-Fenton process. **Journal of Saudi Chemical Society**, 17, P. 199–202, 2013.
- [30] HSUEH, C.L.; HUANG, Y. H.; WANG, C.C.; CHEN, C. Y. Degradation of Azo dyes using low iron concentration of fenton and fenton – like system. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, 2005.
- [31] JESUS, Carolina P. C. **Caracterização da lama vermelha e sua aplicabilidade no tratamento do corante têxtil Reativo Azul 19**, 2011, 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.
- [32] KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [33] KHURI, A.I., MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, 2: 128. DOI: 10.1002/wics.73. 2010.
- [34] LEDAKOWICZ, S.; MACIEJEWSKA, R. et al. Kinetics of the decolorization by Fenton's reagent. **Ozone-Science & Engineering**, v. 22, n. 2, p. 195-205, 2000.

- [35] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- [36] LORA, E.E.S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Aneel - Agência Nacional de energia elétrica, Brasília- DF, 2000.
- [37] MACHADO, L.L. **Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 148 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Processos Químicos e Biotecnológicos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [38] MACHULEK JÚNIOR, A.; QUINA, F.H.; GOZZI, F.; SILVA, V.O.; MORAES, J.E.F. Fundamental mechanistic studies of the photo-fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In: Puzyn T, Mostrag-Szlichtyng A (eds) Organic pollutants. **InTech**, Rijeka, p. 1–22, 2011.
- [39] MALATO, S. R.; BLANCO GÁLVEZ, J.; MALDONADO RUBIO, M. I.; FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, P.; ALARCÓN PADILLA, D.; COLLARES PEREIRA; FARINHA MENDEZ, J.; CORREIA DE OLIVEIRA, J. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, v. 77, p. 513-524, 2004.
- [40] MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recente overview and trends, **Catal. Today** 147, p. 1–59, 2009.
- [41] MANENTI, D.R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; CRESTANI, K. S.; JÚNIOR, P. R. S.; NASCIMENTO, R. Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 11, nº 1, jan/jun 2009.
- [42] MANENTI, D.R.; GOMES, L.F.S.; BORBA, F.H.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PALÁCIO, S.M. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, v. 12, p. 22-32, 2010.
- [43] MANENTI, D. R. **Tratamento de Efluente têxtil utilizando o Processo Foto-Fenton**. 2011. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo, 2011.
- [44] MANENTI, D. R. **Tratamento de Efluente têxtil utilizando os Processos Eletrofloculação, Foto-Fenton E Biológico integrados**. 2013. 252 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2013.
- [45] MANENTI, D.R; SOARES, P. A.; SILVA, T.F.C.V.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMARCO, R.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the

treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environ Sci Pollut Res.** DOI 10.1007/s11356-014-2767-1. Published online: 15/04/2014. Spring. 2014a.

[46] MANENTI, D.R.; MÓDENES, A.N.; SOARES, A.S.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal.** n. 252, p. 120-130, 2014b.

[47] MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; BOAVENTURA, R. A.R.; PALÁCIO, S. M.; BORBA, F. H.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process. **Environmental Technology**, DOI: 10.1080/09593330.2014.952676, 2014c.

[48] MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal.** 2015. Aceito.

[49] MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

[50] MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, p. 417-425, 1993.

[51] MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; PALACIO, S.M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system, **J. Environ. Manage.** 104 (2012) 1–8.

[52] MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 281-288, 2012.

[53] MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis.** 1999. 159 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

[54] MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments.** First ed. John Wiley & Sons, New York, 2002.

[55] NEAMTU, M.; YEDILERB, A.; SIMINICEANUA, I; MACOVEANUA, M.; KETTRUPB, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes – a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, n.1, p. 61-68, 2004.

