



II-009 - A APLICAÇÃO DE POAs (UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/TiO₂) NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B

Thiago Romário Soares Paulino⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitário pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú.

Joanya Pereira de Lima

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitário pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú.

Cynara Reis Aguiar

Graduação e Mestrado e Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Emília Maria Alves Santos

Engenheira Química e Mestrado e Doutorado em Engenharia Civil Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Bruno César Barroso Salgado

Tecnólogo em Processos Químicos, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Endereço⁽¹⁾: Av. do Contorno Norte n° 10 – Parque Central, Distrito Industrial – Maracanaú - CE - CEP: 61925-315 - Brasil - Tel: (85) 3878-6337 - e-mail: thiagoromario@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho visa estudar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) mais especificamente os sistemas de fotólise direta (UV), fotoquímico (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) e foto-catálise heterogênea (TiO₂-P25) na descoloração do corante Rodamina B a uma concentração inicial de 10 mg L⁻¹. O reator utilizado nos estudos de descoloração possui forma retangular horizontal, sendo constituído de vidro, dotado de 3 lâmpadas UV emersas de 8W com intensidades luminosas (I_0) de 15, 30, 45 mW/cm² e com um volume reacional de 250 mL. O estudo é realizado sob diferentes dosagens de agente oxidante (H₂O₂), catalisador (Fe²⁺, TiO₂-P25) e intensidades luminosas (I_0). Os resultados obtidos apresentam elevados níveis de remoção de cor, com eficiência na ordem de 20 a 51% para a fotólise direta (UV), 55 a 87% no sistema fotoquímico (UV/H₂O₂), 35 a 86% para a reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), 100% em todos os experimentos na reação foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) e 84 a 100% para a foto-catálise heterogênea (TiO₂-P25). O modelo cinético empregado apresenta um bom ajuste aos dados obtidos. O estudo comparativo dos processos nas dosagens máximas em estudos mostrou que, a descoloração do corante Rodamina B pode ser ordenada na seguinte forma: fotocatalise (TiO₂-P25) > foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) > Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) > fotoquímico (UV/H₂O₂) > fotólise direta (UV), nas concentrações deste estudo.

PALAVRAS-CHAVE: POAs, Corante, Descoloração, Cinética.

INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos com substâncias orgânicas persistentes é um assunto de preocupação mundial devido as dificuldades enfrentadas para se tratar este tipo de efluentes. Dentre as grandes indústrias poluidoras destaca-se o setor têxtil que despeja anualmente cerca de 49.500 toneladas de corantes orgânicos nos efluentes durante o seu processo de fabricação e aplicação (RAUF e SALMAN ASHRAF, 2009).

Os efluentes provindos da indústria têxtil têm como característica elevados níveis de cor, Demanda Química de Oxigênio (DQO) da ordem de 250 a 8000 mg L⁻¹ e uma Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) extremamente baixa com valores entre 50 a 550 mg L⁻¹ além de sólidos dissolvidos, sais, pH, temperatura elevada e em alguns casos a presença de metais pesados. Este tipo de efluente provocam grandes impactos ambientais, estes impactos não estão relacionados apenas as suas características físico-químicas mas também a um fator chamado de razão DBO/DQO, para efluentes da indústria têxtil este valor é da ordem de 0,25 a 0,35, este tipo de resultado indica efluente não biodegradável (FENG *et. al.*, 2010; GULKAYA, SURUCU e

DILEK, 2006; JAMALLUDDIN e ABDULLAH, 2011; NEAMTU *et al.*, 2002; KHANDEGAR e SAROHA, 2013; SOUZA *et al.*, 2008).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem se destacando no tratamento de substâncias orgânicas persistentes como corantes provenientes da indústria têxtil, o sucesso dos POAs está ligado a geração in-situ de espécies altamente reativas ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_2$) para mineralização de poluentes orgânicos. (CHONG, JIN e CHOW, 2010; HERNEY-RAMIREZ, VICENTE e MADEIRA, 2010).

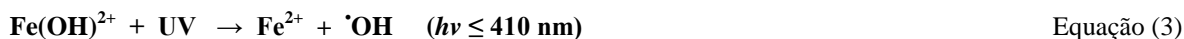
Dos diferentes sistemas utilizados pelos POAs pode-se citar o sistema fotoquímico que usa a fotólise direta (UV) em combinação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na fotólise direta moléculas de um determinado poluente sofrem irradiação luminosa e mudam do estado fundamental para o estado excitado, promovendo a quebra de ligações gerando radicais livres, a adição de peróxido de hidrogênio em conjunto com a radiação UV provoca decomposição do peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxilos. Esta reação é mostrada na equação 1 (DOPAR, KUSIC e KOPRIVANAC, 2011; SALGADO, 2009).



