



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Campus Morrinhos
Curso de Licenciatura em Química

Oxidação química do corante azul de metileno utilizando
Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Jorge Eugênio Ferreira Neto

MORRINHOS - GO
2016

Jorge Eugênio Ferreira Neto

Oxidação química do corante azul de metileno utilizando Processos
Oxidativos Avançados (POAs)

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC),
apresentado ao Curso de Licenciatura em Química
do Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Goiano - Campus Morrinhos, como
requisito para obtenção do título de Licenciado em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Willyam R.P. Barros

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

Eugenio Neto, Jorge
E87oo Oxidação química do corante azul de metileno
utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs) /
Jorge Eugenio Neto; orientador Willyam Róger Padilha
Barros. -- Morrinhos, 2016.
34 p.

Monografia (Graduação em Licenciatura em química) --
Instituto Federal Goiano, Câmpus Morrinhos, 2016.

1. Tratamento de efluente. 2. Processo Fenton. I.
Barros, Willyam Róger Padilha, orient. II. Título.



Ministério da Educação
Instituto Federal Goiano - Campus Morrinhos
Curso de Licenciatura em Química
Coordenação de Trabalho de Curso (TC)



ATA DE DEFESA DE TC

Ao(s) dois (02) dia(s) do mês de março do ano de dois mil e dezenove (2019), na sala 914 (Química) do Campus Morrinhos do Instituto Federal Goiano, foi realizada a arguição do projeto referente ao Trabalho de Curso (TC) do Curso de Licenciatura em Química, conforme descrito a seguir:

Aluno: George Eugênio Ferrinho Neto

Título do Trabalho: Oxidação química dos compostos orgânicos de moléculas
utilizando processos oxidativos avançados (POAs)

Orientador: William Rêgo Padilha Barros

Co-orientador(es):

A banca examinadora foi composta pelos seguintes membros: (Assinatura)

Isaac Lamberto Ribeiro Junior

William Rêgo Padilha Barros

Luísa Maria Telcio

Após a arguição o trabalho foi: aprovado;
 aprovado com alterações;
 encaminhado para reformulação/reavaliação;
 reprovado

A banca examinadora conferiu Nota: 10,0 (dez)

Observações:

A versão digital corrigida (com ciência do orientador) deverá ser entregue no prazo estabelecido pelo professor responsável pela disciplina para que a nota seja validada no sistema acadêmico.

A sessão foi presidida pelo(a) professor(a) William Rêgo Padilha Barros

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois tudo que tenho e consegui, foi Ele que me deu, sempre guiou os meus passos, me guardou e ensinou que os melhores momentos são os mais simples.

Dedico às mulheres da minha vida que as amo tanto, minha mãe Vânia dos Santos Rosa e minha avó Valdete Jerônima da Silva Rosa. Além de todas as dificuldades, nunca deixaram se abater, mesmo com a fome “batendo” na porta, me deram apoio para que acreditasse no dia de amanhã.

À minha namorada Thalitha Nadyelle que amo muito, que sempre me apoiou me ajudou durante essa caminhada e continuará me apoiando, e vivendo ao meu lado.

O Senhor é o meu pastor, nada me faltará. Deitar-me faz em verdes pastos guia-me mansamente a águas tranquilas. Refrigera a minha alma, guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome.

(Salmos 23)

AGRADECIMENTOS

À toda minha família pela compreensão e todo apoio que obtive.

À minha companheira de caminhada e namorada Thalitha, minha eterna amiga, meu eterno amor.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Morrinhos por me receber e pela sua excelência em ensino.

Ao Professor Dr. Willyam Róger Padilha Barros, pela orientação segura e por ter me ajudado em todo esse trabalho. Apesar do pouco tempo que tivemos, nunca deixou me desaminar mesmo com as dificuldades encontradas. Obrigado pela ajuda e compreensão que teve comigo!!!

À todo corpo docente do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Morrinhos que ajudou a crescer como profissional e pessoa.

Ao Professor Antônio Carlos Ribeiro por permitir a utilização dos reagentes e materiais utilizados nas dependências do laboratório de ensino.

Aos poucos companheiros mais fiéis que tive durante essa caminhada.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANVISA:	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AZM:	Azul de metileno
<i>Abs</i> :	Absorbância
C.I:	Coulor Index
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO:	Demanda Química de Oxigênio
IUPAC:	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MAPA:	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
pH:	Potencial hidrogeniônico
POP:	Poluentes Orgânicos Persistentes
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Fe ²⁺	Íon ferroso
Fe ³⁺	Íon férrico
Cu ²⁺	Íon cuproso
•OH:	Radical hidroxila
•O ₂ H	Radical hidroperoxil
•O ₂	Radical peroxil

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Concentrações de H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} utilizadas no estudo da degradação do corante AZM **13**
- Tabela 2:** Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central utilizado para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 e dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} da degradação do corante AZM. **14**

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1:** Principais métodos de tratamento para remoção de corantes sintéticos a partir de efluentes. **9**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura molecular do corante AZM.	7
Figura 2:	Espectro UV-Vis da solução aquosa em meio ácido do corante azul de metileno.	16
Figura 3:	Curva de calibração obtida em diversas concentrações para o corante AZM.	17
Figura 4:	Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por H_2O_2 em diferentes concentrações (50, 75 e 100 mg L^{-1}); pH 2,5.	18
Figura 5:	Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons H_2O_2/Fe^{2+} em diferentes concentrações; pH 2,5.	19
Figura 6:	Representação geométrica da otimização do processo Fenton para a degradação do corante AZM quando utilizado íons Fe^{2+} .	20
Figura 7:	Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons H_2O_2/Fe^{3+} em diferentes concentrações; pH 2,5.	21
Figura 8:	Representação geométrica do efeito da otimização do processo Fenton para a degradação do corante AZM quando utilizado íons Fe^{3+} .	22
Figura 9:	Remoção da cor do corante AZM em 90 min em função da adição dos íons ferro e cobre durante a oxidação química por processo Fenton. Condição experimental: $[H_2O_2]= 100\text{ mg L}^{-1}$, $[Cu^{2+}]= 12\text{ mg L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}]= 12\text{ mg L}^{-1}$, pH 2,5.	23
Figura 10:	Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons Cu^{2+}/Fe^{2+} e Cu^{2+}/Fe^{3+} . Condição experimental: $[H_2O_2]= 75\text{ mg L}^{-1}$, $[Cu^{2+}]= 8\text{ mg L}^{-1}$ e $[Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}]= 8\text{ mg L}^{-1}$, pH 2,5.	24

- Figura 11:** Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por H_2O_2 em diferentes concentrações (50, 75 e 100 mg L^{-1}); pH 2,5. **26**
- Figura 12:** Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em diferentes concentrações; pH 2,5. **27**
- Figura 13:** Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ em diferentes concentrações; pH 2,5. **27**
- Figura 14:** Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Condição experimental: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 75 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}]= 8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+} \text{ e } \text{Fe}^{3+}]= 8 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,5. **28**
- Figura 15:** Ativação da molécula de H_2O_2 durante a degradação do corante AZM pelos pares redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. **29**
- Figura 16:** Curva de calibração da solução de FeSO_4 (II) + ortofenantrolina para determinação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} residual ao final do processo de degradação do corante AZM em meio ácido. **30**

RESUMO

Este trabalho estuda a oxidação química em meio ácido (pH 2,5) do corante azul de metileno (AZM) via processo Fenton utilizando íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} , assim como também o processo Fenton combinado com íons Cu^{2+} . Os ensaios de degradação do AZM foram conduzidos por meio do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. Estudou-se a variação de dois parâmetros: concentração do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dos íons ferro e cobre. Os experimentos foram realizados em um recipiente de compartimento único contendo 100 mL da solução do AZM e conduzidos sob agitação constante e temperatura ambiente ($\pm 27^\circ\text{C}$). Os resultados obtidos para o nível (+ +), ou seja, as máximas concentrações de H_2O_2 (100 mg L^{-1}) e íons Fe^{2+} (12 mg L^{-1}) indicaram que houve uma redução de 96,1% na remoção de cor e 99,4% no decaimento de concentração do AZM. Neste caso a cinética de degradação do processo foi de pseudo-primeira ordem, sendo o valor da constante de velocidade aparente (k_{app}) de $9,1 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$. Houve um acréscimo na atividade catalítica na degradação do AZM quando utilizados os íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ no processo, alcançando 88% de decaimento da concentração e para o processo utilizando íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o decaimento foi de 80% ao final de 90 minutos de reação. Para ambos os experimentos, a concentração de H_2O_2 utilizada foi de 75 mg L^{-1} e dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} de 8 mg L^{-1} . A quantidade de ferro residual solúvel foi determinada, havendo a regeneração dos íons Fe^{2+} no meio, no qual a concentração de H_2O_2 adicionada foi completamente consumida.

Palavras-chaves: azul de metileno, Fenton, degradação, planejamento fatorial.

ABSTRACT

This study describes the chemical oxidation in acid medium (pH 2.5) of methylene blue dye (MB) by Fenton process using Fe^{2+} or Fe^{3+} ions, as well as the combined Fenton process with Cu^{2+} ions. The MB degradation tests were conducted by the 2^2 factorial design with triplicate at the midpoint. There was the study of variation of two parameters: hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration and iron/copper ions. The experiments were conducted in a single compartment container containing 100 mL of MB solution and conducted under constant agitation and at room temperature (± 27 °c). The results obtained for the level (+), *i.e.*; the maximum concentrations of H_2O_2 (100 mg l^{-1}) and Fe^{2+} ions (12 mg l^{-1}) indicated that there was a reduction of 96.1% in the color removal and 99.4% in the MB decay of concentration. In this case, the process of the degradation kinetics was of pseudo-first order, and the value of the apparent rate constant (k_{app}) was $9,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. There was an increase in the catalytic activity in the MB degradation when used the $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ions in the process, reaching 88% of decay in the concentration and for the process that used, $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions the decay was 80% after 90 minutes of reaction. For both experiments the H_2O_2 concentration employed was 75 mg L^{-1} and of the Fe^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} ions was 8 mg L^{-1} . The amount of soluble residual iron was determined with the regeneration of Fe^{2+} ions in the medium, in which the concentration of H_2O_2 added was completely consumed.

Keywords: methylene blue, Fenton process, degradation, factorial design.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Corantes no meio ambiente	5
2.2 Corante têxtil Azul Metileno	6
2.3 Métodos de tratamento para oxidação de corantes.....	7
2.4 Processo Fenton.....	9
2.5 Planejamento fatorial.....	11
3. OBJETIVOS.....	12
4. PARTE EXPERIMENTAL	13
4.1 Planejamento Experimental.....	13
4.2 Curva de calibração do corante AZM	14
4.3 Degradação do corante AZM	14
4.4 Determinação do ferro residual solúvel.....	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1 Espectro UV-Vis e curva de calibração do AZM.....	16
5.2 Degradação do corante AZM	17
5.2.1 Remoção de cor	17
5.2.1.1 Efeito da adição do H ₂ O ₂	17
5.2.1.2 Efeito da adição dos íons Fe ²⁺	19
5.2.1.3 Efeito da adição dos íons Fe ³⁺	21
5.2.1.4 Efeito da adição dos íons Cu ²⁺	22
5.2.2 Decaimento da concentração	25
5.2.2.1 Efeito da adição do H ₂ O ₂	25
5.2.2.2 Efeito da adição dos íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺	26

5.2.2.3 Efeito da adição dos íons Cu^{2+}	28
5.2.3 Determinação de ferro residual.....	29
6. CONCLUSÕES	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
ANEXO	36

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional que ocorreu de forma mais acentuada a partir da década de 90, aliado ao desenvolvimento em diversas áreas, principalmente no setor industrial, contribuiu significativamente para o aumento da contaminação do meio ambiente. Durante a produção de diversos materiais, vários compostos químicos são descartados como poluentes na biota aquática, sendo a maior parte desses compostos orgânicos e classificados como poluentes persistentes (POP), os quais possuem propriedades altamente tóxicas causando danos ambientais mesmo em baixas concentrações [1-3].

Isso faz com que a preocupação com os níveis de contaminantes tóxicos lançados no meio ambiente, seja cada vez mais abordada e alcance a atenção necessária para o tema, uma vez que, não se pode ignorar o fato de que dependemos da conservação do meio ambiente para nossa sobrevivência.

