

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE PIGMENTAÇÃO DE CALDA DE
INDÚSTRIA DE BALAS UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
PROMOVIDO COM ÍON HIDROXILA**

DIOGO MORETTO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim

ERECHIM, RS
JULHO DE 2011

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE PIGMENTAÇÃO DE CALDA DE INDÚSTRIA DE BALAS UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PROMOVIDO COM ÍON HIDROXILA

DIOGO MORETTO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim

Comissão Julgadora

Prof. Rogério Marcos Dallago, D.Sc.
Orientador

Prof. Marco Di Luccio, D.Sc
Orientador

Prof. Fábio García Penha, D.Sc

Prof. Irajá do Nascimento Filho, D.Sc

Erechim, 28 Julho de 2011

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Dedico esta dissertação à Deus, minha família, esposa,
e orientadores pelo apoio, força,
incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles
nada disso seria possível.

AGRADECIMENTO

A Deus por ter me dado força e perseverança nos momentos de maior dificuldade.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Campus de Erechim, seus professores, funcionários, pela colaboração e viabilidade das condições técnicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Marco e Rogério Dallago, pela amizade, confiança, carinho, competência, dedicação e orientação deste trabalho.

"Todo o futuro da nossa espécie, todo o governo das sociedades, toda a prosperidade moral e material das nações dependem da ciência, como a vida do homem depende do ar. Ora, a ciência é toda observação, toda exatidão, toda verificação experimental. Perceber os fenômenos, discernir as relações, comparar as analogias e as dessemelhanças, classificar as realidades, e induzir as leis, eis a ciência; eis, portanto, o alvo que a educação deve ter em mira. Espertar na inteligência nascente as faculdades cujo concurso se requer nesses processos de descobrir e assimilar a verdade."

(Rui Barbosa)

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Avaliação da remoção de pigmentação de calda de indústria de balas utilizando peróxido de hidrogênio promovido com íon hidroxila

Diogo Moretto

Julho/2011

Orientadores: Rogério Marcos Dallago

Marco Di Luccio

Na indústria alimentícia, a recirculação dos rejeitos bem como a degradação, recuperação e destino dos produtos e subprodutos constituem um dos principais desafios e tem como objetivo principal reduzir os custos com o tratamento de seus efluentes. Devido à sua complexidade, muitas vezes os processos biotecnológicos convencionais não são capazes de degradar tais compostos, principalmente os corantes, que em sua maioria são derivados de moléculas aromáticas, de difícil degradação, o que vem a ocasionar inibição e/ou paralisação do metabolismo de certos microorganismos. Deste modo, processos alternativos para o tratamento de efluentes vêm despertando grande interesse na área científica, dentre os quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes são baseados na formação de radicais hidroxila (HO^*), um agente altamente oxidante. Muitas são as formas de gerar este radical, sendo a mais comum a baseada na reação entre o peróxido de hidrogênio e íons Fe(II) , a qual gera como inconveniente uma elevada quantidade de lodo resultante da remoção dos íons Fe(III) . Visando contornar este problema este trabalho propõe um novo e inédito procedimento para a geração dos radicais hidroxila (HO^*), o qual emprega como promotor da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, os íons hidroxila (HO^-). Como forma de avaliar a potencialidade dos íons hidroxila, em substituição aos íons ferroso, como promotores da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio empregou-se a quantidade de O_2 gerada, em função do tempo, durante sua reação com o H_2O_2 . Nesta etapa foram avaliados diferentes precursores para os íons hidroxila (NaOH e Ca(OH)_2) bem como o efeito de suas quantidades. Posteriormente avaliou-se sua aplicação no tratamento oxidativo avançado de caldas residuais da indústria de balas, originadas em processos de limpeza de

equipamentos. O processo foi otimizado empregando um planejamento fatorial composto central rotacional 2^2 , com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais. As variáveis estudadas foram a concentração de hidróxido de cálcio (entre 3 e 17 g L⁻¹) e concentração de peróxido de hidrogênio (entre 120 e 3.439 mg L⁻¹), mantendo-se constantes o volume de calda residual (100 mL), a temperatura (25 °C) e a agitação. A diminuição da quantidade de O₂ gerada quando o ensaio foi conduzido na presença de um contaminante orgânico indica que o mecanismo de degradação oxidativo do peróxido de hidrogênio empregando íons hidroxila é via radicalar. Os ensaios conduzidos com a calda residual de balas demonstraram eficiência do método para a remoção de pigmentação. No entanto, os resultados de remoção de carbono orgânico total (COT) indicam que este sistema (redução de 8%) é menos agressivo que sistema Fenton, onde se observa uma redução de COT de aproximadamente 30%. A análise estatística permitiu a construção de um modelo empírico, o qual foi validado pela análise de variância. Observa-se uma região ótima para a remoção de pigmentação da calda entre 9,0 e 13,0 g L⁻¹ para a concentração de cal e entre 1.000 e 2.300 mg L⁻¹ para a concentração de peróxido.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, H₂O₂, íons hidroxila, radical HO*, indústria de balas, calda residual, remoção de pigmentação.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master degree in Food Engineering

Assessment of removal of color from residual syrup from candy industry using hydrogen peroxide promoted with hydroxyl ion

Diogo Moretto

July / 2011

Advisors: Rogério Marcos Dallago

Marco Di Luccio

In food industry the reuse of residues, as well as the degradations, recovery and final destiny of products and byproducts is one of the main challenges of reduction of costs with waste treatment. Frequently, the conventional biological degradation processes are not able to degrade dye compounds, since they are formed by very stable aromatic molecules that may inhibit the metabolism of certain microorganisms. Alternative processes for wastewater treatment are of great interest to scientific investigations, mainly using the advanced oxidative processes (AOP). These processes are based on the formation of hydroxyl radicals, which is a highly oxidant species. These radicals can be formed in many ways. The most common is based on the reaction with the peroxide with Fe(II) ions. This reaction has the disadvantage of the high amount of chemical sludge formed when the Fe(III) ions are removed from the medium by precipitation. To overcome this problem this work proposes a new method for generation of hydroxyl radicals (HO^*), which uses hydroxyl ions (HO^-) as catalyst in the decomposition of hydrogen peroxide. The potential for using hydroxyl ions as substitute for Fe(II) in the decomposition of peroxide, the rate of formation of O_2 in the reaction with H_2O_2 was monitored. Different sources and of hydroxyl ions were tested (NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$) as well as the amount added to the reaction medium.

The use of this system in the advanced oxidation treatment of rework syrup from candy industry was assessed. The process was optimized using a central composite rotatable design 2^2 , with 3 central points and 4 axial points. The studied variables were the concentration of calcium hydroxide (3 to 17 g.L⁻¹) and the concentration of hydrogen peroxide (120 to 3439 mg.L⁻¹), keeping constant the reaction volume (100 mL), temperature (25°C) and stirring rate. The decrease in the amount of O₂ generated when the assay was carried out in the presence of an organic contaminant indicates that the degradation mechanism is based on free radicals. The assays carried out with the syrup showed the effectiveness of the method in the removal of color from the syrup. However, the results of total organic carbon removal (TOC) removal (8%) suggest that this system is less reactive than the Fenton reaction, which causes a removal of TOC of 30%. The statistical analysis yielded an empirical model that was validated by analysis of variance. An optimum region was observed for removal of color of the waste syrup, which lies between 9.0 and 13.0 g.L⁻¹ for the concentration of calcium hydroxide and between 1000 and 2300 mg.L⁻¹ for the concentration of hydrogen peroxide.

Keywords: advanced oxidation processes, H₂O₂, hydroxyl ions, hydroxyl radicals, candy industry, syrup, rework, color removal

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 – OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO.....	Erro! Indicador não definido. 13
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	Erro! Indicador não definido. 14
2.1 – INDUSTRIA ALIMENTÍCIA	Erro! Indicador não definido. 14
2.2 – CORANTES ALIMENTÍCIOS	Erro! Indicador não definido. 15
2.2.1 – APLICAÇÃO E TOXICOLOGIA	Erro! Indicador não definido. 16
2.2.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	Erro! Indicador não definido. 17
2.3- PROCESSO DE PRODUÇÃO DA INDUSTRIA ALIMENTÍCIA.....	Erro!
Indicador não definido. 18	
2.4- SISTEMAS QUÍMICOS.....	19
2.4.1- PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	19Erro! Indicador não definido.
3- METODOLOGIA	28
3.1 – AMOSTRAS E REAGENTES	28
3.2- ATIVIDADE CATALÍTICA NA DECOMPOSIÇÃO DE H.. definido. 28	Erro! Indicador não
3.3 – ENSAIO DE DEGRADAÇÃO OXIDATIVA....	Erro! Indicador não definido. 29
3.3.1 – OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES	29
3.4 – ANÁLISES DE CARBONO TOTAL (COT) ...	Erro! Indicador não definido. 30
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 - DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	31
4.2 - ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO OXIDATIVA EM CALDA	31
4.3 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES	37
5 – CONCLUSÕES	43
6 - SUGESTÃO.....	44
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	455