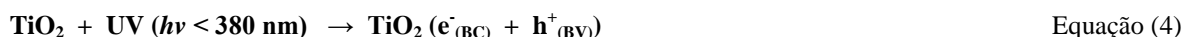
A reação Fenton é uma técnica conduzida em meio ácido para evitar a precipitação de sais de ferro pela oxidação de sua forma ferrosa (Fe^{2+}) à sua forma férrica (Fe^{3+}), neste meio ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos com a finalidade de produzir radicais hidroxilos, a reação se processa de acordo com a equação 2 (SUN *et al.*, 2007).



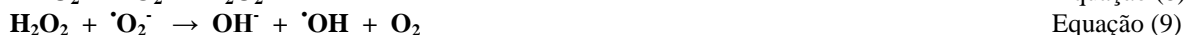
O sistema de reação foto-Fenton é a combinação da reação Fenton com fotólise direta ou seja a reação da luz UV na reação Fenton, neste sistema ocorrem as equações 1 e 2, e ainda a equação 3 que é a regeneração do Fe^{2+} gerando um radical hidroxilo (NOGUEIRA, VILLA e SILVA, 2007; PAPIC *et al.*, 2009).



No sistema fotocatalítico utiliza-se de óxido de titânio (TiO_2), ou outros óxidos metálicos, que recebem fótons ($h\nu$) providos de luz UV de baixo comprimento, estes fótons excita uma região chamada de “bandgap” no semicondutor (óxidos metálicos) promovendo elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando elétrons na banda de condução ($e^-_{(BC)}$) e a lacuna na banda de valência ($h^+_{(BV)}$). Este processo é apresentado na equação 4 (AUGUGLIARO, *et al.*, 2012; NOGUEIRA E JARDIM, 1998; RAUF e SALMAN ASHRAF, 2009).



Com a geração do $e^-_{(BC)} + h^+_{(BV)}$ estes podem reagir de maneiras diferentes no meio aquoso gerando ao final agentes oxidantes, a lacuna na banda de valência ($h^+_{(BV)}$) reage com H_2O gerando $\cdot\text{OH}$ (equação 5), o elétron gerado na banda de condução ($e^-_{(BC)}$) reage com O_2 gerando ao final OH^- , $\cdot\text{OH}$ e O_2 (equações 6 a 9), o agente oxidante $\cdot\text{OH}$ pode levar a oxidação de diversos compostos (AUGUGLIARO, *et al.*, 2012; RAUF e SALMAN ASHRAF, 2009). Um diagrama esquemático da geração de espécies oxidativas é apresentado na figura 1.



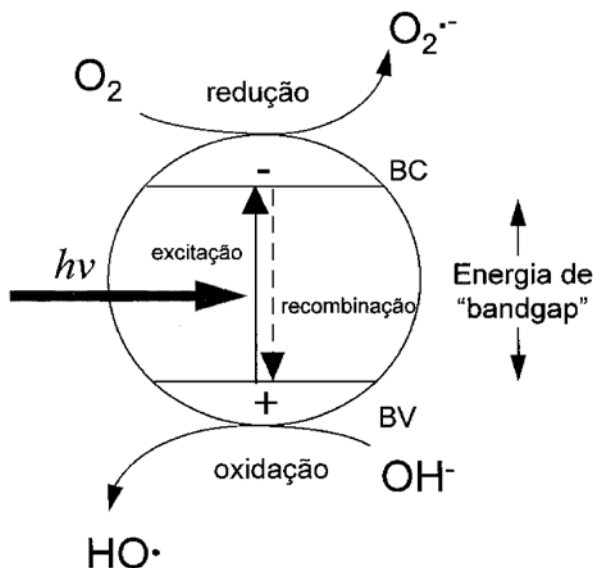


Figura 1: Diagrama esquemático da geração de espécies oxidativas.
Fonte: NOGUEIRA E JARDIM, 1998.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

O corante Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, CI: 45170), fornecido pelo fabricante DINÂMICA, possui grau analítico e foi utilizado sem qualquer processo de purificação prévia. A estrutura molecular do corante é apresentada na Figura 2.

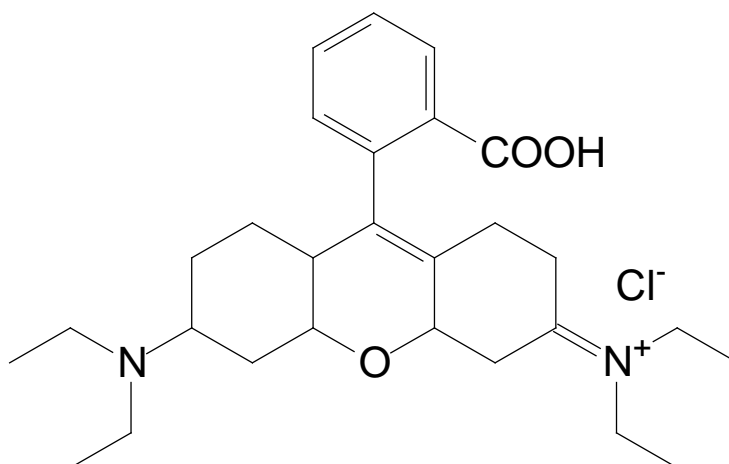


Figura 2: Estrutura molecular do corante Rodamina B.