As indústrias têxteis destacam-se pela elevada quantidade de resíduos (lodos) descartados, já que durante o processo de tingimento dos tecidos são utilizados grandes volumes de água. Atualmente 12% dos corantes utilizados no tingimento de fibras e tecidos são perdidos durante o processo, produzindo assim uma alta carga de compostos tóxicos se não tratados corretamente [4].

Existem vários tipos de corantes sintéticos que são classificados de acordo com suas propriedades químicas. Cerca de 60% destes corantes utilizados nas indústrias têxteis e de alimentos são do grupo azo, que contém um grupo cromóforo ligado a um ou mais grupamentos $-N=N-$ interligados a outros grupos, tais como aromáticos e hidroxilas [5].

Quando o grupo azo está conjugado com dois anéis aromáticos, o composto absorve radiação eletromagnética no espectro visível, assim o composto

apresenta coloração intensa. A presença de outros grupos funcionais no composto aromático pode fazer com que absorvam em comprimentos de onda diferentes e assim podem ser obtidos compostos variados com diferentes tonalidades de cores. O composto absorve a luz com intensidade variável, além de poder ser inseridos outros grupos, como por exemplo, grupos sulfônicos [6,7].

A descarga de águas residuais por essas indústrias, mesmo em baixas concentrações, produz uma coloração que tem um forte impacto ambiental, não só pela sua poluição visual, mas também pela toxicidade e por destruir a vida aquática, pois diminui a passagem da luz solar acarretando problemas no processo de fotossíntese [8,9].

Nesse contexto, a diversidade das classes dos corantes faz com que a procura por métodos eficientes de tratamento de efluentes contendo esses compostos seja elevada. Daí então, a importância do tratamento correto de efluentes contendo corantes, visando diminuir a intensa coloração e, se possível, mineralização total dos mesmos. Porém, muitas das vezes devido à complexidade estrutural, as estações de tratamento convencionais apresentam uma baixa porcentagem de remoção destes compostos, fazendo com que muitos deles sejam despejados no meio ambiente sem o tratamento adequado [10].

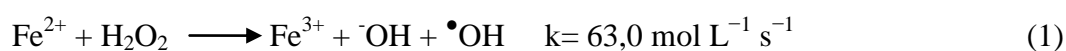
As diversas técnicas de tratamento de efluentes são descritas na literatura e algumas delas não apresentam vantagens em termos de eliminação total da carga orgânica do composto. Os processos biológicos, por exemplo, têm o objetivo de remover a matéria orgânica dissolvida em suspensão por meio de microrganismos [11]. Os processos físicos têm como objetivo remover sólidos em suspensão sedimentáveis e flutuantes por meios de separações físicas, tais como gradeamento, peneiramento, caixas separadoras de óleos e gorduras, sedimentação

e flotação [12]. Já os processos químicos utilizam muitas das vezes reações químicas complexas, como agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução, entre outros [12].

Com a finalidade de diminuir ou eliminar as desvantagens encontradas pelos métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo corantes, os processos alternativos têm atraído cada vez mais interesse ao longo das últimas duas décadas. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido uma ótima alternativa por ser uma tecnologia simples e econômica para a remediação de efluentes contendo corantes e outros poluentes orgânicos tóxicos apresentando alto desempenho em termos de descoloração e degradação. Esses processos são baseados na produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) os quais são espécies altamente reativas e capazes de oxidar uma vasta gama de poluentes [13,14].

O processo Fenton se destaca entre os vários tipos de POAs como uma das tecnologias mais eficientes para a oxidação de efluentes contaminados com corantes. É baseado na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em solução aquosa por meio da reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} como catalisador [15,16].

De forma geral, o mecanismo geral do processo Fenton é mostrado nas equações 1-3.



Uma das muitas vantagens do processo Fenton em relação a outros POAs é a maior taxa de degradação dos poluentes orgânicos, devido à contínua

regeneração de Fe^{2+} durante o ciclo catalítico, além de que o tempo de reação é curto. No entanto, o processo é limitado a operar em uma faixa de pH entre 2,0 e 3,5. Ou seja, esta faixa de pH é utilizada para evitar a precipitação dos íons ferro sob a forma de hidróxido de ferro causando a formação de uma lama [15-17].

Em virtude da necessidade de tratamentos eficazes para efluentes contaminados com corantes e da eficiência da degradação destes contaminantes, este trabalho estuda a descoloração/degradação do corante sintético azul de metileno (AZM) ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) por processo Fenton em diferentes combinações de H_2O_2 e íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Espera-se que o AZM seja totalmente descolorido/degradado uma vez que o processo Fenton é altamente eficaz.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Corantes no meio ambiente

Corantes têxteis são compostos orgânicos que tem o objetivo de colorir tecidos em condições de processo pré-estabelecidas. São substâncias que impregnam as fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento [18].

A tintura de tecidos se iniciou desde os primórdios da civilização e atualmente há uma vasta disponibilidade comercial de corantes. Milhões de compostos químicos coloridos foram sintetizados nos últimos 100 anos, sendo que apenas 10.000 são produzidos em escala industrial e 2.000 estão disponíveis para os processos têxteis [18,19].

Entre diversos efluentes industriais, o têxtil é considerado um dos mais perigosos ao ser humano e ao meio ambiente, pois é extremamente poluente em termos de quantidade produzida e a da sua composição química. Seus compostos não pertencem a uma mesma classe de substâncias químicas, mas um conjunto de substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, o que dificulta o seu tratamento convencional principalmente em termo da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Além de que os corantes têxteis são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [18-20].

O tratamento incorreto desse tipo de efluente causa modificações que podem alterar o ecossistema, como a diminuição da transparência da água e a penetração da radiação solar, além de alterar todo o processo de fotossíntese e o regime da solubilidade dos gases [21].

A Resolução do CONAMA nº 357/05 [22] que é a revisão da resolução nº 20/86 apenas estabelece, implicitamente, a seguinte diluição de 1:10 a 1:100 para efluentes contendo corante, para serem lançados em corpos receptores, mas não especifica nenhum outro controle. Essa resolução especifica somente a coloração do corpo receptor do efluente e a quantidade de compostos químicos presentes [22].

A quantidade de corantes utilizados pelas indústrias têxteis é estimada em 800.000 toneladas por ano no mundo. Sendo que em no Brasil se utiliza em média 7.300 toneladas por ano, onde 15 a 18% destes corantes são descartados como efluente, necessitando assim de tratamentos corretos [10,23].

Outra área que se utiliza bastante corantes é a indústria alimentícia. Estes corantes são definidos como toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento, e utilizado principalmente em alimentos enlatados [18].

Alguns métodos vêm sendo utilizados para aperfeiçoar os resultados no tratamento de efluentes contendo corantes, pois o mercado atual apresenta vários tipos, variando sua composição química de acordo com o tecido a ser tingido.

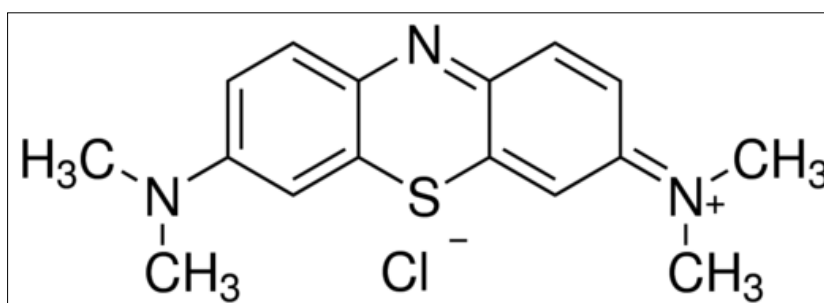
2.2 Corante têxtil Azul Metileno

Os corantes da classe fenotiazinas são moléculas catiônicas com estrutura fundamental composta por três anéis aromáticos, que constitui um sistema altamente conjugado. São bastante utilizados nas indústrias têxteis e farmacêuticas. O corante AZM pertencente a essa classe é vem sendo bastante utilizados em ambas as áreas citadas [24].

De acordo com a denominação da IUPAC, o corante AZM pode ser denominado como 3,7- bis (dimetilamino)-fenotiazinas-5-cloro. É um composto aromático heterocíclico pertencente à classe das fenotiazinas. Além de ser um

corante básico, orgânico, solúvel em água e álcool. Possui massa molar de 373,86 g mol⁻¹ e classificação no Couler Index (C.I) com número 52015 [6,25]. O AZM é também utilizado no tingimento de roupas, na produção de papel, nylons, medicamentos, como corante bacteriológico, indicador redox e até em tingimento de cabelos [6,25]. Sua estrutura molecular é mostrada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura molecular do corante AZM [26].



A venda do AZM é liberada no mercado, porém o MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) proíbe a sua utilização na criação de peixes para o tratamento de infestações de parasita [27].

Destaca-se que o aquecimento do AZM acarreta a produção de óxido de enxofre e óxido nítrico, além de causar problemas e efeitos toxicológicos na biota aquática e na qualidade da água, se despejado de maneira incorreta [6,25].

2.3 Métodos de tratamento para oxidação de corantes

Desde os anos 50 técnicas estão sendo desenvolvidas para o tratamento eficiente de efluentes aquosos contaminados. Porém nos últimos anos esse cenário vem recebendo a devida importância, principalmente pelos problemas causados e a escassez da água. Além de que os efluentes contendo corantes podem entrar em canais subterrâneos e se acumularem no ambiente aquático [28,29].

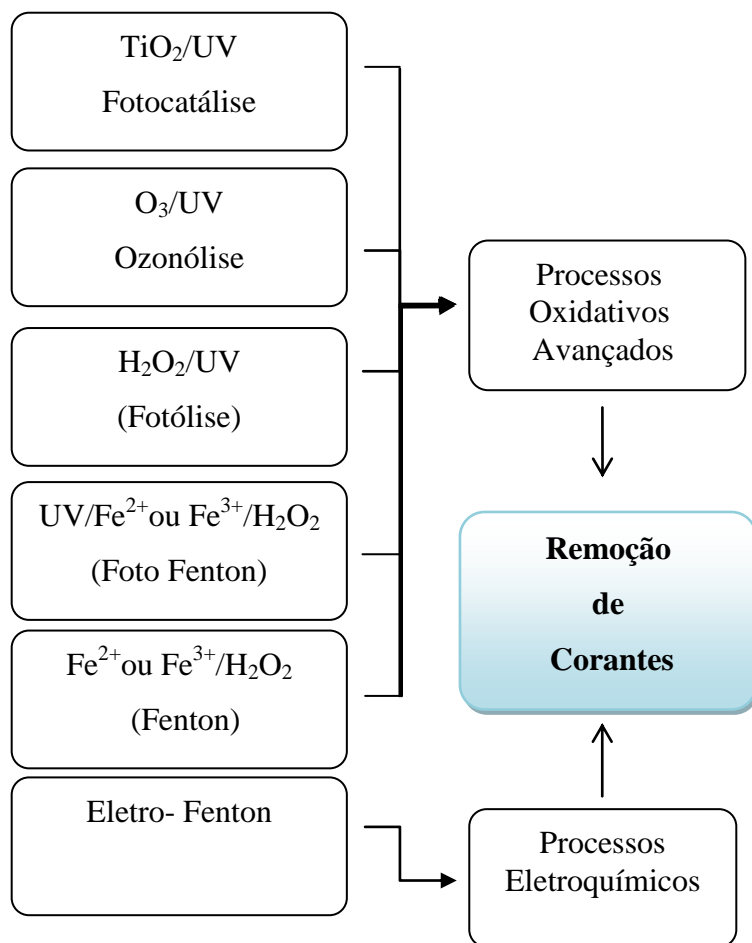
Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido bastante utilizados e são descritos na literatura como alternativa para tratamento de efluentes [13,14]. Esses processos apresentam alta eficiência em termos de tratamento do efluente com alta carga orgânica, pois consiste em transformar a carga orgânica presente no efluente em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Isto se dá por meio de reações que ocorrem durante a degradação dos corantes e que utilizam espécies transitórias oxidantes, e $\bullet\text{OH}$. Estes radicais atacam a maioria das moléculas orgânicas com constantes de velocidade geralmente na ordem de 10^6 - 10^9 mol L⁻¹ s⁻¹ e possuem pequena seletividade de ataque, o que é útil para a oxidação de diversas moléculas em águas residuais [13].

