



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL-AGROQUÍMICA

**APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO FOTO-FENTON NA DESCOLORAÇÃO  
DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO CORANTE ALIMENTÍCIO AZÓICO**

**Renata Fraga de Oliveira**

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Benincá

Santo Antônio da Patrulha

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL-AGROQUÍMICA

**APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO FOTO-FENTON NA DESCOLORAÇÃO  
DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO CORANTE ALIMENTÍCIO AZÓICO**

Renata Fraga de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal do Rio  
Grande, como parte dos requisitos  
necessários à Graduação em Engenharia  
Agroindustrial - Agroquímica.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Benincá

Santo Antonio da Patrulha

2015

## RESUMO

A poluição ambiental vem aumentando ao longo das últimas décadas, devido ao destino incorreto de resíduos domésticos e industriais. O descarte de efluentes contendo corantes causam prejuízos para os corpos hídricos, pois estes compostos impedem a penetração dos raios solares, o que dificulta a realização da fotossíntese de algumas espécies, além de deixarem resíduos de cor, o que é esteticamente indesejado. Como os métodos tradicionais de tratamento de efluentes não degradam estes compostos, apenas os transferem de fase, surgiram os processos oxidativos avançados (POAs). O processo oxidativo foto-Fenton é baseado na reação entre peróxido de hidrogênio e ferro associado à radiação ultravioleta para mineralizar os compostos tóxicos e refratários, transformando-os em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e íons inorgânicos. O presente trabalho teve como objetivo estudar a aplicabilidade do processo oxidativo foto-Fenton na degradação do corante alimentício Ponceau 4R contido em solução aquosa sintética. A solução sintética foi preparada com água destilada com concentração de corante de 60 mg L<sup>-1</sup>. A descoloração foi monitorada por espectrofotômetro de absorção UV-VIS. Os ensaios foram realizados em reator encamisado para manter a temperatura da solução e com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. O processo foto-Fenton com baixas concentrações de reagentes apresentou uma eficiência de remoção da cor de aproximadamente 98% após 15 minutos de experimento. O processo Fenton com as mesmas concentrações apresentou os 98% de descoloração após 60 minutos de experimento, mas quando foi utilizadas concentrações altas de reagentes, esse mesmo percentual foi atingido após 15 minutos de reação. Assim, se faz necessário estudos posteriores para verificar qual o melhor método e com quais concentrações para obter a descoloração da solução, assim como a degradação do corante em produtos menos tóxicos.

**Palavras-chave:** degradação, corante alimentício, processos oxidativos avançados.

## ABSTRACT

Environmental pollution has been increasing over the last decades due to incorrect destination of domestic and industrial wastes. The discharge of effluents containing dyes cause damage to the water bodies, affecting the photosynthesis of some species, moreover inputting dye residuals into the water bodies, which is aesthetically undesirable. Conventional treatment methods are not capable to degrade these compounds, unlike the advanced oxidation processes (AOPs) that are very promising to remove this compounds. The photo-Fenton oxidative process is based on the reaction between hydrogen peroxide and iron associated with ultraviolet radiation to mineralize toxic and refractory compounds, transforming them into H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and inorganic ions. This work aims to study the applicability of photo-Fenton process to degradate a food dye, Ponceau 4R, in a synthetic aqueous solution. The synthetic solution has prepared with distilled water with dye concentration of 60 mg L<sup>-1</sup>. The discoloration has monitored by spectrophotometer UV-VIS absorption. The tests has carried out in a jacketed reactor to maintain the room temperature at the solution. It has used a 125 W mercury vapor lamp. The photo-Fenton process with low concentrations of reagents have a color removal efficiency of approximately 98% after 15 minutes of experiment. The Fenton process with the same concentrations showed 98% discoloration after 60 minutes of the experiment, but when high concentrations of reagents was used, the same percentage was reached after 15 minutes of reaction. Thus other studies is required to determine which the best method and concentrations which achieve the discoloration of the solution, as well as dyes degradation into less toxic products.

**Keywords:** degradation, food dye, advanced oxidation processes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura e equilíbrio tautomérico das formas azo (OH) e hidrazo (NH) da molécula do corante Ponceau 4R.....	11
Figura 2 – Esquema do fotoreator: lâmpada UV 125 W (1), bulbo protetor (2), reator encamisado e barra magnética (3) e agitador magnético (4).....	19
Figura 3 – Espectro de absorção UV-Vis da solução sintética de corante Ponceau 4R.....	21
Figura 4 – Curva analítica da solução sintética contendo corante Ponceau 4R .....	22
Figura 5 – Teste 1: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R 60 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> 5 mg L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 mg L <sup>-1</sup> , lâmpada UV de 125 W, pH 3,06, utilizando processo foto-Fenton por 60 minutos. ....	24
Figura 6 – Teste 2: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R 60 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> 5 mg L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,06, utilizando processo Fenton por 80 minutos. ....	25
Figura 7 – Teste 3: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R 60 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> 15 mg L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 150 mg L <sup>-1</sup> , pH 2,82, utilizando processo Fenton por 120 minutos.....	26
Figura 8 – Teste 4: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,02, utilizando processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por 120 minutos.....	27
Figura 9 – Comparação do percentual de remoção da coloração as solução 60 mg L <sup>-1</sup> de corante Ponceau 4R.....	28
Figura 10 – Curva analítica do peróxido de hidrogênio.....	29
Figura 11 – Comparativo entre o residuais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> normalizados nos diferentes testes.....	30

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
2.1 Objetivo geral .....	7
2.2 Objetivos específicos.....	7
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>8</b>
3.1 Corantes.....	8
3.1.1 História.....	9
3.1.2 Definição e Classificação dos Corantes Alimentícios .....	9
3.1.3 Corante Ponceau 4R .....	10
3.2 Tratamento de Efluentes Industriais .....	12
3.2.1 Tratamentos de Efluentes Convencionais .....	12
3.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	13
3.2.2.1 Processo foto-Fenton .....	15
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>17</b>
4.1 Materiais.....	17
4.2 Métodos.....	17
4.2.1 Preparo da solução sintética contendo o corante alimentício.....	17
4.2.2 Determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	17
4.2.3 Acompanhamento da descoloração.....	18
4.2.4 Ensaio de descoloração utilizando o processo foto-Fenton.....	18
4.2.4.1 Planejamento Fatorial .....	19
4.2.5 Ensaio de descoloração utilizando processo Fenton e UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	20
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>20</b>
5.1 Varredura Espectrofotométrica da Solução Sintética de Corante .....	20
5.2 Resultado do planejamento fatorial do processo foto-Fenton.....	22
5.3 Degradação do corante Ponceau 4R .....	23
5.3.1 Processo foto-Fenton .....	23
5.3.2 Processos Fenton e UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	25
5.4 Determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
5.4.1 Acompanhamento consumo de peróxido de hidrogênio .....	29
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o fenômeno de contaminação ambiental alcançou proporções globais, afetando praticamente todos os compartimentos ambientais. Dentre as variadas e complexas causas, é possível destacar o insalubre efeito dos resíduos domésticos e industriais, os quais, em função do seu volume e natureza química, apresentam elevado potencial poluidor (SALVADOR, 2011).

O descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes está associado a vários tipos de indústrias, isto devido às taxas de fixação dos corantes serem relativamente baixas, variando entre 60 e 90% e também à baixa eficiência dos processos biológicos normalmente usados para tratar estes efluentes, sendo que cerca de 20% dos corantes não fixados são descartados no meio ambiente. Considerando estas informações percebe-se a necessidade de se investigar novas alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluentes (VIANNA, TÔRRES, 2008). A presença desses corantes nos corpos hídricos impede a penetração dos raios solares, o que dificulta a realização da fotossíntese, além de serem esteticamente indesejados.

Os corantes azóicos são a maior e mais importante classe de corantes artificiais, utilizados em alimentos. Seu nome azo se deve ao grupamento  $-N=N-$ , que liga os diferentes anéis das moléculas. Alguns corantes azo conferem tons de vermelho a púrpura, sendo muito utilizados em confeitaria, balas, chicletes, pirulitos, sorvetes, pudins, iogurtes e refrescos em pó. O Ponceau 4R confere um tom de vermelho intenso. Seu uso é proibido nos EUA, mas na Europa e no Brasil ainda são permitidos e muito utilizados, especialmente em alimentos com sabor de frutas vermelhas como amora, uva, cereja e groselha (BARROS; BARROS, 2010). Durante o período de 1997 a 2014, o Brasil importou 2.070.748 kg de corantes azóicos (BRASIL, 2015).

Como estes corantes são altamente solúveis em água e os métodos tradicionais de tratamento de efluentes, como coagulação/floculação e decantação realizam a transferência de fase do composto. Os tratamentos biológicos também não apresentam uma solução completa para o problema, devido à resistência biológica dos corantes (LUCAS, PERES, 2006), estes acabam tornando-se poluentes no meio ambiente quando os efluentes são descartados.