Para o estudo, foi preparada uma solução sintética com concentração inicial de 10 mg L^{-1} do corante solubilizado em água destilada. Peróxido de hidrogênio (30% v/v) foi utilizado como espécie química oxidante e fonte de radicais hidroxilos, sendo preparada uma solução estoque de 125 mM. O sulfato ferroso heptahidratado ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$) foi utilizado como fonte de íons ferrosos (Fe^{2+}), preparando-se sua solução estoque com uma concentração de 25 mM.

REATOR

O reator utilizado nos estudos de descoloração é apresentado na Figura 3, o qual possui forma retangular horizontal, sendo fabricado em vidro revestido com uma camada externa de tinta que impede a penetração da luz. O reator possui três lâmpadas UV de 8 W cada, com intensidades luminosas (I_0) de 15, 30, 45 mW/cm² e com um volume reacional de 250 mL.

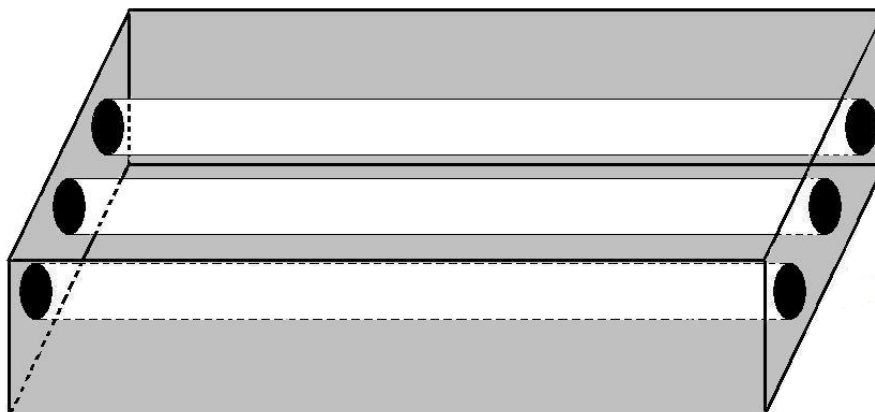


Figura 3: Desenho esquemático do reator utilizado na descoloração do corante Rodamina B.

MÉTODOS DE ANÁLISE

Para o sistema de fotólise direta estudou-se a variação da intensidade luminosa (I_0) de 15, 30 e 45 mW/cm² para o acionamento de 1, 2 e 3 lâmpadas UV respectivamente sobre a amostra bruta e a sua análise ocorreu imediatamente nos tempos pré determinados na reação.

Na reação fotoquímica adicionou-se inicialmente o agente oxidante (H₂O₂) na faixa de concentração de 0,05 a 0,25 mM e em seguida acionou-se as lâmpadas UV estudando a variação da intensidade luminosa com o acionamento das lâmpadas da mesma maneira da fotólise direta.

A reação Fenton se processou ao adicionar, primeiramente, volumes específicos da solução estoque de Fe²⁺ para se obter concentrações finais no reator de 0,01 a 0,05 mM. O pH da solução foi então devidamente ajustado para 3,0±0,5 com solução 0,5 M de H₂SO₄, sendo este valor reportado da literatura como o ótimo para promoção da reação Fenton (SALGADO, 2009; SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010). O início da reação se deu a partir da adição de volumes pré-estabelecidos (0,05 a 0,25 mM) da solução estoque de H₂O₂ à solução corante no reator. A reação foto-Fenton ocorreu da mesma maneira que a reação Fenton, mas com a ativação das lâmpadas.

No sistema de fotocatalise heterogênea foi utilizado o óxido de titânio comercial P25 (Degussa®) como catalisador, sendo estudadas dosagens de 0,01 a 0,10 g L⁻¹.

Alíquotas de 5,0 mL foram coletadas no decorrer de 60 minutos de reação. Nos sistemas fotólise direta (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂) as alíquotas coletadas foram imediatamente analisadas. Para os sistemas Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) e fotocatalise (UV/TiO₂) as amostras coletadas foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos e a fase sobrenadante foi filtrada em um filtro com membrana PES (polietersulfônica) 0,22 µm e submetida à análise (absorbância).

Todas as amostras foram analisadas através da análise de absorbância no espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 100. O comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do corante Rodamina B foi identificado em 560nm através de uma varredura espectral de 200 a 800 nm conforme mostrado na Figura 4.

Figura 1 – Varredura espectral do corante Rodamina B.