[56] NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as a advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

- [57] PALÁCIO, S.M.; ESPINOZA-QUINÓNES, F.R.; MÓDENES, A.N.; MANENTI, D.R.; OLIVEIRA, C.C.; GARCIA, J.C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO₂/H₂O₂/UV process. **Water Sci Technol** 65:1392–1398, 2012.
- [58] PARK, J. H., CHO, I. H., CHANG, S. W. Comparasion of Fenton and Photo- Fenton processes for livestock wasterwater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**. v. 41, p.109-120. 2006.
- [59] PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **Holos** ISSN 1807-1600, s.l., v. 5, p. 98-106. 2013.
- [60] PIGNATELLO, J.J; OLIVEROS, E; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.** 36 (2006) 1-84.
- [61] PIZYBLSKI, E. M.; XAVIER, A. A. P.; KOVALESKI, J. L.; GORSKI, G. M.; TORRES, F. Resíduos gerados por uma indústria de confecção têxtil de Ponta Grossa - PR. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, n. III, Ponta Grossa, 2013.
- [62] POLEZI, M. **Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H₂O₂/UV) no Efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003, 113 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [63] PRATO-GARCIA, D.; VASQYES-MEDRANO, R.; HERNANDEZ-ESPARZA, M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. **Solar Energy**, v. 83, p. 306-315, 2009.
- [64] SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-10, 2012.
- [65] SEVIMLL, M. F. e KINACI, C. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 12, p. 279-286, 2002.
- [66] SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a leachate after biological lagooning using a solar driven photo-Fenton reaction, and further combination with an activated sludge biological process, at pre-industrial scale. **Water Research**, Volume 47, Issue 16, 15 October 2013, p. 6167-6186.
- [67] SOARES, P.A.; SILVA, T.C.V.; MANENTI, D.R.; SOUZA, S.A.G.U.; BOAVENTURA, R.R.; VILAR, V.J.P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes, **Environ. Sci. Pollut. Res.** 21 (2014) 932–945.

- [68] TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. 2002. 191 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [69] TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno Temático Volume 3** - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 83 f., 2004.
- [70] TSENG, J.; HUANG, C. P. Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. In **“Emerging Technologies in Hazardous Waste Management : Chapter 2”**. ACS SYMPOSIUM SERIES 422, 1990.
- [71] VILAR, V.J.P.; PINHO, L.X.; PINTOR, A.M.A.; BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation process. **Solar Energy**, v. 85, p. 1927-1934, 2011.
- [72] VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. **Water Research**, v. 46, p. 4599-4613, 2012a.
- [73] VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V.; SANTOS, M. A. N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**. v. 86, p. 3301–3315, 2012b.
- [74] VILLELA, S. M. **Biodegradação de efluentes industriais na presença de lacase de Aspergillus sp e peroxidase de raiz forte**. 2003. 50 f. Relatório de Estágio – CFM-Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- [75] VOGEL, A. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1981, p. 197-198.
- [76] WEI, T. Y.; WAN, C. C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, n. 6, p. 1293-1300, 1991.
- [77] ZAPATA, A.; OLLER, I.; RIZZO, L.; HILGERT, S.; MALDONADO, M. I.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALATO, S. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, p. 292-298, 2010.
- [78] ZUO, Y.G.; HOIGNÉ, J. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic-acid catalyzed by iron in atmospheric waters, **Atmos. Environ.** 28 (1994) 1231- 1239.

Sítios acessados

ALKIMIA. Química dos Corantes. Disponível em <<http://alkimia.tripod.com/corantes.htm>>. Acesso em 30 de Maio de 2014.

AZEVEDO, João. **Poluição pela Indústria Têxtil**. EBAH. 2009. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAagskAF/poluicao-industria-textil>>. Acesso em: 05 de Junho de 2014.

EVONIK Industries. **Proteção Ambiental, 2013**. Disponível em: <<http://h2o2.evonik.com/product/h2o2/pt/application-areas/environmentalprotection/pages/default.aspx>>. Acesso em: 21 de Setembro de 2014.