A alternativa cada vez mais estudada para tratamento de resíduos e para decomposição de amostras orgânicas, que são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), demonstram que são tecnologias relativamente simples e bastante eficientes. Esses processos baseiam-se na formação de radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), agente altamente oxidante e reativo, o qual ataca uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua decomposição (GROMBONI et al., 2006).

Dentre os POAs destaca-se o processo foto-Fenton, que é baseado na geração de radical hidroxila a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, com o auxílio de radiação na faixa do ultravioleta. Os radicais hidroxila formados na reação oxidam os compostos orgânicos presentes no meio podendo levá-los à completa mineralização (formação de gás carbônico e água). Nesta reação, os íons ferrosos são convertidos a íons férricos, sendo reconvertidos a íons ferrosos pela ação dos fótons (MOLDER et al., 2010).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar a aplicabilidade do processo oxidativo foto-Fenton na descoloração do corante Ponceau 4R contido em solução aquosa.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar estudos de degradação de corante alimentício Ponceau 4R em solução aquosa sintética por processo foto-Fenton, Fenton e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  aplicado em escala de bancada.
- Monitorar a descoloração da solução de corante, assim como a concentração de peróxido de hidrogênio na solução de corante utilizando espectrofotômetro UV-Vísivel.
- Avaliar a eficiência do processo oxidativo foto-Fenton na degradação de corantes.
- Comparar os resultados obtidos nos diferentes processos oxidativos avançados



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corantes

Muitos alimentos industrializados não apresentam cor originalmente e, em outros, a cor natural é alterada ou destruída durante o processamento e/ou estocagem. Com isso o uso de corantes para suplementar ou realçar a coloração perdida e, principalmente, para aumentar a aceitabilidade do produto frente ao consumidor é um recurso muito utilizado. A ideia de consumo de produtos que contêm corante em sua composição dá-se, primeiramente, pela visão. Sabe-se que alimentos coloridos e vistosos, são muito mais atraentes para o consumidor, e essa cor resulta do uso de corantes naturais ou artificiais, sendo que os artificiais utilizados como aditivos não são totalmente inofensivos à saúde do consumidor (SOCACIU, 2007). Assim, o uso de corantes como aditivos alimentícios têm sido altamente explorado em diversos alimentos, tais como sucos, balas, guloseimas, gelatinas e refrigerantes, com a função de torná-los atrativos aos olhos do consumidor (KAPOR et al., 2001).

Os efluentes gerados pela indústria alimentícia, as quais utilizam corantes na formulação dos alimentos, quando liberados para corpos hídricos, são capazes de alterar as características físico-químicas e biológicas dos cursos d'água devido ao seu caráter ácido ou básico, elevadas concentrações de sólidos suspensos e fortes colorações, o que leva à depleção do oxigênio dissolvido e modificações da biota local. As fortes colorações, causadas pelo despejo de efluentes contendo corantes, atuam de modo a diminuir a capacidade de penetração da radiação ultravioleta no leito receptor, afetando a sobrevivência da biota aquática (MARMITT; PIROTA; STULP, 2010).

Muitos estudos reportam a respeito da toxicidade dos corantes sintéticos e dos riscos que estes podem causar à saúde. Esses riscos, geralmente, estão associados ao modo e ao tempo de exposição aos corantes. Os principais problemas de saúde, como alergias, rinite, broncoconstrição, hiperatividade, danificação cromossômica, tumores, entre outros, têm sido reportados por diversos autores (MARMITT; PIROTA; STULP, 2010).

Os corantes sintéticos pertencendo à classe dos azo corantes são resistentes à degradação aeróbia e em condições anaeróbias, a ligação azo é reduzida gerando

aminas aromáticas, que são incolores, mas também podem ser tóxicas e potencialmente cancerígenas (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010), o que dificulta a degradação natural destes compostos no meio ambiente.

### 3.1.1 História

O homem emprega as cores há mais de 20 mil anos. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro de Fumo (*Carbon Black*). Por volta de 3.000 a.C., foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio. Sabe-se que os caçadores do Período Glacial pintavam, com fuligem e ocre, as paredes das cavernas reservadas ao culto, criando obras que resistem há muitos anos. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. O vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido de um molusco chamado *Murex*, um caramujo marinho, outro corante também muito utilizado era o índigo natural, extraído da planta *Isatis tinctoria*, conhecida popularmente como pastel (ABIQUIM, 2015).

O primeiro corante obtido sinteticamente foi a malveína, em 1856, por William Henry Perkin. Antes disso, todos os corantes alimentícios provinham de vegetais comestíveis, de extratos de origem animal ou vegetal normalmente não consumidos, e de resultados da transformação de substâncias naturais (CAMPOS, 2014).

Após essa descoberta, houve uma corrida dos profissionais da química para conseguir sintetizar outros corantes. Para dar apoio à sua indústria, Perkin montou um amplo laboratório de pesquisa onde conseguiu sintetizar outros corantes. Pode-se ter uma ideia do impacto que foi a descoberta do corante sintético malveína, pelo fato de ter sido obtido do estudo da reação da oxidação da fenilamina, também conhecida como anilina, com dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Ainda hoje se utiliza o termo "anilina" para mencionar qualquer substância corante, apesar da anilina em si não ser um corante, mas sim o ponto de partida para a elaboração de corantes (CRQ, 2013).

### 3.1.2 Definição e Classificação dos Corantes Alimentícios

De acordo com a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) Nº 44 (BRASIL, 1977), considera-se corante a substância

ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebidas).

A mesma Resolução também classifica os corantes em:

- Corante orgânico natural: aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal.
- Corante orgânico sintético: aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado.
  - Corante artificial: é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais.
  - Corante orgânico sintético idêntico ao natural: é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo de corante orgânico natural.
- Corante inorgânico: aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento.
- Caramelo: o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão.
- Caramelo (processo amônia): é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ .

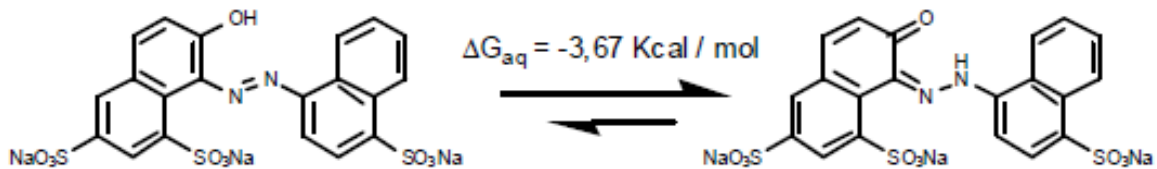
O Quadro 1 mostra alguns exemplos de corantes classificados anteriormente e que são liberados para consumo humano, podendo ser utilizados em alimentos ou bebidas, conforme Resolução Nº 44/1977 da CNNPA (BRASIL, 1977)

### 3.1.3 Corante Ponceau 4R

E124 (Ponceau 4R ou Food Red 7, sal trissódico do ácido 1-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-7, 9-dissulfônico) é um corante artificial utilizado pela indústria alimentícia para proporcionar coloração vermelha aos alimentos (ALMEIDA et al., 2008). Apresenta fórmula molecular  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ , massa molar de  $604,47 \text{ g mol}^{-1}$  e comprimento de onda de máxima absorção em  $508 \text{ nm}$  (CAMPOS, 2014). Os grupamentos  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{Na}^+$  presentes na molécula, aumentam a solubilidade do corante em água e o grupo hidroxila orto ao grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) possibilita a molécula

de coexistir em duas formas tautoméricas distintas, os tautômeros azo (OH) e hidrazo (NH), (ALMEIDA et al., 2008) representados na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura e equilíbrio tautomérico das formas azo (OH) e hidrazo (NH) da molécula do corante Ponceau 4R.



Fonte: ALMEIDA et al., 2008

Quadro 1 – Corante liberados para consumo humano no Brasil

Classe	Corantes		
Corante Orgânico Natural	Vermelho de Beterraba, betanina	Urzela, Orceína, Orceína sulfonada	Cochonilha, ácido carmíco
	Riboflavina	Clorofila	Caramelo
	Carvão Medicinal	Carotenóides	Xantofilas
	Curcumina	Antocianinas	Riboflavina
Corante Orgânico Sintético Artificial	Amarelo Crepúsculo	Laranja GGN	Tartrazina
	Amarelo Ácido, amarelo sólido	Azul de idantreno, azul de alizarina	Bodeaux S, amaranto
			Vermelho 40
	Azul brilhante FCF	Indigotina	Eritrosina
Escarlete GN	Vermelho Sólido E	Ponceau 4R	
Corante Orgânico Sintético Idêntico ao Natural	Beta Caroteno	Cantaxanteno	Caramelo Amônia
	Beta-Apo-8' carotênico	Éster etílico do ácido beta-Apo-8' carotênico	Complexo cúprico da clorofila e clorofilina

Fonte: Resolução nº 44 de 1977

O vermelho Ponceau é utilizado na produção de frutas em caldas, laticínios, xaropes de bebidas, balas, cereais, refrescos, refrigerantes, sobremesas e sucos

artificiais em pó, nos sabores cereja e morango (CAMPOS, 2014). Dentre os produtos alimentícios com uso permitido do Ponceau 4R encontram-se as balas, caramelos, pastilhas, confeitos, balas de goma, balas de gelatina, goma de mascar ou chicle, torrones, marzipans, pasta de sementes comestíveis com, ou sem açúcar, bombons sem chocolate (BRASIL, 1999a), sobremesas de gelatina prontas para consumo, outras sobremesas (com ou sem gelatina, com ou sem amidos, com ou sem gelificantes) prontas para o consumo (BRASIL, 1999b), todos com um limite máximo de corante de  $0,1 \text{ mg g}^{-1}$  e em bebidas não alcoólicas a base de soja pronta para consumo com um limite máximo de  $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$  (BRASIL, 2005).

