UFSM

Dissertação de Mestrado

DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL POLIETOXILADO E DE EFLUENTE TÊXTIL POR MEIO DE ELETROCOAGULAÇÃO E PROCESSOS FENTON

Danielle Marranquiel Henriques

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2004

DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL POLIETOXILADO E DE EFLUENTE TÊXTIL POR MEIO DE ELETROCOAGULAÇÃO E PROCESSOS FENTON

por

Danielle Marranquiel Henriques

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2004

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova
a Dissertação de Mestrado

DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL POLIETOXILADO E DE EFLUENTE TÊXTIL POR MEIO DE ELETROCOAGULAÇÃO E PROCESSOS FENTON

elaborada por
Danielle Marranquiel Henriques

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ayrton F. Martins – Orientador
Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado
Universidade de Santa Cruz do Sul

Prof. Dr. Renato Zanella
Universidade Federal de Santa Maria

Santa Maria, 29 de julho de 2004

Dedico aos meus pais
Jussara e Clayton,
à minha mana Bárbara
e ao meu namorado Luiz.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ayrton pela capacidade de nos estimular a enfrentar novos desafios dia a dia, proporcionando nosso crescimento; obrigado pela oportunidade e pelos incentivos.

Aos professores Érico e Valderi por seus exemplos de profissionalismo.

Aos professores Martha Adaime e Sérgio Mortari pelas valiosas sugestões prestadas no exame de qualificação.

Aos professores Renato Zanella e Ênio Leandro Machado pela participação na banca examinadora e consideráveis sugestões.

Ao professor Renato Zanella por toda colaboração e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do LARP pelos ensinamentos e dicas importantes em cromatografia.

Aos colegas do SQIA pelo convívio e colaborações.

Aos colegas do LATER: Ana, André, Carla, João, Jura, Letícia, Lisi, Marcelo e Tiba pelo convívio e apoio durante a realização desta dissertação.

As minhas amigas: Micha, Joci e Ana que mesmo longe sempre conseguem ajudar de alguma maneira.

Ao Luiz por tornar as horas difíceis mais amenas, pelo amor e dedicação.

Aos familiares pelo apoio e apreço.

Aos meus pais e minha irmã por fazerem da nossa família um verdadeiro lar, transmitindo toda experiência, incentivo e amor.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS..... ix
LISTA DE FIGURAS..... x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... xiii
RESUMO..... xv
ABSTRACT..... xviii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 4
2.1. Disruptores endócrinos (DES)..... 4
2.2. Sistema endócrino..... 4
2.3. Mecanismos dos disruptores endócrinos na ação do hormônio.. 6
2.3.1. Ação agonista..... 6
2.3.2. Ação antagonista..... 6
2.4. Potenciais disruptores endócrinos no ambiente aquático e terrestre..... 7
2.4.1. Nonilfenóis polietoxilados..... 9
2.5. Efluente têxtil..... 11
2.5.1. Agentes tensoativos..... 12
2.5.2. Tratamento de efluentes têxteis..... 12
2.5.2.1. Processos físicos..... 13
2.5.2.2. Processos biológicos..... 13
2.5.2.3. Processos químicos..... 14
2.6. Processos Avançados de Oxidação..... 16
2.6.1. Reagente de Fenton..... 19
2.6.2. Sistema foto-Fenton..... 20
2.6.3. Sistema Fenton eletroquímico..... 21
2.7. Sistemas Eletroquímicos..... 22
2.7.1. Eletrocoagulação..... 23
2.8. Planejamento e adequação de experimentos..... 26

3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 29
3.1. Materiais..... 29
3.1.1. Aparelhos e acessórios..... 29
3.1.2. Reagentes e soluções..... 31
3.1.2.1. Solução aquosa de nonilfenol polietoxilado e efluente têxtil.. 32
3.2. Métodos..... 33
3.2.1. Determinações analíticas..... 33
3.2.1.1. Determinação da DQO..... 33
3.2.1.2. Absorbância na região UV-visível..... 33
3.2.1.3. Determinação da concentração residual de H_2O_2..... 34
3.2.1.4. Determinação da concentração de fenóis totais..... 35
3.2.1.5. Determinação da concentração do NF9 por HPLC..... 35
3.2.2. Pré-tratamento de eletrodos..... 36
3.2.3. Sistema de extração de surfactantes..... 36
3.2.4. Sistema de extração em fase sólida..... 37
3.3. Sistemas Reacionais..... 38
3.3.1. Descrição do sistema de eletrocoagulação..... 38
3.3.2. Descrição do sistema Fenton..... 39
3.3.3. Descrição do sistema Fenton eletroquímico..... 39
3.3.4. Descrição do sistema foto-Fenton..... 40
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... 41
4.1. Determinação da concentração de NF9 em solução aquosa..... 44
4.2. Determinação da concentração de NF9 em efluente têxtil..... 46
4.3. Planejamento fatorial..... 51
4.3.1. Processo eletrocoagulação..... 51
4.3.1.1. Processo eletrocoagulação aplicado à solução aquosa de NF9..... 51
4.3.1.1.1. Variação do pH da solução aquosa de NF9..... 56
4.3.1.2. Processo eletrocoagulação aplicado à efluente têxtil..... 58
4.3.1.2.1. Variação do pH do efluente têxtil..... 63
4.3.2. Processo Fenton..... 64

4.3.2.1. Processo Fenton aplicado à solução aquosa de NF9..... 64
4.3.2.2. Processo Fenton aplicado ao efluente têxtil..... 69
4.3.3. Processo foto-Fenton aplicado ao efluente têxtil..... 73
4.3.4. Processo Fenton eletroquímico..... 77
4.3.4.1. Processo Fenton eletroquímico aplicado à solução aquosa de NF9..... 77
4.3.4.2. Processo Fenton eletroquímico aplicado ao efluente têxtil.... 79
4.4. Comparação entre os processos..... 82
5. CONCLUSÕES..... 84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Exemplos de disruptores endócrinos (DES) e possíveis disruptores endócrinos (PDEs) utilizados e/ou produzidos pela indústria química[28]..... 7
TABELA 2 - Produtos agroquímicos com propriedades de DES e PDEs[28]..... 8
TABELA 3 - Hormônios de origem natural[28]..... 8
TABELA 4 - Poder relativo de oxidação de algumas espécies..... 17
TABELA 5 - Características do reagente nonilfenol polietoxilado (com 9 moles de óxido de etileno), de acordo com a indústria fornecedora..... 41
TABELA 6 - Caracterização química e física do efluente têxtil bruto realizada no laboratório..... 43
TABELA 7 - Caracterização química e física do efluente têxtil bruto, segundo dados da indústria fornecedora..... 44
TABELA 8 - Planejamento fatorial para o sistema de eletrocoagulação..... 52
TABELA 9 - Planejamento fatorial para o sistema Fenton..... 65
TABELA 10 - Concentração de fenóis totais na amostra determinada por análise de injeção em fluxo, após 5 min de processo Fenton..... 68
TABELA 11 - Comparação entre os processos eletrocoagulação, Fenton, foto-Fenton e Fenton eletroquímico..... 82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Sistema Endócrino[26]..... 05
FIGURA 2 - Estrutura do nonilfenol oxietilenado (NP_nEO)..... 09
FIGURA 3 - Estrutura dos metabólitos (a) NP, (b) NPnEO (n=1,2) e (c) NPnEC (n=1,2), formados a partir dos surfactantes nonilfenóis oxietilenados..... 09
FIGURA 4 - Mecanismo de formação dos metabólitos gerados por nonilfenóis polietoxilados..... 10
FIGURA 5 - Esquema de uma típica estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, empregada no tratamento de efluente têxtil[38] 15
FIGURA 6 - Diferentes processos de geração do radical hidroxila..... 17
FIGURA 7 - Interações observadas durante a eletrocoagulação[66] 23
FIGURA 8 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo para determinação de H_2O_2 34
FIGURA 9 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo para determinação de fenóis totais..... 35
FIGURA 10 - Sistema de extração de surfactantes..... 37
FIGURA 11 - Sistema de eletrocoagulação..... 39
FIGURA 12 - Sistema foto-Fenton 40
FIGURA 13 - Espectro de absorção molecular, da solução aquosa de NF9, na região UV-visível..... 42
FIGURA 14 - Espectro de absorção molecular, do efluente têxtil concentrado, na região UV-visível..... 42
FIGURA 15 - Cromatograma do NF9 em solução aquosa..... 45
FIGURA 16 - Teste de recuperação de NF9 adicionado ao sistema de extração de surfactantes..... 46
FIGURA 17 - Cromatograma do extrato do efluente têxtil contendo 20 mg L^{-1} de nonilfenol polietoxilado..... 47

FIGURA 18 - Cromatograma do extrato do efluente têxtil contendo nonilfenol polietoxilado com adição de 20 mg L^{-1} de solução de NF9..... 48
FIGURA 19 - Cromatogramas do extrato do efluente têxtil contendo 20 mg L^{-1} de nonilfenol polietoxilado obtidos em diferentes comprimentos de onda..... 49
FIGURA 20 - Espectro de RMN H^1 do efluente têxtil contendo nonilfenol polietoxilado..... 50
FIGURA 21 - Espectro de RMN H^1 do NF9 concentrado 50
FIGURA 22 - Degradação do NF9 através do processo de eletrocoagulação sob as melhores condições alcançadas..... 55
FIGURA 23 - Variação do pH durante o processo de eletrocoagulação da solução aquosa de NF9..... 56
FIGURA 24 - Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil, antes e após eletrocoagulação com eletrodo de alumínio..... 59
FIGURA 25 - Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil, antes e após eletrocoagulação com eletrodo de ferro.... 60
FIGURA 26 - Redução de DQO do efluente têxtil após 30 min de eletrocoagulação..... 61
FIGURA 27 - Curva de degradação de NF9 em efluente têxtil, por meio de tratamento de eletrocoagulação..... 62
FIGURA 28 - Variação pH do efluente têxtil durante a eletrocoagulação..... 63
FIGURA 29 - Cinética de degradação de NF9 em solução aquosa por processo Fenton..... 67
FIGURA 30 - Cinética de peróxido residual durante o processo Fenton 68
FIGURA 31 - Redução de DQO do efluente têxtil após processo Fenton..... 69

FIGURA 32 - Redução de NF9 contido no efluente têxtil após processo Fenton..... 70
FIGURA 33 - Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil, antes e após processo Fenton..... 71
FIGURA 34 - Redução de peróxido residual durante a aplicação do processo Fenton no efluente têxtil..... 72
FIGURA 35 - Redução de DQO após tratamento foto-Fenton..... 73
FIGURA 36 - Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil, antes e após processo foto-Fenton..... 74
FIGURA 37 - Concentração de peróxido residual após o processo foto-Fenton 75
FIGURA 38 - Redução de NF9 contido no efluente têxtil após o processo foto-Fenton..... 76
FIGURA 39 - Concentração de peróxido residual no sistema Fenton eletroquímico para solução aquosa de NF9..... 78
FIGURA 40 - Redução de NF9 em solução aquosa por sistema Fenton eletroquímico..... 78
FIGURA 41 - Redução de DQO através do processo Fenton eletroquímico..... 80
FIGURA 42 - Redução de NF9 em efluente têxtil por processo Fenton eletroquímico..... 80
FIGURA 43 - Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil, antes e após processo Fenton eletroquímico..... 81
FIGURA 44 - Concentração de peróxido residual no sistema Fenton eletroquímico, para o efluente têxtil..... 81

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

AP - alquilfenol, do inglês a*lkylphenol*

APEO - alquilfenóis oxietilenados, do inglês *alkylphenolethoxylate*

AP1EO - alquilfenol etoxilado, do inglês a*lkylphenol ethoxylate*

AP2EO - alquilfenol dietoxilado, do inglês alkyl*phenol diethoxylate*

AP1EC - ácido alquilfenóxiacético, do inglês alk*ylphenoxyacetic acid*

AP2EC - ácido alquilfenóxietoxiacético, do inglês alk*ylphenoxyethoxyacetic acid*

BHA - butil hidroxianisol

C18 - sílica modificada com hidrocarboneto linear C18

COT - carbono orgânico total

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DDE - diclorodifenildicloroeteno, do inglês, *dichlorodiphenyldichloroethylene*

DDD - para-diclorodifenildicloroetano, do inglês, *dichlorodiphenyldichloroethane*

DDT - para-diclorodifeniltricloroetano, do inglês, dichlorodiphenyltrichloroethane

DES - disruptores endócrinos

DQO - demanda química de oxigênio

h - altura

HO• - radical hidroxila

HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *high performance liquid chromatography*

hv - energia radiante

k - constante de velocidade

LATER - laboratório de pesquisa em tratamentos de efluentes e resíduos

NF9 - nonilfenol polietoxilado com 9 moles de óxido de etileno

NP - p-nonilfenol, do inglês *p-nonylphenol*

NP1EO - nonilfenol etoxilado, do inglês *nonylphenol ethoxylate*

NP2EO - nonilfenol dietoxilado, do inglês *nonylphenol diethoxylate*

NP1EC - ácido nonilfenóxiacético, do inglês *nonylphenoxyacetic acid*

NP2EC - ácido nonilfenóxietoxiacético, do inglês *nonylphenoxyethoxyacetic acid*

PAO's - processos avançados de oxidação

PBDEs - difenil-éteres polibromados, do inglês *polybrominated diphenyl ethers*

PCBs - bifenilas policloradas, do inglês *polychlorinated biphenyls*

PDEs - possíveis disruptores endócrinos

PTFE – politetrafluoretileno, do inglês polytetrafluoroethylene

PVC - polivinilas policloradas, do inglês *polivinyl chloride*

RMN - ressonância magnética nuclear

RSD - desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

SD - sólidos sedimentáveis

ST - sólidos totais

SS - sólidos suspensos

SPE - extração em fase sólida, do inglês *solid-phase extraction*

UV - ultravioleta

v/v - volume por volume

W - watt

Ø - diâmetro

λ - comprimento de onda

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

DEGRADAÇÃO DE NONILFENOL POLIETOXILADO E DE EFLUENTE TÊXTIL POR MEIO DE ELETROCOAGULAÇÃO E PROCESSOS FENTON

Autora: Danielle Marranquiel Henriques
Orientador: Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
Santa Maria, 29 de julho de 2004.

Nonilfenóis polietoxilados são surfactantes não iônicos amplamente utilizados pela indústria têxtil. Estes compostos, submetidos a processos inadequados de tratamento, podem ser biodegradados a metabólitos que apresentam atividade estrogênica. Desta forma, processos de tratamento de efluentes, eficazes para a remoção e/ou aumento da biodegradabilidade destes produtos suspeitos de ação desreguladora hormonal, fazem-se muito necessários, atualmente.

Neste trabalho, verificou-se a degradação de nonilfenol polietoxilado com 9 moles de óxido de etileno (NF9) por meio de processos avançados de oxidação (Fenton e foto-Fenton) e eletroquímicos (eletrocoagulação, Fenton eletroquímico).

Os parâmetros de processo estudados foram: concentração de NF9 (determinada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC), demanda química de oxigênio (DQO), absorbância na região UV-Visível (200-800 nm) e concentração residual de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Primeiramente, fez-se a determinação da concentração de NF9 presente no efluente têxtil através de procedimento desenvolvido para tanto, com base na extração de surfactantes para posterior determinação.

A concentração de NF9 nas amostras de efluente têxtil foi da ordem de 20 mg L^{-1}.

Fez-se planejamento fatorial para a adequação das condições experimentais do processo de degradação de NF9, em solução aquosa, com auxílio dos processos de Eletrocoagulação e Fenton.