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Potencial Redox de Alguns Oxidantes.....	20
Tabela 2: Processos Oxidativos Avançados	21
Tabela 3: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial completo 2^2 com 2 pontos axiais.....	30
Tabela 4: Teor de Carbono orgânico.....	37
Tabela 5: Matriz do planejamento 2^2 (valores codificados e reais) com a resposta da quantidade removida e a cinética.....	39
Tabela 6: Coeficientes de regressão para a resposta avaliada.....	40
Tabela 7: Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo para remoção de pigmentação da calda.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1-** Formação de HCOOH//H₂O₂ de HCOOH e H₂O₂ e sua degradação em um *OH que contém sistema em aceitação de um único elétron..... 24
- Figura 2:** Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor (Montagner et al., 2005)..... 26
- Figura 3-** Sistema utilizado para a medida da decomposição de H₂O₂.....28
- Figura 4:** Volume de O₂ gerada na decomposição catalítica do H₂O₂ empregando diferentes volumes de uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹31
- Figura 5:** Volume de O₂ gerada na decomposição catalítica do H₂O₂ na presença e ausência de contaminante orgânico..... 32
- Figura 6:** Volume de O₂ gerada na decomposição catalítica do H₂O₂, na presença e ausência de contaminante orgânico, empregando como precursor de íons hidroxila a Cal 34
- Figura 7:** Espectro de absorvância de radiação nas regiões visível e UV da calda bruta, com e sem filtração e da calda submetida a distintos tratamentos oxidativos. Condições:100 mL calda, [H₂O₂] =1789 mgL⁻¹, [Cal] = 10gL⁻¹ ou [Fe] = 2gL⁻¹ 35
- Figura 8:** Amostra de calda bruta e após aplicação do POA empregando como promotor do radical Hidroxila Cal..... 36
- Figura 9:** Variação da diminuição da capacidade absorviva da amostra em 630 nm em função do tempo reacional..... 38
- Figura 10:** Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de pigmentação da calda..... 40

1 INTRODUÇÃO

A poluição tem sido um assunto de extremo interesse em todas as partes do mundo, tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento. Segundo JARDIM (1993) nestas duas últimas décadas a preocupação com o meio ambiente tem como principal consequência normas e legislações cada vez mais restritivas quanto à disposição final e ao descarte de subprodutos na biosfera.

Para desenvolver operações industriais sem prejuízos para o meio ambiente é necessário integrar pesquisas que enfoquem técnicas analíticas modernas para controle da poluição, com o conhecimento fundamental de fatores que são as unidades básicas que contribuem para a produção destes poluentes.

Na indústria alimentícia, a recirculação dos rejeitos bem como a degradação, recuperação e destino dos produtos e subprodutos constituem um dos principais desafios e tem como objetivo principal reduzir os custos com o tratamento de seus efluentes.

Neste contexto, o tratamento de efluentes alimentícios tem sido considerado uma das mais importantes categorias de controle de poluição da água, devido à alta concentração de contaminantes orgânicos, como gorduras e açúcares, e em muitos casos pela forte intensidade de cor. Devido a esta complexidade, muitas vezes os processos biotecnológicos convencionais não são capazes de degradar tais compostos, principalmente os corantes que em sua maioria são derivados de moléculas aromáticas, de difícil degradação, o que vem a ocasionar inibição e/ou paralisação do metabolismo de certos microorganismos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Deste modo, processos alternativos para o tratamento de efluentes vêm despertando grande interesse na área científica, dentre os quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA), que são baseados na formação de radicais hidroxila (HO^*), um agente altamente oxidante. Muitas são as formas de gerar este radical, sendo a mais comum a baseada na reação entre o peróxido de

hidrogênio e íons Fe(II), a qual gera como inconveniente uma elevada quantidade de lodo resultante da remoção dos íons Fe(III) resultante do POA.

Visando contornar este problema, este trabalho propõe um novo e inédito procedimento para a geração dos radicais hidroxila (HO^*), o qual emprega como promotor da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio os íons hidroxila (HO^-), aplicando a técnica na remoção de cor de calda de retrabalho de indústria de balas.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o efeito promotor do íon Hidroxila na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila (HO^*), um poderoso agente oxidante comumente empregado no tratamento oxidativo (POA) de efluentes aquosos.

Os objetivos específicos do trabalho envolveram a avaliação dos efeitos da concentração de Cal e de peróxido na remoção de pigmentação de calda oriunda da lavagem de drageadeiras de uma indústria de balas Erechinense.

1.2 Estrutura da Dissertação

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura com respeito à Indústria alimentícia, mais especificamente de doces e caramelos, processos de tratamento convencionais e o estado da arte dos processos oxidativos avançados. No Capítulo 3 são apresentados os materiais empregados e as técnicas utilizadas nos ensaios de decomposição do peróxido e degradação oxidativa da calda residual, procedimentos analíticos e estatístico para análise dos resultados. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e sua discussão. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para futuros desdobramentos deste estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria Alimentícia

A indústria alimentícia brasileira tem se desenvolvido continuamente, alcançando além de um padrão internacional de qualidade, posições significativas no “ranking” mundial de mercado e de produção, graças à importação de equipamentos de alta tecnologia. Este desempenho tecnológico permitiu ampliar a produção brasileira, bem como exportar os seus mais diversos produtos para praticamente todos os países do mundo (ANCOL, 2003).

A indústria alimentícia representa 9,7% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional. É responsável por 17% do total de exportações brasileiras, representando U\$10 bilhões em negócios efetuados (ANCOL, 2003).

A recirculação dos rejeitos bem como a degradação, recuperação e destino dos produtos e subprodutos constituem os maiores desafios enfrentados pela indústria alimentícia, com o objetivo principal de reduzir os custos com o tratamento de seus efluentes. A não biodegradabilidade dos efluentes alimentícios industriais está diretamente relacionada com o alto teor de gordura, corantes e aditivos aos processos, os quais geralmente são compostos orgânicos de estrutura complexa.

A indústria de balas, por exemplo, é uma das grandes consumidoras de corantes alimentícios. Segundo dados da ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados), em 2004 o faturamento do setor foi de R\$ 8 bilhões, divididos em R\$ 4,7 bilhões em chocolate, R\$ 2,5 bilhões em balas, confeitos e gomas de mascar e R\$ 836 milhões em amendoins.

Dentro deste contexto, frente à importância do segmento industrial alimentício para o país, instituições e pesquisadores das mais diversas áreas

estão dando grande atenção aos aspectos ambientais relacionados às indústrias deste setor uma vez que a produção de uma planta industrial deste segmento dá origem a um grande volume de descarga.

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto, lavagens de equipamentos, tubulações e pisos, águas de sistema de resfriamento e geradores de vapor, águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial, esgotos sanitários dos funcionários. Exceto pelos volumes de águas incorporadas aos produtos e pelas perdas de evaporação, as águas tornam-se contaminadas, por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos.

A coloração do efluente é um problema não somente óptico. Ela está na realidade subordinada a outro parâmetro: DQO – Demanda Química de Oxigênio, que representa a grande quantidade de matéria orgânica presente na água (SCHRANK, 2000).

2.2 Corantes Alimentícios

Segundo a Resolução nº 44/77 elaborada pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) considera-se corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de um alimento ou bebida.

Diferentes tipos de corantes são usados pelas indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis, automotivas ou químicas. Conseqüentemente parte destes corantes é perdida durante os mais variados processos de fabricação e com frequência causam problemas ambientais.

Por sua vez, as indústrias alimentícias utilizam diferentes tipos de corantes e pigmentos os quais se classificam em corante orgânico natural, corante orgânico sintético (artificial e idêntico ao natural), corante inorgânico, caramelo e caramelo obtido pelo processo de amônia.

Corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo responsável pela cor, que absorve a luz e o grupo funcional que está diretamente ligado à fixação. Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos corantes azoicos que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Os corantes azoicos representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo (KUNZ et al., 2002).

Os corantes orgânicos sintéticos substituíram de maneira expressiva os corantes naturais usados pelas indústrias alimentícias em função do baixo custo de produção, maior estabilidade, maior capacidade tintorial, maior faixa de coloração, além de garantir a uniformidade dos alimentos produzidos em grande escala (KUNZ et al., 2002).

2.2.1 Aplicação e Toxicologia

Tratando-se da aplicação e toxicologia com relação aos corantes estas são ainda muito complexas e controversas. Mesmo com a globalização e o consequente aumento das importações/exportações, existe uma grande discordância entre os países a este respeito. Por exemplo, o Brasil hoje permite o uso dos seguintes corantes sintéticos em alimentos: tartrazina, amarelo crepúsculo, ponceau 4R, vermelho 40, eritrosina, azul de idantreno RS ou azul de alizarina, azul brilhante FCF, indigotina, escarlata GN, vermelho sólido E, Bordeaux S ou amaranto, amarelo ácido ou amarelo sólido e laranja sólido (ANVISA, 2006). Por sua vez, o Food and Drug Administration (FDA) órgão que regulamenta todos os aditivos coloridos usados nos Estados Unidos permite apenas o uso dos seguintes corantes sintéticos: azul brilhante, índigo carmin, verde rápido, tartrazina, amarelo crepúsculo, eritrosina e vermelho 40 (U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2006).

Esta discordância dos órgãos regulamentadores nacionais e internacionais frente à aplicação e toxicologia dos corantes alimentícios reflete-se em algumas implicações nos quesitos exportação/importação de produtos alimentícios.