Os Estados Unidos não permite a utilização deste corante, na Inglaterra seu uso é provisório e restrito, nos países da UE (União Europeia) e no Japão seu uso é permitido, mas foi voluntariamente banido pelas indústrias japonesas. Isso se deve aos poucos estudos relevantes realizados sobre sua toxicidade (DOSSIÊ corantes, 2009). Dentre alguns países que compõe o MERCOSUL (Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai) o uso do corante Ponceau 4R também é permitido (MERCOSUL, 2006).

### **3.2 Tratamento de Efluentes Industriais**

Analisando o ciclo da água das indústrias processadoras de alimentos, verifica-se que após o processo de produção, a água é devolvida ao meio ambiente na forma de efluentes industriais, porém, contendo grande parte dos produtos químicos utilizados nas diversas fases dos processos produtivos, além de matéria-prima que acaba sendo incorporada ao efluente (ARAUJO et al., 2008). Uma vez que os efluentes são devolvidos diretamente aos rios e lagos, a presença de poluentes e produtos químicos pode ocasionar danos para todas as populações e ecossistemas dependentes desta água (ARAUJO et al., 2008). Assim, um tratamento realizado adequadamente é capaz de minimizar impactos ambientais e conservar ecossistemas, além de preservar a qualidade do corpo hídrico (ROSA, 2014).

#### **3.2.1 Tratamentos de Efluentes Convencionais**

Os tratamentos convencionais de efluentes comumente empregados nas indústrias são divididos em quatro tipos:

- Preliminar: o tratamento preliminar tem como objetivo a remoção de sólidos grosseiros e areia, para isso são utilizados grades, caixas de areia e medidores de vazão (CRQ, 2009).
- Primário: realizado para a remoção de sólidos em suspensão, parte da matéria inorgânica, empregando decantadores, flotores e precipitação química (FILHO, 2009).
- Secundário: empregado na remoção de sólidos dissolvidos e sólidos suspensos finos. Para este tipo de tratamento são utilizados:
  - Processos biológicos anaeróbios: que utilizam bactérias anaeróbias e aeróbias facultativas em biorreatores como biodigestores de lodo e lagoas anaeróbias (FILHO, 2009).
  - Processos biológicos aeróbios: que utilizam bactérias aeróbias, que necessitam constantemente de fornecimento de oxigênio para o líquido em questão. Os biorreatores mais usados são as lagoas de estabilização, lagoas aeradas, lodos ativados, biodiscos e filtros biológicos (FILHO, 2009).
- Terciário: a partir desta etapa, obtém-se uma água de qualidade superior, com uma elevada remoção de matéria orgânica e nutrientes - como nitrogênio, fósforo e sódio, assim como bactérias patogênicas (FILHO, 2009). São utilizadas as lagoas de polimento, carvão ativado e ultrafiltração.

### **3.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Em função da necessidade de um tratamento mais eficiente dos efluentes industriais, capaz de atender os limites de uma legislação ambiental cada vez mais exigente, novas tecnologias têm sido desenvolvidas nas últimas décadas. Dentre as tecnologias mais promissoras, encontram-se os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (RUAS, 2008).

Os POAs são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para promover a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos,

conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). São processos limpos não seletivos, que podem degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Também podem ser usados para destruir compostos orgânicos, tanto em fase aquosa como em fase gasosa, ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POAs que contam com a presença de catalisador em fase sólida são denominados sistema heterogêneo, enquanto que os demais são chamados de heterogêneos. O Quadro 2 mostra os principais sistemas oxidativos avançados que são relatados na literatura.

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

- Mineralizam o poluente e não apenas o transferem de fase;
- Muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em outros compostos biodegradáveis;
- Podem ser empregados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Possuem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Utilizando oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Na maioria das vezes, melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Na maioria das vezes, consomem menos energia, gerando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Como desvantagens pode-se citar (POLEZI, 2003):

- Em alguns casos, formam subprodutos de reação.
- Conforme o processo, os custos podem ser elevados quando comparado aos processos biológicos, por exemplo.
- É necessário mão de obra qualificada.

Quadro 2 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	<b>Com irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/Fe <sup>2+</sup> (foto-Fenton)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	<b>Sem irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	
TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
<b>Sem irradiação</b>	
Eletro-Fenton	
Ferro-oxidação	

Fonte: Adaptado de HUANG, DONG e TANG, 1993

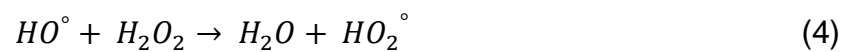
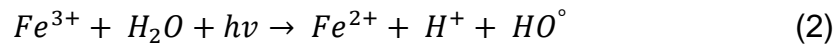
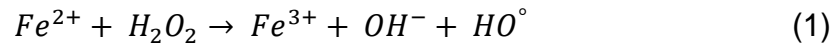
### 3.2.2.1 Processo foto-Fenton

Em 1894, H.J.H Fenton reportou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido maléico na presença de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, demonstrou que a combinação entre ferro II e peróxido de hidrogênio é um eficiente processo para oxidação de compostos orgânicos (BRITO; SILVA, 2012).

Nos processos foto-Fenton (Equações 1-3), o processo de degradação ocorre rapidamente, em função da geração de elevadas quantidades de radical hidroxila. No entanto, a cinética da reação se torna rapidamente desfavorável, em razão do rápido consumo de peróxido de hidrogênio. Infelizmente, a adição de elevadas concentrações iniciais de peróxido também se mostra desfavorável, em função da ação sequestrante de radical hidroxila exercida pelo excesso de peróxido, levando à



geração de radical hidroperoxila, de menor poder oxidante (Equação 4) (SALVADOR; MARCOLINO JR; PERALTA-ZAMORA, 2012).



Na Equação 2, a fotorredução dos íons férricos faz com que os íons ferrosos se regenerem, permitindo fechar um ciclo catalítico com formação de dois radicais hidroxila por mol de peróxido de hidrogênio decomposto inicialmente (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). O pH é um parâmetro chave da eficiência do tratamento para os POAs. Os processos tem maior eficiência quando o pH é de cerca de 3. Com pH mais elevado, a eficiência da reação pode diminuir pois pode formar íons férricos (NEYENS; BAEYENS, 2003).

O Quadro 3 mostra algumas vantagens e desvantagens do processo oxidativo avançado foto-Fenton.

Quadro 3 – Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton

Vantagens	Desvantagens
Reagentes atóxicos, simples e de fácil transporte	Adição de íons $Fe^{2+}$ ao efluente e sua posterior remoção
Sistema homogêneo	Necessidade de acidificação do efluente
Integração a outros processos	Sensível ao pH, necessitando controle
Baixa concentração de íons ferro	Consumo de álcali para precipitação $Fe^{2+}$

Fonte: Adaptado de SASSANO, 2008

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

Como reagentes foram utilizados: Ácido sulfúrico (Neon), Metavanadato de amônia (Merck), Peróxido de Hidrogênio (Synth), Sulfato de Fe II heptahidratado (Neon).

Os seguintes equipamentos foram utilizados: Agitador magnético (Oxylab), balança analítica digital (BEL), espectrofotômetro Hitachi Model U-2800 UV-VIS e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, lâmpada de vapor de mercúrio 125 W (PHILIPS) sem o bulbo protetor original, mas inserida em um bulbo protetor de vidro Pyrex, pHmetro digital de bancada (Quimis).

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Preparo da solução sintética contendo o corante alimentício**

Utilizou-se uma solução com concentração de corante Ponceau 4R de 60 mg L<sup>-1</sup>. Esta concentração está de acordo com resultados de estudos anteriores, desenvolvidos por Lucas e Peres (2006) que demonstraram que concentrações iniciais altas de corante afetam a eficiência da reação, além de interferir na penetração de fótons, quando utilizados processos com incidência de radiação ultravioleta. A solução sintética de corante foi preparada com água destilada.