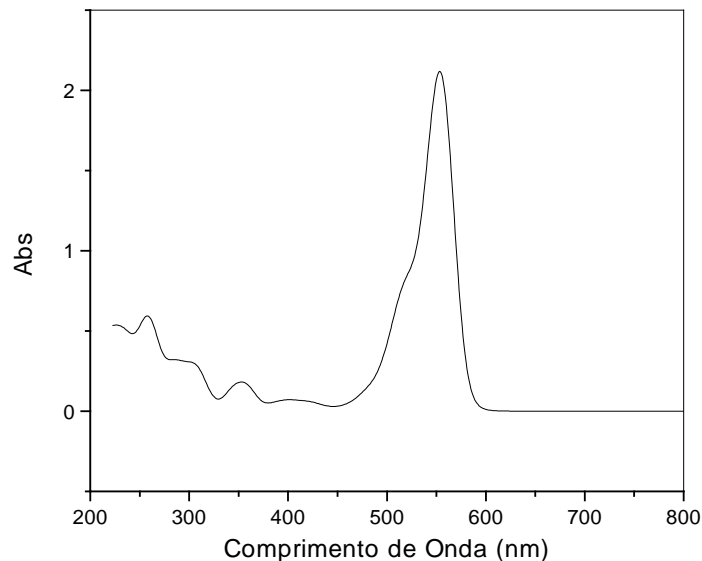


Figura 4: Varredura espectral do corante Rodamina B.

As eficiências de descoloração foram definidas de acordo com a Equação 10:

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - a_1 / a_0) \times 100 \quad \text{Equação (10)}$$

Onde a_0 é a absorbância inicial da solução a ser degradada e a_1 é a absorbância final da mesma em certo tempo reacional.

As curvas das cinéticas de descoloração foram obtidas a partir da aplicação do modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003), o qual é devidamente representado na Equação 11.

$$C_1 / C_0 = 1 - t / (\rho + \sigma \cdot t) \quad \text{Equação (11)}$$

Onde C é a concentração (absorbância) do produto remanescente no sistema após um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração (absorbância) inicial do poluente orgânico. Os parâmetros ρ e σ são duas constantes experimentais relacionadas à cinética reacional (min) e à capacidade de oxidação (adimensional) das moléculas oxidadas, respectivamente.

Os valores destas constantes podem ser obtidos a partir da linearização da Equação 11, a qual assume a seguinte forma:

$$t / (1 - C_1 / C_0) = \rho + \sigma \cdot t \quad \text{Equação (12)}$$

Ao traçarmos um gráfico $t / (1 - C / C_0)$ versus t , obtêm-se os valores de ρ e σ , sendo o primeiro relacionado ao coeficiente angular da reta e o segundo ao intercepto da reta no eixo y . A tangente da curva de decréscimo em um determinado tempo pode ser matematicamente obtida através da derivação da Equação 11:

$$(dC_1 / C_0) / dt = -\rho / (\rho + \sigma \cdot t)^2 \quad \text{Equação (13)}$$

Desta forma, quando t é zero a equação assume a forma apresentada na Equação 14. Logo, quanto maior for a razão $1/\rho$ (min^{-1}), mais rápida será a taxa de decréscimo do composto estudado.

$$(dC_1 / C_0) / dt = -1/\rho \quad \text{Equação (14)}$$

Quando t é longo e tende ao infinito o valor da constante σ nos mostra a fração máxima teórica de remoção, a qual é equivalente à capacidade máxima de oxidação do processo ao final da reação. Apresentado na Equação 15.

$$1/\sigma = 1 - (C_{t \rightarrow \infty}/C_0) \quad \text{Equação (15)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para cada método estão dispostos na Tabela 1. A aplicação do sistema de fotólise direta sobre o corante Rodamina B com intensidades luminosas (I_0) de 15, 30 e 45 mW/cm² apresentou remoções de cor de 20, 31% e 51%, com a adição das concentrações de H₂O₂, o mecanismo fotoquímico apresentou um incremento na remoção de cor de 55%, 69%, 84%, 86% e 87%, mas a variação de remoção de cor foi mínima entre as dosagens de 0,15, 0,10 e 0,25 mM de H₂O₂ atingindo os níveis de 84%, 86% e 87%. De tal estudo pode-se concluir que o sistema fotoquímico pode ser empregado com níveis satisfatórios de eficiência (84%) quando do emprego de 0,15 mM de H₂O₂ e 3 lâmpadas UV (45 mW/cm²).

A aplicação da reação Fenton sobre o corante Rodamina B apresentou uma variação mais ampla de remoção de cor (35 a 86%), com a adição da luz UV (I_0 variando de 15, 30 e 45 mW/cm²) provocou um grande incremento nas remoções de cor, pois o processo foto-Fenton atingiu uma completa remoção de cor (100%) em todas as concentrações estudadas, o maior nível de remoção ocorreu em sua dosagem máxima, sendo atingida uma completa descoloração com 45 minutos de reação. O elevado nível de remoção indica que está ocorrendo um fenômeno denominado de transferência de carga ligante-metal (“Ligand to Metal Charge Transfer” - LMCT) demonstrado na equação 3, a transferência de carga ligante-metal ocorre quando complexos de Fe(III) são irradiados favorecem a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal (NOGUEIRA, VILLA e SILVA, 2007).