Os POAs apresentam uma série de vantagens, tais como:

- (i) pode mineralizar por completo o poluente e não somente transferência de fase;
- (ii) alto poder oxidante;
- (iii) cinética de reação elevada;
- (iv) consome uma menor quantidade de energia durante o processo;
- (v) o maior gasto financeiro dos POAs é o investimento para implantação.

O Esquema 1 resume as principais tecnologias utilizadas para a remoção dos corantes no meio ambiente, porém será dada maior ênfase no processo Fenton.

Esquema 1: Principais métodos de tratamento para remoção de corantes sintéticos a partir de efluentes.



Fonte: Adaptada a partir de [17].

2.4 Processo Fenton

O POA mais utilizado para a remoção de poluentes orgânicos persistentes em águas residuais é baseado no processo Fenton. Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição do H₂O₂ na presença de íons Fe²⁺ ou Fe³⁺, resultando na formação de $\bullet\text{OH}$ (Eq. 1 - 3). É eficaz na degradação de uma série de contaminantes orgânicos em virtude da ausência de toxicidade dos reagentes, tendo uma simplicidade de tecnologia. Este processo é

“ambientalmente amigável” para o tratamento de águas residuais e é promissor para a purificação de água contaminada por corantes [15,16].

O processo Fenton é bastante eficiente em pH próximo a 3,0, porém pode ocorrer também uma etapa de coagulação no processo, acarretando a formação de complexos hidróxido férricos dependendo das espécies de ferro utilizadas [17,30].

As principais vantagens do processo Fenton são: (i) não necessita de uma energia inicial para ativar o H₂O₂, (ii) o reagente Fenton é relativamente barato, (iii) tempo de reação curto dentre todos os POAs e (iv) não há nenhuma limitação de transporte de massa, devido à sua natureza catalítica homogênea quando usado sais de Fe²⁺ ou Fe³⁺ [15,16].

Embora o processo Fenton seja simples, apresenta alguns inconvenientes, incluindo (i) faixa estreita de pH (2,0-3,5), (ii) desativação dos íons ferro e (iii) produção de lodos provenientes dos íons ferro. Por isso para contornar esses problemas, principalmente ao uso restrito da escala de pH, algumas pesquisas têm dado ênfase ao uso de novos materiais a fim de melhorar o processo [15,16].

De forma geral, o mecanismo do processo Fenton em meio ácido é mostrado na equação 4 [16].



Apesar da grande eficiência do processo Fenton e por ser um processo simples e versátil em relação aos métodos com menor desempenho, alguns desafios para melhorar a eficiência do sistema têm sido cada vez mais estudados. No entanto, busca-se por novas alternativas para contornar as limitações do processo, a fim de aumentar a atividade catalítica, como por exemplo a adição de íons Cu²⁺ no processo [17].

2.5 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é de grande utilidade quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis sobre a eficiência de um processo, onde podem ser investigados os efeitos das combinações possíveis dos níveis de cada variável selecionada do sistema. Indica a melhor condição disponível para degradação do composto orgânico em estudo.

Neste trabalho, o planejamento resultou em 4 experimentos (2^2) em níveis máximos (+) e mínimos (-) para cada catalisador utilizado. No entanto, considerou-se a realização de análises em triplicata no ponto central, onde foram realizadas as estimativas de erros.

3. OBJETIVOS

Estudar a degradação do corante AZM em meio ácido (pH 2,5) pelo processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou Fe^{3+}) e processo Fenton modificado com íons Cu^{2+} . O estudo da degradação foi avaliado por meio do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Planejamento Experimental

A cinética da degradação do corante AZM (Dinâmica, ~70% de pureza) foi estudada em termos de planejamento fatorial. A concentração do corante (100 mg L^{-1}) foi mantida constante e a razão do H_2O_2 (30%, VW chemicals) com os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} foram investigados. Os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} utilizados no processo de degradação foram provenientes dos sais $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e CuSO_4 (Synth) respectivamente.

Em geral, estima-se que parâmetros como concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} ou Fe^{3+} sejam decisivos para a ocorrência da reação Fenton, principalmente em função da sua relação estequiométrica comandar a produção de $\bullet\text{OH}$ e, conseqüentemente, a eficiência do processo de degradação. Por este motivo, o efeito destas variáveis operacionais foi inicialmente investigado, utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos 2^2 acrescido de um ponto central em triplicata. Neste estudo, o pH da solução do AZM foi fixado em 2,5 valor considerado “ótimo”, principalmente quando se trata em evitar a precipitação das formas férricas geradas no processo [16].

São mostradas na Tabela 1 as concentrações utilizadas em todo o estudo da degradação do corante AZM. Vale ressaltar que as concentrações dos íons foram estabelecidas a tomando como base a resolução do CONANA nº 40/2011 [38].

Tabela 1: Concentrações de H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} utilizadas no estudo da degradação do corante AZM.

Variáveis	Nível (-) /mg L ⁻¹	Ponto central (0) /mg L ⁻¹	Nível (+) /mg L ⁻¹
H_2O_2	50	75	100
Fe^{2+}	4	8	12
Fe^{3+}	4	8	12
Cu^{2+}	-	-	12

Dessa forma, todas as combinações utilizadas a partir do planejamento fatorial 2^2 estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2: Planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central utilizado para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 e dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} da degradação do corante AZM.

Experimento	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{Cu}^{2+}$	H_2O_2
1	(-)	(-)
2	(-)	(+)
3	(+)	(-)
4	(+)	(+)
5	(0)	(0)
6	(0)	(0)
7	(0)	(0)

4.2 Curva de calibração do corante AZM

Antes de iniciar os experimentos, fez-se a curva de calibração partindo de uma solução estoque do corante AZM.

Para o preparo das soluções diluídas nas concentrações desejadas, preparou-se a solução estoque do AZM (100 mg L^{-1}) e corrigiu-se o valor do pH com uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Vetec) até pH 2,5. Em seguida retiraram-se pequenas alíquotas de cada solução previamente diluída e fez-se a medição da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis (modelo NOVA 2000) no $\lambda = 665 \text{ nm}$.

4.3 Degradação do corante AZM

O roteiro descrito a seguir foi repetido para as combinações descritas no planejamento fatorial, alterando apenas concentração das variáveis escolhidas.

O processo de degradação foi realizado em um recipiente de compartimento único com capacidade de 250 mL e contendo um total de 100 mL da solução do corante. As quantidades de H_2O_2 e íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} foram

adicionados de acordo com a combinação fatorial descrita na Tabela 2. Após a adição de todos os reagentes, o recipiente foi fixado em uma mesa de agitação. Alíquotas (1,5 mL) foram coletadas em tempos pré-determinados de 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. A medida da absorbância foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis no $\lambda = 665$ nm. Vale ressaltar que todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente (± 27 °C). Para o preparo de todas as soluções foi utilizado água ultra pura ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

4.4 Determinação do ferro residual solúvel

Dessa forma as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual ao final dos ensaios de degradação do corante foram determinadas espectrofotometricamente pelo método colorimétrico da ortofenantrolina [31].

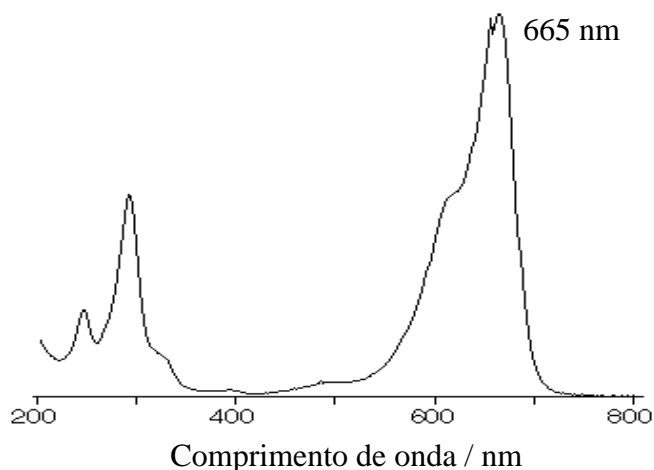
Fez-se, portanto, a curva de calibração da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + ortofenantrolina (Sigma Aldrich) para determinação de íons Fe^{2+} residual após a degradação do corante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectro UV-Vis e curva de calibração do AZM

A partir de uma solução estoque de 100 mg L^{-1} de concentração do AZM, realizou-se o estudo espectrofotométrico da varredura do comprimento de onda em função da absorbância obtida. Dessa forma, foram preparadas soluções em diversas concentrações do AMZ a partir da sua solução estoque para a obtenção da curva de calibração. A literatura [32] relata que a absorção máxima do AZM em solução aquosa é 665 nm , tal como pode ser observado na Figura 2.

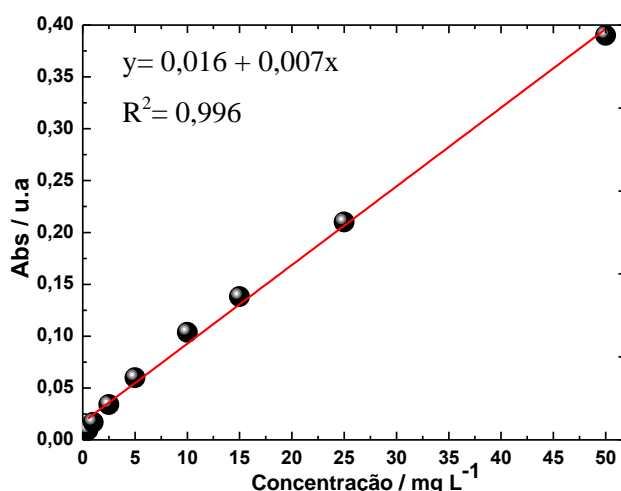
Figura 2: Espectro UV-Vis da solução aquosa em meio ácido do corante azul de metileno.



Observa-se que o espectro UV-VIS do AZM apresenta três bandas de absorção bem definidas: uma na região visível (665 nm) e duas na região do UV (~ 250 e 300 nm). A banda em 665 nm está associada com a remoção da cor e pode ser atribuída à ruptura das ligações em relação ao grupo metilênico ($-\text{RNCH}_3$), enquanto as bandas na região do UV estão associadas com as transições $\pi-\pi^*$ das unidades aromáticas [32].

Para determinar as concentrações remanescentes do AZM nas soluções após os testes de oxidação da molécula do corante, utilizou-se a equação da reta que foi obtida por meio da curva de calibração (Figura 3).

Figura 3: Curva de calibração obtida em diversas concentrações para o corante AZM.



5.2 Degradação do corante AZM

5.2.1 Remoção de cor

Para análise do acompanhamento da redução espectral ($\lambda = 665$ nm) em todos os experimentos, a equação 5 foi utilizada para a determinação da remoção da cor. Em que Abs_0 e Abs_t é a absorbância no tempo inicial e no tempo t respectivamente.

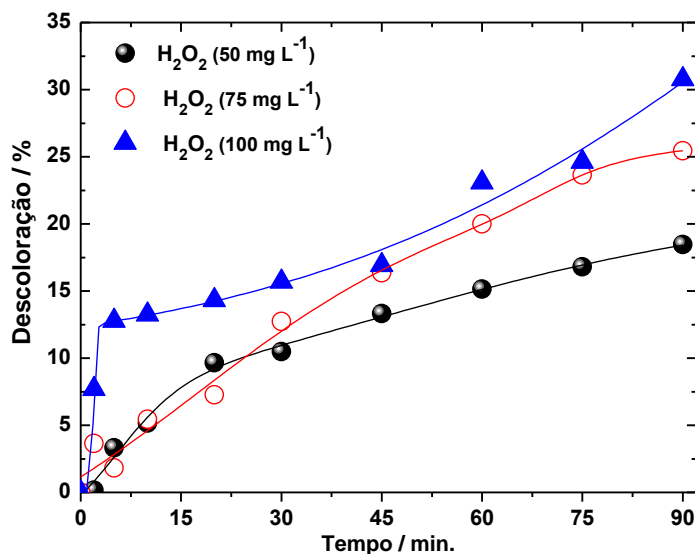
$$\text{Remoção de cor (\%)} = 1 - \left(\frac{Abs_{(AZM)_t}}{Abs_{(AZM)_0}} \right) \times 100 \quad (5)$$

5.2.1.1 Adição do H_2O_2

Inicialmente foram realizados experimentos de degradação somente com a adição do H_2O_2 [(-), ponto central (0) e (+)] na solução do AZM. De acordo com os valores de absorbância obtidos, provavelmente houve uma pequena redução espectral, indicando uma menor eficiência na remoção de cor do AZM, como pode ser observado na Figura 4. Neste caso, independente da concentração do H_2O_2 , a oxidação do corante ocorre diretamente pela ação da molécula de $\bullet OH$ produzida pelo H_2O_2 , como mostrado na equação 6.