#### **4.2.2 Determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada por espectrofotometria, utilizando metodologia modificada descrita na literatura (SILVA, OLIVEIRA, NOGUEIRA, 2004). Neste procedimento o peróxido de hidrogênio reagiu com metavanadato de amônio, o que levou à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em comprimento de onda de 446 nm. A absorbância foi medida em espectrofotômetro Hitachi Model U-2800 UV-VIS. As curvas analíticas foram preparadas com uma série de soluções padrões com concentrações que variaram de 0 mg L<sup>-1</sup> a 150 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

OLIVEIRA et al. (2001) desenvolveram estudo para a seleção do comprimento de onda de máxima absorção do peróxido de hidrogênio, monitorando

um intervalo de comprimento de onda de 416 até 460 nm. Como o comprimento de onda de máxima absorção ocorreu em 446 nm, o mesmo também foi utilizado neste trabalho.

#### **4.2.3 Acompanhamento da descoloração**

Para acompanhar a descoloração do corante na solução sintética durante o processo foto-Fenton, foram obtidos espectros de absorção UV-VIS no comprimento de onda de máxima absorção do corante Ponceau 4R que é de 508 nm, também no espectrofotômetro Hitachi Model U-2800 UV-VIS.

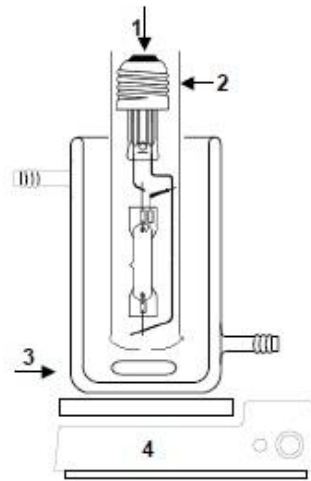
Para monitorar a descoloração da solução sintética foi construída, inicialmente, a curva analítica para esta solução sintética, a qual partiu de uma concentração inicial de 25,5 mg L<sup>-1</sup> de corante. A partir desta solução foram preparadas as concentrações de 20 mg L<sup>-1</sup>; 15 mg L<sup>-1</sup>; 10 mg L<sup>-1</sup>; 5 mg L<sup>-1</sup> e 2 mg L<sup>-1</sup>. Cada solução foi medida em triplicata no espectrofotômetro a 508 nm.

#### **4.2.4 Ensaio de descoloração utilizando o processo foto-Fenton**

O sistema reacional foi constituído de um reator de vidro com capacidade de 250 mL, com volume de trabalho de 200 mL. O reator é provido de camisa para circulação de água para manter a solução em temperatura ambiente durante os ensaios. A solução foi mantida sob agitação constante pelo uso de agitação magnética durante 120 minutos. A configuração do reator que foi utilizado nos experimentos para degradação da solução sintética contendo o corante alimentício pode ser visualizada na FIGURA 2.

Uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor) forneceu a radiação ultravioleta em um comprimento de onda de 254 nm, a lâmpada foi fixada no centro do reator e inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex (UVA). Após a lâmpada ser inserida na solução é que os reagentes Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eram adicionados. O fotoreator foi montado dentro de uma câmara para evitar a dissipação da radiação. O pH da solução foi ajustado, adicionando ácido sulfúrico concentrado, para aproximadamente 3, como citado em outros estudos (MARTINS et al., 2011; OLIVEIRA, 2013).

Figura 2 – Esquema do fotoreator: lâmpada UV 125 W (1), bulbo protetor (2), reator encamisado e barra magnética (3) e agitador magnético (4).



Fonte: BENINCÁ, 2012.

#### 4.2.4.1 Planejamento Fatorial

Para investigar a interferência das concentrações dos reagentes peróxido de hidrogênio e ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), como fator determinante do poder oxidativo sobre a estrutura do corante Ponceau 4R, foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$  com variação em dois níveis de peróxido de hidrogênio e do ferro, e com repetição em triplicata no ponto central para estimativa do erro experimental (BENINCÁ, 2012), durante 5 minutos.

Como a eficiência do processo foi analisada em solução com pH 3, optou-se por não incluir o pH como parâmetro de estudo. Para realizar este ajuste utilizou-se com ácido sulfúrico.

A Resolução Conama Nº 430, de 13 de Maio de 2011, estabelece que a concentração máxima de ferro dissolvido em efluentes é de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , neste sentido, essa foi a máxima concentração utilizada no planejamento fatorial.

Estudo realizado por BENINCÁ (2012), mostrou que com uma concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio obtém-se um maior percentual de degradação do corante Ponceau 4R, por este motivo, esta foi a maior concentração de peróxido de hidrogênio utilizada. Assim, o planejamento fatorial será realizado conforme a Tabela 1.

Para calcular os percentuais de descoloração utilizou-se a Equação 1:

$$\% \text{ descoloração} = \frac{Abs_{t=0} - Abs_{t=5}}{Abs_{t=0}} \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 1 – Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> do processo foto-Fenton.

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central	Nível (+)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	150 mg L <sup>-1</sup>
Fe <sup>2+</sup>	5 mg L <sup>-1</sup>	10 mg L <sup>-1</sup>	15 mg L <sup>-1</sup>

Experimento	Variáveis		% Descoloração
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	
1	-	-	
2	-	+	
3	+	-	
4	+	+	
5	•	•	
6	•	•	
7	•	•	

Fonte: Próprio Autor

#### 4.2.5 Ensaio de descoloração utilizando processo Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para os ensaios de descoloração dos processos Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizado o mesmo aparato experimental do processo foto-Fenton, sendo que no processo Fenton não se utilizou a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Em ambos os casos ajustou-se o pH para 3, com ácido sulfúrico.

No processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, assim como no processo foto-Fenton, o reagente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado apenas depois que a lâmpada foi colocada na solução de corante.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

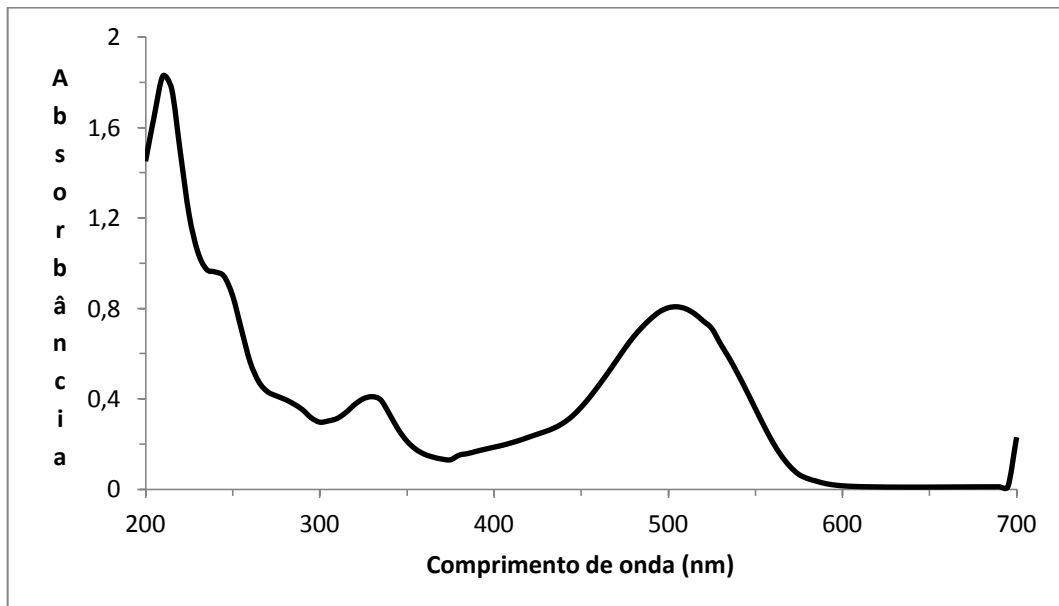
### 5.1 Varredura Espectrofotométrica da Solução Sintética de Corante

Para realizar a validação espectrofotométrica, inicialmente foi feita uma varredura do espectro de absorbância de uma solução de corante com concentração de 25,5 mg L<sup>-1</sup> no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 700 nm. Esta

medição foi realizada para comprovar que a absorbância máxima do Ponceau 4R se encontra a 508 nm, como reportado na literatura (CAMPOS, 2014).

Como apresentado na Figura 3, visualiza-se a máxima absorbância do Ponceau 4R a 508 nm. A partir deste resultado todas as análises qualitativas do Ponceau 4R foram acompanhadas espectrofotometricamente através da absorbância máxima de 508 nm no espectro da luz visível.