Os experimentos de eletrocoagulação foram feitos em reator tipo tanque agitado, de 500 mL de capacidade, com resfriamento e com distância entre os eletrodos de 3,5 cm. Os parâmetros avaliados foram: concentração do NF9 (20 e 40 mg L^{-1}), temperatura (30 e 60 ^{0}C), corrente aplicada (1 e 1,5 A) e natureza do eletrodo (ferro e alumínio). A utilização de eletrodos de alumínio gerou efeitos de maior significância. O efeito exercido pela temperatura não foi significante, estatisticamente. O melhor desempenho, com redução da concentração do NF9 superior a 95% (em 30 min de reação), foi alcançado no experimento em que foram utilizados 20 mg L^{-1} de NF9, corrente de 1,5 A e eletrodos de alumínio.

Para o processo Fenton, os experimentos foram efetuados em reator tipo tanque agitado (1000 mL de capacidade) e em pH 3. Foram avaliadas as concentrações de: NF9 (20 e 40 mg L^{-1}), Fe^{2+} (20 e 40 mg L^{-1}) e H_2O_2 (60 e 100 mg L^{-1}). Todas as variáveis investigadas foram significantes. O melhor desempenho, com redução da concentração de NF9 superior a 95% (em 5 min de reação), foram obtidos usando-se as seguintes concentrações: 20 mg L^{-1} de NF9, 40 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 100 mg L^{-1} de H_2O_2.

Com o objetivo de intensificar a degradação de NF9, obtida por eletrocoagulação com eletrodos de ferro, fez-se também Fenton eletroquímico. Foi utilizado o mesmo equipamento da eletrocoagulação, apenas, adicionando-se 20 mg L^{-1} de H_2O_2 e ajustando-se o pH a 3. Com este tratamento chegou-se a remoção acima de 95% de NF9 em solução aquosa, em 5 min de reação.

Os melhores resultados obtidos foram, então, tomados como base para a aplicação dos tratamentos propostos (Fenton, foto-Fenton, Fenton

eletroquímico e eletrocoagulação) na degradação de NF9 em efluente têxtil.

O reator empregado para o tratamento foto-Fenton foi o mesmo utilizado no processo Fenton, acoplando-se câmara de fotoirradiação composta por lâmpada de mercúrio de 125 W e coluna de quartzo.

A eletrocoagulação permitiu redução de NF9 e DQO da ordem de 95 e 50%, respectivamente, em apenas 15 min de reação. O processo Fenton propiciou redução de NF9 de 38% e degradação da matéria orgânica de 11 %, já em 5 min de reação. Quanto ao processo foto-Fenton, redução NF9 e DQO da ordem de 58 e 21%, respectivamente, foram obtidas após uma hora de reação. A adição de peróxido de hidrogênio em processo de eletrocoagulação, utilizando-se eletrodos de ferro (processo Fenton eletroquímico), promoveu aumento do desempenho, na degradação de NF9, de 45 para 95%, em 5 min de reação.

Nas condições investigadas, todos os processos mostraram-se eficientes na degradação de solução aquosa de NF9. Para o efluente têxtil, os tratamentos eletroquímicos forneceram os melhores resultados, tanto para a remoção de NF9 como para a redução de DQO.

ABSTRACT

Master Dissertation
Post-Graduation Course in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brazil

NONYLPHENOL POLYETHOXYLATE AND TEXTILE WASTEWATER DEGRADATION BY ELECTROCOAGULATION AND FENTON PROCESSES

Author: Danielle Marranquiel Henriques
Adviser: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
Santa Maria, July 29, 2004.

Nonylphenol polyethoxylates are nonionic surfactants widely employed on textile industry. Submitted to inadequate effluent treatment processes, these compounds can be eventually biodegraded to metabolites with estrogenic activity. Therefore, efficient processes on increasing the biodegradability or for the removal of these metabolites became necessary.

In this work, the nonylphenol polyethoxylate (9 ethylene oxide unities, NF9) degradation by advanced oxidation (Fenton and photo-Fenton) and electrochemical processes (electrocoagulation, electrochemical Fenton) was verified.

The studied process parameters were: NF9 concentration (measured by means of high performance liquid chromatography – HPLC), chemistry oxygen demand (COD), absorbance on UV-visible region (200-800 nm) and hydrogen peroxide concentration (H_2O_2).

For the determination of NF9 on textile wastewater, a modified procedure was developed based on the extraction of surfactants and subsequently HPLC measurement. The determined NF9 concentration on textile wastewater was around 20 mg L^{-1}.

Factorial design was applied to optimize the experimental conditions for NF9 degradation in aqueous solution with the aid of electrocoagulation and Fenton processes.

The electrocoagulation experiments were performed in a 500 mL, water cooled, stirring tank reactor, maintaining a distance of 3.5 cm between electrodes. The evaluated parameters were: NF9 concentration (20 and 40 mg L^{-1}), temperature (30 and 60 ^{0}C), applied current (1 and 1.5 A) and electrode material (iron and aluminium). The use of aluminium electrodes brought the best significance effects. The temperature effect was not significant, statistically. The best performance was achieved by experiments using 20 mg L^{-1} NF9, 1.5 A and aluminium electrodes (NF9 degradation up to 95%, 30 min reaction).

For Fenton process, experiments were done in stirring tank reactor (1000 mL) and pH 3. The evaluated concentrations were: NF9 (20 and 40 mg L^{-1}), Fe^{2+} (20 and 40 mg L^{-1}) and H_2O_2 (60 and 100 mg L^{-1}). All investigated variables were significant. The best performance (95% NF9 degradation, 5 min reaction) was obtained using the following concentrations: 20 mg L^{-1} of NF9, 40 mg L^{-1} of Fe^{2+} and 100 mg L^{-1} of H_2O_2.

In order to enhance NF9 degradation, by electrocoagulation with iron electrodes, electrochemical Fenton was also performed. The same equipment from electrocoagulation was used, adding 20 mg L^{-1} of H_2O_2 and adjusting to pH 3. With this treatment, NF9 removal from aqueous solutions up to 95%, in 5 min of reaction, was achieved.

For further applications of the proposed treatments (Fenton, photo-Fenton, electrochemical Fenton and electrocoagulation) to the textile effluent, the best results from factorial design with aqueous solutions were take.

The employed reactor for photo-Fenton treatment was just the same used on Fenton process by coupling a photoirradiation chamber composed by a mercury lamp (125 W) and a quartz column.

The electrocoagulation allowed NF9 and COD reduction of 95 and 50%, respectively, in only 15 min reaction. The Fenton process provided 38% NF9 reduction and 11% organic matter degradation, in just 5 min reaction. On the other hand, 58% NF9 degradation and 21% COD reduction were obtained for photo-Fenton process after an hour of reaction. The addition of hydrogen peroxide to the electrocoagulation process, using iron electrodes (electrochemical Fenton), increased the NF9 degradation from 45 to 95%, in only 5 min reaction.

By the applied conditions, all investigated processes proved to be efficient on the NF9 degradation in aqueous solutions. For the textile wastewater, electrochemical treatments showed the best results, as much for NF9 removal as for COD reduction.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma grande quantidade de produtos químicos, de toxicidade variável, tem sido utilizada na melhoria geral da qualidade de vida, em áreas como saúde, agricultura e indústria[1]. Devido a isso, nos últimos 50 anos os produtos químicos sintéticos aumentaram em concentração, tanto no ambiente como nos organismos vivos[2]. **Smedds & Saukko**[3,4] verificaram a presença de contaminantes, como bifenilas policloradas (PCBs) e difenil-éteres polibromados (PBDEs), no tecido adiposo humano. **Fries & Püttmann**[5] determinaram concentrações significativas de 4-nonilfenol em água da chuva e em neve na Alemanha. Este mesmo contaminante foi determinado por **Daryl *et al*.**[6] na atmosfera, no estuário Hudson, Estados Unidos.

Espécies como estas são encontradas em materiais plásticos (bisfenol-A e ftalatos), surfactantes (octilfenol e nonilfenol), pesticidas (metoxicloro, DDT, hexaclorobenzeno e dieldrin), produtos químicos industriais (bifenilas policloradas e dioxinas) e fitoestrógenos (isoflavonas)[7] e são denominadas disruptores endócrinos. Isto porque são capazes de alterar o sistema endócrino de peixes, animais silvestres e, até mesmo, seres humanos. As conseqüências destas disfunções podem ser graves, uma vez que os hormônios desempenham papel fundamental no controle do desenvolvimento das mais variadas espécies animais e vegetais[1], podendo, a partir disto, exercer efeitos ambientais (e, por conseguinte, sobre a espécie humana) bastante significativos[8].

Processos têxteis, além de utilizarem grande volume de água, apresentam uma diversidade bastante grande de produtos químicos de alta complexidade. Em vista disto, os efluentes gerados, sempre em grandes volumes, além de apresentarem coloração intensa, caracterizam-se pela elevada carga orgânica e pelo alto teor de sais inorgânicos[9]. Uma das classes de compostos mais utilizadas na indústria têxtil são os surfactantes não-iônicos nonilfenóis polietoxilados, pelas suas excelentes

propriedades tensoativas, umectantes, dispersantes e emulsionantes, além do baixo custo relativo[10]. Estudos com peixes e mamíferos demonstraram que estas substâncias, no meio ambiente, evoluem a metabólitos que possuem atividade estrogênica, como o p-nonilfenol (NP), nonilfenol etoxilado (NP1EO), nonilfenol dietoxilado (NP2EO), ácido nonilfenoxiacético (NP1EC) e ácido nonilfenoxietoxiacético (NP2EC)[11,12].

Uma empresa dos EUA verificou que, dentre os 7500 agentes químicos sintéticos usados no tingimento e processamento de tecidos, apenas 34 não apresentam riscos em conseqüência de persistência, mutagênese, carcinogênese, ou interferência em sistemas hormonais[2].

Diante disto, torna-se necessária à utilização de métodos eficazes para a remoção e/ou aumento da biodegradabilidade destas espécies agressivas. Os processos avançados de oxidação (PAOs) são uma alternativa para o tratamento de poluentes recalcitrantes através da geração *in situ* do radical hidroxila[13]. Estudos têm demonstrado a efetividade do reagente de Fenton na remediação de solos contaminados com dioxinas[14], na descoloração de corantes existentes em vários tipos de efluentes[15], bem como na purificação e recuperação de águas para consumo[16]. Tecnologias eletroquímicas, como a eletrocoagulação, que envolve a formação de coagulantes através da oxidação eletrolítica de ânodos de ferro e alumínio[17], podem oferecer opções viáveis para a remediação de problemas ambientais, particularmente, de efluentes aquosos, tais como a remoção de arsênio e fosfato de águas contaminadas[18,19], e a degradação de constituintes de efluentes contendo herbicida orgânico persistente[20]. Neste processo, o elétron é o principal reagente, evitando-se o uso de outros compostos químicos que podem eventualmente apresentar toxicidade[17].

Devido à possibilidade da persistência de algumas substâncias recalcitrantes após os tratamentos convencionais aplicados a efluentes têxteis, investigou-se, a degradação de nonilfenol polietoxilado de forma isolada (em soluções sintéticas) e como constituinte de efluente têxtil.

Adicionalmente, a descoloração e a redução de demanda química de oxigênio (DQO) do efluente também foram pesquisadas. Os processos avaliados foram: eletrocoagulação, Fenton, foto-Fenton e Fenton eletroquímico. Assim, a realização deste trabalho tem os seguintes objetivos:

- Investigar o desempenho do processo de eletrocoagulação e de processos Fenton na degradação de nonilfenol polietoxilado em solução sintética e como constituinte de efluente têxtil. Da mesma forma, avaliar o potencial de abatimento de carga poluente, deste mesmo efluente, através dos referidos processos;
- Utilizar ferramentas alternativas de planejamento e adequação das condições experimentais;
- Adequar e aprimorar métodos de *clean-up* de efluente têxtil para a posterior determinação de nonilfenol polietoxilado, através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e espectrofotometria molecular UV-visível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Disruptores Endócrinos (DES)

A possibilidade de algumas substâncias químicas afetarem o sistema endócrino de seres humanos e animais tem recebido considerável atenção da comunidade científica nos últimos quarenta anos.

Efeitos como a redução da taxa de esperma, câncer de próstata e mama, endometriose, danos ao sistema imunológico, problemas de desenvolvimento e de comportamento em crianças têm sido relacionados a agentes químicos sintéticos como diclorodifeniltricloroetano (DDT), bifenilas policloradas (PCBs), alquilfenóis polietoxilados (APEO), dioxinas e outros[21].

A necessidade de criar legislação própria internacional em relação aos desreguladores endócrinos, impôs a definição para esta classe de compostos:

Substância química exógena ou mistura que altera a estrutura ou função(s) de um sistema endócrino e causa efeitos adversos ao nível de um organismo, de sua descendência, populações ou sub-populações do organismo, baseados em princípios científicos, dados, relevância da evidência, e o princípio da precaução[22].

2.2. Sistema Endócrino

O sistema endócrino é responsável por regular as atividades metabólicas em certos órgãos e tecidos do corpo, auxiliando, desta maneira na homeostase[23]. É constituído de glândulas, de hormônios que são sintetizados e secretados por estas glândulas, e de receptores situados em órgãos e tecidos alvo que reconhecem e respondem aos

hormônios. Partes do corpo humano que compõem o sistema endócrino estão demonstradas na Figura 1.

Os hormônios são substâncias químicas que agem em locais específicos regulando ou alterando determinado órgão ou função[24]. Quimicamente, hormônios são glicoproteínas, polipeptídeos, peptídeos, esteróides, aminoácidos modificados, catecolaminas, prostaglandinas e ácido retinóico[4]. São carreados pela corrente sanguínea em níveis ínfimos (ng ou pg mL^{-1}, isto é, 10^{-9} ou 10^{-12} g L^{-1}) e agem como uma espécie de mensageiros, provendo comunicação entre diferentes partes do organismo[24].

Receptores hormonais são proteínas capazes de se combinar especificamente com as moléculas do hormônio como um mecanismo chave e fechadura. É apenas quando a combinação correta ocorre que as células alvo exibem as respostas características da ação hormonal[25].

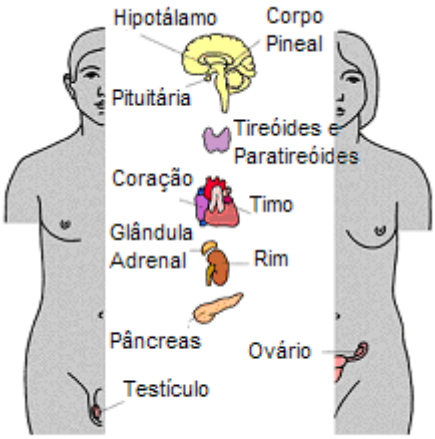

FIGURA 1 - Sistema Endócrino[26]

2.3. Mecanismos dos Disruptores Endócrinos na ação do hormônio

2.3.1. Ação Agonista

Um agonista exógeno pode ser definido como um ligante que pode atuar junto a um receptor como um substrato natural e começar determinado processo no sistema endócrino. A ativação do receptor hormonal leva então aos mesmos efeitos que deveria ser causado por uma ação endógena. A potência de um agonista exógeno depende da sua afinidade com o receptor como também da sua habilidade de ativá-lo. Diversas espécies exibem diferentes estruturas em relação aos receptores hormonais. Conseqüentemente, o ligante unido a um receptor específico não necessita necessariamente exibir a mesma afinidade pelo respectivo receptor hormonal de outras espécies. A maioria dos disruptores endócrinos, chamados de xenoestrógenos, exercem seus efeitos por ação agonista[27].