2.2.2 Classificação dos Corantes

Conforme a ANVISA (2006), os corantes alimentícios são assim classificados:

- **Corante Orgânico Natural:** aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado.
- **Corante Orgânico Sintético:** aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado. O qual se subdivide em:
 - **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 isolado 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 alimentos.
- **Caramelo:** o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares a temperatura superior ao ponto de fusão.

- **Caramelo (processo amônia):** é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo de amônia, desde que o teor de 4-metilimidazol não exceda no mesmo a 200 mg kg^{-1} .

2.3 Processo de Produção da Indústria Alimentícia e Tratamento de Efluentes

Dentro dos processos industriais alimentícios vários segmentos utilizam corantes em seus produtos, a saber: indústrias produtoras de balas e confeitos, refrigerantes, lácteos, pós para sucos, gelatinas e bolos, bolachas e biscoitos, entre tantas outras.

Sabe-se também que cada uma delas apresenta um fluxograma particular de processo para cada um de seus produtos e que, conseqüentemente, todos possuem pontos de emissão de efluentes. Por sua vez, estes são captados e tratados em conjunto em uma estação de tratamento, na qual em alguns casos são incluídos também os esgotos sanitários produzidos pelas mesmas.

O tratamento de efluentes alimentícios tem sido considerado uma das mais importantes categorias de controle de poluição da água, devido à alta concentração de contaminantes orgânicos e em muitos casos pela forte intensidade de cor. São caracterizados pelo grande volume e extrema variação na composição, o qual pode incluir substâncias e corantes não biodegradáveis.

A variabilidade surge devido à diversidade no tipo dos processos industriais empregados bem como dos produtos e matérias primas envolvidas em cada segmento da indústria alimentícia.

Os métodos convencionais empregados para o tratamento de efluentes líquidos podem ser classificados genericamente como primários ou mecânicos e/ou físico-químicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos e constituem aqueles empregados pelas indústrias alimentícias.

Muitas vezes estes métodos não são suficientes para atingir o nível de tratamento desejado, sendo necessário se buscar outros processos que supram as deficiências dos processos clássicos de tratamento de efluentes.

Muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais. Entre os novos processos que vêm sendo investigados, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse.

2.4 Sistemas químicos

A oxidação química de compostos orgânicos é a parcial ou completa conversão destes compostos em dióxido de carbono e água sem a presença de microrganismos. No caso de uma oxidação parcial, os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias mais biodegradáveis como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (FERREIRA, 2005).

A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento, aumentando a biodegradabilidade de certos efluentes, sendo estes então encaminhados para outros tratamentos, como tratamento biológico, por exemplo, ou ainda como um pós-tratamento (BRESSAN *et al.*, 2004).

Os processos químicos utilizam a oxidação química através de fortes agentes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, permanganato de potássio e cloro (os quais têm sua aplicação através da adição direta ao efluente ou em conjunção com processos de tratamento de fase gasosa, como os lavadores) além da fotocatalise e do ozônio para destruir compostos orgânicos (CANELA, 1999).

2.4.1 Processos Oxidativos Avançados

Durante os últimos anos têm sido desenvolvidas novas tecnologias de tratamentos, como os processos oxidativos avançados, que permitem degradar

compostos presentes em rejeitos industriais até então não degradados pelos sistemas convencionais.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados na formação de radicais hidroxila (HO^\bullet), um agente altamente oxidante (Tabela 1).

Tabela 1- Potencial Redox de Alguns Oxidantes

Espécie	Potencial em eV
F_2	3,0
HO^\bullet	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
KMnO_4	1,7
HClO	1,5
ClO_2	1,5
Cl_2	1,4
O_2	1,2

Fonte: (JARDIM, 1996).

Devido à sua alta reatividade ($E^\circ=2,8$ eV), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização para compostos como CO_2 e água (ALBERICI e JARDIM, 1996, JARDIM e NOGUEIRA, 1998).

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos, conforme Tabela 2, a saber: sistemas homogêneos e heterogêneos. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea), (NOGUEIRA e VILLA, 2005, GOGATE e PANDIT, 2004).

Tabela 2- Processos Oxidativos Avançados

Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV
	O ₃ /OH ⁻	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
		UV/vácuo
		H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV
Heterogêneos	Eletro-Fenton	TiO ₂ /O ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV

Fonte: (ALBERICI, 1996; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Dentre os POAs, destacam-se os sistemas Fenton, fundamentados na reação com íons ferrosos (Fe²⁺), suportados ou aquosos, e o peróxido de hidrogênio. Os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração de radicais hidroxila (equação 1), os quais reagem com os compostos orgânicos presentes no meio aquoso, conduzindo a sua mineralização (AGUIAR et al. 2007, LAGO et al, 2006) .



O crescente interesse por este tipo de tratamento se deve principalmente aos seguintes fatores: (1) mineralização do poluente e não simplesmente transferência de fase; (2) uso para degradação de compostos refratários a outros tratamentos; (3) podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); (4) tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; (5) geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final (6) tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; (7) geralmente melhoram as qualidades sensoriais da água tratada; (8) em muitos casos consomem menos

energia, acarretando menor custo; (9) os produtos finais da oxidação são espécies inócuas ao ambiente, tais como CO₂, H₂O e íons inorgânicos provenientes do heteroátomo; (10) possibilitam tratamento *in situ* (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; GOGATE e PANDIT, 2004).

No entanto, os íons férricos (Fe³⁺) formados também podem decompor H₂O₂ cataliticamente a H₂O e O₂, cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas equações 2 e 5, formando também íons ferrosos e radicais. As constantes de velocidade de reação foram determinadas por diferentes autores (WALLING GOOSEN, 1973)



Para NOGUEIRA e colaboradores (2005, 2007) os processos Fenton e foto-Fenton descritos apresentam grande eficiência na oxidação de uma ampla variedade de compostos orgânicos, tanto em meio aquoso como em solos. Vários fatores influenciam a velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente. Dados da literatura reportam que a degradação oxidativa de moléculas orgânicas seria favorecida em valores de pH baixos (ácidos). Valores mais altos de pH favorecem a formação de hidróxido de ferro, impedindo que a reação Fenton ocorra.

Como pode ser visto na Equação 6, o H₂O₂ pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO₂•), o qual apresenta um menor potencial de redução (E⁰ = 1,42 eV) que •OH (E⁰ = 2,8 eV), prejudicando, portanto, o processo de degradação.

Isto ocorre na presença de excesso de H₂O₂, pois neste caso, a concentração de Fe²⁺ no meio é baixa em relação à de Fe³⁺, uma vez que a

reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 2) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 1). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (TORRADES et al., 2003).

A potencialidade do processo Fenton para o tratamento de efluentes aquosos contendo compostos biorefratários (biopersistentes) está vinculada principalmente à sua simplicidade, uma vez que a reação ocorre à temperatura ambiente e pressão atmosférica, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de composto. Além disto, ferro, empregado na reação, é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (NOGUERIA et al, 2007).

Recentemente, em um trabalho pioneiro no Brasil, DALLAGO et al. (2004), e FERRAZ et al. (2005 e 2007) demonstraram o efeito promotor de ácidos carboxílicos para a degradação de corantes, empregando ferro (II) suportado. Os ensaios Fenton promovidos com ácido fórmico apresentaram um expressivo aumento na taxa de degradação, apresentando, para 5 minutos reacionais, aproximadamente 100% degradação do corante modelo avaliado. Neste mesmo intervalo de tempo, nos ensaios conduzidos na ausência de ácido fórmico, a degradação não ultrapassou os 30%.

Cálculos computacionais de Mecânica Quântica demonstraram que a energia vinculada ao radical hidroxila resultante a partir do perácido (resultante da reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido fórmico) é aproximadamente três vezes superior à do radical hidroxila produzido a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Figura 1).

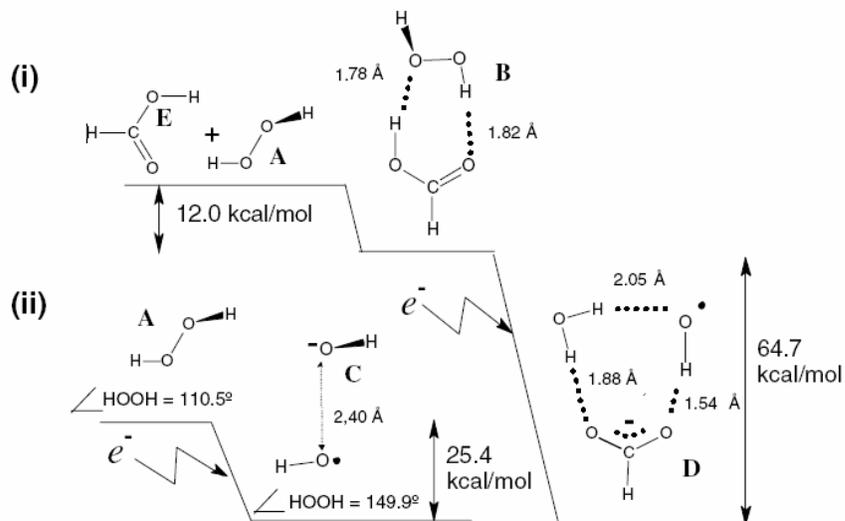


Figura 1- Formação de HCOOH//H₂O₂ de HCOOH e H₂O₂ e sua degradação em um *OH que contém sistema em aceitação de um único elétron.