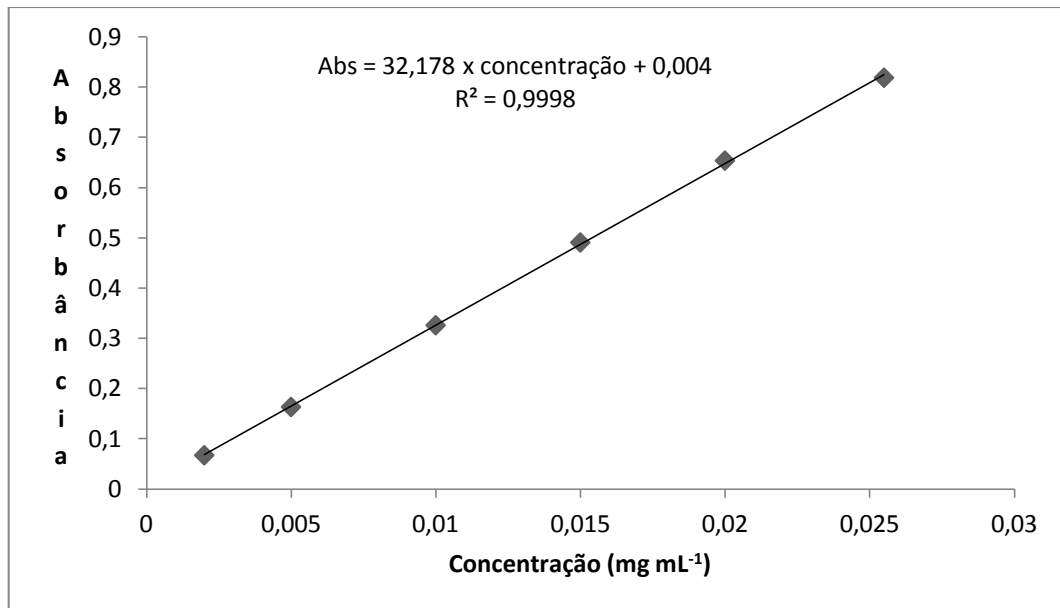
Figura 3 – Espectro de absorção UV-Vis da solução sintética de corante Ponceau 4R



Fonte: Próprio Autor

Após a definição do comprimento de onda de máxima absorção do corante, realizou-se o acompanhamento da descoloração para que fosse possível construir a curva analítica da solução sintética (Figura 4), conforme metodologia apresentada no item 4.2.3. Pode-se observar que há uma relação linear entre a concentração e a absorbância, sendo o coeficiente de determinação igual a 0,9998, o que demonstra um bom ajuste dos resultados por meio do modelo linear  $Abs = 32,178 * Concentração + 0,004$ , para a concentração variando de 2 a 25,5 mg mL<sup>-1</sup>.

Figura 4 – Curva analítica da solução sintética contendo corante Ponceau 4R



Fonte: Próprio Autor

## 5.2 Resultado do planejamento fatorial do processo foto-Fenton

Nestes experimentos foi utilizada lâmpada de 125 W submersa em 200 mL de solução aquosa, cujo pH foi ajustado para 3, durante 5 minutos.

Avaliando-se os valores mostrados na Tabela 2, conclui-se que não houve aumento no percentual de descoloração da solução sintética quando aumentou-se a concentração de íon ferroso e de peróxido de hidrogênio. Pode-se visualizar também, que praticamente não há variação no percentual de descoloração da solução sintética quando os valores da concentração de íons ferroso e de peróxido de hidrogênio foram variados. Neste sentido não há necessidade de realizar os cálculos dos efeitos.

O experimento 1 com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio e 5 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> foi o escolhido para realizar os experimentos subsequentes durante 120 minutos, pois como praticamente não houve diferenças nas variações de descoloração, e este é o que apresenta menores concentrações de reagentes, levando a custos com operacionais menores.

Acredita-se que foram obtidos altos percentuais de descoloração, quase 99%, em razão do uso de uma lâmpada nova. Sabe-se que com o passar do tempo de uso, elas perdem sua potência e luminosidade.

Tabela 2 – Percentual de descoloração do corante Ponceau 4R obtido através do planejamento fatorial  $2^2$  do processo foto-Fenton.

Variáveis	Nível (-)	Ponto Central	Nível (+)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	150 mg L <sup>-1</sup>
Fe <sup>2+</sup>	5 mg L <sup>-1</sup>	10 mg L <sup>-1</sup>	15 mg L <sup>-1</sup>

Experimento	Variáveis		% Descoloração
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	
1	-	-	98,90
2	-	+	98,87
3	+	-	98,87
4	+	+	98,87
5	•	•	98,87
6	•	•	98,87
7	•	•	98,87

Fonte: Próprio Autor

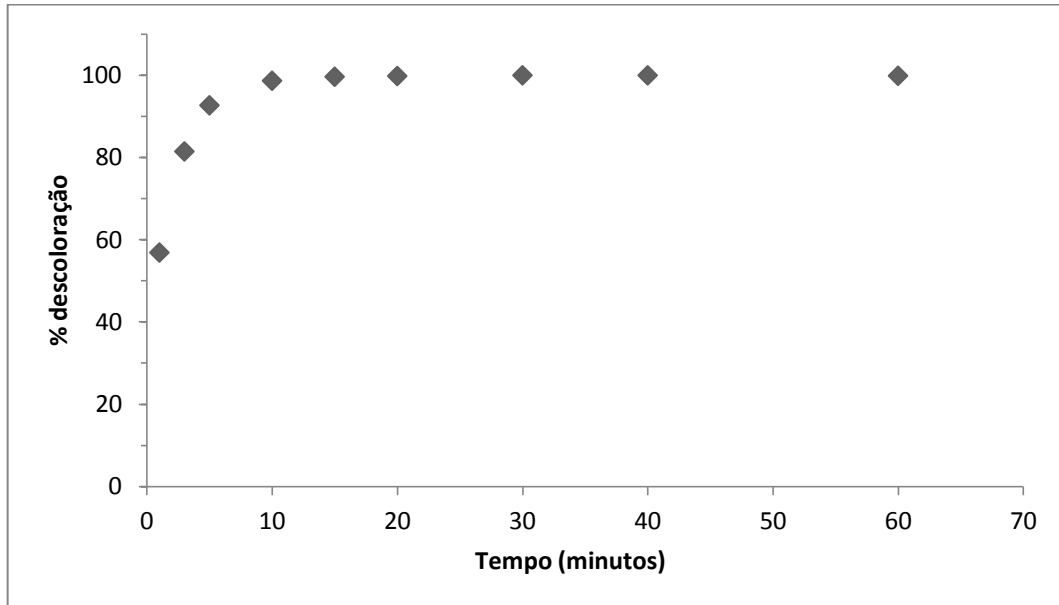
### 5.3 Degradação do corante Ponceau 4R

#### 5.3.1 Processo foto-Fenton

Após serem determinadas as concentrações ideais de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram iniciados os experimentos de degradação da solução contendo corante Ponceau 4R. A Figura 5 mostra a degradação do corante Ponceau 4R nas condições ideais obtidas através do planejamento fatorial utilizando processo foto-Fenton. Nesta figura observou-se que inicialmente há um aumento mais acentuado na descoloração, e a partir dos 10 minutos de experimento a solução praticamente já descoloriu completamente. Por este motivo o experimento ocorreu somente até os 60 minutos, e não durante os 120 minutos pré-estabelecidos.



Figura 5 – Teste 1: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R 60 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup> 5 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mg L<sup>-1</sup>, lâmpada UV de 125 W, pH 3,06, utilizando processo foto-Fenton por 60 minutos.



Fonte: Próprio Autor

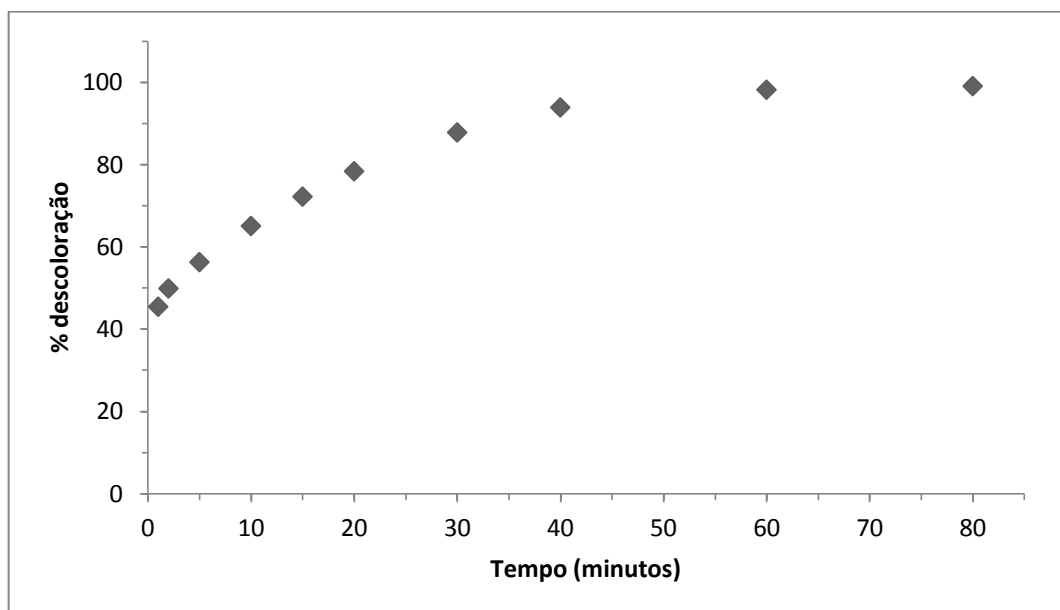
Estudos realizados por BORBA (2010), utilizando processo foto-Fenton em efluentes de curtumes com uma lâmpada de 250 W, 30 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 g L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> e pH inicial de 3 percebe-se que somente após 90 minutos de experimentos atingiu-se aproximadamente 95% de remoção de cor, sendo que a lâmpada utilizada por BORBA (2010) possui uma potência maior quando comparada com a utilizada nesse estudo, as concentrações dos reagentes também são maiores, e o pH é o mesmo. Assim, o presente processo apresentou uma eficiência maior, utilizando menos reagentes e em menor tempo, além de considerar que neste trabalho utilizou-se uma solução sintética de corante, enquanto que no estudo realizado por BORBA (2010) foi utilizado efluente real.