2.3.2. Ação Antagonista

Um antagonista é um ligante que bloqueia ou diminui a resposta evocada pelo agonista, por que o receptor não pode ser ativado como ocorre usualmente. A inibição do receptor pode ser competitiva (agonista endógeno e antagonista exógeno competem pela mesma posição ativa do ligante) ou pode ser não competitiva (o inibidor liga-se ao receptor ou ao complexo hormônio-receptor, mas não na posição ativa do ligante). A inibição competitiva pode levar a desativação total do receptor; inibição não competitiva pode resultar em desempenhar ação mais lenta e reduzida pelo receptor[27].

Tanto para reações agonistas como antagonistas entre ligantes exógenos e receptores hormonais, a concentração do ligante geralmente exerce um papel importante. As concentrações de hormônios endógenos são, normalmente, muito baixas. Se concentrações de xenobióticos no organismo são altas, efeitos de disrupção endócrina podem ser causados mesmo que estes ligantes exibam somente uma baixa afinidade pelo receptor[27].

2.4. Potenciais disruptores endócrinos no ambiente aquático e terrestre

Das milhares de substâncias com potencial deletério para o sistema hormonal, as mais conhecidas ou suspeitas de ação disruptora são indicadas nas Tabelas 1, 2 e 3:

TABELA 1 - Exemplos de disruptores endócrinos (DES) e possíveis disruptores endócrinos (PDEs) utilizados e/ou produzidos pela indústria química[28].

Tóxicos	**Ocorrências/Aplicações**
Dioxinas e PCBs	As dioxinas são sub-produtos da incineração de hidrocarbonetos clorados e do papel. Os PCBs foram utilizados em equipamentos elétricos como transformadores, mas encontram-se proibidas há alguns anos.
Ftalatos	Utilizados como plastificantes.
Alquilfenóis	Detergentes industriais e domésticos.

Bisfenol A	Componente de vernizes de tratamentos dentários bem como revestimento de latas de conserva de vegetais.
Difenil-éteres polibromados (PBDEs)	Retardadores de chama usados em plásticos e têxteis para atrasar combustão.
Parabenos	Preservantes em cosméticos.
Butil hidroxianisol (BHA)	Antioxidante de alimentos.

TABELA 2 - Produtos agroquímicos com propriedades de DES e PDEs[28].

Tóxicos	**Aplicações**
DDT, DDE e DDD, Lindane	Inseticidas e Acaricidas
Atrazina	Herbicida
Vinclozolina, Penconazol	Fungicidas
Tributil-estanho	Moluscicidas

TABELA 3 - Hormônios de origem natural[28].

Grupo	**Aplicações**
Fitoestrógenos	Hormônios naturais existentes em várias plantas. Exemplos: lignanos e isoflavonas.
Hormônios sexuais femininos	São excretados, pela urina das mulheres. Exemplos: estrona e 17β-Estradiol.

2.4.1. Nonilfenóis polietoxilados

São uma classe de surfactantes não-iônicos, que fazem parte de um amplo grupo de compostos conhecidos como alquilfenóis oxietilenados (APEO). Sua estrutura pode ser observada na Figura 2. Tem sido utilizado por mais de 40 anos, como constituintes em detergentes, emulsificantes, dispersantes e agentes umectantes, nas mais variadas áreas como têxteis, processamento do papel, tintas, resinas e outras[29].

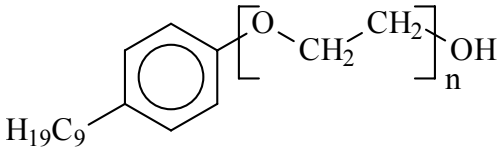

FIGURA 2 - Estrutura do nonilfenol oxietilenado (NP_nEO).

Sob condições aeróbicas e anaeróbicas de tratamento de efluentes municipais e industriais, os nonilfenóis oxietilenados são biodegradados a metabólitos mais tóxicos como p-nonilfenol (NP), nonilfenol etoxilado (NP1EO), nonilfenol dietoxilado (NP2EO), ácido nonilfenoxiacético (NP1EC) e ácido nonilfenoxietoxiacético[29] (NP2EC). As estruturas são mostradas na Figura 3.

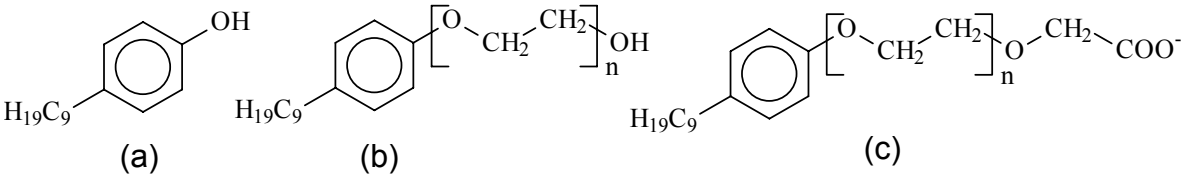

FIGURA 3 - Estrutura dos metabólitos (a) NP, (b) NPnEO (n=1,2) e (c) NPnEC (n=1,2), formados a partir dos surfactantes nonilfenóis oxietilenados.

O mecanismo de formação dos metabólitos apresentado na Figura 4, passa pela perda da cadeia etoxilada, a formação do nonilfenol dietoxilado e a correspondente liberação de etilenoglicol. Em seguida,

ocorre a oxidação da unidade terminal etoxilada, produzindo NP2EC e, então, NP1EC[30].

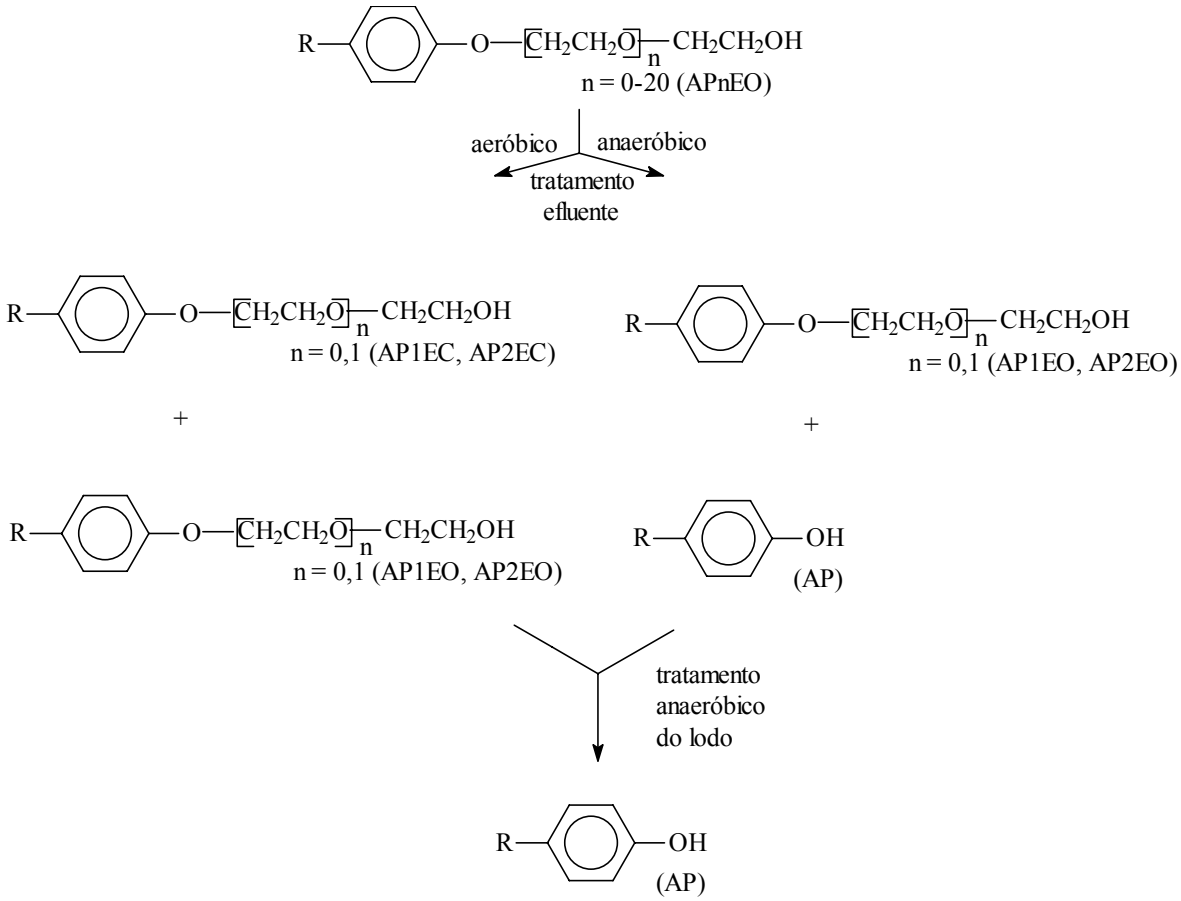

FIGURA 4 – Mecanismo de formação dos metabólitos gerados por nonilfenóis polietoxilados.

Ahel *et al.*[31] verificaram uma considerável capacidade de bioacumulação destas espécies lipofílicas (NP, NP1EO e NP2EO) em algas, pássaros e peixes.

No caso do nonilfenol polietoxilado, a biodegradabilidade decresce à medida que aumenta a hidrofobicidade dos tensoativos, independente de suas características iônicas. Por isso, espécies com um maior grau de etoxilação apresentam menor toxicidade.

2.5. Efluente Têxtil

A composição do efluente têxtil (cujos constituintes podem apresentar-se no estado sólido, líquido ou gasoso) é bastante inconstante, em função de variações na linha de produção[32]. Além disso, é bastante dependente da natureza do substrato a ser processado e dos corantes e tipo de equipamentos utilizados. O processo de beneficiamento é a etapa de maior geração de resíduos líquidos da indústria têxtil. Dentre os compostos que podem ser encontrados estão, hidróxido de sódio e potássio, resíduos da decomposição da goma e de compostos auxiliares, como tensoativos, peróxido de hidrogênio, cloro, hipoclorito de sódio, bissulfito de sódio, corantes, ácidos sulfúrico, clorídrico e acético, detergentes, seqüestrantes e resíduo dos banhos de amaciamento[33].

Os efluentes têxteis podem apresentar alterações intensas na coloração (dependendo dos colorantes e pigmentos usados), na temperatura (em alguns casos, acima de 40 °C) e no pH. Ainda contém uma certa quantidade de sólidos sedimentáveis, geralmente abaixo de 50 mg L^{-1}, e metais pesados em pequenas concentrações como mercúrio, cromo, cobalto e cobre[33]. Os processos de engomagem e acabamento dos tecidos apresentam uma certa carga de hidrocarbonetos. Também são encontrados compostos orgânicos halogenados como fenóis clorados, polivinilas cloradas (PVC), provindos dos processos de alvejamento e tingimento de fibras sintéticas[33]. Apesar de 100 anos de melhoria nos processos têxteis, as etapas de preparação, tingimento e acabamento continuam utilizando grandes volumes de água limpa e pura[32].

2.5.1. Agentes tensoativos

A indústria têxtil consome grandes quantidades de surfactantes, principalmente, nas etapas de engomagem, de tingimento (como agentes de correção) e de lavagem (como emulsificadores e umidificantes)[34]. Além disto, atuam no aumento da maciez do tecido[33]. O uso indiscriminado de tensoativos, bem como sua descarga no meio ambiente, podem trazer conseqüências graves. Um bom exemplo é a formação de espuma que inibe e paralisa os processos de depuração natural, concentrando impurezas, além do risco da disseminação de doenças[10]. A formação de subprodutos de degradação ainda mais tóxicos seria um outro problema, relacionado à utilização de tratamentos inadequados para efluentes contendo compostos como os nonilfenóis polietoxilados. Estas substâncias quando submetidas à oxidação biológica, tanto sob condições aeróbicas como anaeróbicas, evoluem a metabólitos que possuem atividade estrogênica[30].

Manzano *et al.*[30] verificaram, através de testes com águas de rio, a eliminação parcial (ou mineralização) de nonilfenol polietoxilado contendo 15 unidades etoxilas, após 30 dias de estudos de biodegradação deste composto, devido à persistência dos intermediários formados. Também foi observado que, em baixas temperaturas, o tempo de degradação é maior.

Na indústria têxtil os tensoativos que possuem 9 moles de óxido de etileno são os mais freqüentemente utilizados. Muitos não são biodegradáveis e podem ser os principais responsáveis pela toxicidade dos efluentes têxteis.

2.5.2.Tratamento de efluentes têxteis

Embora os efluentes têxteis sejam biologicamente degradáveis, situam-se na classe dos recalcitrantes.

Os contaminantes podem ser removidos por três diferentes processos: físicos, biológicos e químicos.

2.5.2.1. Processos físicos

Nos processos físicos, a aplicação de operações físicas é o princípio que predomina na remoção dos contaminantes. Os principais tratamentos físicos são representados por processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção), e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise)[35].

Os processos físicos, em sua maioria, fazem a depuração ou separação do contaminante do efluente. Entretanto, o problema persiste, visto que não há destruição destes compostos, ocorrendo somente transferência de fase e redução de volume[13].

2.5.2.2. Processos biológicos

São processos baseados na remoção de contaminantes por meio da atividade biológica. Os principais processos biológicos estão fundamentados na oxidação aeróbia (sistemas de lodo ativado, filtros biológicos e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendente) e mista (digestão de lodo e fossas sépticas).

O processo biológico com lodo ativado tem um lugar de destaque, em função da sua elevada capacidade de diminuição da DBO, em tempos relativamente pequenos. O processo baseado na utilização de microorganismos caracteriza-se por, além de metabolizar matéria orgânica, tender a formar flocos facilmente decantáveis. Nestes

processos, o efluente e a biomassa são intimamente misturados, agitados e aerados, o que leva à conversão da matéria orgânica a CO_2, H_2O, NH_4^+ e à proliferação das espécies biológicas. Após o tratamento, o lodo é separado do efluente através da sua submissão a decantadores[35].

Os processos biológicos são destrutivos e tem uma grande facilidade de implementação em sistemas de grande escala, mas apresentam o inconveniente de serem bastante susceptíveis à composição do efluente, além de produzirem grande volume de lodo[36].

2.5.2.3. Processos químicos

Baseiam-se na utilização de produtos químicos, na degradação das espécies poluentes. Dentre os mais comuns estão: floculação, precipitação química, oxidação química, cloração e correção do pH[35]. Em termos práticos, raramente são adotados isoladamente.

O tratamento físico-químico por coagulação-floculação de águas residuárias decorrentes dos processos de indústrias como curtume, celulose, papel e têxteis, tem sido empregado na maioria das vezes, a nível primário, precedendo tratamento biológico de depuração com o objetivo de reduzir a carga orgânica afluente[38].

A Figura 5 apresenta uma típica estação de tratamento de efluentes utilizada pela indústria têxtil.