Figura 4: Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por H₂O₂ em diferentes concentrações (50, 75 e 100 mg L⁻¹); pH 2,5.



O máximo de remoção de cor alcançado foi respectivamente de 18,5%, 25,4% e 30,8% em 90 minutos de experimento para 50, 75 e 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ adicionado no processo de degradação. Ou seja, quanto maior a concentração do H₂O₂ maior a taxa de descoloração do corante. Assim, pode-se dizer que a concentração de H₂O₂ quando analisada isoladamente influi diretamente no processo de degradação, e que uma variação indica (mesmo que mínima) que pode haver uma interação entre as variáveis testadas e a contribuição do H₂O₂ não pode ser desprezada, o que pode ser observado pela equação 12.



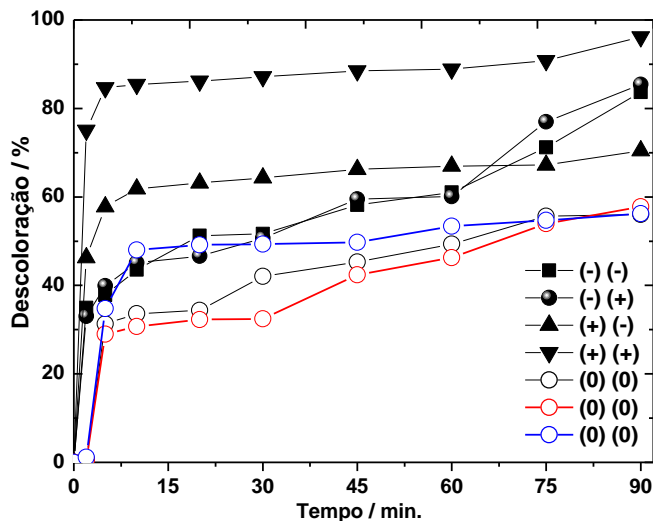
Vale ressaltar que, de maneira geral, a eficiência de degradação no processo Fenton pode ser significativamente melhorada com o aumento da concentração de H₂O₂, até o limite em que o seu efeito sequestrante (de $\bullet\text{OH}$) (equação 12), provoca perdas substanciais de eficiência. Deste ponto de vista, contar com um sistema de adição contínua de H₂O₂ representa uma das melhores alternativas de aplicação, desde que a concentração de formas ferrosas seja mantida durante o tratamento [33].

Sendo assim, estudaram-se diferentes proporções de H_2O_2 e íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} , a fim de verificar qual a melhor razão e/ou combinação dos mesmos durante o processo de degradação do corante AZM, além também de comparar as cinéticas de degradação durante o processo.

5.2.1.2 Fenton com Fe^{2+}

Observa-se na Figura 5 que com o aumento da quantidade dos íons Fe^{2+} (de 4 para 12 mg L^{-1}) na solução do corante, há um aumento na taxa de degradação do AZM.

Figura 5: Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em diferentes concentrações; pH 2,5.

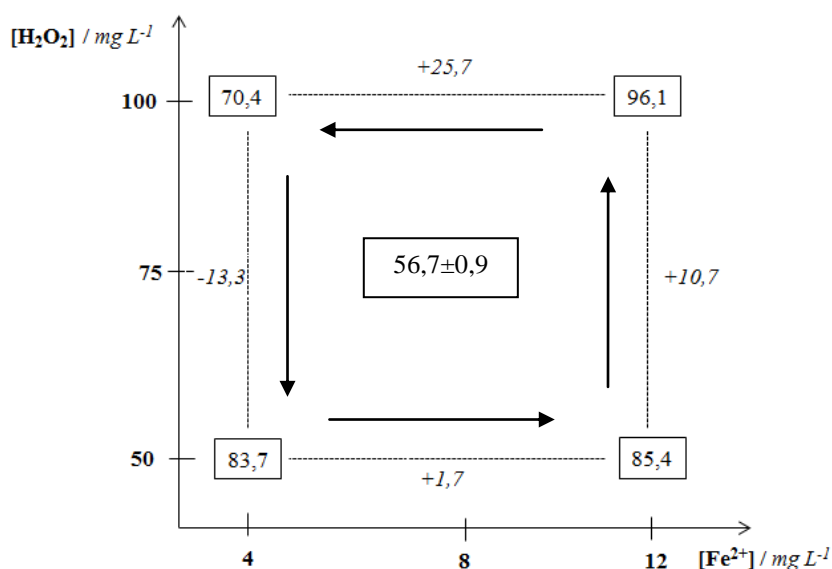


Considerando os resultados obtidos a partir do planejamento fatorial, é possível observar que o experimento 4 o qual apresenta os níveis máximos de concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} (100 mg L^{-1} e 12 mg L^{-1} respectivamente) foi a melhor condição, alcançando o máximo de remoção de cor em 96,1%. O desvio padrão calculado ($\pm 0,9$) para o erro experimental no ponto central não representa uma diferença significativa entre as condições dos experimentos, pois a variabilidade total do processo acabou sendo pequena seguindo uma boa especificidade. Dessa forma a condição experimental 4 foi escolhida para realizar o estudo das cinéticas de degradação pelo processo Fenton.

Deste modo, mesmo se tratando das concentrações máximas de Fe^{2+} e H_2O_2 , o que acarreta o consumo um pouco maior dos reagentes, ainda assim estas condições tornam o processo de degradação do AZM bastante favorável e importante para implementação de “projetos” em maior escala.

Com base nos dados obtidos na melhor condição de degradação do corante AZM quando utilizado íons Fe^{2+} , os resultados obtidos podem ser representados de forma geométrica a partir do planejamento fatorial de experimentos. Essa representação é mostrada na Figura 6.

Figura 6: Representação geométrica dos efeitos da otimização do processo Fenton para a degradação do corante AZM quando utilizado íons Fe^{2+} .



A Figura 6 mostra que nas maiores concentrações de H_2O_2 (+) combinado com a menor concentração do catalisador Fe^{2+} (-) não é obtido um resultado apreciável em termos de descoloração. Isso provavelmente se deve ao fato da da formação de maiores quantidades de $\bullet\text{O}_2\text{H}$ assim como também possíveis reações intermediárias. Se compararmos com a condição com o menor nível H_2O_2 (-) e Fe^{2+} (-) obtém-se um melhor resultado quando comparada com condição citada

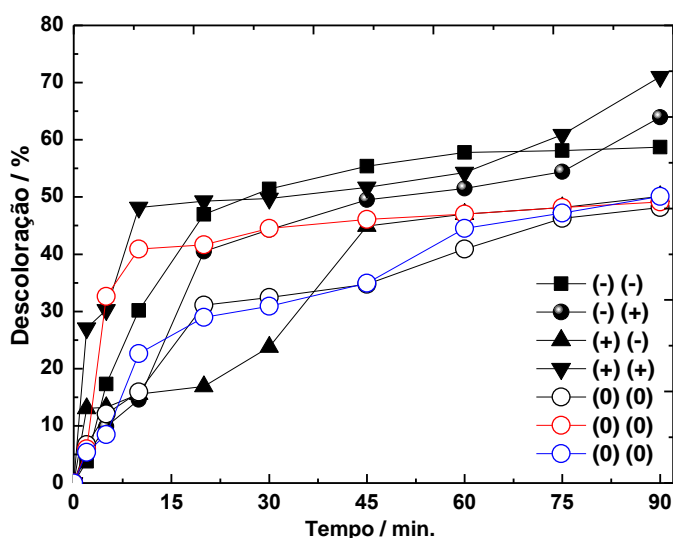
anteriormente. Esse desempenho foi aumentado para as outras condições experimentais realizadas.

5.2.1.3 Fenton com Fe^{3+}

Com base nos dados obtidos a partir do planejamento fatorial, realizaram-se experimentos com a adição de íons Fe^{3+} a fim de comparar o aumento da taxa de degradação do AZM neste caso, assim como também verificar o aumento da cinética da reação.

Nota-se na Figura 7 que todos os experimentos realizados nas diferentes proporções H_2O_2/Fe^{3+} seguem a mesma tendência dos experimentos realizados com a adição de íons Fe^{2+} , no entanto ocorre um decréscimo na remoção de cor do corante em todos os testes realizados. Dessa forma seguindo a mesma convergência experimental, a remoção de cor para a condição onde se utilizou o máximo de Fe^{2+} e H_2O_2 , foi de 71%, ou seja, houve uma diminuição de 25% em termos de eficiência de degradação do corante AZM.

Figura 7: Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons H_2O_2/Fe^{3+} em diferentes concentrações; pH 2,5.

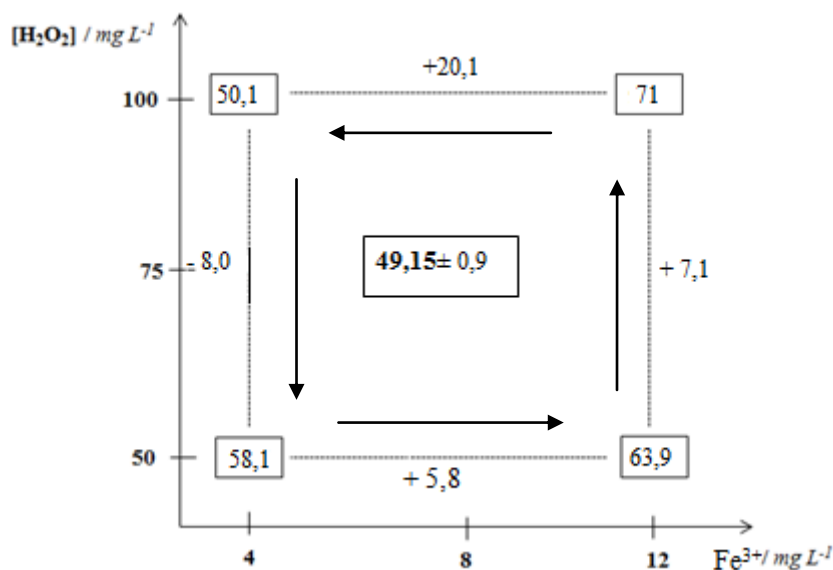


O entendimento para que a reação com íons Fe^{2+} seja mais eficiente, se deve ao fato de que ocorre formação direta de $\bullet OH$ (Eq. 1) em solução, fazendo

com que haja então uma maior taxa de oxidação do corante durante o processo Fenton. Por outro lado, como mostrado nas Eq. 2 e 3 (reação com íons Fe^{3+}) a formação de $\bullet\text{OH}$ se dá de forma indireta em solução, ou seja, com a formação imediata do complexo aquo- Fe^{2+} . Este por sua vez pode reagir com os ácidos mono e dicarboxílicos [34], oriundos do próprio processo de degradação, diminuindo assim a eficiência durante o processo [15-17,30].

Obteve-se também a representação geométrica (Figura 6) do processo Fenton com íons Fe^{3+} e de acordo com os dados obtidos, verifica-se a mesma tendência experimental seguida pelos experimentos que utilizaram o processo Fenton com íons Fe^{2+} .

Figura 8: Representação geométrica do efeito da otimização do processo Fenton para a degradação do corante AZM quando utilizado íons Fe^{3+} .