Alguns autores observaram efeito similar com outras classes de compostos, como fenóis (AGUIAR et al, 2007). O efeito favorável observado foi vinculado à habilidade que os fenóis apresentam de reduzir os íons ferro (III) a ferro (II), considerada a espécie mais ativa para a reação Fenton. O efeito complexante de alguns compostos em relação ao ferro também pode favorecer a reação Fenton, retardando sua oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺.

A simplicidade de aplicação dos processos e sua alta eficiência de degradação, principalmente quando sob irradiação, são seus principais atrativos. Suas limitações referem-se principalmente à estreita faixa de pH em que a eficiência de degradação é máxima (2,5 - 3,0), que tem sido contornada pela utilização de complexos de ferro que, além de estabilizar o ferro em uma faixa mais ampla de pH, aumentam a eficiência de degradação principalmente sob irradiação solar e, a geração de lodo resultante da precipitação do ferro (III) em meio alcalino como hidróxido ferroso (Fe(OH)₃).

Algumas metodologias que possibilitam contornar/minimizar o problema vinculado a geração de lodo são descritas na literatura.

Uma das mais difundidas consiste na aplicação de processos oxidativos avançados, baseados em reações fotocatalíticas, empregando os mais distintos semicondutores.

Na fotocatalise quando um semicondutor, é irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia do *bandgap*, ocorre uma excitação eletrônica resultando na promoção de seus elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o que leva à formação de pares elétrons/lacuna (e^-/h^+). Estas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações redox. Estas lacunas localizadas na banda de valência têm potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Isto significa que do ponto de vista termodinâmico, praticamente qualquer composto orgânico pode ser oxidado quando exposto a este potencial. Elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais que variam entre 0 e -1,0 V, sendo portanto bons sítios oxidantes e redutores (ALBERICI,1996; POULIUS e AETOPOULOU, 1999; e TEIXEIRA e JARDIM 2004). Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido (SAUER, 2002).

A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação e^-/h^+ . Devido à recombinação de e^-/h^+ ser muito rápida, cerca de picossegundos, a transferência de elétrons na interface é cineticamente competitiva quando doadores ou receptores de elétrons estão pré-adsorvidos antes da fotólise. Uma representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor é mostrada na Figura 2.

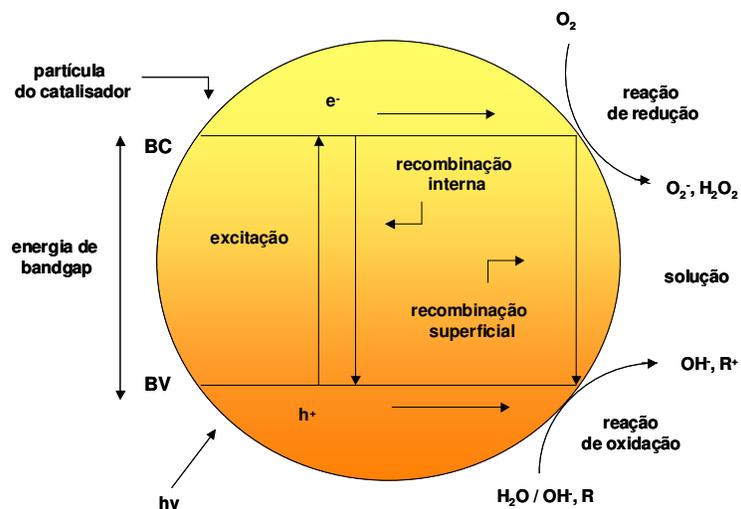


Figura 2- Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor (Montagner et al., 2005)

Segundo FOX e DULAY (1993) e MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN (2006), a adsorção dos poluentes na superfície do catalisador é um pré-requisito para a eficiência das reações fotocatalíticas. Portanto, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pode ocorrer através de dois processos: (a) transferência direta de elétron do composto adsorvido, ou (b) transferência do elétron de outro composto, radical ou íon.

Quando o fotocatalisador (semicondutor) da reação recebe iluminação, seja por radiação UV ou radiação solar, os elétrons são excitados e passam da banda de valência para a banda de condução. Com a mudança do nível energético do elétron formam-se pólos (elétron/lacuna) de redução e oxidação simultâneas (HERRMANN, 1999). Nestes pólos, podem ser oxidados e reduzidos uma série de compostos.

Muitos semicondutores podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação/redução mediados pela luz, como: TiO_2 , CeO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 e outros. Dentre estes, o TiO_2 anatásio tem sido o mais estudado devido à sua fotossensibilidade, largo *bandgap* (3,2 eV), natureza não tóxica e estabilidade em ampla faixa de pH (LITTER, 1999).

Outra forma contornar a formação de lodo referente à remoção dos íons Fe(III) é mediante o emprego de precursores heterogêneos de Fe, como argilas (Oliveira

et al., 2009), compósitos de óxido de ferro com outros elementos (Oliveira et al., 2009, Lago et al., 2006, Gonçalves et al., 2007) e ferro suportado, como por ex. em carvão ativado (Castro et al., 2009). O meio heterogêneo permite a fácil separação do precursor na solução por simples filtração.

Neste contexto, o presente estudo objetiva avaliar a potencialidade do emprego dos íons hidroxila como promotores da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, proporcionando uma nova rota para a geração de um processo oxidativo avançado, passível de ser empregado no tratamento de caldas de retrabalho da indústria de balas, as quais se caracterizam pela elevada carga orgânica (açúcar) e pigmentação (corantes).

O emprego dos Processos Oxidativos Avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxila (HO^\bullet), um agente altamente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$) (NOGUERIA e VILLA, 2005). Uma das formas de gerar este radical é através da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio. Diferentes compostos e formas de energia, por ex. o UV, podem ser empregados como catalisador do H_2O_2 . O método mais difundido baseia-se no emprego de íons ferrosos (Fe^{2+}), sendo conhecido como Fenton. Quando conduzido em meio aquoso, isento de contaminante orgânico, o H_2O_2 , mediante reação com o radical HO^\bullet , se decompõe em H_2O e O_2 (ALBERICI e JARDIM, 1996, GOGATE e PANDIT, 2004).

Neste contexto, uma forma de se avaliar a potencialidade de novos compostos, em substituição aos íons ferroso, como promotores da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio é através da quantidade de O_2 gerada, em função do tempo, durante sua reação com o H_2O_2 (Costa et al., 2006, Oliveira et al., 2007, 2008 e 2009).

3- METODOLOGIA

3.1 – REAGENTES E AMOSTRAS

Os reagentes empregados neste estudo foram o peróxido de hidrogênio 30%, hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , hidróxido de cálcio hidratado, cal comercial e azul de metileno.

A amostra empregada neste estudo foi fornecida por uma empresa local, do setor alimentício, mais especificamente de balas, e corresponde a calda oriunda da etapa de lavagem das drageadeiras, a qual se caracteriza pela elevada carga orgânica solúvel, vinculada principalmente ao açúcar presente (28 °Brix) e pigmentação.

3.2 ATIVIDADE CATALÍTICA NA DECOMPOSIÇÃO DE H_2O_2

A atividade catalítica para a decomposição de H_2O_2 , representada pela Equação a seguir, foi acompanhada pela medida volumétrica da quantidade de gás O_2 formado, utilizando o sistema apresentado na Figura 3.

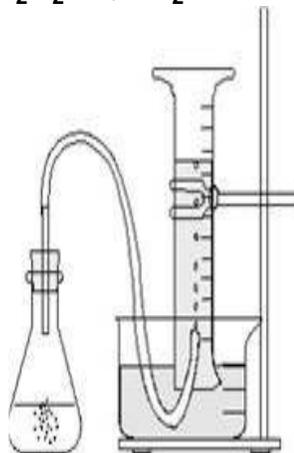


Figura 3- Sistema utilizado para a medição da decomposição de H_2O_2 .

Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente, utilizando-se 0,5 mL de solução de H_2O_2 (30% v/v), 9,5 mL de água ultrapura (Sistema Milli-Q, Millipore,

São Paulo, SP) e três volumes (0,5, 1 e 2 mL) distintos de uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} . Estes volumes distintos foram utilizados para verificar qual concentração teria melhor desempenho na decomposição

Também foram conduzidos ensaios empregando como precursor da decomposição do peróxido de hidrogênio diferentes massas (30 e 100 mg) de hidróxido de cálcio hidratado (Cal).

Paralelamente foram conduzidos ensaios empregando uma solução contendo um contaminante orgânico (azul de metileno) no lugar da água ultrapura, para avaliar o efeito de um contaminante orgânico na geração de oxigênio.

3.3 – ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO OXIDATIVA

Inicialmente foram conduzidos ensaios de degradação oxidativa empregando 100 mL de calda e 2 mL de peróxido de hidrogênio, na ausência e na presença de promotores da decomposição catalítica. Como promotores catalíticos empregaram-se 0,5 g de hidróxido de cálcio e 0,5 g de sulfato ferroso amoniacal. Os ensaios foram conduzidos em batelada a temperatura ambiente e agitação constante. Após uma hora de reação, as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria no UV-Vis (modo scan) e em relação ao teor de carbono orgânico total (mais detalhes no item 3.4).