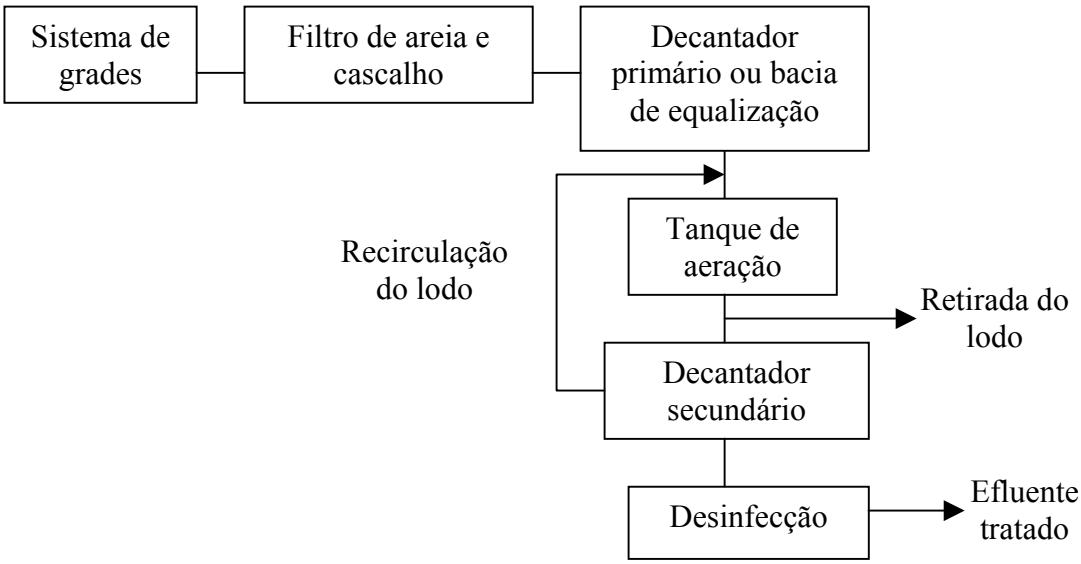

FIGURA 5 - Esquema de uma típica estação de tratamento de efluentes utilizando lodo ativado, empregada no tratamento de efluente têxtil[40].

Outros tratamentos que estão sendo escolhidos pelas indústrias atuais são adsorção, eletrodiálise e osmose reversa.

A adsorção envolve a separação preferencial de substâncias das fases líquidas ou gasosas para a superfície de um substrato sólido, através de forças de van der Waals e eletrostáticas[37]. Dentre as substâncias adsorventes se encontram, carvão ativado, areia, cinza, flocos de hidróxido férrico, etc[38].

A eletrodiálise é um processo de separação que consiste da aplicação de um potencial elétrico a solução através de dois eletrodos, ocasionando uma corrente elétrica de cátions e ânions. No seu interior estão dispostas membranas seletivas de um só tipo de íons aonde só os íons de sinal contrário irão atravessar. Este tipo de tratamento é muito utilizado em dessalinização e desmineralização de águas[38].

O processo de osmose é um fenômeno natural onde duas soluções de concentrações diferentes são separadas por uma membrana semi-permeável, ou seja, permeável para solventes e impermeável para solutos, no sentido do equilíbrio osmótico. Quando se tem a inversão do fluxo mediante a aplicação de uma pressão maior do que a osmótica natural ocorre então a osmose reversa. A membrana permitirá somente a passagem de solvente, retendo solutos[39].

Com a finalidade de aumentar a eficiência de degradação de compostos persistentes têm sido desenvolvidos e difundidos os chamados Processos Avançados de Oxidação (PAOs), que envolvem a geração de radicais hidroxila, $HO^{\cdot}$, agente oxidante bastante efetivo em uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos.

2.6. Processos Avançados de Oxidação

Os processos avançados de oxidação baseiam-se na geração, cinética e termodinamicamente favorecida, do radical hidroxila, uma espécie química com capacidade para promover a oxidação não-seletiva de uma ampla gama de substâncias[41]. A Tabela 4 demonstra o potencial altamente oxidante do radical hidroxila.

TABELA 4 – Poder relativo de oxidação de algumas espécies[42].

Reação Redox	**E_0 (volt, 25 ^{0}C)**
$F_2 + 2e^- \leftrightarrows 2F^-$	2,87
$OH + H^+ + e^- \leftrightarrows H_2O$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_3O_2^+$	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrows MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \leftrightarrows Cl^- + 2H_2O$	1,57
$HBrO + H^+ + 2e^- \leftrightarrows Br^- + H_2O$	1,33
$ClO^- + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrows Cl^- + 2OH^-$	0,90
$IO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrows I^- + 2OH^-$	0,49

Como pode ser visto na Figura 6, existem diferentes processos para geração de radical hidroxila, permitindo uma melhor flexibilidade para os tratamentos específicos.

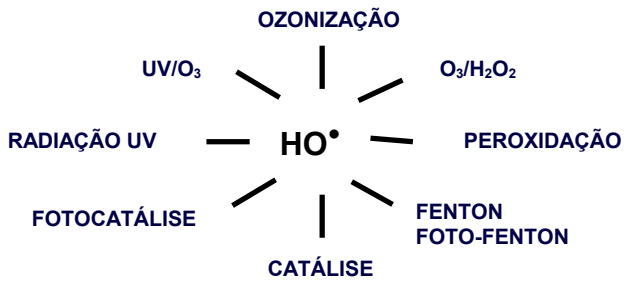

FIGURA 6 – Diferentes processos de geração do radical hidroxila.

A reação de radicais $HO^{\bullet}$ com o substrato podem ocorrer por três diferentes mecanismos[43]:

Adição de Radicais:

$$C_6H_6 + HO^{\bullet} \rightarrow C_6H_5OH + H^+ \quad (1)$$

Abstração de Hidrogênio:

$$CH_3COCH_3 + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_2COCH_3 + H_2O \quad (2)$$

Transferência de elétrons:

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (3)$$

A utilização de PAOs para a degradação de substâncias disruptoras endócrinas vêm sendo cada vez mais favorecida[44-47]. Isto devido à sua capacidade de adequá-las a processos biológicos ou, até mesmo, de mineralização destes compostos, dependendo da sua natureza e das condições tanto operacionais como do meio.

Nakashima *et al.*[45] verificaram a rápida decomposição de 17β-estradiol (E2), bisfenol-A (BPA) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) em solução aquosa, através de diferentes tipos de reatores fotocatalíticos imobilizados com dióxido de titânio (TiO_2) em politetrafluoretileno (PTFE). Os autores encontraram reduções acima de 90% em 1 h de tratamento empregando concentrações iniciais de 90 µg L^{-1} dos compostos investigados.

2.6.1. Reagente de Fenton

O tratamento de efluentes pelo reagente de Fenton é bastante efetivo na remoção de vários poluentes orgânicos perigosos. Consiste da reação de peróxido de hidrogênio e íons férricos e ferrosos, que geram radicais hidroxila de acordo com as reações demonstradas nas equações 4 e 5[43]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \leftrightarrows Fe^{3+} + H_2O + HO^{\bullet} \quad (4)$$

$$k_1 = 58\ mol^{-1}dm^3s^{-1}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrows Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH_2 \quad (5)$$

$$k_2 = 0{,}02\ mol^{-1}dm^3s^{-1}$$

Na equação 6 pode ser observada a reação geral do sistema Fenton[48],

$$2\ Fe^{2+} + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \quad (6)$$

A condição ácida garante a disponibilidade do ferro para a seqüência da reação. À medida que se aumenta o pH do meio, esta espécie tende a precipitar a partir da formação de complexos hidroxiférricos[48]. Também percebe-se nas equações, que as velocidades das reações (4) e (5) expressas através de suas constantes k_1 e k_2, respectivamente, são bem diferentes; a taxa de formação do radical hidroxila é bem superior (2900 vezes) a do radical superóxido.

As condições reacionais do sistema Fenton são um aspecto importante para a eficiência do processo. É necessário levar em conta alguns parâmetros como razão DQO / $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$, pH e concentração tanto de constituintes orgânicos como inorgânicos na amostra[48].

Algumas vantagens relativas ao sistema Fenton são citadas a seguir[48]:

- Não há formação de substâncias organocloradas durante o processo de oxidação (ao contrário da cloração);

- Ambos reagentes são de baixo custo e não tóxicos;

- Não ocorre a limitação de transferência de massa em virtude de a catálise ser homogênea;

- O reator utilizado é bastante simples, não envolve processo de irradiação, como nos sistemas que usam luz UV.

Kitis *et al.*[49] avaliaram o aumento da biodegradabilidade de nonilfenóis polietoxilados por meio de pré-tratamento com reagente de Fenton. Os autores investigaram duas classes de nonilfenóis polietoxilados, $NP_{12}EO$ e $NP_{40}EO$, e observaram que, em concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio (2000 mg L^{-1}), a remoção de DQO foi maior (59 e 39%, respectivamente) utilizando-se concentração de Fe^{2+} de 400 mg L^{-1}. Também fizeram a determinação de carbono orgânico dissolvido obtendo-se valores de 51% para o $NP_{12}EO$ e 34% para $NP_{40}EO$. A razão COD/DQO diminuiu de 3,4 para 2,4 no caso do $NP_{12}EO$ e de 3,2 para 2,2 para o $NP_{40}EO$. Houve um aumento da biodegradabilidade dos compostos estudados.

2.6.2. Sistema foto-Fenton

O sistema foto-Fenton baseia-se na utilização de radiação UV para a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} com conseqüente geração de radical hidroxila. A velocidade de regeneração de Fe^{2+} é maior quando comparada com aquela alcançada através do reagente de Fenton convencional, por meio da interação da luz e complexos em solução, produzindo radicais hidroxila adicionais como representado pela equação (7)[50].

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + H^+ \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H_2O \qquad (7)$$

Uma das limitações deste sistema passa pela necessidade de um alto consumo de energia das lâmpadas UV. Foto-reatores baseados na utilização de luz solar podem ser uma excelente alternativa[50].

Katsumata *et al.*[46] empregaram processo foto-Fenton na degradação de 10 mg L^{-1} de bisfenol A e verificaram remoção de 100% do contaminante. Foi utilizada uma razão H_2O_2/Fe^{2+} de 40:1, sendo a concentração de Fe^{2+} de 1 x 10^{-5} mol L^{-1} e tempo reacional de 30 min. Os autores também aplicaram somente processo Fenton para decomposição do composto e observaram uma degradação de até 95%, porém a redução não foi completa, sendo necessária irradiação para total remoção do composto.

Kavitha & Palanivelu[51] utilizaram processo Fenton e foto-Fenton na destruição de fenol. Foi verificado que o processo Fenton degrada somente 41% do composto estudado, e, quando submetido à irradiação, ocorre um aumento no rendimento da reação obtendo-se 96% de mineralização. Os autores observaram que, neste processo, a concentração de Fe^{2+} diminui durante o estágio inicial da reação, mas alcança um valor máximo à medida que a reação progride. A geração de íons Fe^{2+} é possível devido a fotorredução e fotodescarboxilação de complexos mostrados na equação (8) e (9)[51].

$$[Fe^{3+}(OH)^{-}]^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad (8)$$

$$[Fe^{3+}(RCO_2)^{-}]^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \quad (9)$$

2.6.3. Sistema Fenton eletroquímico

O tratamento Fenton eletroquímico é um processo de oxidação radicalar que foi desenvolvido como uma aplicação inovadora da reação Fenton[47]. O método emprega uma célula eletroquímica com eletrodos de ferro (cátodo e ânodo), onde o ânodo é um eletrodo que libera íons ferro

para a solução e, o cátodo, é um eletrodo inerte, em que ocorre a redução da água, como pode ser observado pelas reações a seguir[47]:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^{-} \quad (10)$$

$$2\,H_2O + 2\,e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2\,OH^{-} \quad (11)$$

O peróxido de hidrogênio é adicionado ao sistema.

Uma das vantagens deste processo é que o íon Fe^{2+} é constantemente liberado no sistema reacional por meio da eletrólise com ânodos de ferro, superando a necessidade da adição de uma grande quantidade deste elemento[52].

Saltmiras & Lemley[47], desenvolveram uma espécie de processo Fenton eletroquímico denominado Fenton anódico, para o tratamento de atrazina, que utiliza duas células eletrolíticas conectadas por ponte salina de NaCl. Numa está o ânodo de ferro que vai liberar Fe^{2+} durante todo processo e na outra se encontra o cátodo de grafite, onde a água é reduzida. Peróxido de hidrogênio 30% (v/v) foi adicionado ao sistema através de uma bomba peristáltica para que houvesse uma razão de $Fe:H_2O_2$ de 1:10. Após 3 min de reação restou menos do que 1% do composto no sistema, ou seja, houve degradação quase total.

2.7. Sistemas Eletroquímicos

Técnicas promissoras baseadas em tecnologias eletroquímicas estão sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas. Dentre elas podemos citar eletrocoagulação, eletroflotação, eletrodecantação, eletrodeposição e eletrooxidação[17]. A maioria destes sistemas, não requer adição de substâncias químicas, sendo compactos e relativamente de baixo custo.

2.7.1. Eletrocoagulação

Envolve a geração *in situ* de coagulantes através da oxidação eletrolítica de um ânodo de material apropriado, levando à geração de hidróxidos metálicos insolúveis capazes de remover poluentes pela complexação superficial ou atração eletrostática[53].

A Figura 7 ilustra a natureza complexa e interdependente do processo de eletrocoagulação.

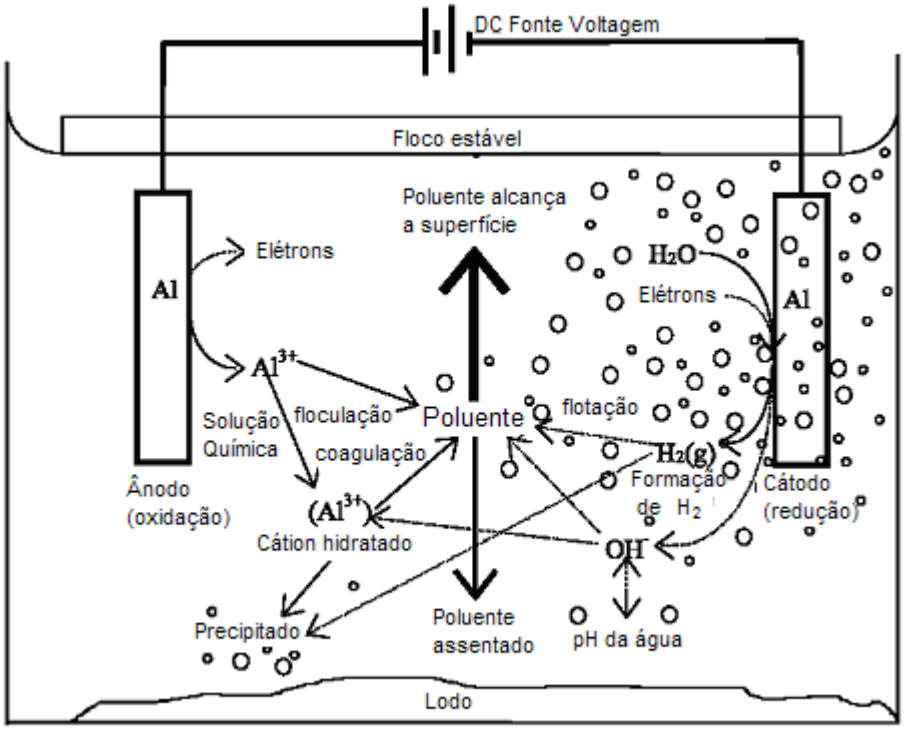

FIGURA 7 – Interações observadas durante a eletrocoagulação[55].

As espécies iônicas carregadas são removidas do efluente através da reação com um íon de carga oposta ou com os flocos dos hidróxidos metálicos gerados no interior do efluente[54].

É possível identificar três principais processos interdependentes, operando ao mesmo tempo: eletroquímica, coagulação e hidrodinâmica[55].

Primeiramente ocorrem reações eletrolíticas na superfície do eletrodo (desestabilização da dupla camada elétrica que mantém estáveis os colóides), seguido de formação de coagulantes na fase aquosa e adsorção de poluentes solúveis ou coloidais nos coagulantes, com remoção por sedimentação ou flotação[56].