O sistema de fotocatalise com TiO₂ apresentou maior nível de remoção (100%) em sua dosagem máxima $I_0 = 45$ mW/cm² e 0,100 g L⁻¹ TiO₂-P25, sendo atingida uma completa descoloração com 30 minutos de reação. Nos experimentos variando a intensidade luminosa $I_0 = 45, 30$ e 15 com 0,100 g L⁻¹ TiO₂-P25 a remoção de 100% foi atingida em 45 minutos de reação, bem como a variação de 0,100, 0,050, 0,025 g L⁻¹ TiO₂-P25 com $I_0 = 45$ mW/cm². Apenas a dosagem de 0,010 g L⁻¹ TiO₂-P25 com $I = 45$ mW/cm² atingiu 84% de remoção com 60 minutos de reação.

Os dados de absorvância obtidos das alíquotas coletadas no decorrer dos experimentos de descoloração do corante Rodamina B nos processos de fotólise direta (UV), fotoquímico (UV/H₂O₂), reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) e fotocatalise (TiO₂) foram modelados segundo o modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003) estes resultados estão disponíveis na tabela 1 e na figura 5.

Para a fotólise direta pode-se observar na tabela 1, que não houve uma mudança significativa da cinética reacional ($1/\rho$), mas no quesito capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$) ocorreu um acréscimo de 4,2 vezes do experimento com $I_0 = 15$ mW/cm² a $I_0 = 45$ mW/cm². A modelagem cinética do corante Rodamina B frente à fotólise direta está apresentada na Figura 5.

No sistema fotoquímico a modelagem cinética apresentou variações de 0,006 a 0,082 (13,6 vezes) para a cinética reacional $1/\rho$ (min⁻¹) foi apresentada empregando-se intensidades luminosas de 15 e 45 mWcm², respectivamente, adicionado ao H₂O₂. Para o parâmetro capacidade oxidativa do sistema $1/\sigma$ (adimensional) ocorreu uma variação de 0,598 a 1,293. Tal variação foi mais sensível ao peróxido de hidrogênio do que à luz UV, denotando que o primeiro apresenta uma maior influência no sistema que o segundo em virtude de ser fonte dos radicais hidroxilos.

A modelagem cinética da reação Fenton mostrou que a variação do H₂O₂ influenciou a cinética reacional $1/\rho$ (min⁻¹) e a capacidade oxidativa do sistema $1/\sigma$ (adimensional) foi influenciada pelas concentrações de Fe²⁺.