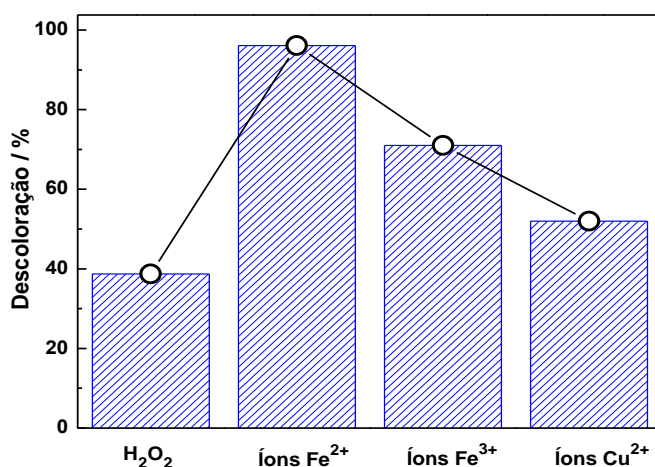
5.2.1.4 Fenton modificado com Cu^{2+}

Com o objetivo de aumentar o efeito catalítico durante as reações Fenton, foram utilizados íons Cu^{2+} como alternativa para tornar mais eficiente o processo de degradação do AZM. A literatura relata que em condições otimizadas, os pares redox do tipo $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ [35], $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ [36] e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [36] quando

adicionados ao par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ aumentam a eficácia do processo em termos de decaimento de concentração.

Como melhor forma de visualização da taxa de remoção de cor do AZM, é mostrada na Figura 9 a remoção de cor total obtida em 90 minutos de degradação para o máximo de H_2O_2 , íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} . Verifica-se que quando adicionado íons Cu^{2+} (12 mg L^{-1}) na solução do AZM, o processo não é tão eficaz quando comparado aos outros dados obtidos, ou seja, atingindo somente 52% de remoção de cor. Isso provavelmente se deve às diversas reações paralelas que ocorrem no meio, e provavelmente pelo excesso de H_2O_2 , assim como também o sequestro de $\bullet\text{OH}$.

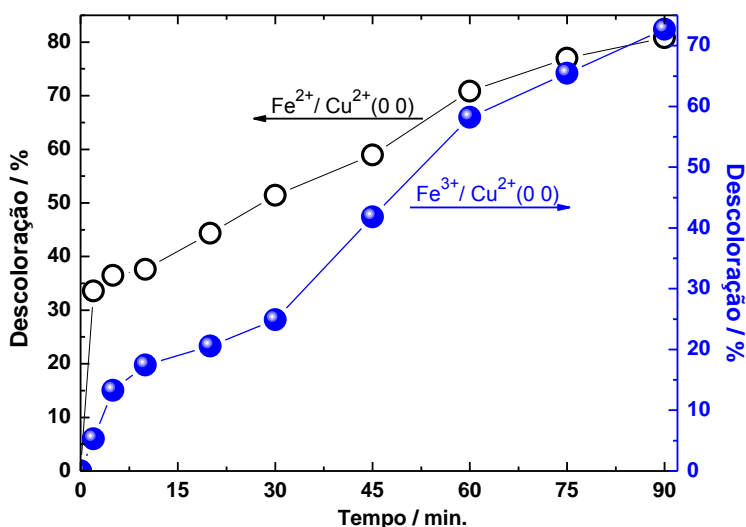
Figura 9: Remoção da cor do corante AZM em 90 min em função da adição dos íons ferro e cobre durante a oxidação química por processo Fenton. Condição experimental: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}]= 12 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+} \text{ e } \text{Fe}^{3+}]= 12 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,5.



Dessa forma, a condição experimental escolhida para a adição de íons Cu^{2+} na solução do corante juntamente com os íons ferro foi o ponto central (0 0), ou seja, os experimentos 5, 6 e 7. Nestes experimentos houve pouca eficiência em termos de remoção de cor, tanto para a degradação com o Fe^{2+} ou Fe^{3+} , alcançando $56,7\% (\pm 0,9)$ e $49,1\% (\pm 0,96)$ de descoloração respectivamente.

Pode-se então verificar na Figura 9 que para o experimento Fenton com Fe^{2+} houve um acréscimo de 56,7 para 81% na remoção da cor do corante AZM quando adicionado íons Cu^{2+} . Já para o processo que utilizou íons Fe^{3+} houve um acréscimo de 49 para 72%.

Figura 10: Remoção da cor do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Condição experimental: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 75 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}]= 8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}]= 8 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,5.



Essa maior conversão do H_2O_2 para $\bullet\text{OH}$ no sistema é devido à redução do Cu^{2+} a Cu^+ com $\bullet\text{O}_2\text{H}$ a partir da reação 7 e/ou com radicais orgânicos ($\bullet\text{R}$) (equação 8). Em seguida ocorre a regeneração do Cu^{2+} devido à oxidação de Cu^+ com H_2O_2 o que resulta em $\bullet\text{OH}$ a partir da reação 9. Dessa forma, esse resultado positivo da atividade “cocatalítica” dos íons Cu^{2+} no processo Fenton pode ser escrito pela equação 10 que mostra a regeneração dos íons Fe^{2+} .



5.2.2 Decaimento da concentração

Com a finalidade de monitorar o decaimento da concentração e confirmar a eficiência do processo Fenton, realizou-se um estudo cinético durante a degradação do corante AZM. A porcentagem do decaimento da concentração do corante foi obtida a partir da equação 11.

$$\text{Dec. da concentração (\%)} = \left(1 - \frac{C_{(AZM)_t}}{C_{(AZM)_0}} \right) \times 100 \quad (11)$$

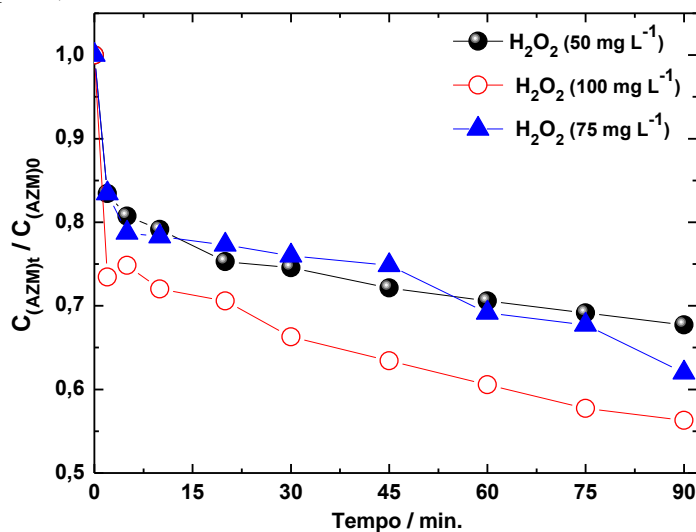
A cinética do decaimento da concentração e a constante de velocidade aparente (k_{app}) de pseudo-primeira ordem foram obtidas a partir do declive da relação \ln [concentração do corante (mg L^{-1})] em função do tempo de degradação (min). Essa relação é mostrada na equação 12:

$$\ln \frac{C_{(AZM)_t}}{C_{(AZM)_0}} = -k_{app} t \quad (12)$$

5.2.2.1 Adição de H_2O_2

A Figura 10 mostra que houve um decaimento da concentração do corante de 18% ($k_{app} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), 25,4% ($k_{app} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e 30,8% ($k_{app} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) quando adicionado somente o H_2O_2 nas concentrações de 50, 75 e 100 mg L^{-1} respectivamente. Era de se esperar que o decaimento na concentração do AZM fosse baixo, uma vez que a cinética de degradação é lenta, tal como mostrado na seção 5.2.1.1.

Figura 11: Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por H₂O₂ em diferentes concentrações (50, 75 e 100 mg L⁻¹); pH 2,5.



5.2.2.2 Fenton com Fe²⁺ e Fe³⁺

O decaimento da concentração do AZM na presença dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ é mostrado nas Figuras 12 e 13 respectivamente. Pode-se observar que quando adicionado os íons Fe²⁺ no processo, ocorre um significativo decaimento na concentração, principalmente para os níveis altos (+ +) onde são utilizadas as máximas concentrações de H₂O₂ e íons Fe²⁺. Para este caso houve um decaimento na concentração do AZM de 99,4% ($k_{app} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), enquanto que para o processo utilizando os íons Fe³⁺ o máximo de decaimento de concentração alcançado foi de 77% ($k_{app} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) em 90 minutos de experimento. Destaca-se também que houve um aumento nos valores de k_{app} quando comparado com os experimentos que utilizaram somente o H₂O₂.

Vale ressaltar que quando comparados diretamente, os valores de decaimento de concentração e remoção de cor, este último apresenta taxas de remoção menores. Dessa forma, provavelmente durante a ruptura da molécula do AZM ocorre a formação de subprodutos de degradação que apresentam ainda alguma coloração.

Figura 12: Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em diferentes concentrações; pH 2,5.

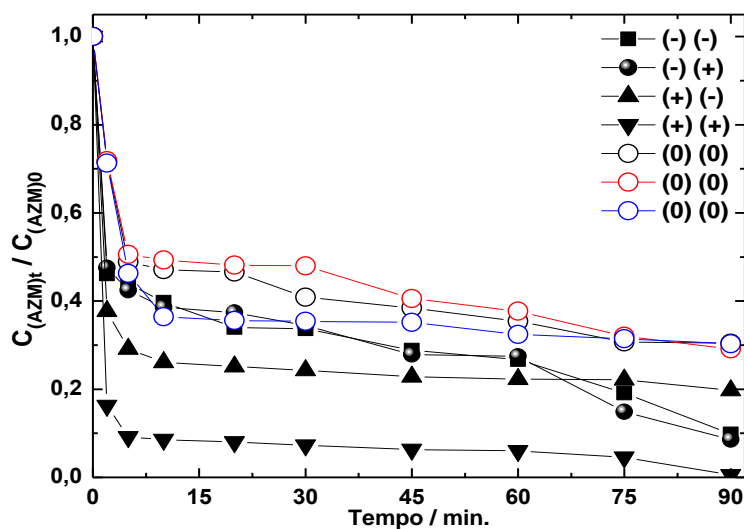
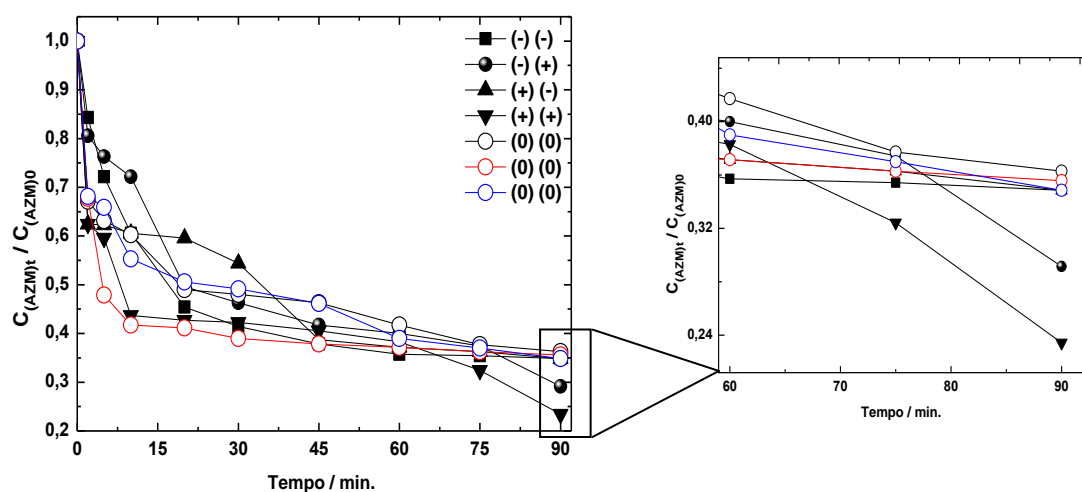
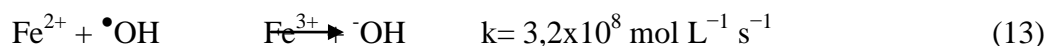


Figura 13: Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ em diferentes concentrações; pH 2,5.



Verifica-se também que após aproximadamente 20 minutos de reação, o decaimento na concentração do AZM tende a se tornar constante. Provavelmente isso dá pela formação de subprodutos de degradação, e o íons Fe^{3+} que ao reagir com H_2O_2 produz $\bullet\text{O}_2\text{H}$, o que causa um segundo processo de decomposição mais lento devido às reações paralelas (principalmente a Eq. 13) que competem com a

molécula do corante para a formação de $\bullet\text{OH}$ e o consumo de H_2O_2 , diminuindo portanto a taxa de degradação [30].