As vantagens relacionadas ao sistema de eletrocoagulação são as seguintes[54]:

- Requer equipamento simples e fácil de operar;
- O lodo formado tende a ser rapidamente decantado e é de fácil desidratação, visto que ele é composto por uma série de hidróxidos e óxidos metálicos, diferentemente do lodo gerado com os coagulantes convencionais.
- A eletrocoagulação gera efluentes com uma menor quantidade de sólidos dissolvidos, comparado com tratamentos químicos;
- Evita a adição de substâncias químicas, diminuindo a possibilidade de poluição secundária;
- As bolhas de gases produzidos durante a eletrólise podem favorecer o processo de eletroflotação, onde as partículas sólidas são carreadas para o topo da solução. Assim, tem-se uma maior facilidade de concentração, coleta e remoção dos poluentes.

Dentre as limitações do processo temos que [54]:

- Os eletrodos são eletro-dissolvidos nas correntes efluentes e precisam ser constantemente substituídos;
- O alto consumo de energia elétrica eleva o custo operacional do processo;
- Uma camada de óxido pode ser formada na superfície do cátodo, levando à perda de eficiência do processo (alumínio, por exemplo);
- Alta condutividade da suspensão do efluente é requerida;
- Formação de lodo eletroquímico.

As reações abaixo são observadas durante o processo de eletrocoagulação[17]:

Para o ânodo de alumínio:

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^- \quad (12)$$

Em condições alcalinas:

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \quad (13)$$

Em condições ácidas:

$$Al^{3+} + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3\,H^+ \quad (14)$$

Para o ânodo de ferro:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad (15)$$

Em condições alcalinas:

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (16)$$

Em condições ácidas:

$$4\,Fe^{2+} + O_2 + 10\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 4\,H_2 \quad (17)$$

Em adição, ocorre a evolução de oxigênio:

$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \quad (18)$$

A reação no cátodo é:

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- \quad (19)$$

Se o potencial do ânodo é suficientemente alto, reações secundárias podem ocorrer neste, como a oxidação direta de compostos orgânicos e de H_2O ou Cl^-, presentes no efluente[53].

$$2\,Cl^- \leftrightarrows Cl_2 + 2\,e^- \quad (20)$$

$$2\,H_2O \leftrightarrows O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \quad (21)$$

O cloro produzido sofre reações de hidrólise em pH acima de 3-4[53].

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HClO + H^+ + Cl^- \quad (22)$$

$$HClO \leftrightarrows ClO^- + H^+ \quad (23)$$

Estas reações demonstram a natureza complexa da eletrocoagulação. Além disso, a eficiência do processo depende de vários parâmetros operacionais, como natureza e área do eletrodo, pH inicial, temperatura, presença de eletrólito e densidade de corrente, diferença de potencial.

Os materiais mais usados como ânodo na eletrocoagulação são ferro e alumínio, devido à disponibilidade, ao baixo custo, efetividade nos processos, além de serem bons coagulantes[57]. Eles podem hidrolisar próximo ao ânodo produzindo uma série de intermediários ativos que são capazes de desestabilizar as partículas finamente dispersas do efluente[58]. O eletrodo de alumínio, geralmente, é utilizado para águas, enquanto que, o eletrodo de ferro, para tratamento de efluentes[17].

O pH é um fator importante, que exerce influência no desempenho do processo eletroquímico, pois determina a especiação do íon metálico, influencia no estado das outras espécies em solução e na solubilidade dos produtos formados[59].

A densidade de corrente é a corrente liberada pelo eletrodo dividido pela área ativa do mesmo[56]. O suprimento de corrente nos sistemas de eletrocoagulação determina a quantidade de Al^{3+} ou Fe^{2+} liberados dos respectivos eletrodos[17].

2.8. Planejamento e Adequação de Experimentos

Os métodos de adequação foram desenvolvidos devido à necessidade de aprimorar o desempenho dos diversos sistemas do cotidiano. Cientificamente, estas instruções são geralmente expressas por modelos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade do sistema em estudo[60].

O método univariado é um método seqüencial clássico, que varia um fator por vez. Consiste em fixar todos fatores, que estão sendo pesquisados em um nível estabelecido, exceto um deles. Este é variado

até que se encontre a melhor resposta, passando, então, esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação. O processo é repetido até que todos fatores tenham sido adequados para fornecer a resposta ideal. A limitação deste método seria a pouca interação entre as variáveis, o que num sistema químico resultaria em uma resposta ótima falsa. Portanto, o método univariado é conveniente para sistemas onde as variáveis otimizadas são independentes[60].

Com o objetivo de avaliar, quantitativamente, a influência das variáveis sobre a resposta de interesse, bem como as suas possíveis interações com o mínimo possível de experimentos, é que se utilizam planejamentos fatoriais[61].

O planejamento fatorial tem sido amplamente aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas, e é classificado como um método simultâneo, onde as variáveis de interesse, que realmente apresentam influência significativa na resposta, são avaliadas ao mesmo tempo[60].

A análise da influência das variáveis é realizada por meio do cálculo dos efeitos. O efeito principal de uma variável é, por definição, a média dos efeitos de um fator nos diferentes níveis dos outros fatores. Matematicamente, é a diferença entre a resposta média do nível superior da variável e a resposta média do nível inferior desta mesma variável[61].

Gürses *et al.*[62] investigaram algumas variáveis eletroquímicas da eletrocoagulação na descoloração de corantes reativos. As variáveis selecionadas foram: tempo de eletrólise, voltagem da célula, densidade de corrente e velocidade de mistura. Os autores elaboraram um planejamento fatorial 2^4, com duplicata dos experimentos e 4 pontos centrais. Através da avaliação estatística dos dados verificou-se que todos os fatores estudados aumentaram a percentagem de remoção de cor, exceto a variável velocidade de mistura. Duas importantes interações foram observadas; a primeira entre a densidade de corrente e o tempo de eletrólise, e a segunda, entre voltagem da célula e densidade de corrente, sendo esta última de menor efeito na eletrocoagulação. Este

comportamento foi atribuído à dependência pronunciada das espécies hidrolisadas, da distância ânodo-cátodo e do tempo de eletrólise. Outra explicação foi com relação às propriedades adsortivas diferentes dos corantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados aparelhos e acessórios disponíveis no Departamento de Química da UFSM e os recursos instrumentais próprios do Setor de Química Industrial e Ambiental, bem como, materiais (vidraria) e complementos confeccionados no grupo de trabalho (oficina hialotécnica).

3.1.1. Aparelhos e acessórios

- Reator Fenton: recipiente de polietileno (∅=12 cm, h=14 cm), com capacidade para 1000 mL;
- Reator de Eletrocoagulação: recipiente de vidro (∅=10 cm, h=11 cm), com capacidade para 600 mL;
- Coluna de quartzo (sistema foto-Fenton) dimensões (∅=9 cm, h=34,8 cm) confeccionado no laboratório de hialotecnia do Departamento de Química da UFSM;
- Lâmpada de vapor de mercúrio UV-Visível 125 W (Philips, http://www.philips.com.br), desprovida de bulbo.
- Espectrofotômetro UV-visível Shimadzu modelo Multispec-1501, com arranjo de diodos (Shimadzu, http://www.shimadzu.com);
- Espectrofotômetro UV-visível, feixe duplo, Perkin Elmer modelo 124 com registrador Perkin Elmer modelo 56 (Perkin Elmer, http://www.perkinelmer.com);
- Bomba peristáltica Masterflex Modelo 7518-10 (Cole-Parmer Instrument Company, http://www.coleparmer.com);
- Bomba peristáltica Ismatec modelo IPC, 8 canais (Ismatec, http://www.ismatec.com);
- Bomba de vácuo Weg modelo B481194 (Weg Motores LTDA, http://www.weg.com.br);

- Bomba compressora Wisa modelo 1000 (Wisa, http://www.wisa.de);
- Rotavapor Heidolph modelo 715.00 (http://www.heidolph.neptun.diewerber.de);
- Agitador magnético Velp modelo Are2 (Velp Scientifica, (http://www.velp.it);
- Bloco digestor modelo Marconi 4005 (Marconi, http://www.marconi.com.br);
- Fonte geradora de ddp ErnsLeitz GMBH Wetzlar 30A e 50V (Alemanha);
- Eletrodos de ferro e alumínio com dimensões de 0,15 x 3 x 10 cm.
- Centrífuga Sigma modelo 3K 30, velocidade máxima 30.000 r.p.m.(Sigma Laborzentrifugen GmbH, http://www.sigma-zentrifugen.de);
- Cromatógrafo a líquido Shimadzu (Shimadzu, http://www.shimadzu.com), bomba LC-10AD equipado com detector espectrofotométrico UV-Visível SPD-10AV, integrador Shimadzu C-R6A, coluna analítica Supelcosil C18 (15 cm x 4,6 mm, 5µm) e pré-coluna do mesmo material (20 x 1 mm) ambas (Supelco, http://www.sigmaaldrich.com/supelco);
- Sistema SPE Varian (Varian, http://www.varianinc.com), para pré-concentração simultânea de 20 amostras, cartuchos C18 (octadecilsilano endcaped) contendo 200 mg do adsorvente em tubos de 3 mL, Strata, (Phenomenex, http://www.phenomenex.com);
- Sistema de extração de surfactantes, para 500mL, (h=65 cm, ∅=3,5 cm), confeccionado no laboratório de hialotecnia do Departamento de Química da UFSM;
- Ultra-som modelo Bandelin Sonorex RK510 (Bandelin, http://www.schalltec.de/html/bandelin);
- Multímetro modelo Buker DT830B;

- Condutivímetro modelo Digimed CD-21 (Digimed, http://www.digimed.ind.br);
- Injetor-comutador manual confeccionado em acrílico;
- pHmetro modelo Q 400 BI, (Quimis Aparelhos Científicos, http://www.quimis.com.br).
- Espectrômetro Brucker DPX 200 opera a 200 MHz para ^{1}H.

3.1.2. Reagentes e Soluções

- Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água destilada-deionizada (< 5 $\mu S\ cm^{-1}$).
- Fonte de Fe^{2+} nos processos Fenton e foto-Fenton: Sulfato ferroso ($FeSO_4.7H_2O$) adicionado sólido;
- Soluções de peróxido de hidrogênio: 11,8% (v/v) preparadas de solução estoque 59% (v/v), em água destilada-deionizada;
- Soluções utilizadas nas determinações de H_2O_2 residual: preparadas conforme **Oliveira *et al***[63];
- Soluções utilizadas nas determinações de íons cloreto: preparadas conforme **Standard Methods**[64];
- Soluções para determinação de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO): preparadas conforme **Standard Methods**[64];
- Soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1:3, v/v) e hidróxido de sódio (NaOH)(6N) utilizadas nos ajustes de pH;
- Reagente Folin-Denis utilizado nas determinações de fenóis totais: preparado conforme **Ferreira *et al*.**[65];
- Solução de HCl etanólico 10% (m/m) para descontaminação da vidraria.

- Solução aquosa de HCl e hexametilenotetramino para limpeza dos eletrodos preparada conforme **Kobya *et al.***[56]
- Soluções utilizadas nas determinações de H_2O_2 residual: preparadas conforme **Jeffery *et al.***[66];
- Metanol ChromAR HPLC (Mallinckrodt, NJ, USA);
- Água previamente purificada por sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm, Millipore), para análises em HPLC;
- Acetona e acetato de etila, grau analítico, para extração em fase sólida e extração de surfactante, respectivamente;
- Solução de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) com trimetil silano (TMS) para as análises de ressonância magnética nuclear.

3.1.2.1. Solução aquosa de nonilfenol polietoxilado e efluente têxtil

Na elaboração dos estudos experimentais foram utilizadas soluções aquosas em concentrações de 20 e 40 mg L^{-1} de nonilfenol polietoxilado com 9 moles de óxido de etileno (NF9) disponibilizado por indústria de tensoativos.

As amostras de efluente têxtil foram fornecidas, também, por indústria conveniada com o Laboratório de Pesquisa em Tratamentos de Efluentes e Resíduos (LATER), coletadas na saída do processo de tingimento das fibras têxteis. As amostras foram acondicionadas em recipientes de material plástico, de 20 L, sob refrigeração a 4 °C. Os experimentos foram efetuados utilizando amostras sem diluição.

3.2. Métodos

3.2.1. Determinações analíticas

Com a finalidade de caracterizar a solução de nonilfenol polietoxilado (n=9) e o efluente têxtil, foram medidos parâmetros como: espectro de ressonância nuclear magnética de próton (RMN de ^{1}H), sólidos sedimentáveis (SD), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), pH, DQO, concentração de cloretos, condutividade e absorbância na região UV-visível. Com o objetivo, ainda, de avaliar a efetividade dos processos estudados, os seguintes parâmetros foram acompanhados:

- DQO;
- Absorbância na região UV-visível (200-800 nm);
- Concentração residual de H_2O_2;
- Concentração de fenol;
- Concentração de NF9.

3.2.1.1. Determinação da DQO

As determinações de DQO foram realizadas para o efluente têxtil conforme o **Standards Methods**[64].

3.2.1.2. Absorbância na região UV-visível

Com o intuito de avaliar o comportamento do efluente têxtil, antes e após aplicação dos processos, foram traçados espectros na região UV-visível 200-800 nm utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu modelo Multispec –1501, citado no item 3.1.1..

3.2.1.3. Determinação da concentração residual de H_2O_2

As determinações da concentração residual de H_2O_2 na solução sintética de NF9 foram efetuadas por sistema de injeção em fluxo conforme **Oliveira *et al.***[63], com exceção do uso de válvula solenóide. As amostras foram medidas diretamente do reator, no comprimento de onda de 446 nm, utilizando-se espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 124. A Figura 8 mostra o diagrama de fluxos deste sistema.

Na reação 24 pode-se verificar a formação do cátion peroxovanádio que possui uma coloração vermelha.

$$VO_3^- + 4\,H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3\,H_2O \qquad (24)$$

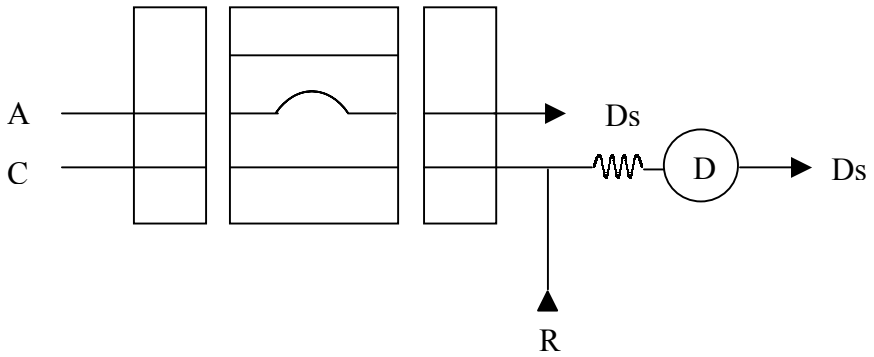

FIGURA 8 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo para determinação de H_2O_2. A – amostra, C – carreador (água deionizada), R – reagente (vanadato de amônio), D – detector (λ = 446 nm), Ds – descarte.

No caso do efluente têxtil as determinações de peróxido de hidrogênio residual foram feitas conforme método titrimétrico da permanganimetria[66].

3.2.1.4. Determinação da concentração de fenóis totais

As determinações de fenóis totais foram realizadas de acordo com **Ferreira *et al.***[65] utilizando o regente Folin-Denis, que oxida hidroxilas fenólicas em meio alcalino, formando compostos de coloração azul, medidos no comprimento de onda de 760 nm, com auxílio do espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 124.

As amostras coletadas do processo Fenton foram alcalinizadas e filtradas devido à interferência do Fe^{2+} frente à reação de oxidação.