3.3.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de degradação oxidativa foram conduzidos em batelada, empregando um planejamento fatorial composto central rotacional 2^2 , com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais. As variáveis estudadas foram as concentrações de cal e de peróxido de hidrogênio, mantendo-se constantes o volume de calda residual (100 mL), a temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e a agitação.

Os níveis estudados neste planejamento encontram-se apresentados Tabela 3.

Tabela 3. Variáveis e níveis estudados no planejamento composto central rotacional 2².

	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
[Cal] / g L ⁻¹	3	5	10	15	17
[H ₂ O ₂] / mg L ⁻¹	120	599	1789	2969	3439

A eficiência do processo, para cada condição ensaiada, foi acompanhada em função do tempo de contato, mediante a retirada de 2 mL da solução, a qual foi submetida a uma etapa de filtração antes de serem analisadas espectrofotometricamente em 630 nm.

Como resposta foi acompanhada a diminuição da capacidade de absorção de radiação pela calda, de coloração azul, em 630 nm, mediante a equação a seguir.

$$\text{Remoção da Cor} = \text{Abs}_i / \text{Abs}_o$$

Onde:

Abs_i = Absorbância da calda após distintos tempos reacionais,

Abs_o = Absorbância da calda bruta

Os resultados foram avaliados no software Statistica 6.0 (StatSoft, Inc., 2001) utilizando o módulo Experimental Design, com nível de confiança de 95%.

3.4 – ANÁLISES DE CARBONO TOTAL (COT)

O teor de carbono orgânico é empregado para avaliar a eficiência do processo Fenton no que se refere à mineralização da amostra. Ele foi conduzido em um equipamento Shimadzu, modelo TOC-V CSH. Para as análises foram necessários aproximadamente 20 mL de amostra.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Decomposição do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

A metodologia empregada para se avaliar a potencialidade de novos compostos, em substituição aos íons ferroso, como promotores da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio considera a quantidade de O_2 gerada, em função do tempo, durante a reação deste composto com o H_2O_2 .

A quantidade de O_2 gerada em função do tempo reacional para reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio na presença de diferentes quantidades de íons hidroxila (HO^-) é apresentada na Figura 4.

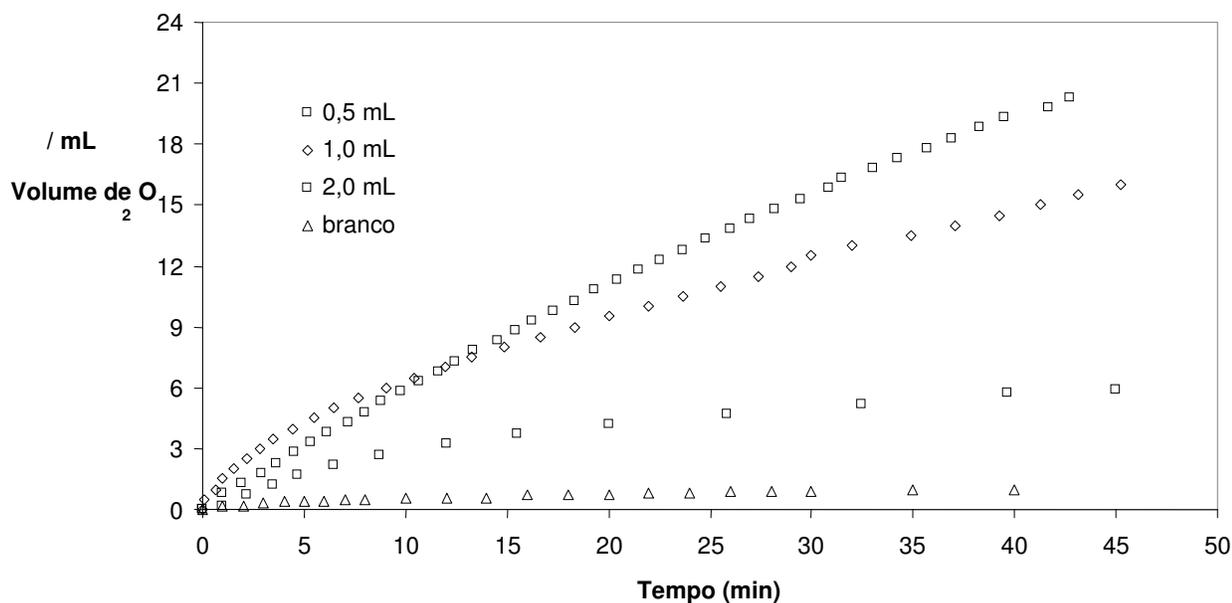


Figura 4- Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 empregando diferentes volumes de uma solução de NaOH 1 mol L^{-1} .

Para todas as condições avaliadas observa-se um aumento na produção de oxigênio molecular com o tempo. O teor de íons hidroxila apresentou um efeito positivo na produção de O_2 . Com 40 minutos reacionais o ensaio conduzido

empregando 2 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ apresenta uma produção de O₂ de aproximadamente 20 mL, a qual é equivalente a 4 vezes aos 5 mL observados para o ensaio conduzido na presença de 0,5 mL de NaOH 1 mol L⁻¹. Esta tendência sugere uma dependência da decomposição do H₂O₂ em relação à quantidade de NaOH, o qual se comporta como um agente limitante da reação.

Considerando que a decomposição catalítica do peróxido não necessariamente ocorre mediante mecanismo via radicais livres, ou seja, com geração do radical HO* responsável pela degradação oxidativa dos poluentes, foi conduzido um ensaio em paralelo, nas mesmas condições experimentais, na presença de um contaminante orgânico, o azul de metileno (Figura 5).

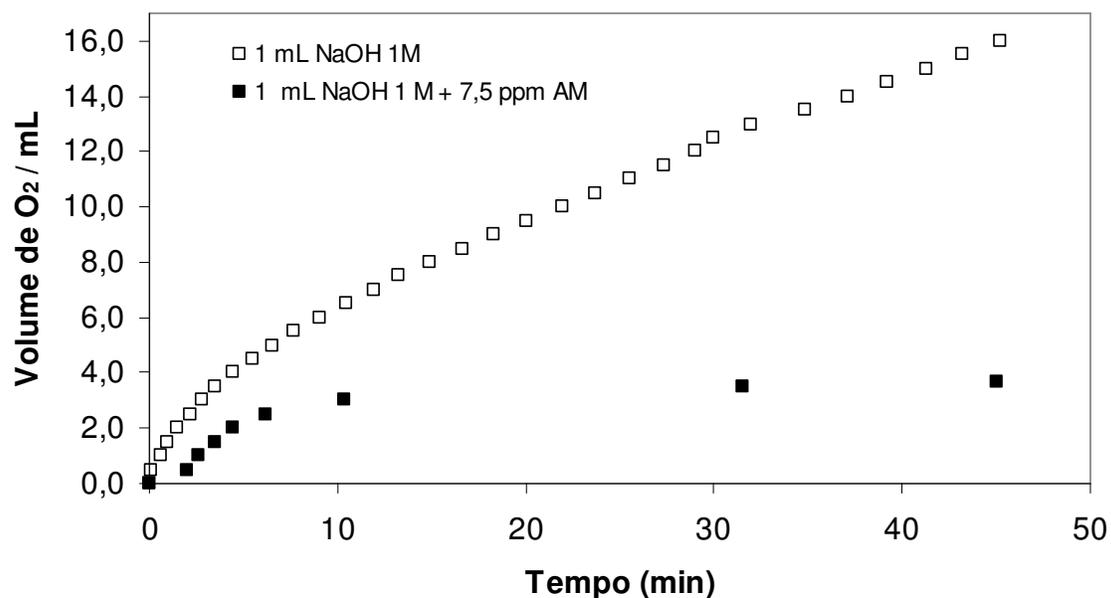


Figura 5- Volume de O₂ gerado na decomposição catalítica do H₂O₂ na presença e ausência de contaminante orgânico.

Observa-se para o ensaio conduzido na presença do azul de metileno uma produção de O₂ inferior à do ensaio conduzido somente com água e peróxido. Esta tendência sugere um efeito inibidor do azul de metileno em relação à decomposição do H₂O₂, o que é característico de um mecanismo radicalar para a decomposição catalítica do peróxido (Oliveira et al., 2007). Quando o mecanismo

é via radicais livres, nos ensaios conduzidos na presença de um contaminante orgânico, observa-se um efeito competidor, pelos radicais HO*, entre as reações de decomposição do H₂O₂ e de oxidação do poluente orgânico (Oliveira et al., 2006 e 2007), conduzindo a uma diminuição da geração de O₂.

No mecanismo proposto para as reações iniciadas empregando íons Fe (II), o H₂O₂ produz *OH através de uma reação redox, mediante a transferência de elétrons gerados na oxidação do Fe(II) a Fe(III), o qual somente ocorre espontaneamente devido ao Ferro, que esta se oxidando, apresentar menor potencial de redução padrão ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$) que o peróxido ($E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,78\text{V}$) (eq.1).

Coerente com esta tendência está o íon hidroxila, que similar ao Ferro apresentam menor potencial padrão de redução ($E^{\circ} = 0,40\text{V}$) (Eq. 2) que o peróxido de hidrogênio.