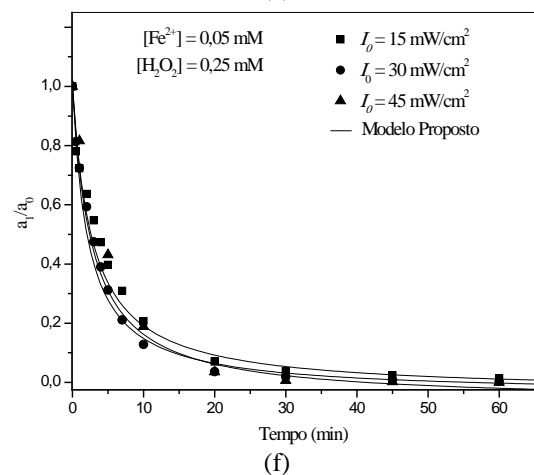
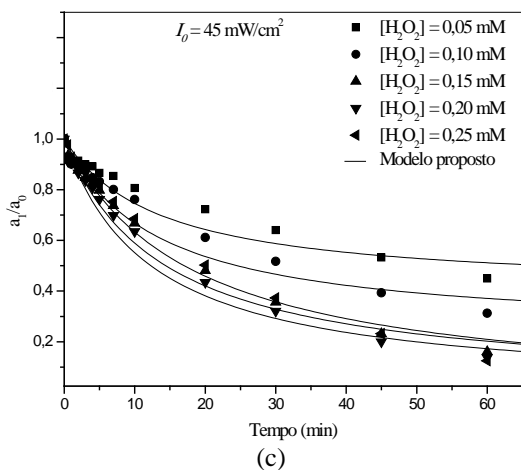
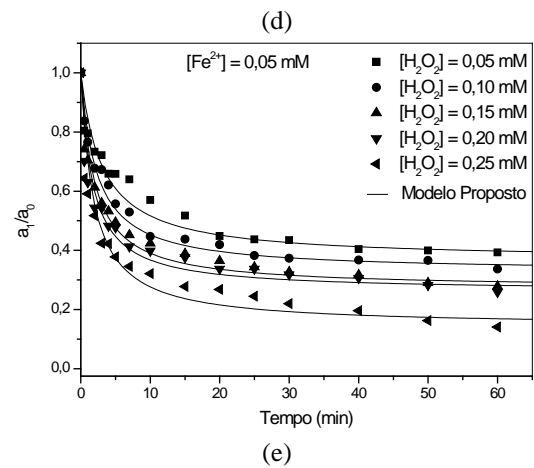
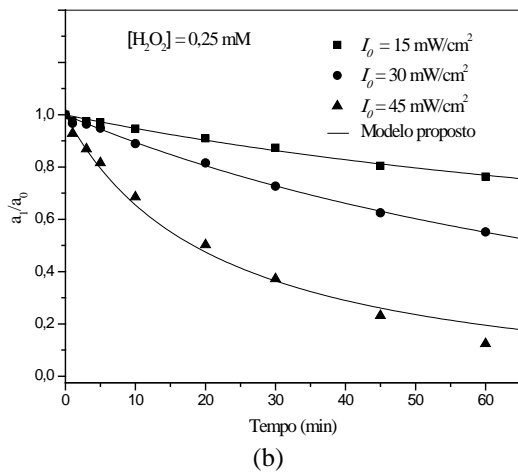
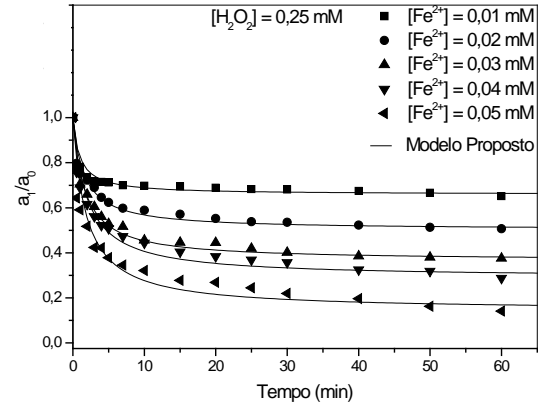
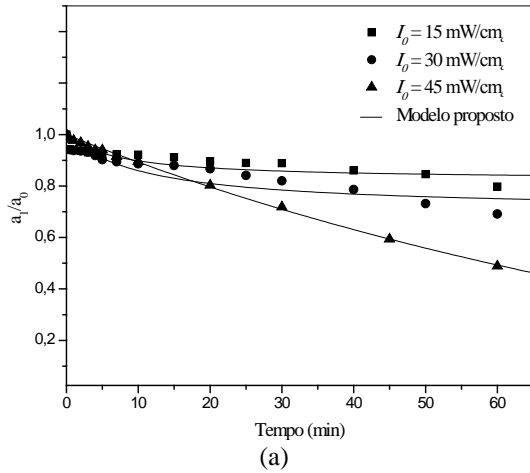
Para a reação foto-Fenton pode-se constatar que agente oxidante (H₂O₂) e a intensidade luminosa ($I_0 =$ mW/cm²) não apresentaram grande influência sobre a velocidade reacional, mas a variação do catalisador (Fe²⁺

mM) elevou a cinética da reação ($1/\rho$) em 4,5 vezes, no quesito capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$) os resultados apresentam elevados valores sem uma variação significativa com o incremento do agente oxidante (H_2O_2), catalisador (Fe^{2+} mM) e intensidade luminosa ($I_0 = mW/cm^2$) nos experimentos. Este resultado era esperado para a capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$), pois todos os processos atingiram 100% de remoção.

Pode-se constatar na Tabela 1 que a variação nas concentrações do catalisador (TiO_2 -P25) no sistema de fotocatalise foram maiores do que a variação na intensidade luminosa ($I_0 = mW/cm^2$), no parâmetro cinética reacional ($1/\rho$). O incremento da dosagem mínima ($0,010 g L^{-1}$) para a dosagem máxima ($0,100 g L^{-1}$) do catalisador (TiO_2 -P25) com a intensidade luminosa ($I = 45 mW/cm^2$) fixo foi de aproximadamente 21 vezes maior. Já para a situação da concentração do catalisador (TiO_2 -P25) fixo ($0,1 g L^{-1}$), variando-se a intensidade luminosa, o incremento foi de 3 vezes da dosagem mínima ($I_0 = 15 mW/cm^2$) para a máxima estudada ($I_0 = 45 mW/cm^2$). O parâmetro de capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$) não apresentou variações significativas, uma vez que a eficiência de descoloração foi a mesma em todos os experimentos (100%)

Tabela 1: Remoções de cor e constantes cinéticas obtidas pela aplicação dos POAs na descoloração da solução aquosa do corante Rodamina B.