SALVADOR, 2012, realizou estudos de degradação utilizando soluções aquosas de corante Azul QR-19 e Alaranjado 16 (200 mL, 20 mg L<sup>-1</sup>) em pH 3, Fe<sup>2+</sup> 15 mg L<sup>-1</sup>, e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 150 mg L<sup>-1</sup>, e a radiação fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Quando foi utilizado corante Azul QR-19 a remoção completa da cor ocorreu com um tempo de reação na ordem de 1 minuto. Já para o Alaranjado 16, a completa remoção da cor ocorreu em 10 minutos de tratamento.

### 5.3.2 Processos Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Além dos experimentos realizados utilizando o processo oxidativo foto-Fenton e por ter conseguido alta eficiência na descoloração da solução sintética contendo corante alimentício, optou-se por realizar experimentos com o reagente Fenton e aplicação de radiação ultravioleta associada a adição de peróxido de hidrogênio. A Figura 6 mostra a degradação do corante Ponceau 4R utilizando o processo Fenton nas mesmas condições do foto-Fenton, sendo que a única diferença é a ausência da lâmpada UV.

Figura 6 – Teste 2: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R 60 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup> 5 mg L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,06, utilizando processo Fenton por 80 minutos.



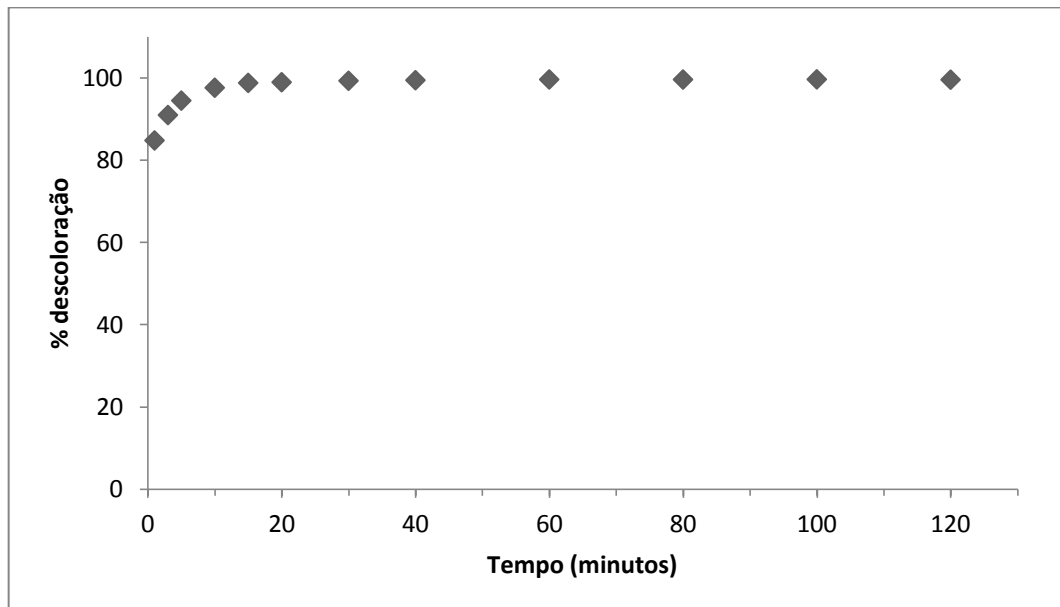
Fonte: Próprio Autor

Neste processo percebeu-se um aumento mais lento na descoloração da solução sintética, atingindo o equilíbrio somente aos 60 minutos. Assim como no processo foto-Fenton, o experimento não precisou ser conduzido até 120 minutos de reação como estipulado inicialmente, pois o percentual de descoloração atingiu o equilíbrio em tempo menor, o que levou a interrupção do experimento aos 80 minutos. Essa diferença de tempo do foto-Fenton para o Fenton mostra o quanto eficaz é a lâmpada UV de 125 W na descoloração da solução aquosa contendo corante. Isso comprova, que em geral, o processo foto-Fenton é mais eficiente na

descoloração do que o Fenton, devido à regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , fechando o ciclo catalítico e produzindo dois radicais hidroxilas para cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (TESSARO, 2008). Dessa forma, a reação catalítica é potencializada com a utilização de radiação ultravioleta, como era desejado e conforme descrito na literatura.

No Teste 3 foi realizado mais um experimento, utilizando o reagente Fenton, só que com concentrações  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que são as concentrações máximas utilizadas no experimento fatorial para o processo foto-Fenton. A curva de degradação é mostrada na Figura 7.

Figura 7 – Teste 3: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R  $60 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $150 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,82, utilizando processo Fenton por 120 minutos.

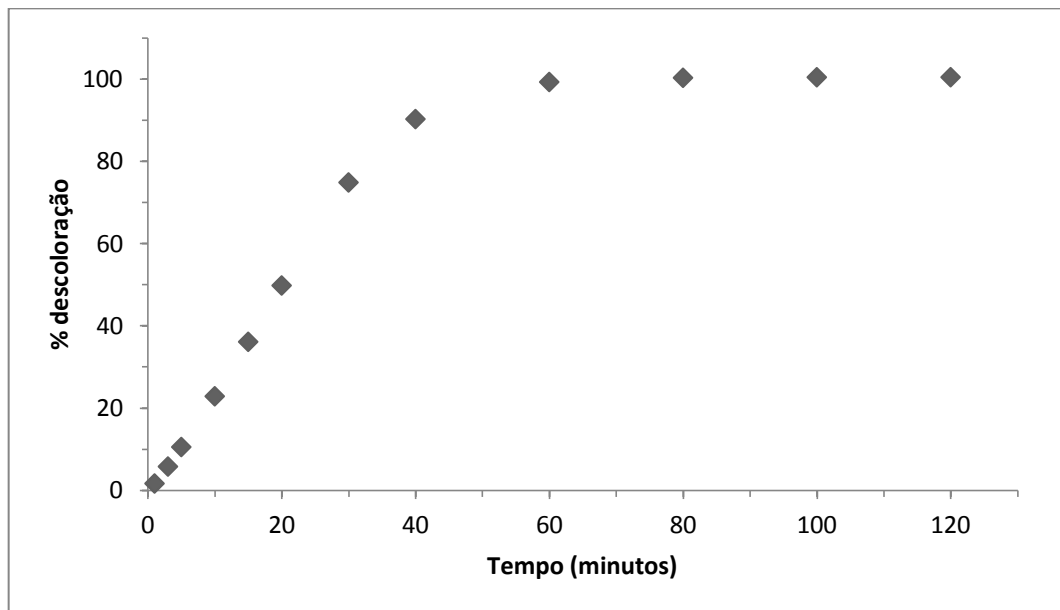


Fonte: Próprio Autor

Quando comparados os dois processos Fenton, percebe-se que o Teste 3, que possui maior concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) a descoloração no primeiro minuto é praticamente o dobro da descoloração do Teste 2, com  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O Teste 2 chega ao equilíbrio e a remoção quase total da cor aos 60 minutos de reação, já no teste 3 isso ocorre aos 15 minutos de experimentos. Usando as maiores concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio no processo Fenton, obteve-se a mesma eficiência obtida nas concentrações mais baixas destes reagentes para o processo foto-Fenton.

A Figura 8 mostra o processo de radiação Ultravioleta (UV) e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Percebe-se um aumento praticamente linear nos primeiros 40 minutos de reação, sendo que aos 60 minutos já atingiu-se 99% de remoção da cor.

Figura 8 – Teste 4: Degradação de 200 mL da solução de corante Ponceau 4R,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,02, utilizando processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  por 120 minutos.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 9 foram agrupados os seguintes testes: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $50 \text{ mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ); Fenton ( $5 \text{ mg Fe}^{2+} + 50 \text{ mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ); Fenton ( $15 \text{ mg L}^{-1} \text{Fe}^{2+} + 150 \text{ mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ); Foto-Fenton ( $5 \text{ mg L}^{-1} \text{Fe}^{2+} + 50 \text{ mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ), para comparação da eficiência de descoloração da solução sintética.