Os potenciais de redução padrão sugerem a espontaneidade da reação redox entre os íons hidroxila e o peróxido de hidrogênio, onde os íons HO⁻ ao se oxidarem fornecem elétrons para a redução do peróxido, a qual ocorre com formação do radical hidroxila (HO*).

Também foram conduzidos ensaios empregando como precursor de íons hidroxila o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), conhecido popularmente como cal queimada.

A produção de O₂ com o tempo para reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio com cal, na presença e ausência de contaminante orgânico, é apresentada na Figura 6.

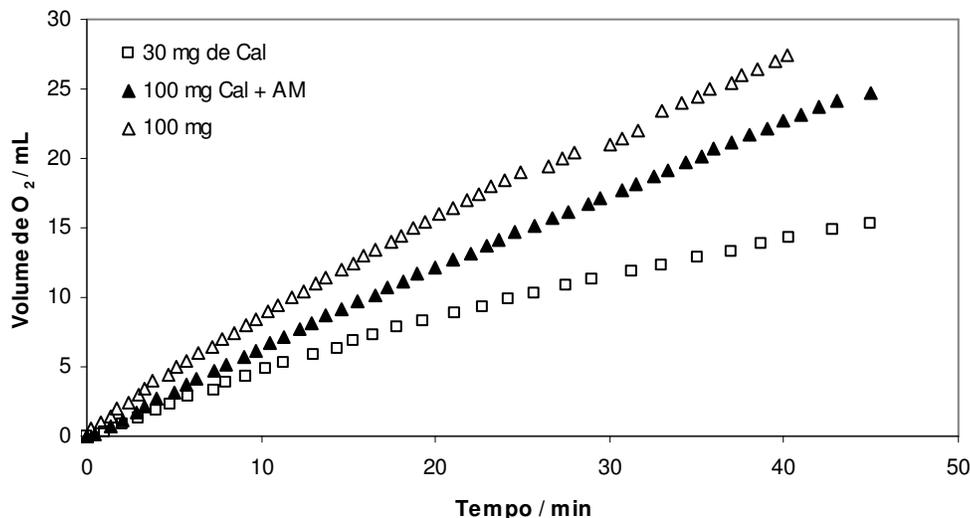


Figura 6- Volume de O₂ gerado na decomposição catalítica do H₂O₂, na presença e ausência de contaminante orgânico, empregando cal como precursor de íons hidroxila.

Os resultados obtidos empregando a cal como precursor dos íons hidroxila seguem a mesma tendência apresentada quando do emprego de NaOH como promotor da decomposição do H₂O₂. Observa-se um aumento na produção de O₂ quando o teor de cal é aumentado de 30 para 100 mg, sendo que esta diferença aumenta com o passar do tempo. Também se observa uma redução na quantidade de O₂ gerada para o ensaio conduzido na presença do contaminante orgânico, indicando que, independente do precursor, o mecanismo de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio na presença de íons hidroxila é via radicalar, caracterizando desta forma o sistema proposto como um Processo Oxidativo Avançado (POA).

Como continuidade deste trabalho fez-se um estudo visando sua aplicação como POA no tratamento de caldas oriundas da etapa de drageamento de balas de uma indústria local. Esta calda se caracteriza pela elevada carga orgânica, solúvel, devido ao elevado teor de açúcar (38 e 30 °Brix), e pigmentação, ambos de difícil remoção por processos físicos de tratamento, como floculação.

4.2 Ensaios de degradação oxidativa da calda

Inicialmente foram conduzidos ensaios de degradação oxidativa empregando 100 mL de calda e 2 mL de peróxido de hidrogênio, na ausência e na presença de diferentes promotores catalíticos (cal e sulfato ferroso amoniacal). Os ensaios foram conduzidos em batelada a temperatura ambiente e agitação constante. Após uma hora de reação, as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria no UV-Vis (modo scan) (Figura 7) em relação a perda de pigmentação, e por COT, para verificar a redução de carbono orgânico total, o qual esta diretamente vinculado à mineralização do efluente.

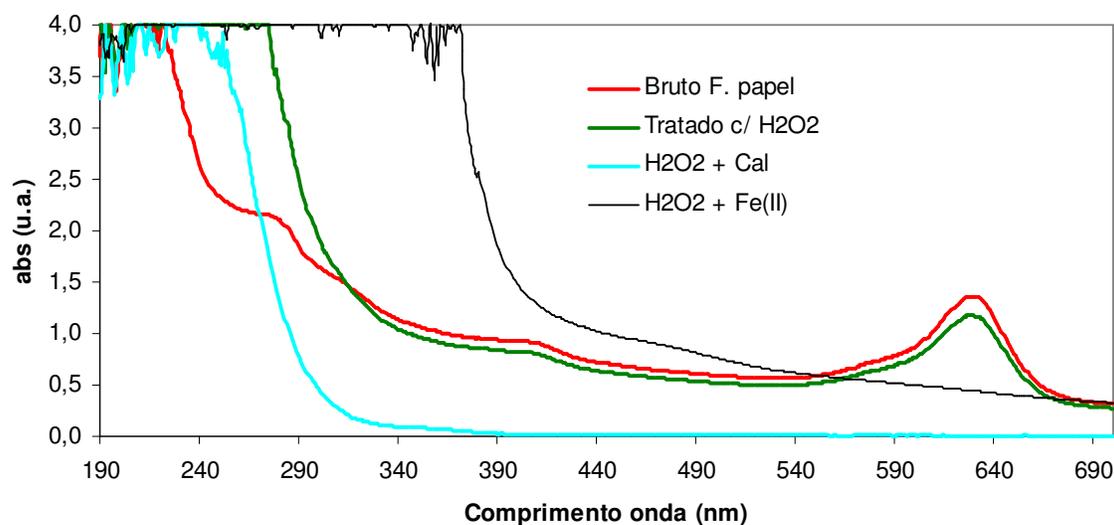


Figura 7 - Espectro de absorvância de radiação nas regiões visível e UV da calda bruta filtrada e da calda submetida a distintos tratamentos oxidativos. Condições: 100 mL de calda, $[H_2O_2] = 1789 \text{ mg L}^{-1}$, $[cal] = 10 \text{ g L}^{-1}$ ou $[Fe] = 2 \text{ g L}^{-1}$.

Para a análise dos resultados foi considerada a região de absorção de radiação do visível, entre 400 e 700 nm. Neste contexto, observa-se uma elevada absorção de radiação na região entre 600 e 670 nm, o que está coerente com a pigmentação azul da calda empregada neste estudo (Figura 8). A variação na intensidade desta banda foi empregada para avaliar a eficiência em relação à

remoção de pigmentação. Neste sentido, os melhores resultados foram observados para os ensaios conduzidos empregando a cal e o ferro como promotores de radicais hidroxila, característico de POAs. Enquanto o ensaio conduzido somente com peróxido apresentou uma remoção de pigmentação azul de aproximadamente 10%, para os demais ensaios esta remoção foi superior a 95%.

A maior absorção de radiação observada para o ensaio conduzido com sulfato ferroso, em relação ao ensaio conduzido com cal, deve-se à presença de íons Fe(III) gerados durante a reação de oxidação do Fe(II), para promover a geração do radical hidroxila. As soluções de íons férricos naturalmente possuem coloração amarela, apresentando uma intensa absorção entre 390 e 410 nm. Sua presença na solução final implica em uma nova etapa de tratamento, vinculada à sua remoção.

O ensaio conduzido com cal promoveu a remoção total de pigmentação em toda a região do espectro acima de 330 nm, ampliando a região de atuação, conduzindo a uma solução límpida e translúcida (Figura 8).



Figura 8- Amostra de calda bruta e após aplicação do POA empregando como promotor do radical hidroxila cal.

Os resultados referentes ao teor de carbono orgânico total encontram-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados de teor de carbono orgânico total das amostras tratadas com cal e peróxido e com Fenton

Amostra	Teor de Carbono Orgânico (COT)
Calda bruta (somente filtrada)	17.840 ± 110
Calda tratada / cal	16.690 ± 87
Calda tratada / Fe(II)	12.870 ± 238

De acordo com os resultados de COT, o qual esta diretamente vinculado com a mineralização da amostra, o ensaio empregando Fe(II) (Fenton), apesar de apresentar uma menor remoção de pigmentação, apresentou uma maior remoção do conteúdo orgânico presente na calda (aproximadamente 30 %), indicando uma maior eficiência no que se refere à mineralização.

A baixa redução do conteúdo orgânico observada para o ensaio empregando cal sugere que este sistema reacional seja mais lento, e ideal para a remoção de pigmentação, mas pouco eficiente para a remoção de carga orgânica.

4.3 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a etapa de otimização, os ensaios de degradação oxidativa com cal, foram conduzidos em batelada, empregando um planejamento fatorial composto central rotacional 2², com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais (BARROS NETO et al., 1996; RODRIGUES e IEMMA, 2005). As variáveis estudadas foram as concentrações de cal e de peróxido de hidrogênio, mantendo-se constantes o volume de calda residual (100 mL), a temperatura (25 °C) e a agitação. Os níveis estudados neste planejamento encontram-se apresentados na Tabela 5.