FAGRON. **Informe Técnico: EDTA Dissódico**. Disponível em: <http://www.fagron.com.br/Literaturas/LITERATURAS%20COSMETICAS/EDTA_DISSODICO.PDF>. Acesso em 06 de Novembro de 2014.

METAQUÍMICA. **Alaranjado de Metila**. Disponível em <<http://www.metaquimica.com/Produtos/Reagentes-Anal%C3%ADticos--66/ALARANJADO-DE-METILA-PA-ACS--CI-13025--100G---VETEC-7420>>. Acesso em 03 de Outubro de 2014.

POLYORGANIC TECNOLOGIA LTDA. **EDTA Dissódico**. Disponível em: <<http://www.polyorganic.com.br/download/BoletinsTecnicos/EDTA%20DISSODICO.pdf>>. Acesso em: 06 de Novembro de 2014.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

Secretaria Especial de Tecnologia e Informação
Diretoria de Gestão da Informação
Departamento de Gestão de Bibliotecas
Biblioteca do Campus Fronteira - Itapiranga

TERMO DE CESSÃO DE DIREITOS AUTORIAIS

Ministério da Educação
Universidade Federal da
Fronteira Sul

Avenida Getúlio Vargas, 609s
Edifício Engemed, 2º Andar
Chapécó - Santa Catarina
Brasil - CEP 89812-000

www.ufss.edu.br
contato@ufss.edu.br

TCDA nº ____/UFSS/201__

1. DADOS PESSOAIS DO AUTOR

Nome: Isabela Beatriz Coletto

CPF: 027.103.000-36 E-mail: isa15coletto@hotmail.com

Telefone: () _____ Celular: (55) 81025118

Vínculo do Autor com a Instituição:

() Docente () Técnico-Administrativo (X) Acadêmico

2. Tipo de Documento

(X) Texto (deve ser enviado em PDF-A)

Assinale abaixo o tipo de texto do documento

() Tese () Dissertação () Especialização () E-book

(X) Outro – Qual? Trabalho de Conclusão de Curso

() Áudio (deve ser enviado em MP3)

() Vídeo (deve ser enviado em MOV)

() Imagem (deve ser enviado em TIFF ou JPEG)

Título:

Avaliação da Reação Fenton e Modificada
na Degradação do Azo-corante Alaranja-
do de Metila.



Ministério da Educação
Universidade Federal da
Fronteira Sul

Avenida Getúlio Vargas, 609s
Edifício Engemed, 2º Andar
Chapecó - Santa Catarina
Brasil - CEP 89812-000

www.uffs.edu.br
contato@uffs.edu.br

2.1 Em caso de Tese ou Dissertação, informe:

Programa de Pós-Graduação _____

Instituição: _____

Agência de Fomento: () CAPES () CNPq Outra: _____

2.1.1 PERMISSÃO DE ACESSO AO DOCUMENTO:

Total () Parcial

Em caso de liberação parcial, deve estar claro que a pesquisa envolve patentes ou segredo industrial ou uma futura publicação. Para liberação parcial, envie os capítulos permitidos (neste caso os referidos capítulos devem estar em **PDF-A**, em arquivo único)

Na qualidade de titular dos direitos autorais do trabalho acima citado, em consonância com a Lei nº 9610/98, **autorizo** a Biblioteca da UFFS a disponibilizar gratuitamente, por tempo indeterminado, em sua fonte de informação institucional on-line, sem ressarcimento dos direitos autorais, o referido documento de minha autoria. Também concedo à biblioteca, a escolha do formato de disponibilização do conteúdo que julgar ser o mais adequado, para possibilitar seu acesso por meio de áudio, visualização, leitura, impressão e/ou download, conforme permissão assinalada. Quaisquer medidas judiciais ou extrajudiciais concernentes ao conteúdo serão de minha inteira responsabilidade.

Beira Largo, 15 de dezembro de 2014

Local

Sabela Featriz Boletto

Assinatura