O diagrama de fluxo deste sistema pode ser observado na Figura 9.

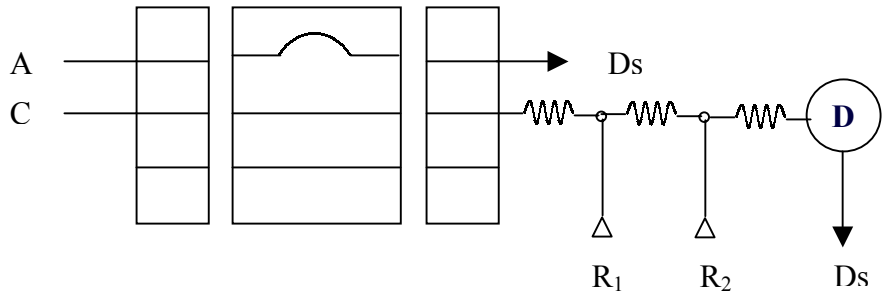

FIGURA 9 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo para determinação de fenóis totais. A – amostra, C – carreador (água deionizada), R_1 – solução alcalina (NaOH 0,5 M), R_2 – reagente Folin-Denis, D – detector (λ = 760 nm), Ds – descarte.

3.2.1.5. Determinação da concentração de NF9 por HPLC

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação de NF9 foram conforme **Ahel & Giger**[67], usando como fase móvel metanol:água 80:20 (v/v), volume da alça de injeção 20 μL, vazão de 1,1 mL min^{-1} e comprimento de onda de 277 nm, coluna analítica, fase reversa Supelcosil C18 (15 cm x 4,6 mm, diâmetro da partícula, 5 μm).

3.2.2. Pré-tratamento de eletrodos

Antes de cada processo de eletrocoagulação os eletrodos de ferro e alumínio foram devidamente limpos com acetona para retirar possíveis contaminações com gorduras. Logo após, foram submetidos por 10 e 2 minutos, respectivamente, a uma solução de limpeza preparada conforme **Kobya *et al.***[56].

3.2.3. Sistema de extração de surfactantes

Realizou-se a extração do surfactante nonilfenol polietoxilado do efluente têxtil utilizando-se procedimento descrito na norma austríaca (ÖNORM M 6253, Teil 1)[68] e no **Standards Methods**[64], com algumas modificações. O sistema consiste de coluna de vidro representada na Figura 10 pelo número 3, com difusor de vidro sinterizado, para a produção de bolhas por meio de bomba (número 1) acoplada a uma coluna menor contendo 100 mL de acetato de etila (número 2). Introduziram-se 25 mL da amostra a ser extraída, 300 mL de água deionizada, 30 mL de acetato de etila e 10 g de cloreto de sódio para evitar a formação de emulsão. Antes de adicionar o acetato de etila, a amostra permaneceu exposta ao ar, por 1 minuto, para homogeinização. Logo após, foi adicionado acetato de etila e o processo decorreu por 5 minutos, repetindo-se duas vezes. Depois desta etapa fez-se a separação, a desidratação e a evaporação do solvente, obtendo-se resíduo suscetível de análise. O método baseia-se na adsorção do surfactante na interface gás-líquido que é carreado para a fase orgânica. O esquema do sistema está mostrado na Figura 10.

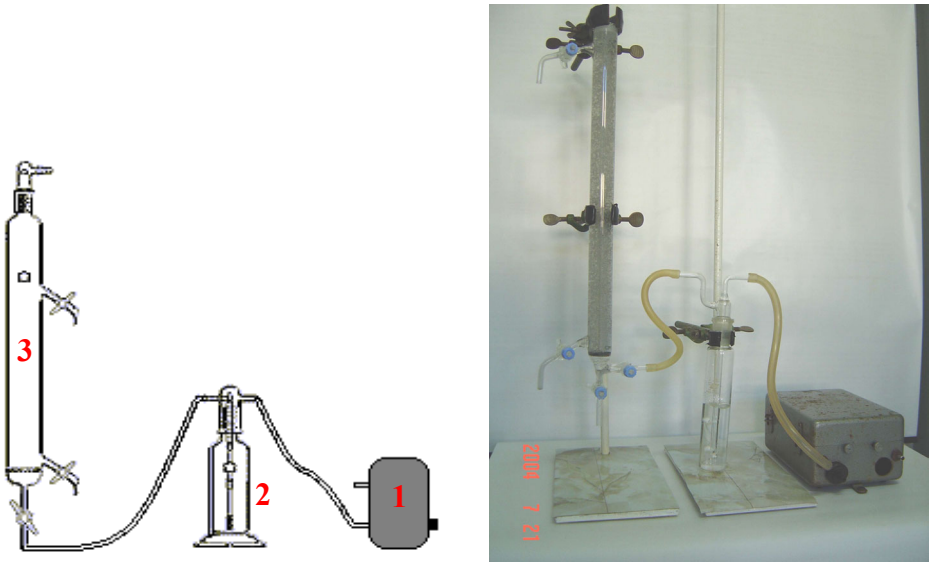

FIGURA 10 – Sistema de extração de surfactantes: (1) bomba de vácuo, (2) coluna menor contendo acetato de etila, (3) coluna maior contendo amostra e acetato de etila.

3.2.4. Sistema de extração em fase sólida

Além da necessidade de pré-concentração, o sistema de extração em fase sólida foi empregado devido à necessidade de retirar ferro e peróxido de hidrogênio das amostras tratadas pelo processo Fenton, a fim de que não interferissem nas determinações cromatográficas e não prejudicassem a coluna analítica. Assim a amostra foi purificada e pré-concentrada.

Com o objetivo de fazer a limpeza prévia do adsorvente (sílica gel modificada) utilizou-se 6 mL de cada um dos solventes orgânicos acetona e metanol. O condicionamento do adsorvente foi realizado, passando-se logo em seguida 6 mL de água milli-Q, nas mesmas condições da amostra, a fim de garantir condições mais reprodutíveis de adsorção do analito. As alíquotas retiradas do processo Fenton (10 mL) foram

submetidas à pré-concentração, sob vácuo, em cartuchos de fase estacionária C-18, a fim de reter o analito e liberar os possíveis interferentes. Fez-se lavagem com pequeno volume de água, para, em seguida, eluir a espécie de interesse com 5 mL de metanol. Determinou-se, então, a concentração do analito na amostra através de HPLC, empregando equipamento citado no item 3.1.1, e condições cromatográficas descritas no item 3.2.1.5..

3.3. Sistemas Reacionais

3.3.1. Descrição do sistema de eletrocoagulação

Na Figura 11 pode-se ver a representação do sistema utilizado para os ensaios de eletrocoagulação. Empregou-se reator em batelada com agitação magnética e aquecimento. Foram acoplados eletrodos de ferro ou alumínio de dimensões descrita no item 3.1.1., ligados à fonte de energia. Utilizou-se um amperímetro para o acompanhamento e fixação da corrente durante todo decorrer do processo. Um sistema de resfriamento também foi empregado com o objetivo de manter a temperatura constante. Para melhor entendimento do sistema reacional a sua fotografia pode ser observada.

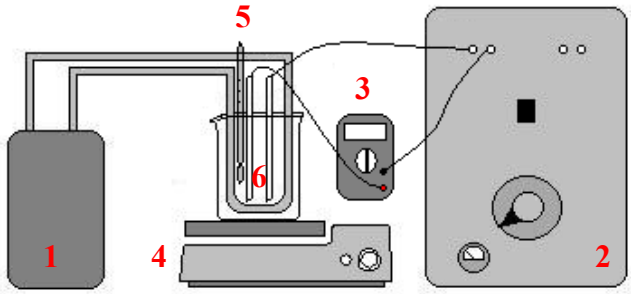

FIGURA 11 – Sistema de eletrocoagulação: (1) sistema de resfriamento, (2) fonte geradora, (3) amperímetro, (4) agitador magnético, (5) termômetro, (6) eletrodos.

3.3.2. Descrição do sistema Fenton

Os ensaios do processo Fenton, foram realizados em regime de batelada composto por reator descrito no item 3.1.1., e de agitação magnética.

3.3.3. Descrição do sistema Fenton eletroquímico

O sistema descrito anteriormente para eletrocoagulação (Figura 11) foi utilizado neste processo. Através da adição de peróxido de hidrogênio e a utilização de eletrodos de ferro obteve-se a reação Fenton.

3.3.4. Descrição do sistema foto-Fenton

A Figura 12 mostra a representação do sistema utilizado nos ensaios de foto-Fenton. O regime empregado foi de semi-batelada, constituído por um reator acoplado a uma câmara de foto-irradiação. Esta câmara contém uma lâmpada de mercúrio e uma coluna de quartzo disposta, adequadamente, no seu interior de maneira a maximizar a penetração da luz na solução. O líquido do reator passa constantemente através da coluna irradiada impulsionado por uma bomba peristáltica, descrita na seção 3.1.1..

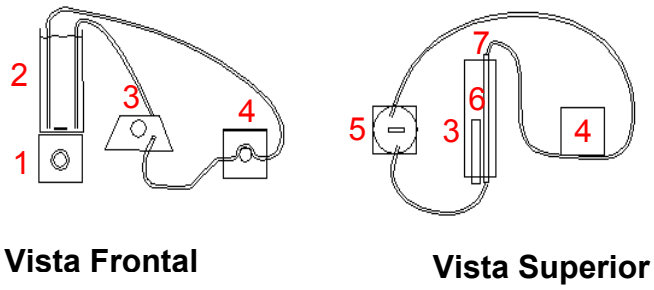

FIGURA 12 - Sistema foto-Fenton: (1) agitador magnético (2) béquer de polietileno (∅=12 cm, h=14 cm), com capacidade para 1000 mL, (3) câmara de fotoirradiação, (4) bomba peristáltica; (5) barra magnética, (6) lâmpada de mercúrio, (7) coluna de quartzo.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A questão central proposta neste trabalho foi investigar o comportamento do nonilfenol polietoxilado, dissolvido em efluente têxtil, frente a PAOs. Para o melhor entendimento do processo, foram realizados experimentos utilizando-se amostras preparadas em laboratório, contendo somente nonilfenol oxietilenado com 9 moles de óxido de etileno (NF9), em água. Algumas características desta espécie estão demonstradas na Tabela 5. O NF9 tem propriedades físico-químicas muito dependentes da temperatura, tornando-se menos solúvel, mais hidrofóbico, em temperaturas mais elevadas.

TABELA 5 - Características do reagente nonilfenol polietoxilado (com 9 moles de óxido de etileno), de acordo com a indústria fornecedora.

Parâmetros	Resultados
Teor de água (%)	0,1
pH (1% em água)	5 – 7
Ponto de turbidez (ºC)	53 – 56
Cor (APHA, max)	50
Viscosidade 25 ºC (cps)	245
Densidade (kg L^{-1})	1,06

A Figura 13 ilustra o espectro de absorção molecular na região do UV-visível do nonilfenol polietoxilado. Observa-se que o NF9 possui um pico de máxima absorbância em 277 nm.

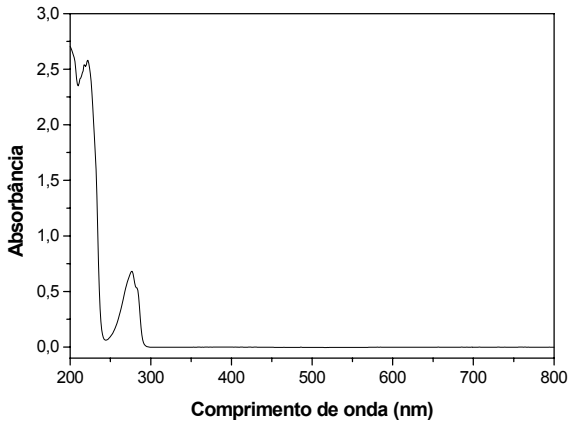

FIGURA 13 - Espectro de absorção molecular, da solução aquosa de NF9 (150 mg L^{-1}), na região UV-visível (200-800 nm).

Fez-se a caracterização do efluente têxtil antes da investigação da aplicação de PAOs no tratamento das amostras propriamente ditas.

Como pode ser constatado na Figura 14, o efluente pesquisado neste trabalho tem uma coloração escura (preto-azulado) e com alta concentração de compostos orgânicos aromáticos, o que pode ser observado pela absorção entre 200 e 300 nm.

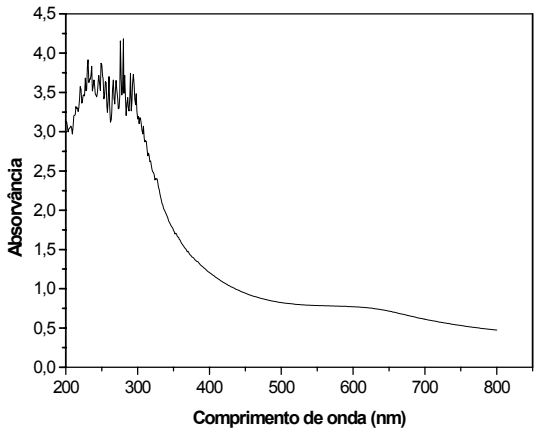

FIGURA 14 - Espectro de absorção molecular, do efluente têxtil concentrado, na região UV-visível (200-800 nm).

Na Tabela 6 estão citados os resultados obtidos em testes preliminares de caracterização de parâmetros relevantes do efluente têxtil, antes de dar início ao tratamento do efluente.

TABELA 6 - Caracterização química e física do efluente têxtil bruto realizada no laboratório (n=3).

Parâmetros	**Resultados**
Cl^- (mg L^{-1})	75,7
pH	8,1
DQO (mg L^{-1} de O_2)	1136,5
Condutividade (mS cm^{-1})	3,7
Sólidos Sedimentáveis (mL L^{-1})	< 0,1
Sólidos Suspensos (mg L^{-1})	80
Sólidos Totais (mg L^{-1})	2815

Na Tabela 7 podem ser vistos os valores médios dos parâmetros físico-químicos determinados na estação de tratamento, pela indústria conveniada, fornecedora do efluente (referente ao mês de março de 2004), pode-se verificar que a concentração de surfactante não foi detectada. Uma explicação para esta medida está no método MBAS (substâncias ativas ao azul de metileno) utilizado na determinação que mede somente surfactantes da classe aniônicos e não os estudados neste trabalho (não iônicos).

TABELA 7 - Caracterização química e física do efluente têxtil bruto, segundo dados da indústria fornecedora (valores médios referentes ao mês de março de 2004).

Parâmetros	**Unidade**	**Resultados**
Alumínio	mg L^{-1}	1,20
DBO	mg L^{-1}	106
DQO	mg L^{-1} de O_2	372
Ferro	mg L^{-1}	0,25
Fósforo	mg L^{-1}	0,11
Nitrogênio total	mg L^{-1}	13,5
pH	-	7,0
Sólidos Sedimentáveis	mL L^{-1}	<10
Sólidos Suspensos Totais	mg L^{-1}	39,0
Temperatura	ºC	19,0
Surfactantes	mg MBAS L^{-1}	n. d.

4.1. Determinação da concentração de NF9 em solução aquosa

Primeiramente, injetaram-se soluções aquosas de nonilfenol polietoxilado no cromatógrafo a líquido, para acompanhar o comportamento dos picos. Identificou-se o NF9 no tempo de retenção de 14 minutos.

O pico característico do nonilfenol polietoxilado pode ser observado na Figura 15.