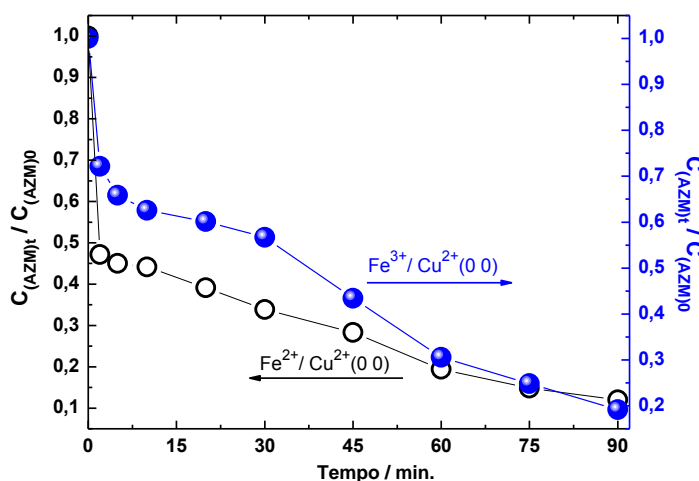
5.2.2.3 Fenton modificado com Cu^{2+}

Da mesma forma que foi observado nos resultados obtidos para a remoção de cor do AZM com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , o efeito da adição dos íons Cu^{2+} em termos de decaimento de concentração segue a mesma tendência.

Ocorre uma diminuição da eficiência do processo quando adicionada a máxima quantidade de íons Cu^{2+} (12 mg L^{-1}) no processo de degradação, onde o máximo de decaimento da concentração do AZM foi 58%. Dessa forma, o estudo da cinética de degradação foi realizado a partir das concentrações determinadas pelo ponto central (0 0), ou seja, a condição otimizada para este caso.

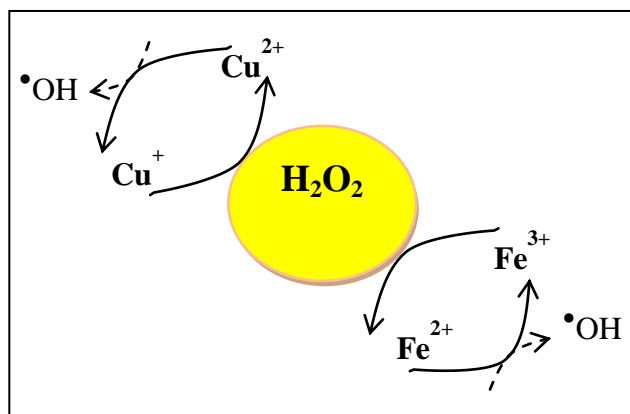
Observa-se então na Figura 14 que houve um decaimento de 88% quando utilizado os íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ no processo de degradação e 80% quando utilizado os íons Cu^{2+} na presença de Fe^{3+} . Vale ressaltar que a concentração de H_2O_2 é 75 mg L^{-1} .

Figura 14: Decaimento da concentração do corante AZM em função do tempo durante a oxidação química por processo Fenton utilizando íons $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Condição experimental: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}] = 8 \text{ mg L}^{-1}$, pH 2,5.



Como mencionado anteriormente, esse processo se dá pela redução do Cu^{2+} a Cu^+ durante a degradação do AZM e que conseqüentemente ocorrerá a ativação do H_2O_2 (Figura 14) pelos pares redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, resultando em $\bullet\text{OH}$ e este por sua vez irá oxidar a molécula do AZM [37].

Figura 15: Ativação da molécula de H_2O_2 durante a degradação do corante AZM pelos pares redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

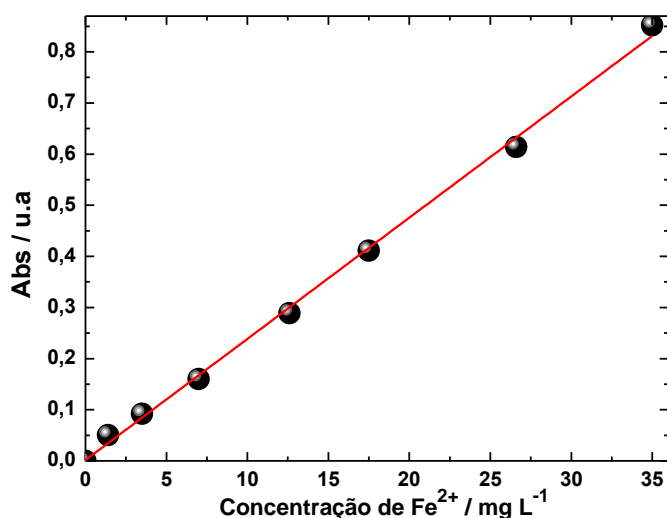


5.2.3 Determinação de ferro residual solúvel

A quantidade de ferro residual solúvel foi determinada somente para o planejamento experimental do nível (+ +): $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+} \text{ e } \text{Fe}^{3+}] = 12 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, onde houveram os melhores resultados em termos de remoção de cor e decaimento de concentração do corante.

Sendo assim, utilizou-se o método colorimétrico da ortofenantrolina e construiu-se uma curva de calibração (Figura 16) cuja equação obtida foi $y = 0,00153 + 0,023x$ ($R^2 = 0,9976$), em que y é a absorbância medida e x a concentração de ferro (mg L^{-1}).

Figura 16: Curva de calibração da solução de FeSO_4 (II) + ortofenantrolina para determinação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} residual ao final do processo de degradação do corante AZM em meio ácido.



Com base na curva de calibração, observa-se que as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual solúvel quando utilizado íons Fe^{2+} no processo Fenton, foi de 6,2 e 5,8 mg L^{-1} respectivamente. Para o processo em que foram adicionados os íons Fe^{3+} em solução, a concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual foi de 7,1 e 4,9 mg L^{-1} respectivamente.

Esse resultado leva a crer que a quantidade de Fe^{2+} e Fe^{3+} residual solúvel ao final do processo de degradação não foi totalmente utilizado no processo, podendo então o efeito catalítico ser prosseguido no sistema. Porém destaca-se também que para tal, deveria haver ainda resquícios de H_2O_2 no meio, mas este foi totalmente consumido ao final do processo.

6. CONCLUSÕES

No estudo da degradação do corante AZM ficou evidente a elevada capacidade de degradação pelos processos Fenton e Fenton modificado com íons Cu^{2+} . A condição onde foram utilizadas as máximas concentrações de H_2O_2 e íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (100 mg L^{-1} e 12 mg L^{-1}) resultaram em elevadas taxas de remoção de cor e decaimento da concentração do corante AZM. Sendo, portanto esta a condição otimizada a partir do planejamento fatorial.

Em relação à cinética do processo, constatou-se que o maior valor de k_{app} obtido foi para o experimento com adição de íons Fe^{2+} (nível + +) quando comparados aos processos de degradação com íons Fe^{3+} e H_2O_2 apenas.

Quando adicionados os íons Cu^{2+} ao processo de degradação juntamente aos os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} , a condição otimizada para este caso passou a ser o ponto central, onde a concentração de H_2O_2 foi de 75 mg L^{-1} e dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} foi de 8 mg L^{-1} . Para estes experimentos houve uma remoção de cor de 81% e decaimento de concentração de 88% quando utilizado $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ no processo de degradação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ANILKER, R.; CLARKE, E.A.; MOSER, P. Use of partition coefficient as an indicator of bioaccumulation tendency of dyestuffs in fish. **Chemosphere**, v. 10, n. 3, p. 263-274, 1981.
- 2- VENKATA L. R.P.; KI-HYUN, K. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, n. 9, p. 325–335, 2015.
- 3- RASOUL, G.M.A.; SALEM, M.E.A.; MECHAEL, A.A.; HENDY O.M.; ROHLMAN, D.S.; ISMAIL, A.A. Effects of occupational pesticide exposure on children applying pesticides. **Neurotoxicology**, v. 29, n. 5, p. 833–838, 2008.
- 4- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma revisão. **Holos**, v. 5, n. 29, p. 98-106, 2013.
- 5- SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.M. Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.
- 6- LEON, L.E. Amperometric flow-injection method for the assay of l-ascorbic acid based on the photochemical reduction of methylene blue. **Talanta**, v. 43, n. 8, p. 1275-1279, 1996.
- 7- JU, H.; ZHOU, J.; CAI, C.; CHEN, H. The electrochemical behavior of methylene blue at a microcylinder carbon fiber electrode. **Electroanalysis**, v. 7, n. 12, p. 1165, 1995.
- 8- REYES, F.G.; VALIM, M.F.; VERCESI, A.E. Effect of organic synthetic food colours on mitochondrial respiration. **Food Additives and Contaminants**, v. 13, n. 1, p. 5-11, 1996.
- 9- RING, J.; BROCKOW, K.; BEHRENDT, H. Adverse reactions to foods. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 756, n. 1, p. 3-10, 2001.
- 10- ROBINSON, T.; MACMCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
- 11- BEYDILLI, M.I.; PAVLOSTAHIS, S.G.; TINCHER, C. Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. **Water Science Technology**, v. 38, n. 4-5, p. 225-232, 1998.

- 12- BRILLAS, E.; CABOT, P.L.; CASADO, J. Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial applications. **New York: Marcel Dekker**, v. 1, n. 1, p. 235-304, 2003.
- 13- STASINAKIS, A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - a mini review. **Glob NEST J**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.
- 14- VALLEJO, M.; ROMAN, M.F.S.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Overview of the PCD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced chlorocuprate (I) ionic liquid: Electrochemical determination of mass transport properties. **Chemosphere**, v. 118, n. 1, p. 44–56, 2015
- 15- BARB, W.G., BAXENDALE, J.H., GEORGE, P. And Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. II. The ferric ion reaction. **Transactions Faraday Society**, v.47, n. 1, p.591-616, 1951.
- 16- WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. **Journal American Chemical Society**, v.95, n. 9, p. 2987–2991, 1973.
- 17- MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 1, p.105–145, 2009.
- 18- VALNICE, M.B.Z; ALVES, P.C. O descarte dos corantes têxteis; **Ciência Hoje**. v. 29, n. 1, p. 61-64, 2001.
- 19- OLIVIERA, L.C.A; GONÇALVES, M; OLIVEIRA, D.Q.L; GUARIEIRO, A.L. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goetitas contendo nióbio. **Química Nova**, v.30, n. 4, p. 925-929, 2007.
- 20- GUARATANI, C.C.I; VALNICE; M.B.Z. Revisão corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.71-78, 2000.
- 21- ROBERTO, C.L.S.; PERALTA,P.Z. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/ peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p.226-228, 2005.
- 22- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente do Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 17 de março de 2005. Seção 1, p 58.
- 23- CONCHON, J. A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Base Têxtil**, v.123, p. 1-5, 1999.
- 24- ALFREDO, A.P.C.; GONÇALVES, G.C.; LOBO, V.S.; MONTANHER, S.F. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leite fixo. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 6, p.1909-1920, 2015.
- 25- CHEN, N.L.M. Electrochemically Assisted Sol–Gel Process for the Synthesis of Polysiloxane Films Incorporating Phenothiazine Dyes Analogous to Methylene Blue.

Structure and Ion-Transport Properties of the Films via Spectroscopic and Electrochemical Characterization. **Chemistry Materials**, v.9, n. 11, p. 2621-2631, 1997.

26- MERCK MILLIPORE. Azul de metileno. Disponível: <[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methylene-blue-\(C.I.2015\),MDA_CHEM-159270](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methylene-blue-(C.I.2015),MDA_CHEM-159270)>. Acessado em: 20 de Janeiro de 2016.

27- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução normativa nº 51, de 18 de setembro de 2002. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de setembro de 2002. Seção 1, p 13.

28- WU, Y.; LERNER, D.N.; BANWART, S.A. ; THORNTON, S.F.; PICKUP, R.W. Persistence of fermentative process to phenolic toxicity in groundwater. **Journal of Environmental Quality**, v. 35, n. 1, p. 2021-2025, 2006.

29- KHETAN, S.K.; COLLINS, T.J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

30- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

31- EATON, A.D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A.E.; FRANSON, M.A.H. (Ed.). Phenanthroline method / 3500-Fe B. In: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st. Washington, 2005. p. 77.

32- PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methylene blue. **Separation and Purification Technology**, v. 54, n. 3, p. 382-387, 2007.

33- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R.F.P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3922-3931, 2009.

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

35- OTURAN, N.; OTURAN, M.A. Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent. **Agronomy for Sustainable Development**. v. 25, n. 2, p. 267-270, 2005.

36- PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M.A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a

carbon felt cathode **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 1-2, p. 140-149, 2008.