Rodamina B	Dosagem	Remoção de cor %	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$
Fotólise direta (I_0) [mW/cm^2]	[15]	20	0,024	0,176
	[30]	31	0,027	0,294
	[45]	51	0,018	0,742
Fotoquímico ($I_0:H_2O_2$) [$mW/cm^2:mM$]	[45:0,05]	55	0,044	0,598
	[45:0,10]	69	0,059	0,765
	[45:0,15]	84	0,071	0,983
	[45:0,20]	86	0,082	0,995
	[45:0,25]	87	0,057	1,026
	[30:0,25]	69	0,011	1,293
	[15:0,25]	57	0,006	0,741
Fenton ($Fe^{2+}:H_2O_2$) [$mM:mM$]	[0,05:0,05]	61	0,204	0,633
	[0,05:0,10]	66	0,293	0,673
	[0,05:0,15]	72	0,373	0,728
	[0,05:0,20]	74	0,441	0,738
	[0,05:0,25]	86	0,464	0,856
	[0,04:0,25]	71	0,359	0,711
	[0,03:0,25]	62	0,393	0,635
	[0,02:0,25]	49	0,326	0,497
Foto-Fenton ($I_0:Fe^{2+}:H_2O_2$) [$mW/cm^2:mM:mM$]	[45:0,05:0,25]	100	0,391	1,066
	[45:0,05:0,05]	100	0,214	1,101
	[45:0,05:0,10]	100	0,214	1,097
	[45:0,05:0,15]	100	0,374	1,053
	[45:0,05:0,20]	100	0,359	1,057
	[45:0,04:0,25]	100	0,406	1,055
	[45:0,03:0,25]	100	0,144	1,165
	[45:0,02:0,25]	100	0,084	1,294
	[45:0,01:0,25]	100	0,173	1,107
	[30:0,05:0,25]	100	0,471	1,039
Foto-Catálise ($I_0:TiO_2$ -P25) [$mW/cm^2:mM$]	[15:0,05:0,25]	100	0,370	1,034
	[45:0,010]	84	0,028	1,687
	[45:0,025]	100	0,130	1,192
	[45:0,050]	100	0,217	1,109
	[45:0,100]	100	0,587	1,039
	[30:0,100]	100	0,380	1,056
[15:0,100]	100	0,187	1,126	