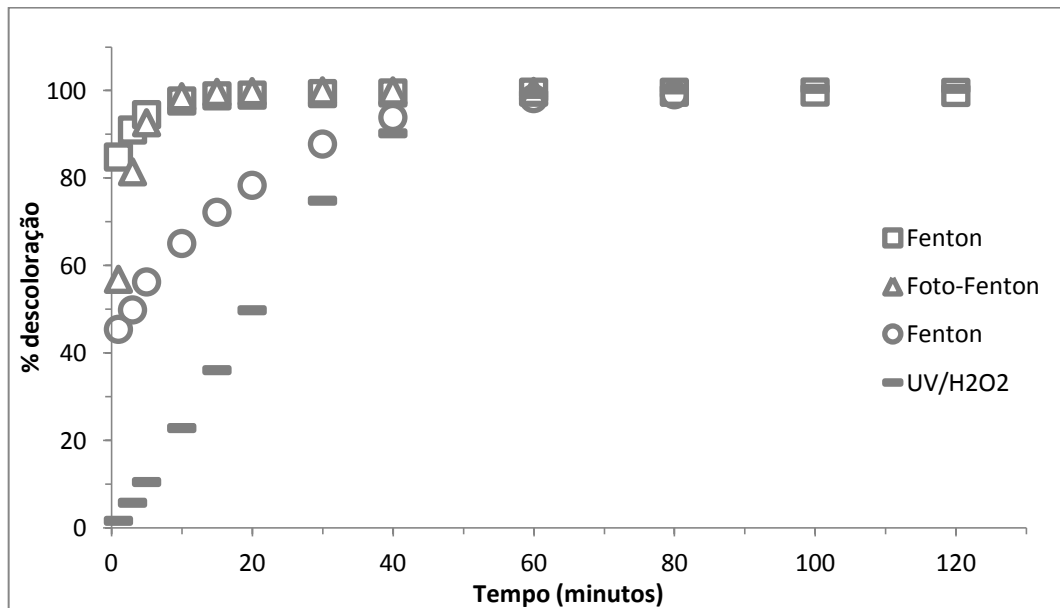
Ao analisarmos a Figura 9, podemos observar que os quatro experimentos realizados após 40 minutos de reação já haviam atingido entre 90% e 100% de descoloração da solução sintética. O processo Fenton com altas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) no primeiro minuto de reação já havia promovido 80% de remoção da cor, valor maior do que quando utilizado  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de íon ferroso e  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, que atingiu 45% apenas. Confirmando que maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  geram mais radicais hidroxilas, levando a quebra das ligações azo mais rapidamente.

O processo foto-Fenton com  $5 \text{ mg L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou uma pequena diferença na descoloração no primeiro minuto quando comparado com

o Fenton  $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que a partir de 10 minutos de reação o percentual de descoloração se igualou.

Assim, o processo mais eficiente foi o Fenton com  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguido do foto-Fenton com  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Comparação do percentual de remoção da coloração as solução  $60 \text{ mg L}^{-1}$  de corante Ponceau 4R



Legenda: Concentrações utilizadas nos testes, foram respectivamente: Fenton  $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  e  $150 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ; foto-Fenton  $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ; Fenton  $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ;

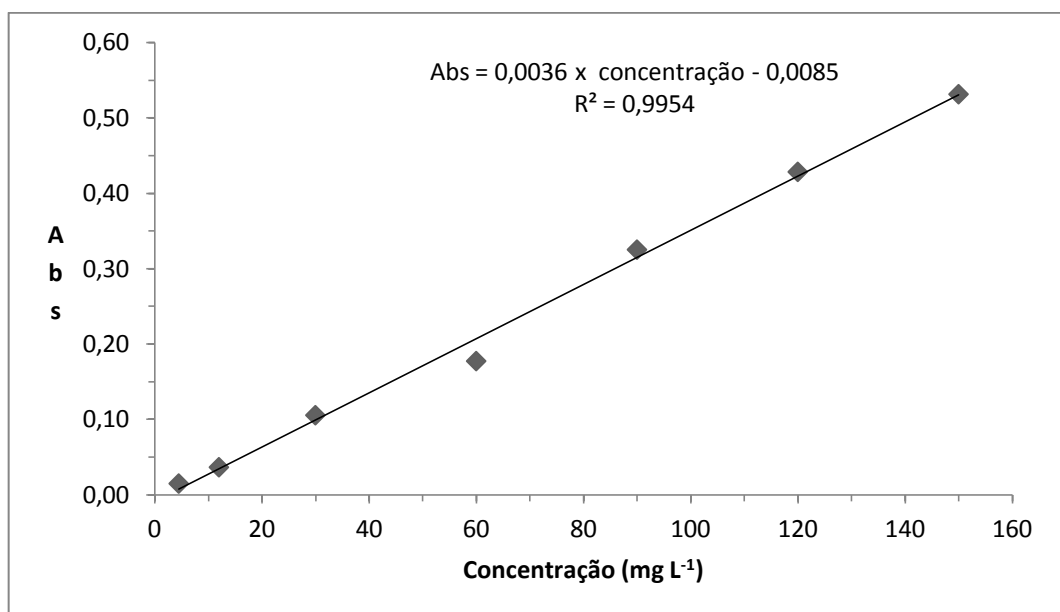
Fonte: Próprio Autor

Sendo assim, mesmo que todos os processos tenham degradado o corante em 60 minutos, possivelmente só o processo foto-Fenton degradou os subprodutos do corante, que podem ser mais tóxicos que ele próprio. Ou seja, o objetivo de utilizar um processo oxidativo não é de somente eliminar a cor do efluente, mas também eliminar os subprodutos tóxicos. Entretanto, esta afirmação só pode ser comprovada pela identificação dos subprodutos formados pela degradação do corante, durante o tempo de tratamento oxidativo.

## 5.4 Determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Inicialmente foi construída a curva analítica (Figura 10) para monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio durante os experimentos de oxidação. Pode-se observar uma relação linear entre a concentração e a absorvância, tendo o coeficiente de determinação igual a 0,9954, o que demonstra um bom ajuste dos resultados por meio do modelo linear  $Abs = 0,0036 * Concentração - 0,0085$ .

Figura 10 – Curva analítica do peróxido de hidrogênio



Fonte: Próprio Autor

### 5.4.1 Acompanhamento consumo de peróxido de hidrogênio

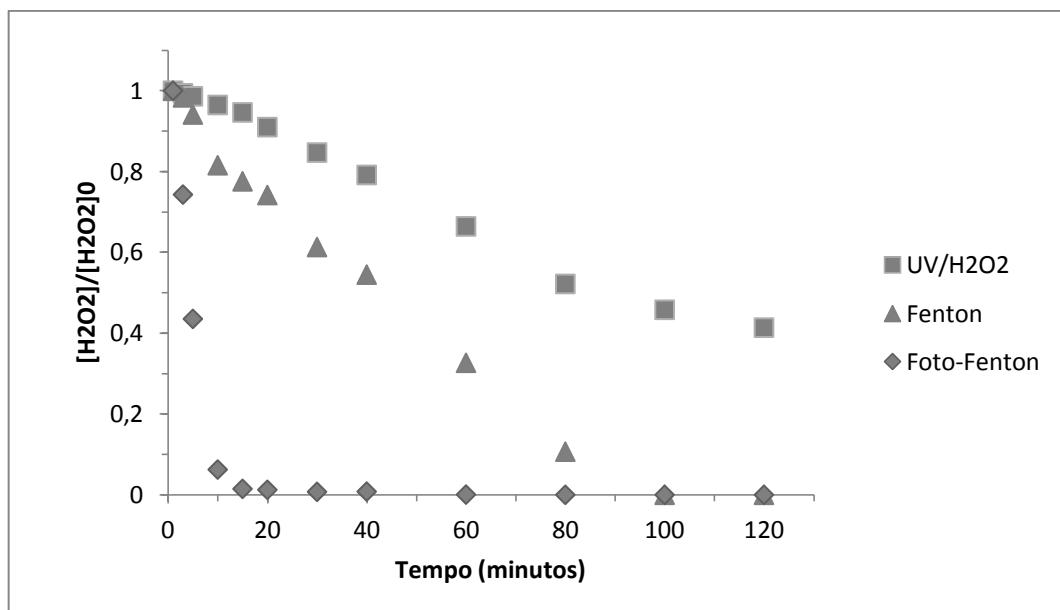
O consumo de peróxido de hidrogênio foi determinado para avaliar se a concentração de peróxido de hidrogênio inicial era completamente consumida e quais eram as técnicas oxidativas que promovem o consumo mais rápido deste reagente durante os ensaios.

A Figura 11 mostra o consumo de peróxido de hidrogênio no processo foto-Fenton com solução de corante  $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com pH ajustado em 3,05 e lâmpada de 125 W submersa. Para o teste usando UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizou-se solução de corante  $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com pH ajustado em 3,05 e lâmpada de 125 W submersa. E para o processo Fenton foi

utilizado solução de corante  $C_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com pH ajustado em 2,55.