37- BARROS, W.R.P, STETER, J.R. LANZA, M.R.V, TAVARES, A.C. Catalytic activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 434–441, 2016.

38- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº. 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 13 de maio de 2011. Seção 1, p 4.

ANEXO

Anexo A:

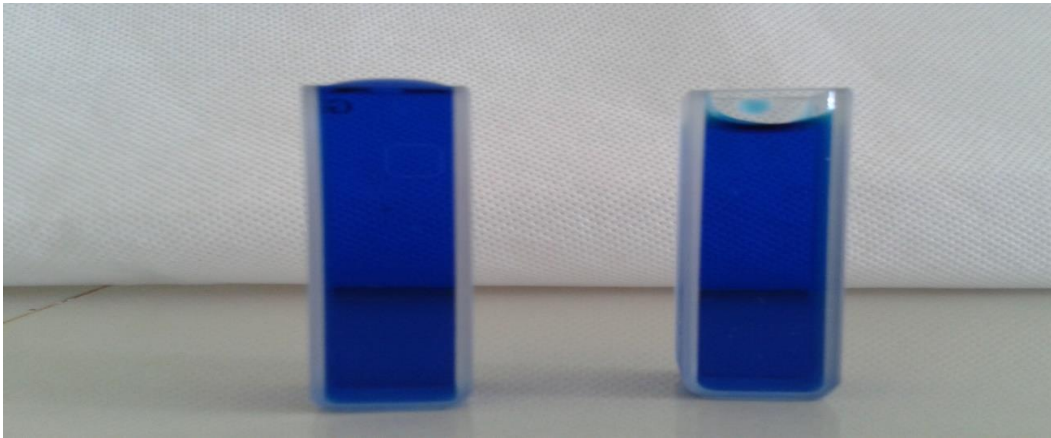


Figura A1: Degradação do corante AZM com apenas H_2O_2 na condição experimental (-).

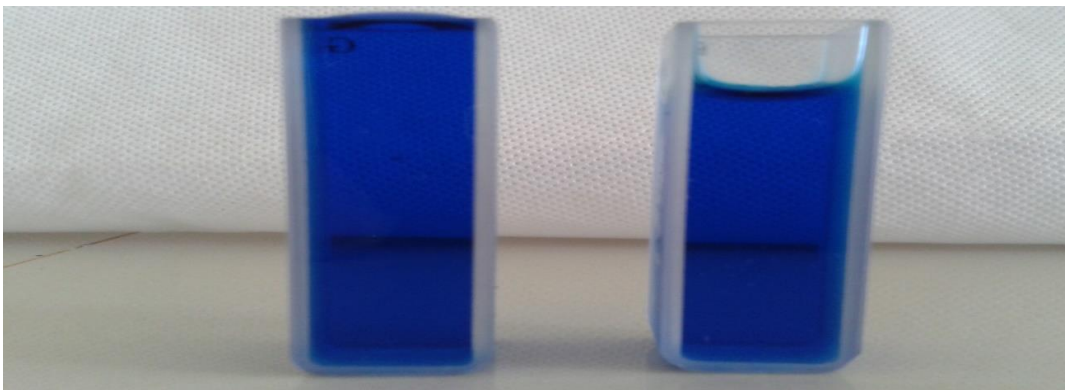


Figura A2: Degradação do corante AZM com apenas H_2O_2 na condição experimental (+).

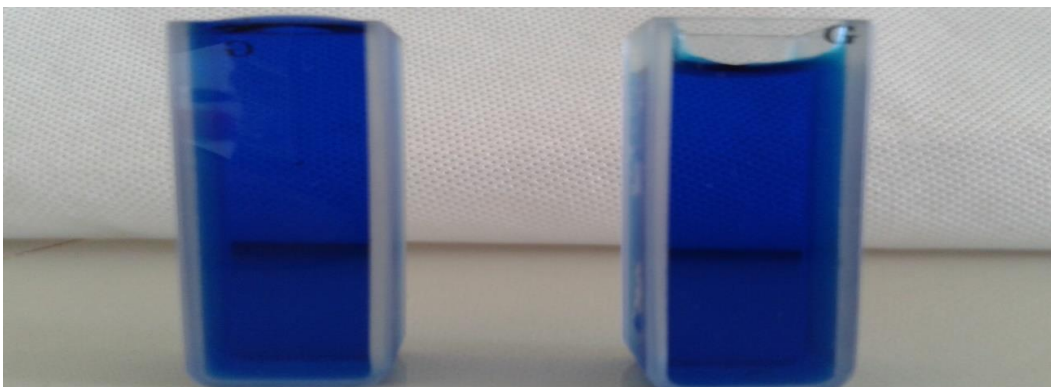


Figura A3: Degradação do corante AZM com apenas H_2O_2 na condição experimental (0).

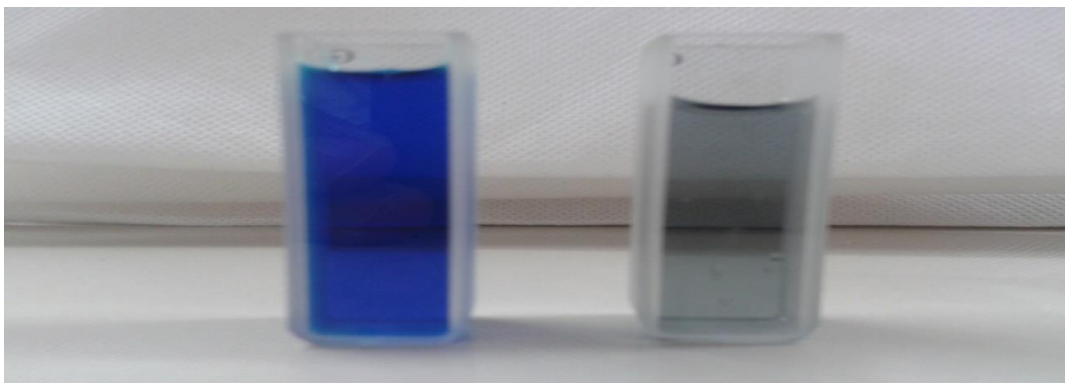


Figura A4: Degradação do corante AZM com íons Fe^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (-) e (-) respectivamente.



Figura A5: Degradação do corante AZM com íons Fe^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (-) e (+) respectivamente.

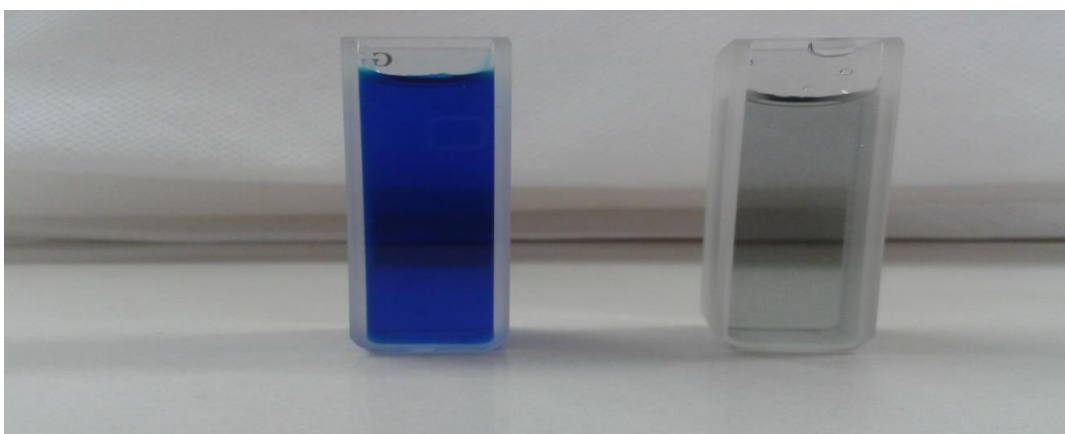


Figura A6: Degradação do corante AZM com íons Fe^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (+) e (-) respectivamente.

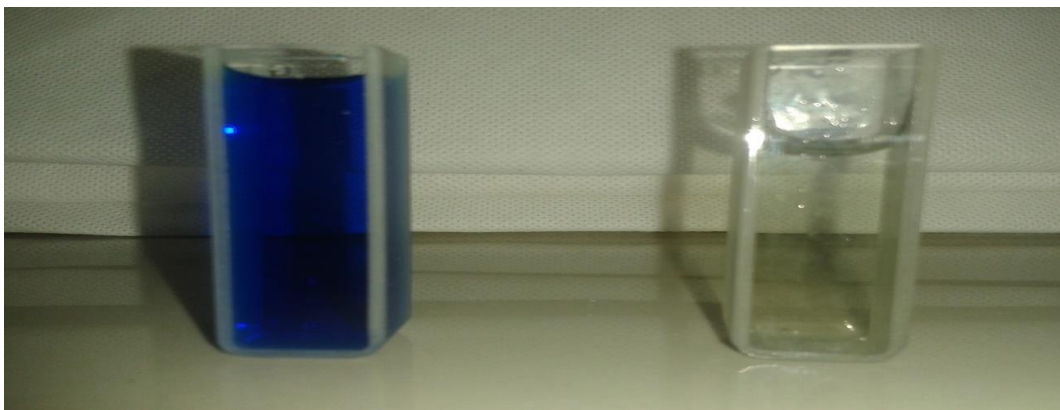


Figura A7: Degradação do corante AZM com íons Fe^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (+) e (+) respectivamente.

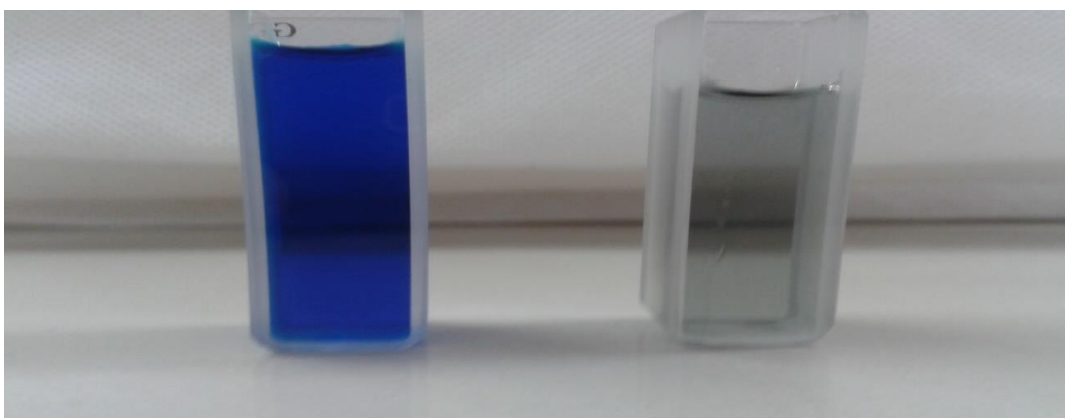


Figura A8: Degradação do corante AZM com íons Fe^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (0) e (0) respectivamente.

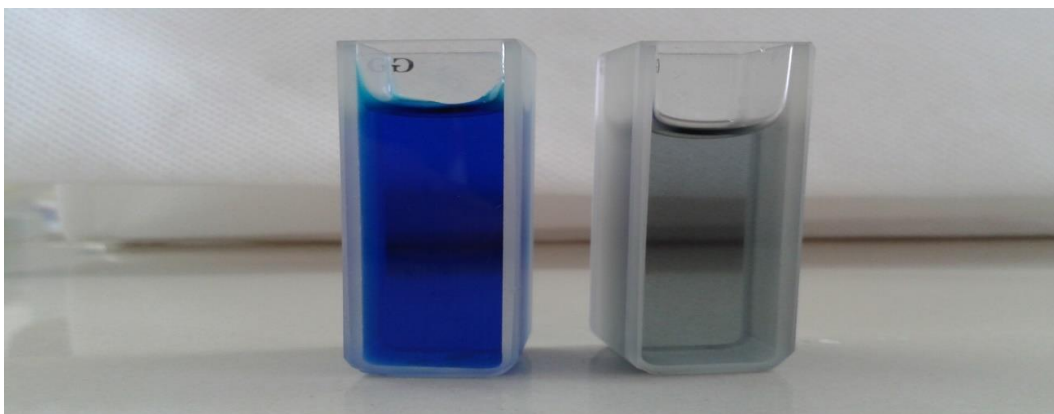


Figura A9: Degradação do corante AZM com íons Fe^{3+} e H_2O_2 na condição experimental (-) e (-) respectivamente.