A resposta avaliada foi diminuição da capacidade de absorção da amostra em 630 nm em função do tempo. A evolução da remoção de pigmentação com o tempo de contato para todas as condições ensaiadas, e discriminadas na Tabela 6, encontram-se apresentadas na Figura 9.

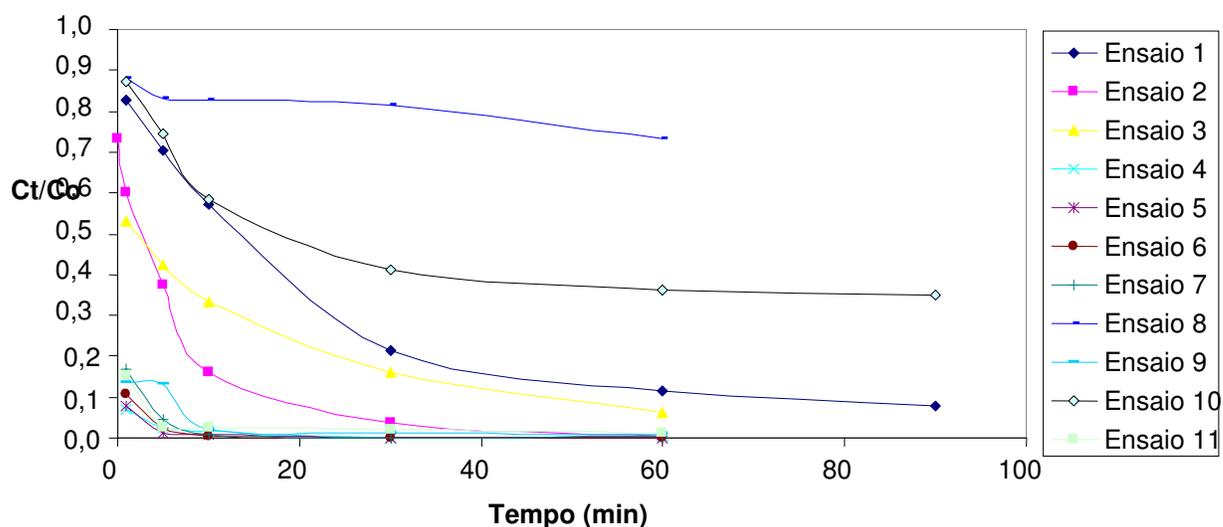


Figura 9. Variação da absorbância da calda em 630 nm em função do tempo reacional para as diferentes condições estudadas no planejamento de experimentos.

Observa-se uma diminuição da capacidade de absorção da amostra, com o tempo reacional, principalmente nos primeiros 15 minutos reacionais. Esta diminuição foi vinculada à degradação oxidativa do pigmento presente na calda. Observa-se uma melhor eficiência na degradação da pigmentação para os ensaios conduzidos empregando as maiores concentrações de ambos os componentes. Quando um deles é reduzido ao extremo, mesmo o outro se encontrando em elevada concentração (ensaios 8 e 10) a eficiência do processo é comprometida, provavelmente pelo efeito limitante do mesmo.

A Tabela 5 apresenta a matriz do planejamento com os valores reais, codificados e as respostas para diminuição da capacidade absorptiva (C_i/C_o) com 1

minuto reacional e sua constante de velocidade de reação, baseada em um modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 5. Matriz do planejamento 2^2 (valores codificados e reais) com as respostas em termos de concentração residual de corante e da constante de velocidade da reação.

Ensaio	[Cal] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	C _i /C _o (1 min)	Constante de velocidade (min ⁻¹)
1	-1 (5)	-1 (599)	0,8291	0,0272
2	-1 (5)	1 (2969)	0,7325	0,0542
3	1 (15)	-1 (599)	0,5298	0,0353
4	1 (15)	1 (2969)	0,0710	0,1636
5	0 (10)	0 (1789)	0,0772	0,2727
6	0 (10)	0 (1789)	0,1059	0,3376
7	0 (10)	0 (1789)	0,1696	0,3591
8	-1,41 (3)	0 (1789)	0,8822	0,0026
9	1,41 (17)	0 (1789)	0,1373	0,2217
10	0 (10)	-1,41 (120)	0,8725	0,0143
11	0 (10)	1,41 (3439)	0,1527	0,2001

As maiores concentrações residuais normalizadas do corante e velocidade de reação foram observadas nos pontos centrais, caracterizando a otimização do processo de degradação em função das concentrações de cal e H₂O₂.

Com o auxílio do software Statistica 6.0 os resultados cinéticos foram analisados a fim de avaliar o comportamento das variáveis estudadas sobre a remoção de coloração da calda.

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de regressão de todos os fatores para a constante de velocidade.

Tabela 6. Coeficientes de regressão para a constante de velocidade de reação de degradação de cor.

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(2)	P
Média	0,323*	0,026	12,44	0,0064
Cal (L)	0,053	0,016	3,35	0,0784
Cal (Q)	-0,116*	0,019	-6,09	0,0258
Peróxido (L)	0,052	0,0159	3,28	0,0815
Peróxido (Q)	-0,118*	0,019	-6,22	0,0248

(L) termos lineares, (Q) termos quadráticos, *termos estatisticamente significativos a 95% de confiança

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, os parâmetros de segunda ordem foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$) no se refere à capacidade de adsorção. Os valores negativos observados para os termos quadráticos das concentrações de cal e H_2O_2 indicam uma curvatura para baixo, com um máximo de remoção.

Os resultados permitiram a construção de um modelo empírico de segunda ordem representado pela equação:

$$k = 0,323 + 0,053 \cdot ([cal]) - 0,116 \cdot ([cal])^2 + 0,052 \cdot ([H_2O_2]) - 0,12 \cdot ([H_2O_2])^2$$

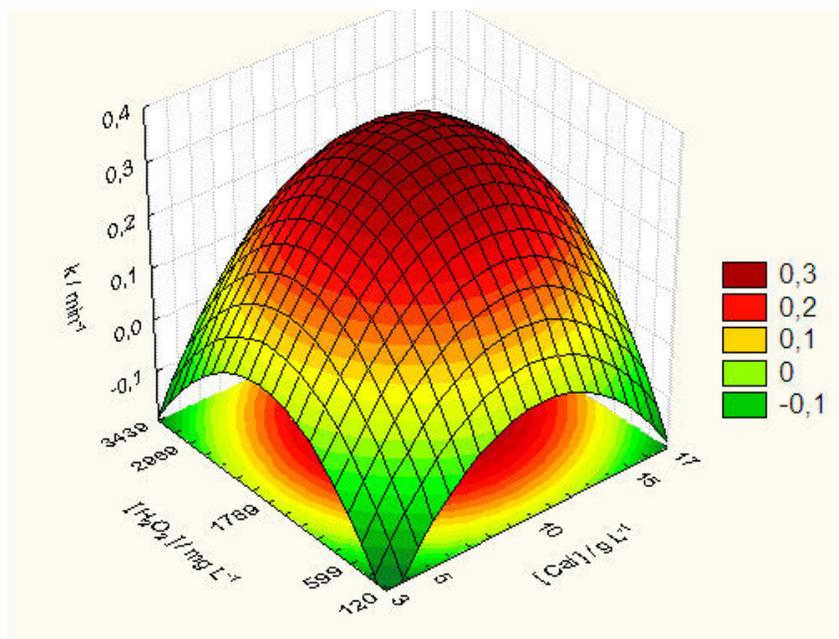
Na Tabela 7 são apresentados os resultados da Análise de Variância para o modelo empírico proposto, de acordo com a qual foi possível observar que o modelo foi validado ($F_{calculado} > F_{tabelado}$), com uma porcentagem de variação explicada de aproximadamente 98 %.

Tabela 7. Análise de variância para avaliação da significância estatística do modelo para remoção de pigmentação da calda.

	Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	0,1661	5,00	0,0332	12,70
Resíduos	0,0131	5,00	0,0026	
Falta de ajuste	0,0090	3		
Erro puro	0,0040	2		
Total	0,1792	10		

Coeficiente de correlação: $R=0,98$, $F_{\text{tab.}} = 5,05$

O modelo empírico validado permitiu a construção da superfície de resposta (Figura 10a) e da curva de contorno (Figura 10b), demonstrando que o processo de remoção de pigmentação da calda está otimizado em função das concentrações de cal e de peróxido de hidrogênio.