Observou-se que quando foram realizados os experimentos de Fenton e foto-Fenton, o peróxido de hidrogênio foi completamente consumido até os 100 minutos de reação, já no processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , após 120 minutos de teste ainda restou menos da metade da concentração inicial de peróxido de hidrogênio. O consumo do peróxido de hidrogênio e sua conversão a radical hidroxila, que tem alto poder oxidativo, comprova a maior eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton já mostradas na Figura 9. Isto demonstra também que a presença de íons ferrosos e em combinação com a radiação ultravioleta aumentam a eficiência do processo Fenton.

Figura 11 – Comparativo entre o residuais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  normalizados nos diferentes testes



Fonte: Próprio Autor

Estudos realizados por SOUZA, PERALTA-ZAMORA E ZAWADZKI (2008), para degradação do corante azul reativo 19 por processo Fenton, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, pH 3, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e  $4 \text{ mg L}^{-1}$  de matriz de alginato ( $0,16 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ ), após 60 minutos de experimento aproximadamente 70% de peróxido de hidrogênio não havia sido consumido, e ocorreu a estabilização da reação a partir deste tempo. Este fato provavelmente ocorreu por que houve esgotamento das formas ferrosas, evitando o

prosseguimento das reações. No teste realizado neste trabalho a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , não houve esse esgotamento da fonte de ferro, demonstrando o consumo completo do peróxido de hidrogênio após 100 minutos de reação.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível realizar estudos de aplicabilidade do processo oxidativo foto-Fenton na descoloração do corante Ponceau 4R contido em solução aquosa, assim como acompanhar a degradação do corante em solução aquosa sintética em escala de bancada, e compará-lo com outros processos oxidativos avançados.

Todos os processos oxidativos apresentaram o mesmo percentual de descoloração após 60 minutos de experimento. Mas o processo Fenton com altas concentrações iniciais de reagentes foi o que obteve maior descoloração nos minutos iniciais, sendo seguido pelo processo foto-Fenton, Fenton com concentrações menores e por último o processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sendo assim, para identificar qual o melhor processo sugere-se que em estudos posteriores sejam analisados os subprodutos formados em todos os processos para verificar a toxicidade.

Uma aplicação para este processo seria utilizá-lo após os tratamentos físicos, químicos e biológicos, que já eliminaram todos os poluentes responsáveis pela turbidez e parte da Demanda Química de Oxigênio (DQO), para então remover a coloração do efluente, assim como a degradação dos corantes existentes neste tipo de efluente.

Quando foi analisado os residuais de peróxido de hidrogênio, observou no processo foto-Fenton após 15 minutos de experimento que praticamente todo o peróxido de hidrogênio havia sido consumido. Para o processo Fenton o consumo total ocorreu somente após 100 minutos de experimento. E no processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  após os 120 minutos de tratamento, aproximadamente 40% do peróxido de hidrogênio ainda não havia sido consumido.

Assim, eficiência de remoção nos primeiros 30 minutos de experimentos foi: Fenton ( $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ ,  $150 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ) > foto-Fenton > Fenton ( $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ ,  $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ) > UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer análise de Carbono Orgânico Total para acompanhar a mineralização do corante, testes de toxicidade e análises cromatográficas com detecção por Espectrofotometria de Massas com derivatização para verificar os subprodutos que são formados após a degradação do corante. A partir destes dados será possível definir qual método é mais eficiente na eliminação da toxicidade do corante e que consome menos energia e reagente.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22<sup>th</sup> ed., Method 5220, 2012.

Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: <[www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br)> Acesso em: 28 abr. de 2015.

ALMEIDA, M. R. et al. Caracterização espectroscópica e cálculos teóricos de corante alimentício E124 (Ponceau 4R), **31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008. Disponível em: <[www.s bq.org.br](http://www.s bq.org.br)>. Acesso em: 28 abr. 2015.

ARAÚJO, B. C. S. et al. Tratamento de efluentes industriais. **Revista Ciências do Meio Ambiente On-Line**. São Paulo, v. 4, n. 2, p. 1-5, ago. 2008. Disponível em: <<http://www2.ib.unicamp.br/revista/be310/>>. Acesso em: 14 abr. 2015.

BARROS, A. A.; BARROS, E. B. P. A química dos alimentos: Produtos fermentados e corantes. Coleção química no cotidiano, v. 4. **Sociedade Brasileira de Química**. São Paulo. 2010.

BENINCÁ, C. **Degradação do corante alimentício Ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados**. 2012. 71 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BORBA, F. H. **Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) Nº 44, de 1977. Considera corante a substância ou mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida). **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 01 fev. de 1978.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 387, de 05 ago. de 1999a. Dispõe sobre o regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos: Balas, confeitos, bombons, chocolates e similares. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 09 ago. de 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 388, de 05 ago. de 1999b. Dispõe sobre o regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos: Sobremesas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 09 ago. de 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 25, de 15 fev. de 2005. Dispõe sobre o regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e limites máximos para a categoria de alimentos: Produtos proteicos – Subcategoria: bebidas não alcoólicas a base de soja. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 16 fev. de 2005.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Alice-web**. Disponível em: < [www.aliceweb.mdic.gov.br/](http://www.aliceweb.mdic.gov.br/)>. Acesso em: 22 maio 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 16 maio de 2011.

BRITO, N. B.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v. 1, n. 3, p. 36-47. Abr. 2012. Disponível em: < [www.revistas.ufg.br](http://www.revistas.ufg.br/)>. Acesso em: 04 maio 2015.

CAMPOS, P. R. P. **Desenvolvimento e validação de um método de quantificação de corantes em amostras de suco artificial em pó**. 2014. 84 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA (CRQ) IV REGIÃO. **Minicurso Corantes nas indústrias de bebidas e alimentos**. São Paulo (SP), maio 2013. Disponível em: <[www.crq4.org.br](http://www.crq4.org.br)>. Acesso em: 15 abr. 2015.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA (CRQ) IV REGIÃO. **Minicurso Tratamento de efluentes industriais e domésticos**. São Paulo (SP), ago. 2009. Disponível em: <[www.crq4.org.br](http://www.crq4.org.br)>. Acesso em: 04 maio 2015.

DOSSIÊ corantes. **Food Ingredients Brasil**, n. 9, p. 40-59, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com>>. Acesso em: 11 maio 2015.

FILHO, A. S. **Tratamento terciário de efluentes de uma indústria de refrigerantes visando ao reuso – Um estudo de caso**. 2009. 50 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GROMBONI, C. F. et al. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 2, p. 264-267, set. 2006. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 06 maio 2015.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 05 maio 2015.

KAPOR, M. A. et al. Eletroanálise de corante alimentícios: Determinação de índigo carmim e tartrazina. **Eclética Química**, Araraquara, v. 26, n. 1, p. 53-68. 2001. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 01 abr. 2015.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Descolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236-244, 2006. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 10 abr. 2015.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 384-388, jan. 2010. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 20 mar. 2015.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 16, n. 3, p. 261-270, jul./set. 2011. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 08 abr. 2015.

MERCOSUL. Regulamento Técnico MERCOSUL Nº 11 de 2006 que dispõe sobre Lista geral harmonizada de aditivos alimentares e suas classes funcionais, 2006.

MOLDER, K. C. et al. Aplicação do processo foto-Fenton ao tratamento de chorume. **XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2010, Disponível em: <www.sigaa.ufrn.br/>. Acesso em: 22 maio 2015.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials** p. 33–50, 2003. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 dez. 2015.

OLIVEIRA, D. F. M. **Desempenho do composto fotocatalisador TiO<sub>2</sub>/Ftalocianina de zinco, visando sua aplicação em fotocatalise solar**. 2013. 29 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

OLIVEIRA, M. C. et al. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-

Fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p.188-190, 2001. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 14 abr. 2015.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2002. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ROSA, G. C. **Avaliação do Tratamento de Efluente Industrial Utilizando Processo Oxidativo Avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2014. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. 2008. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SALVADOR, T. **Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados do tipo Fenton**. 2011. 37 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, pg. 932-938, jan. 2012. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 06 maio 2015.

SASSANO, F. C. N. **Integração entre processos foto Fenton e lodo ativado no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes**. 2008. 44 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v. 29, n. 2, p. 19-26, 2004. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 01 abr. 2015.

SOCACIU, C. **Food colorants: Chemical and functional properties**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 648p.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1145-1159, jul. 2008. Disponível em: <www.scielo.br>. Acesso em: 06 maio 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. **Caderno Temático Volume 03**. UNICAMP, Campinas, 2004. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 04 maio 2015.

TESSARO, E. P. **Avaliação de processos oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte**. 2008. 48 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2008.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, set. 2008. Disponível em: <[www.scielo.br](http://www.scielo.br)>. Acesso em: 22 maio 2015.