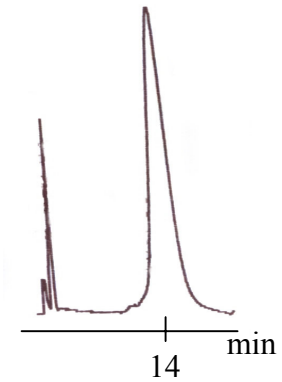

FIGURA 15 – Cromatograma obtido por HPLC-UV do NF9 em solução aquosa, Concentração 40 mg L^{-1}, Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Testes de recuperação de NF9 foram empregados para se ter certeza da quantidade de efluente que poderia ser utilizada no equipamento de extração de surfactantes. Assim sendo, antes de iniciar determinações no efluente têxtil foram feitas adições da solução aquosa de nonilfenol polietoxilado no sistema de extração de surfactantes avaliadas por HPLC.

Foram adicionadas as concentrações de 5, 20, 40 e 60 mg L^{-1} em água e verificou-se que, quanto maior a concentração do composto, menor é a recuperação de nonilfenol polietoxilado pelo sistema. Este comportamento pode ser devido à maior formação de emulsão na interface líquido-acetato de etila, pois ocorre a saturação do acetato de etila com o composto.

Pode-se verificar na Figura 16, que, com a adição de 60 mg L^{-1}, tem-se uma recuperação de 82% do surfactante de estudo.

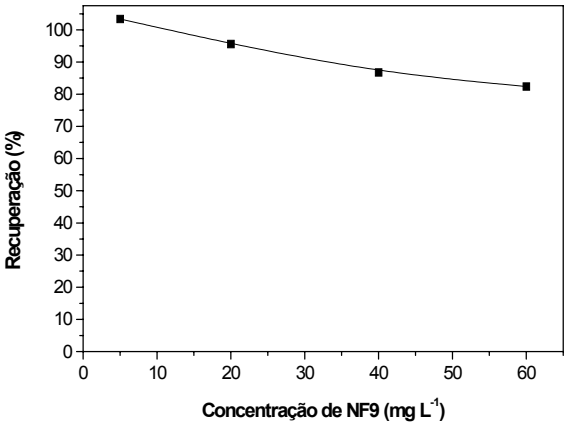

FIGURA 16 - Teste de recuperação de NF9 adicionado ao sistema de extração de surfactantes.

4.2. Determinação da concentração de NF9 em efluente têxtil

Diante dos dados apresentados, decidiu-se acrescentar 25 mL do efluente têxtil no sistema de extração de surfactantes, para se conseguir uma recuperação máxima do NF9.

Então, verificou-se a concentração de nonilfenol polietoxilado no efluente têxtil, colocando-se 25 mL do efluente no sistema de extração de surfactantes. Após a separação, evaporação do solvente e eluição com 10 mL de metanol a amostra foi injetada no HPLC e medida, como pode ser constatado através da Figura 17. Concluiu-se mediante curva analítica que a amostra continha, aproximadamente, 20 mg L^{-1} de nonilfenol polietoxilado.

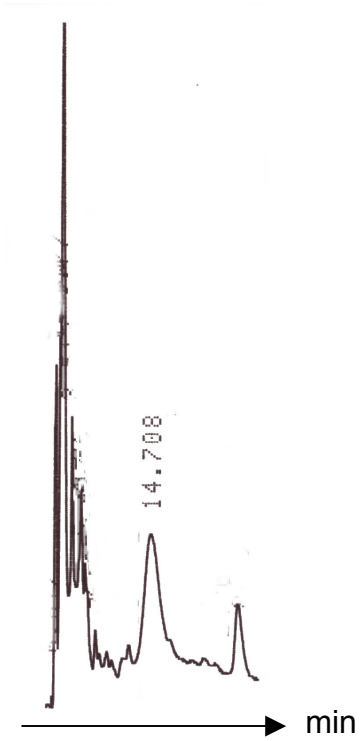

FIGURA 17 – Cromatograma do extrato do efluente têxtil contendo 20 mg L^{-1} de nonilfenol polietoxilado. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Observou-se a semelhança entre os picos das Figuras 15 e 17, além do mesmo tempo de retenção em torno de 14 min para as duas amostras (solução aquosa de NF9 e efluente têxtil).

Com o objetivo de confirmar a presença de nonilfenol polietoxilado foi adicionado 20 mg L^{-1} da solução de NF9 no efluente têxtil, durante o processo de extração de surfactante, havendo a elevação do pico, o que pode ser verificado na Figura 18.

FIGURA 18 – Cromatograma do extrato do efluente têxtil contendo nonilfenol polietoxilado com adição de 20 mg L^{-1} de solução de NF9, durante o processo de extração de surfactante. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Também, para a identificação do composto estudado, foram feitas injeções da amostra correspondente, em diferentes comprimentos de onda, sabendo-se que em 222 nm deve haver o crescimento do pico e, em 245 e 300 nm, o desaparecimento do mesmo. Através da Figura 19 pode-se verificar este comportamento do pico.

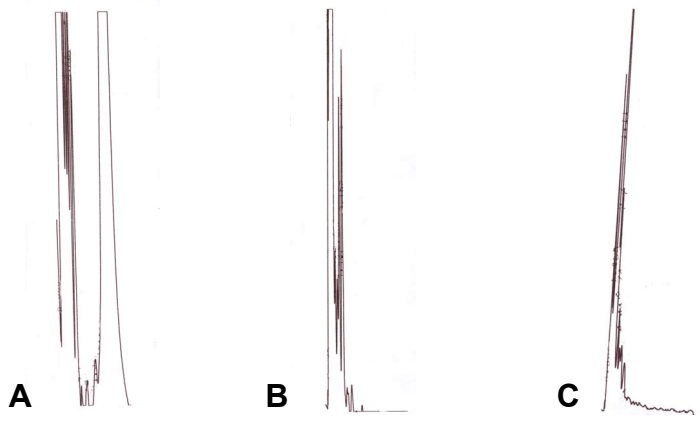

FIGURA 19 – Cromatogramas do extrato do efluente têxtil contendo 20 mg L^{-1} de nonilfenol polietoxilado obtidos em diferentes comprimentos de onda. (A) 222 nm, (B) 245 nm e (C) 300 nm, Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Ainda com a finalidade de verificar a existência de nonilfenol polietoxilado no efluente têxtil, foi feito espectro de Ressonância Magnética Nuclear. Para isto, fez-se o *clean up* da amostra através do método descrito no item 3.2.3., para extração do surfactante, utilizando-se 100 mL de efluente. Na Figura 20, tem-se o espectro de ressonância magnética nuclear de NF9 contido no efluente. Por se tratar de efluente têxtil, os picos não estão bem definidos. Mas pode-se observar a concordância com o espectro de RMN feito do nonilfenol polietoxilado concentrado, apresentado na Figura 21. Observam-se os picos característicos do anel aromático absorvendo entre 6 e 7,5, dos grupos etoxil entre 3 e 4,5 e da cadeia alquil, com absorção entre 0,5 e 1,5.

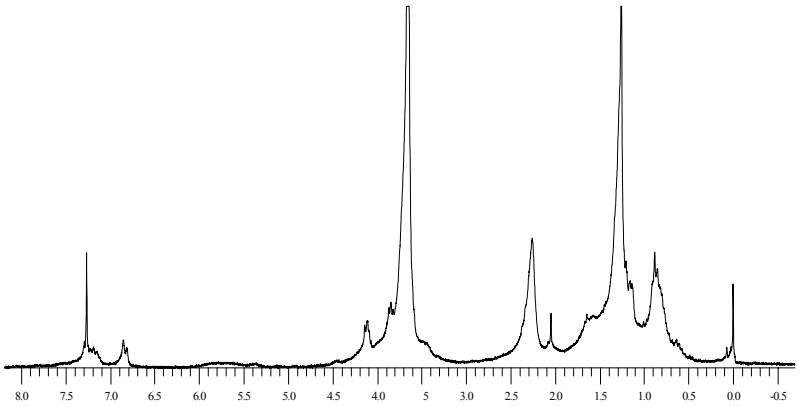

FIGURA 20 - Espectro de RMN H^1 do efluente têxtil contendo nonilfenol polietoxilado.

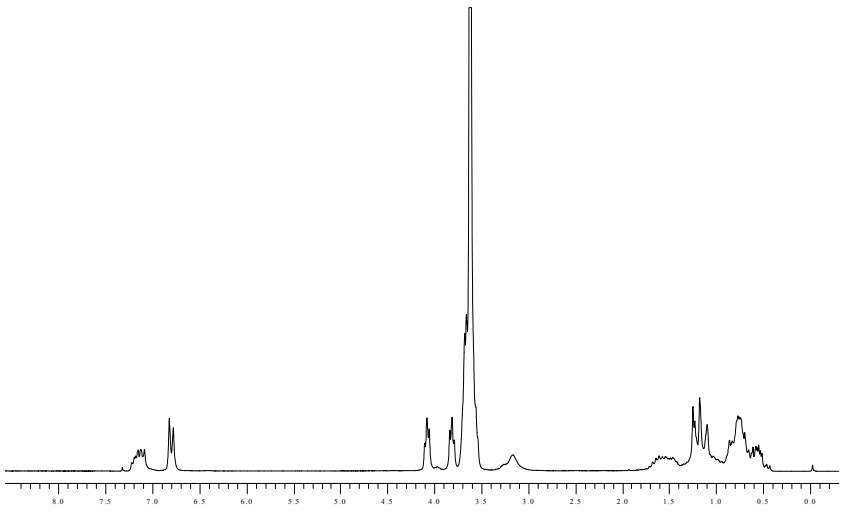

FIGURA 21 - Espectro de RMN H^1 do nonilfenol polietoxilado (NF9) concentrado.

4.3. Planejamento fatorial

Em um primeiro momento, antes de investigar a ação dos PAOs na degradação do nonilfenol polietoxilado em efluente têxtil, realizou-se um planejamento fatorial utilizando-se NF9 em solução aquosa, com a função de adequar todas as variáveis de forma a criar as melhores condições de trabalho; além de avaliar a ação dos PAOs na ausência de possíveis interferentes. O parâmetro avaliado foi à redução de NF9 por meio de medidas de HPLC. A partir disto, as condições experimentais utilizadas no tratamento do efluente têxtil seguiram aquelas pré-estabelecidas a partir da solução aquosa.

4.3.1. Processo eletrocoagulação

4.3.1.1. Processo eletrocoagulação aplicado à solução aquosa de NF9

Para a adequação das condições experimentais de degradação do composto NF9 utilizou-se planejamento fatorial 2^4. Efetuando-se 16 experimentos, realizados, todos, em duplicata (Tabela 8). Os fatores constantes no processo foram: (a) volume de solução: 500 mL, (b) concentração de cloreto de sódio: 2800 mg L^{-1}, (c) distância entre os eletrodos: 3,5 cm, (d) área imersa do eletrodo: 24 cm^2 e (e) tempo de reação: 30 minutos. Foram estabelecidas como variáveis do sistema: (a) concentração de NF9: 20 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} (faixa de concentração de NF9 encontrada no efluente têxtil). (b) Natureza dos eletrodos: ferro e alumínio. (c) temperatura: 30 e 60 °C. (d) Corrente: 1 e 1,5 A. O pH não foi variado por se encontrar na faixa ideal (de 4 a 8) para o respectivo tratamento[50,61,62]. Foram coletadas alíquotas de 10 mL antes do início do processo e ao seu final. Estas alíquotas foram centrifugadas, filtradas e tiveram pH ajustados em 5,0 para posterior análise através de HPLC.

TABELA 8 - Planejamento fatorial para o sistema de eletrocoagulação. Condições: 500 mL de solução aquosa de NF9, pH 5, tempo reacional: 30 min.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
(a) Concentração NF9 (mg L^{-1})	20	40
(b) Temperatura (^{o}C)	30	60
(c) Corrente (A)	1,0	1,5
(d) Eletrodo	Ferro	Alumínio

Experimentos	Variáveis				Redução NF9 (%)	RSD (%)
	(a)	(b)	(c)	(d)		
1	-	-	-	-	71	1,1
2	+	-	-	-	62	3,1
3	-	+	-	-	53	41,4
4	+	+	-	-	46	1,5
5	-	-	+	-	84	4,4
6	+	-	+	-	77	3,4
7	-	+	+	-	65	14,7
8	+	+	+	-	70	10,6
9	-	-	-	+	92	5,7
10	+	-	-	+	65	0,4
11	-	+	-	+	92	3,7
12	+	+	-	+	80	13,0
13	-	-	+	+	92	2,3
14	+	-	+	+	87	1,3
15	-	+	+	+	97	2,5
16	+	+	+	+	91	0,5

Os efeitos principais das variáveis foram estimados obtendo-se:

(a) = -8,55% (concentração de NF9)

(b) = -4,11% (temperatura)

(c) = 13,05% (corrente)

(d) = 20,93% (material do eletrodo)

Analisando-se os efeitos principais das variáveis e aplicando-se tratamento estatístico adequado pode-se afirmar que a concentração de NF9, a corrente e o material do eletrodo são efeitos significativos no rendimento do processo. Por outro lado, a temperatura demonstrou, estatisticamente, não atuar sobre a degradação de NF9.

Pode-se perceber, através dos resultados apontados acima, que a concentração de NF9 obteve um valor negativo, concluindo-se que, quanto menor a concentração de NF9, maior será a sua degradação frente à eletrocoagulação. O mesmo comportamento também foi observado por **Kim *et al.***[69], que utilizaram eletrocoagulação na descoloração de corantes reativos e dispersos. Os autores verificaram que, maiores concentrações de substrato requerem maiores massas de coagulante eletrogerado. **Can *et al.***[70] investigaram a degradação de corantes reativos e constataram que o pH final e a massa de alumínio dissolvida no ânodo são independentes da concentração de corante, que, neste caso, também demonstrou as mesmas características citadas anteriormente, de redução da eficiência do processo de eletrocoagulação quando a concentração de substrato foi elevada.

Considerando-se a corrente, observou-se o contrário: o rendimento do processo é diretamente proporcional à corrente aplicada. Maiores correntes devem gerar maiores concentrações de hidróxidos metálicos. Convertendo-se corrente a densidade de corrente temos que a faixa de trabalho foi de 416-625 mA cm^{-2}. **Adhoum & Monser**[53], em estudo da remoção de compostos fenólicos do efluente de produção de óleo de oliva, observaram que, com o aumento da densidade de corrente, a remoção de fenóis foi mais acentuada. Segundo os autores, isto se deve

ao fato de que a corrente, não somente determina a dosagem de coagulantes, mas também a produção de bolhas e o tamanho e crescimento dos flocos, o que pode influenciar na eficiência do tratamento[53].

Com relação à natureza do eletrodo pode-se afirmar que esta variável é, sem dúvida, a de maior influência no sistema. Uma alta eficiência de corrente é gerada pela grande área de superfície do eletrodo. O eletrodo de alumínio mostrou ser o mais adequado na degradação de NF9. **Picard *et al.***[71] verificaram que a utilização de eletrodos de alumínio provoca uma reação independente da aplicação de uma diferença de potencial (equação 25). Esta reação acontece através da dissolução de alumínio no meio líquido provocada pelo ataque de íons hidroxila à superfície do eletrodo. Como conseqüência disto, temos a formação de flocos de hidróxido de alumínio à maximização da geração de hidrogênio nascente, espécie esta que já é eletrogerada a partir da eletrólise da água (equação 19, seção 2.7.1). O aumento da formação de hidrogênio deve provocar o aumento da taxa de flotação no meio. Esta série de fenômenos inerentes à utilização de eletrodo de alumínio coloca-se como uma possível explicação para os melhores rendimentos alcançados sob estas condições.

$$2\ Al + 6\ H_2O + 2\ OH^- \leftrightarrows 2\ Al(OH)_4^- + 3\ H_2 \qquad (25)$$

No gráfico demonstrado na Figura 22, é possível observar a curva de degradação do NF9 em solução aquosa através do processo de eletrocoagulação sob as melhores condições alcançadas.