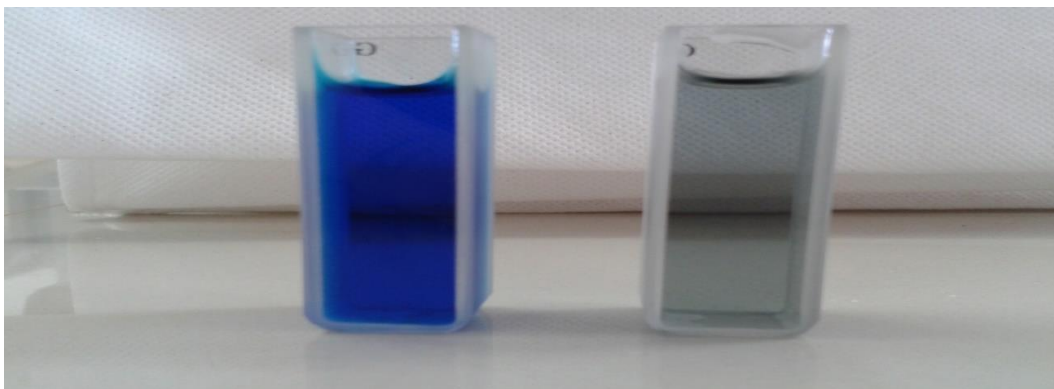


Figura A10: Degradação do corante AZM com íons Fe^{3+} e H_2O_2 na condição experimental (-) e (+) respectivamente.

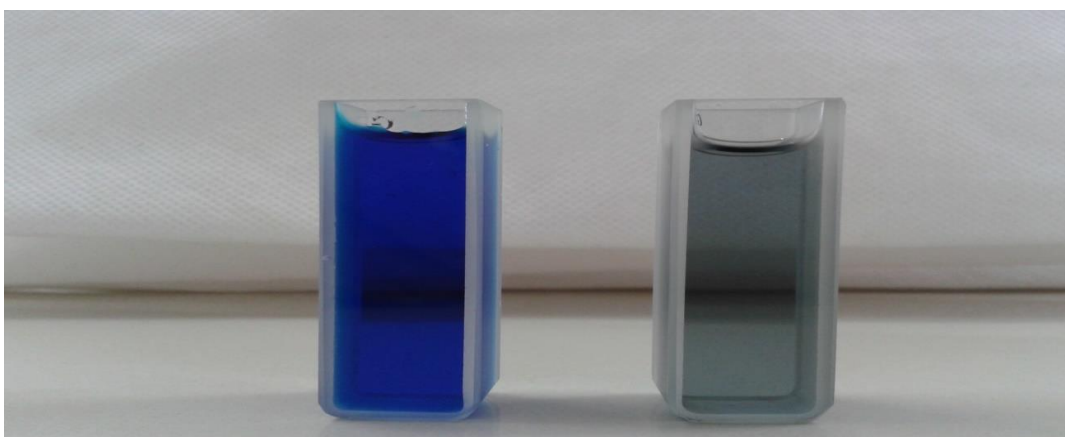


Figura A11: Degradação do corante AZM com íons Fe^{3+} e H_2O_2 na condição experimental (+) e (-) respectivamente.

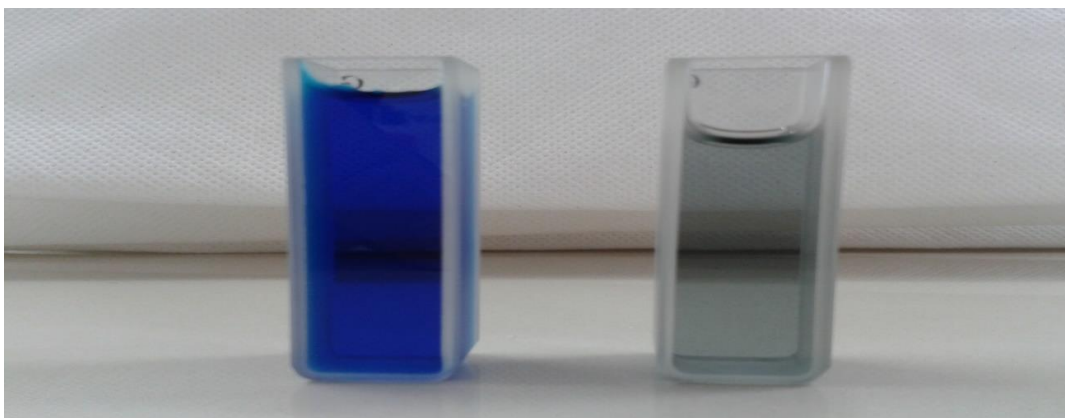


Figura A12: Degradação do corante AZM com íons Fe^{3+} e H_2O_2 na condição experimental (+) e (+) respectivamente.

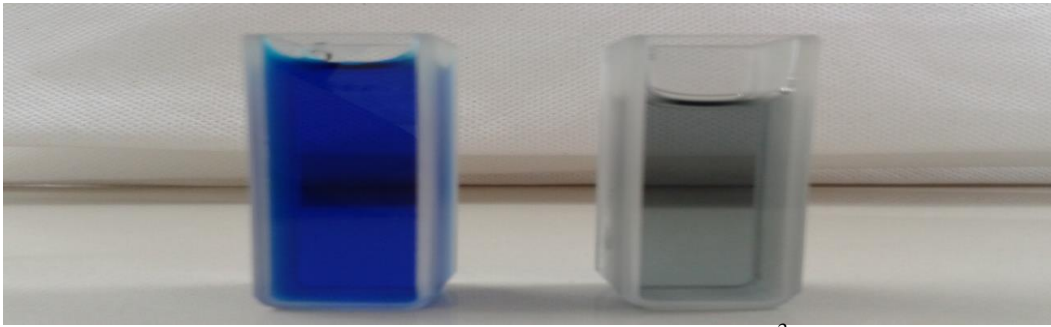


Figura A13: Degradação do corante AZM com íons Fe^{3+} e H_2O_2 na condição experimental (0) e (0) respectivamente.

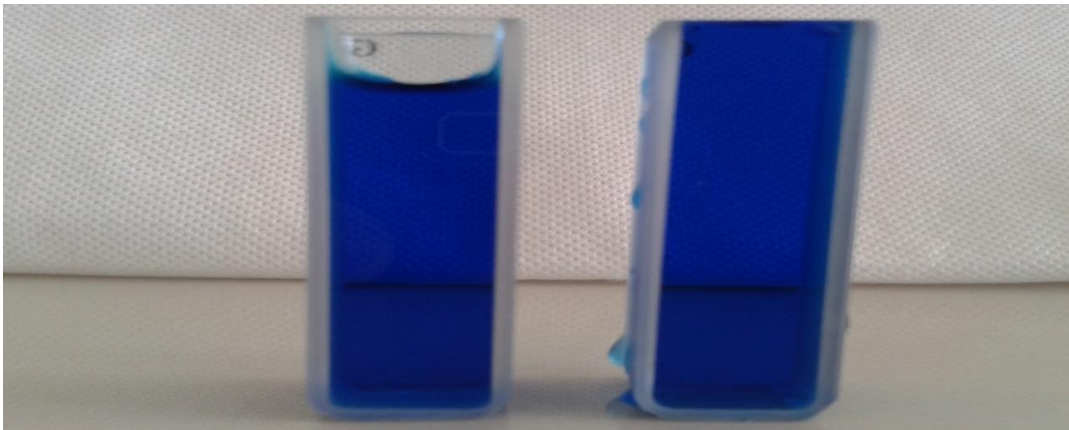


Figura A14: Degradação do corante AZM com íons Cu^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (+) e (+) respectivamente.

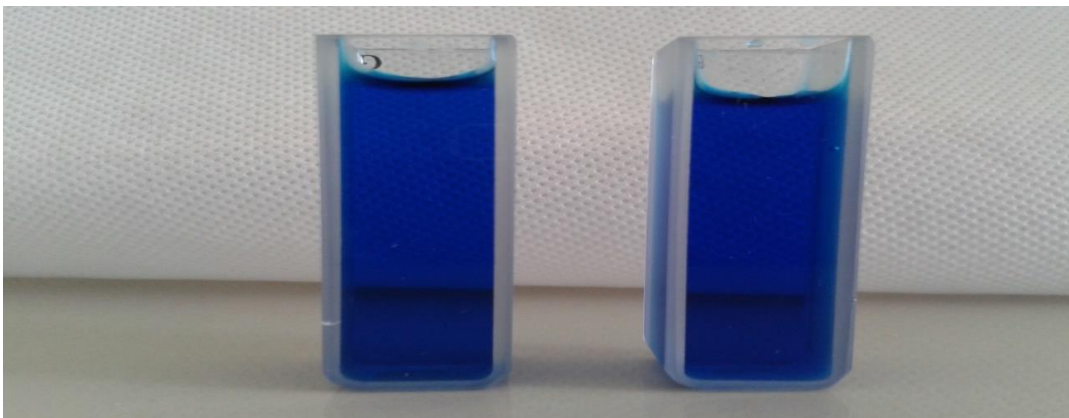


Figura A15: Degradação do corante AZM com íons Cu^{2+} e H_2O_2 na condição experimental (0) e (0) respectivamente.

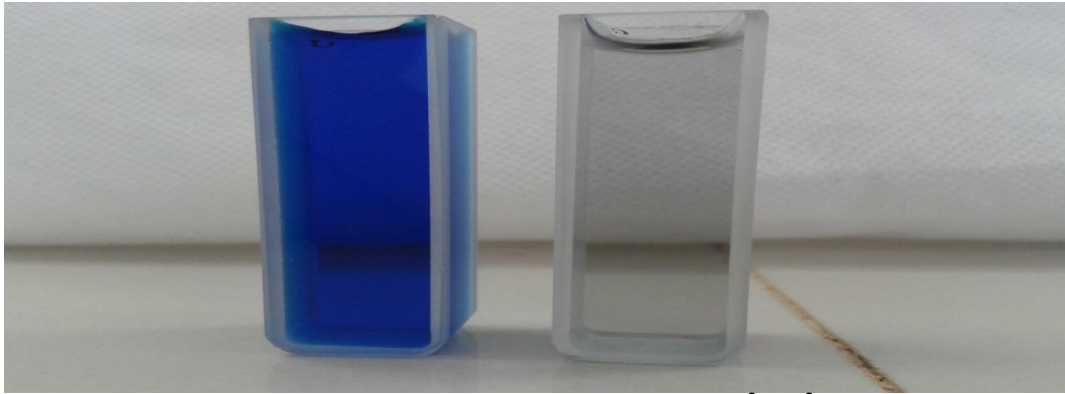


Figura A16: Degradação do corante AZM com íons $\text{Cu}^{+2}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na condição experimental (0), (0) e (0) respectivamente.

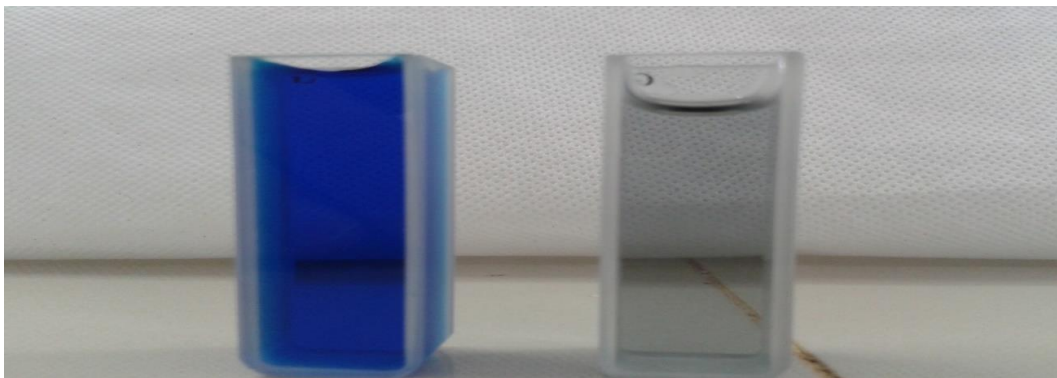


Figura A17: Degradação do corante AZM com íons $\text{Cu}^{+2}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na condição experimental (0), (0) e (0) respectivamente.