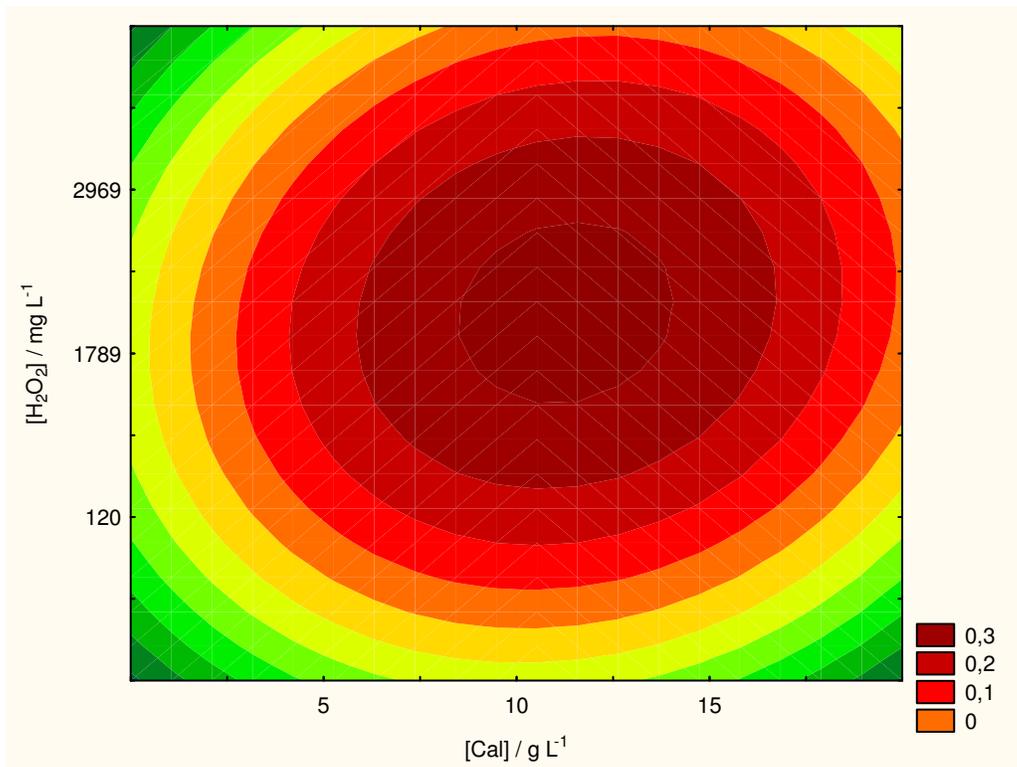


Figura 10. Superfície de resposta e curva de contorno para a constante de velocidade de remoção de pigmentação da calda

Como pode ser observado na superfície de resposta para o planejamento fatorial completo 2^2 , o processo de remoção de pigmentação da calda pela metodologia desenvolvida foi otimizado nas condições utilizadas, com faixas de ótimo entre 9,0 e 13,0 g L^{-1} para a concentração de cal e entre 1.000 e 2.300 mg L^{-1} para a concentração de peróxido de hidrogênio.

5 – CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho, em relação à decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, estão de acordo com os resultados teóricos obtidos para a reação redox entre o peróxido de hidrogênio e os íons hidroxila, cuja força eletromotriz positiva sugere a espontaneidade desta reação. Desta forma, o íon hidroxila atua como agente redutor do peróxido de hidrogênio, conduzindo à geração do radical hidroxila, ou seja, o sistema constitui um processo oxidativo avançado.

Os resultados também demonstraram um efeito positivo dos íons hidroxila, independente do precursor, em relação à decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio.

Este novo sistema, inédito na literatura, apesar de menos reativo, demonstrou-se eficiente na remoção da pigmentação de caldas residuárias do beneficiamento de bala, sem alterar muito a sua carga orgânica, viabilizando assim um possível emprego desta no retrabalho destinado à elaboração de outros produtos, o que não é na maioria das vezes possível quando a calda encontra-se com elevada pigmentação.

A metodologia desenvolvida pode ser facilmente empregada, de uma forma eficiente e rápida, para o tratamento de efluentes contaminados com pigmentação ou baixa carga orgânica.

SUGESTÃO

- Avaliar o teor de açúcares na calda utilizando cromatografia líquida.
- Estudar a reaplicação da calda no processo de balas.
- Aplicar a mesma técnica e reagente, no efluente de serigrafias.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANCOL. <http://ancol.com.br/anjaragua/2003/jun/18> Acessado em: 20 de janeiro de 2005.

AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D. e RODRIGUES, J., Mecanismo e Aplicação da Reação fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Quimica Nova*, 30, 623-628, 2007.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Tese de Doutorado em Química Analítica. Curso de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas , 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. Planejamento e otimização de experimentos. 2. ed. Campinas: Unicamp , 1996.

BOBÉ, A.; MEALLIER, P., COOPER , J. F.; COSTE , C. M., Kinetics and Mechanisms of Abiotic Degradation of Fipronil (Hydrolysis and Photolysis). *J. Agric. Food Chem.*, 46 (7), 2834 -2839, 1998.

BOSSMANN, S.H, OLI VEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E.P., PAYAWAN, L., STRAUB, M., WÖRNER, M., BRAUN, A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem.* 102, 5542-5550, 1998.

CASTRO, C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES M.; ANASTACIO, A.S.; NAZZARRO, M., Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue, *Applied Catalysis A: General* 367, 53–58, 2009.

DALLAGO, R. M. ; SMANIOTTO, A. ; CONCEIÇÃO, L. DA ; OLIVEIRA, L. C. A. ; FERRAZ, W., Degradação de corantes têxteis via sistema fenton heterogêneo: efeito da presença de um ácido orgânico. In: XII Encontro de Química da região Sul, 2004, Guarapuava. Livro de resumos. Guarapuava : Unicentro, 2004.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., AGÜERA, A., ALMANSA, E., MALATO ,S.; Evaluation of photocatalytic degradation of imidacloprid in industrial water by GC-MS and LC-MS. *Analysis*, 26, 245 -251, 1998.

FERNÁNDEZ-ALBA, R., MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERSES, J. et al, Photocatalytic treatment of water soluble pesticides by photo-fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, 76, 209-220, 2002.

FERRAZ, W.; DALLAGO, R., OLIVEIRA, L.C.A. E CONCEIÇÃO, L., Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: Computational and empirical evidences. *Catalysis Communications*, 8 131-134, 2007.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L.C.A.; DALLAGO, R. M. E.C ONCEIÇÃO, L.; A novel heterogeneous Fenton-like system comprised of H₂O₂, an organic acid and an iron oxide - An empirical and computacional study. *In: 5th World Congress on Oxidation Catalysis*, Sapporo, Japão, 2005.

FOX, M.; DULAY, M. T. **Heterogeneous photocatalysis**. *Chemical Reviews*, 1993. v. 93, p. 341-357.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., A Review of Imperative for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), pp. 501-551, 2004.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO. M.C.; RAMALHO, T.C.; PEREIRA. M.C.; SAPAG, K. ; A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms, *Applied Catalysis A: General*, 316 , 117–124, 2007.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamental and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. *Catalysis Today*, 1999. v. 53, p. 115-129.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES S. G.; DURÁN N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Química Nova*, 2002. v. 25, n. 1, p. 78-82.

LAGO, R. M. ; MOURA, F. C.C ; ARAUJO, M. H. ; ARDISSON, J D ; FABRIS, J. D. ; MACEDO, W. . Highly reactive species formed by the interface reaction in Fe-Iron oxides particles: an efficient electronn transfer system for environmental applications. *Applied Catalysis General*, v. 307, p. 195-205, 2006.

LAGO, R.M.; COSTA, R.C.C.; LELIS, M.F.F.;; FABRIS. J.D.; ARDISSON, J.D.; RIOS R.R.V.A.; SILVA, C.N.; Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xMxO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions; *Journal of Hazardous Materials B129*, 171–178, 2006.

LOVLEY, D.R.; WOODWARD, J.C.; CHAPELLE, F.H. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe (III) ligands. *Nature*, 370: 128, 1994.

LITTER, M. **Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems**. *Applied Catalysis B: Enviromental*, 1999. v. 23; p. 89-114.

MALATO, S.; CACERES, J., FERNÁNDEZ-ALBA, R. et al. Degradation of Imidacloprid in Water by Photo-Fenton and TiO₂ Photocatalysis at a Solar Pilot Plant: A Comparative Study. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (21), 4359-4366, 2001.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G., da Silva, M.R.A., VILLA, R. D. e Oliveira, M.C., Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, 30 (2), 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, 1998. v. 21, n. 1, p. 69-72.

O'NEILL, P.; *Environmental Chemistry*, 2nd. ed., Chapman & Hall: Londres, 1995.

OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; SOUZA, E.F., GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; PEREIRA, M.C.; FABRIS, J.D.; Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 169-176, 2008.

OLIVEIRA, L.C.A.; SILVA, A.C.; OLIVEIRA, D.Q.L.; ANASTACIO, A.L.; RAMALHO, T.C.; LOPES, J.H.; CARVALHO, H.W.P.; RODRIGUEZ TORRES, C.E.; Nb-containing Hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: The role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light, *Applied Catalysis A: General* 357, 79-84, 2009.

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A., GIMÉNEZ, J., ESPUGLAS, S. D of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256, 2004.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F., Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamento. Ed. Casa do Pão, Campinas - SP, 2005.

SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbico de águas residuárias da indústria têxtil. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHWARZENBACH, R. *Environmental Organic Chemistry*. New York: John Wiley, 681p., 1992.

SCHWARZENBACH, R.P.; STIERLI, R.; LANZ, K.; ZEYER, J. Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 24:(10) 1566, 1990.

STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New York, Wiley/Interscience, 428p., 1992.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Florianópolis, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina.

TEIXEIRA, C. P., B., DE ALMEIDA; JARDIM, W., F., Processos oxidativos avançados. *Caderno temático*. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

TORRADES, F.; PEREZ M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J.; Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere.*, 53, 1211-1220, 2003

U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – **Center For Food Safety & Applied Nutrition** <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/colorfac.html> Acessado em: 18 de fevereiro de 2006.

WALLING, C.; GOOSEN, A.; Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2987-2991, 1973