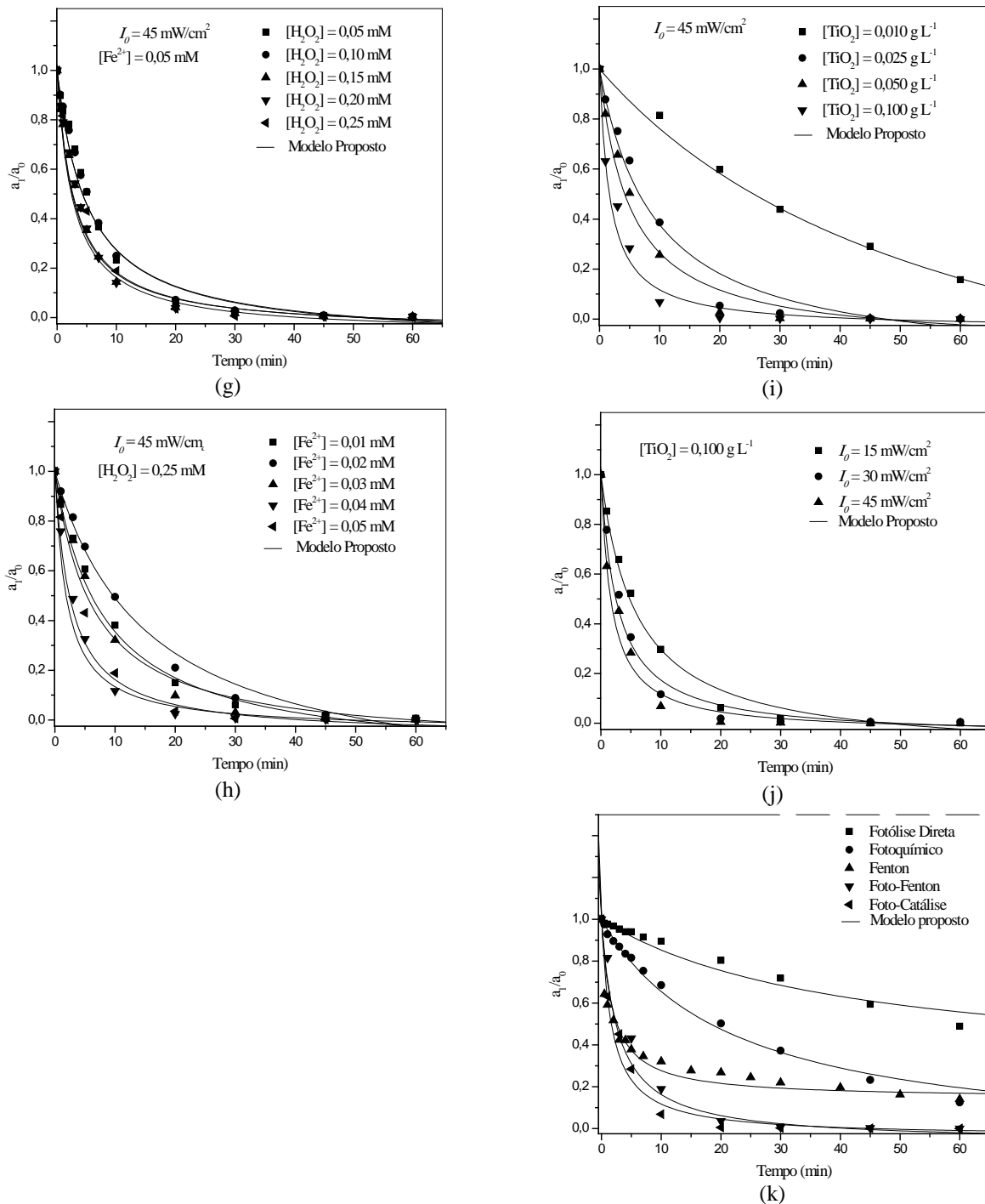


Figura 5: Modelagem cinética de descoloração do Rodamina B frente aos processos oxidativos estudados: (a) fotólise direta; (b) fotoquímico variando-se I_0 ; (c) fotoquímico variando-se H_2O_2 ; (d) Fenton variando-se Fe^{2+} ; (e) Fenton variando-se H_2O_2 ; (f) foto-Fenton variando-se I_0 ; (g) foto-Fenton variando-se H_2O_2 ; (h) foto-Fenton variando-se Fe^{2+} ; (i) foto-catálise variando-se TiO_2 ; (j) foto-catálise variando-se I_0 ; (k) modelagem das dosagens máximas estudadas.

Avaliando a figura 5 (k), no tempo de reação de 10 minutos pode-se observar a ordem de descoloração a partir do nível de decaimento da razão a_1/a_0 . Desta forma, a descoloração do corante Rodamina B pode ser ordenada na seguinte forma: fotocatalise ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) > foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) > Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) > fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) > fotólise direta (UV), nas concentrações deste estudo.

Pode-se verificar na Tabela 1 que o processo fotoquímico atingiu 1% de remoção de cor acima do sistema Fenton, mas a reação Fenton atingiu uma maior remoção do início da reação até o período de 50 minutos, logo a reação Fenton consegue degradar compostos com um menor período de tempo.

O modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003) apresentou um bom ajuste em todos os processos principalmente em suas dosagens máximas, o que pode ser observado na Tabela 1.

CONCLUSÕES

Os POAs estudados apresentaram elevada eficiência na descoloração da solução aquosa do corante Rodamina B. Remoções de cor da ordem de 51%, 87%, 86% , 100% e 100% foram atingidas pela aplicação da fotólise direta (UV), processo fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), processo Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-catalise (TiO_2) respectivamente, para as dosagens máximas dos agentes em estudo.

Observou-se o decaimento do pico relativo ao grupo cromóforo do corante Rodamina B principalmente nos processos foto-Fenton e foto-catalise, que aos 45 e 30 min respectivamente foi possível constatar a completa remoção de cor.

O modelo cinético proposto se ajustou bem aos dados experimentais em todos os processos, mas os sistemas Fenton, foto-Fenton e foto-catalise apresentaram o melhor ajuste ao modelo, pois nestes processos o coeficiente de correlação linear (R^2) mínimo foi 0,952 e máximo de 0,999.

Para as condições estudadas neste experimento, os níveis de eficiência de descoloração do corante Rodamina B pode ser ordenada na seguinte forma: fotocatalise ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) > foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) > Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) > fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) > fotólise direta (UV).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO_2 in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, p. 224–245, 2012.
2. CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, p. 2997–3027, 2010.
3. DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 267–279, 2011.
4. FENG, F.; XU, Z.; LI, X.; YOU, W.; ZHEN, Y. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22(11), p. 1657–1665, 2010.
5. GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 136, p. 763–769, 2006.
6. HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p. 10–26, 2010.
7. JAMALLUDDIN, N. A.; ABDULLAH, A. Z. Reactive dye degradation by combined $\text{Fe(III)}/\text{TiO}_2$ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 669–678, 2011.
8. KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e A review. *Resources, Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949–963, 2013.



9. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. QUÍMICA NOVA, v. 21(1), p. 69-72, 1998.
10. NOGUEIRA, R. F. P.; VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Química Nova, São Paulo, v.30, n.2, mar./abr. 2007.
11. PAPIC, S.; VUJEVIC, D.; KOPRIVANAC, N.; SINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. Journal of Hazardous Materials, v. 164, pg. 1137–1145, 2009.
12. RAUF, M.A.; SALMAN ASHRAF, S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. Chemical Engineering Journal, v. 151, p. 10–18, 2009.
13. SAGOO, S. K.; JOCKUSCH, R. A. The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 220, p. 173–178, 2011.
14. SOUZA, A. A. U.; BRANDÃO, H. L.; ZAMPORLINI, I. M.; SOARES, H. M.; SOUZA, S. M. A. G. U. Application of a fluidized bed bioreactor for cod reduction in textile industry effluents. Conservation and Recycling, v. 52, p. 511–521, 2008.
15. SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. Journal of Environmental Management, v. 91, p. 1915–1929, 2010.
16. SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G. L.; QIAO, L. P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. Dyes and Pigments, v. 74, p. 647-652, 2007.