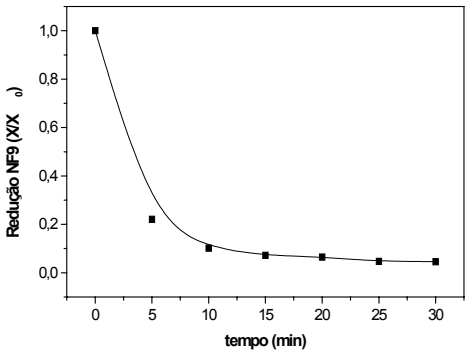

FIGURA 22 – Degradação de NF9 através do processo de eletrocoagulação sob as melhores condições alcançadas. Condições experimentais: Solução de 40 mg L^{-1} de NF9, 60 ^{0}C, 1,5 A, eletrodo de alumínio. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

A Figura 22 demonstra que, em 10 min de reação, há uma degradação acima de 80%, ocorrendo uma gradativa estabilização da redução de NF9 no sistema. Depois de 15 min, alcançou-se redução de NF9 de até 95%.

Ciorba *et al.*[72] obtiveram resultados semelhantes em seu estudo de remoção de NP4EO, NP16EO e NP40EO através de coagulantes gerados eletroquimicamente. Os autores utilizaram eletrodos de alumínio e aço inoxidável e verificaram reduções de DQO de até 80% para o composto NP4EO. No entanto, para os surfactantes NP16EO e NP40EO, o decaimento de DQO de apenas 50%. No entendimento dos autores este comportamento é provocado pelo maior caráter hidrofílico destes surfactantes que apresentam cadeias etoxiladas maiores. Em função disto eles devem ter menor tendência de adsorção nos flocos gerados fazendo com que permaneçam em solução. O balanço hidrofílico-lipofílico

influencia o processo de adsorção que ocorre na superfície do coagulante eletroquimicamente gerado.

4.3.1.1.1. Variação do pH da solução aquosa de NF9

O pH é um dos mais importantes fatores em um sistema químico. considerando o processo de eletrocoagulação, os seus efeitos advêm, dentre outras coisas, da sua variação durante o decorrer do experimento. Este fenômeno, pro sua vez, é fortemente dependente da natureza do eletrodo e do pH inicial do meio[57]. Além disto, os efeitos do pH refletem-se na eficiência da corrente e na solubilidade dos hidróxidos metálicos[17].

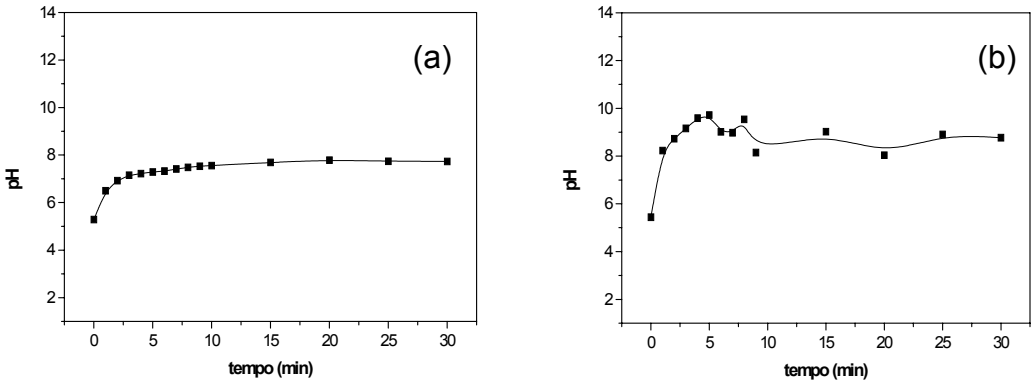

FIGURA 23 - Variação do pH durante o processo de eletrocoagulação da solução aquosa de NF9. Condições: 40 mg L^{-1} de NF9; 60 °C; 1,5 A. (a) eletrodo de alumínio e (b) eletrodo de ferro.

A Figura 23 (a) demonstra a variação do pH durante o tratamento de eletrocoagulação utilizando-se eletrodo de alumínio. O pH inicial da solução foi fixado em 5. Verificou-se um aumento a 6 após 30 s de reação para, finalmente, estabilizar-se em 7,5 a partir de 10 min. A elevação do pH é constantemente referenciada na literatura[17,20,57] quando se inicia em meio ácido, e pode ser explicada como evolução de hidrogênio dos

cátodos (equação 19, seção 2.7.1). Segundo **Chen *et al.***[57] em condições ácidas o CO_2 vai ser liberado do meio aquoso em função de distúrbios provocados pelas bolhas de H_2. Este fenômeno acarreta o aumento no pH.

Foi verificado que a faixa ideal de pH para eletrocoagulação com eletrodos de alumínio é de 4 a 6. Em pH inferior a 2 não ocorre a precipitação de hidróxido de alumínio. Por outro lado, em pH superior a 10, aumenta a solubilidade do $Al(OH)_3$ através do deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da geração de AlO_2^-. A partir disto, pode-se considerar faixas extremas de pH menos adequadas para os tratamentos de água ou efluentes[53].

A Figura 23 (b) indica o comportamento do pH durante o processo de eletrocoagulação utilizando-se eletrodo de ferro. Em 30 s de reação tem-se a elevação brusca do pH de 5 para 7; em estágios mais avançados de reação, o pH chega a alcançar 10, para, em seguida, tornar-se relativamente estável em pH próximo a 8.

No caso do eletrodo de ferro, dois mecanismos podem ocorrer[54]:

Mecanismo 1

$$4\ Fe_{(s)} + 10\ H_2O_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow 4\ Fe(OH)_{3(s)} + 4\ H_{2(g)} \qquad (26)$$

Mecanismo 2

$$Fe_{(s)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)} \qquad (27)$$

O hidróxido de ferro formado no meio aquoso é uma suspensão gelatinosa que pode remover poluentes por complexação ou atração eletrostática, seguida por coagulação[52]. Em condições ácidas, o Fe^{3+} pode apresentar-se hidratado e as espécies $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)_3$ podem estar presentes[54]. Em meio alcalino, os íons $Fe(OH)_6^-$ e $Fe(OH)_4^-$ podem ser encontrados[54].

Observando-se o perfil do pH utilizando-se tanto eletrodos de ferro como de alumínio pode-se afirmar que a estabilização do pH é uma característica do processo de eletrocoagulação.

4.3.1.2. Processo eletrocoagulação aplicado à efluente têxtil

As melhores condições previamente definidas através do planejamento fatorial 2^4 para a solução aquosa foram utilizadas no tratamento do efluente têxtil para verificar o comportamento do NF9.

O efluente utilizado foi previamente filtrado a vácuo para retirar partículas maiores. O pH inicial do sistema ficou em torno de 8.

Para a determinação do espectro de absorbância na região UV-visível, as amostras coletadas (10 mL) foram centrifugadas, filtradas e o pH foi regulado para 5, para daí então fazer-se a medida espectrofotométrica.

Na determinação da DQO, o mesmo procedimento foi adotado eliminando-se a etapa de adequação do pH.

Para medir por HPLC, o método de extração de surfactantes foi efetuado, adicionando-se 25 mL de amostra filtrada na coluna (Figura 10). Depois das etapas de separação, evaporação e eluição do efluente, já descritas anteriormente (item 3.2.3), injetou-se o extrato no HPLC.

Na Figura 24 pode-se verificar o espectro de absorbância do efluente têxtil antes e após o processo de eletrocoagulação, utilizando-se eletrodo de alumínio.

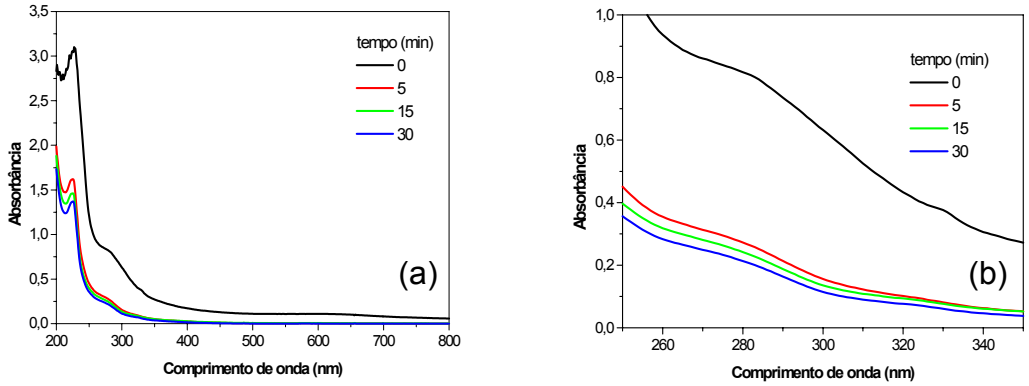

FIGURA 24 - (a) Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil diluído 1:5 (v/v), antes e após eletrocoagulação. Condições: Eletrodo de alumínio, 60 ^{0}C, 1,5 A. (b) Expansão do espectro de absorbância do efluente têxtil na região de interesse de 250-350 nm.

Através do espectro de absorbância UV-visível, pode-se observar que o efluente têxtil contém uma alta carga orgânica absorvendo na faixa de 200 a 300 nm, provavelmente, várias espécies contendo anéis aromáticos, que decaem no tratamento. Também pode ser verificado na Figura 24 (b) que a absorbância no comprimento de onda 277 nm diminui consideravelmente após 30 min de eletrocoagulação.

Na Figura 25 (a) pode-se verificar o espectro de absorbância molecular do efluente têxtil antes e após o processo de eletrocoagulação utilizando-se eletrodo de ferro.

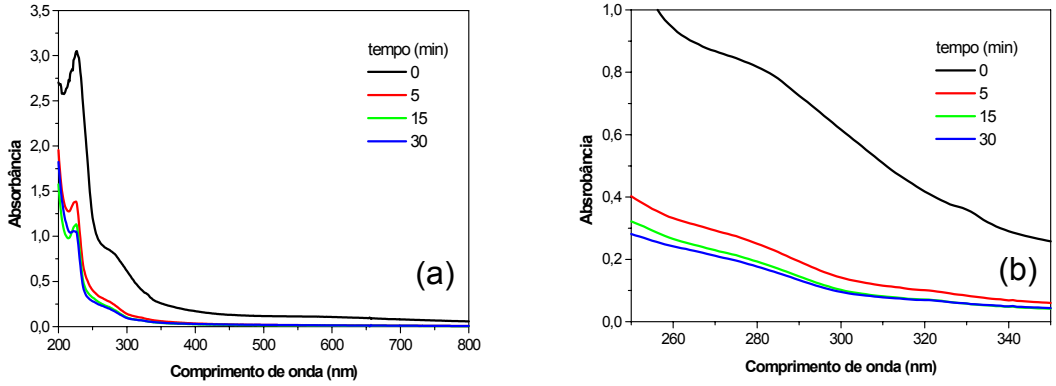

FIGURA 25 - Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil diluído 1:5 (v/v), antes e após eletrocoagulação. Condições: Eletrodo de ferro, temperatura de 60 ^{0}C, corrente 1,5 A. (b) Expansão do espectro de absorbância do efluente têxtil.

Fazendo-se a eletrocoagulação com eletrodos de ferro observa-se o mesmo comportamento verificado com eletrodos de alumínio. Também há uma redução bastante acentuada da absorbância em 277 nm (Figura 25 (b)).

Estes resultados estão de acordo com os as reduções de NF9 avaliadas por HPLC, observadas na Figura 27.

Na figura 26 (a), verifica-se a redução da demanda química de oxigênio no processo de eletrocoagulação utilizando-se eletrodo de alumínio.

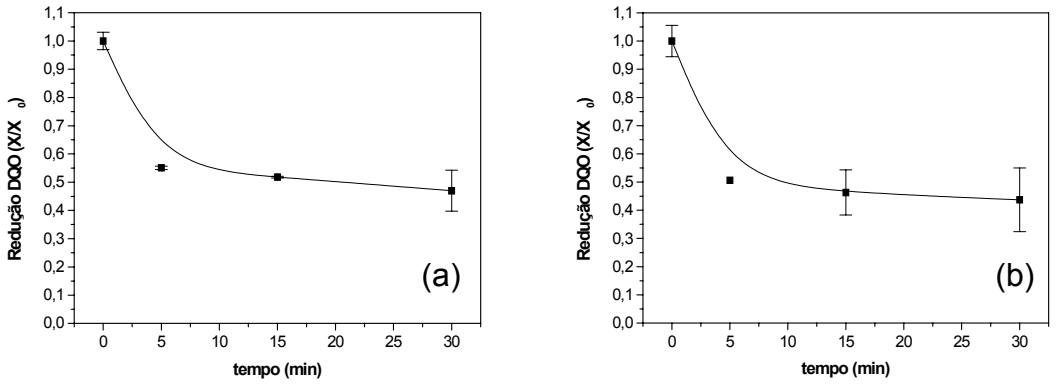

Figura 26 – Redução de DQO do efluente têxtil após 30 min de eletrocoagulação. Condições: temperatura de 60 ^{0}C. (a) eletrodo de alumínio, corrente 1,5 A. (b) eletrodo de ferro, corrente 1 A.

Nota-se na Figura 26 (a), que houve uma redução de DQO de, aproximadamente, 50%, já em 15 min de tratamento.

Exatamente o mesmo comportamento pode ser verificado na Figura 26 (b), utilizando-se eletrodos de ferro para a degradação do efluente por eletrocoagulação. Também houve uma redução de DQO de, aproximadamente, 50% após 15 min de tratamento.

A redução de DQO foi praticamente a mesma utilizando-se eletrodos de alumínio e de ferro. Este comportamento está de acordo com **Bayramoglu *et al.***[73] que utilizaram eletrodos de ferro e alumínio na degradação de efluente têxtil; obtiveram resultados semelhantes na remoção de DQO, porém os autores observaram degradação melhor do efluente em pH neutro ou levemente alcalino, com eletrodo de ferro. Esta poderia ser uma explicação para remoção semelhante de matéria orgânica, já que os experimentos foram iniciados em pH levemente alcalino. Este comportamento seria exclusivo do efluente, pois, para solução aquosa de NF9, o que se observou foi uma degradação maior com eletrodo de alumínio.

A degradação da matéria orgânica não atingiu valores acima de 50% por meio de eletrocoagulação. Valores equivalentes foram obtidos por **Lin**

& Peng[74] que desenvolveram um tratamento para efluente têxtil contendo alta carga orgânica (entre 800 e 1600 mg L^{-1}) e forte coloração, empregando coagulação química, oxidação eletroquímica e lodo ativado, em processo contínuo, os autores obtiveram uma eficiência de remoção de DQO entre 40 e 60%. Uma explicação para o valor encontrado seria a condutividade do efluente têxtil ser baixa, pois preferiu-se utilizá-lo concentrado sem adicionar qualquer tipo de eletrólito.

A remoção de DQO também foi estudada por **Lai & Lin**[75], para efluente de polimento mecânico, por processo de eletrocoagulação. Os autores utilizaram várias combinações de eletrodo Fe/Fe, Al/Al, Al/Fe, Fe/Al e Ti/Fe e observaram comportamento semelhante de decaimento da DQO, todos acima de 70%. Também foi verificado que, sem a adição de um eletrólito, a redução de DQO foi menor (63%) do que quando houve o acréscimo de quantidade determinada de NaCl (73,5%).

A Figura 27 mostra a redução de NF9 determinado no efluente têxtil através de HPLC.

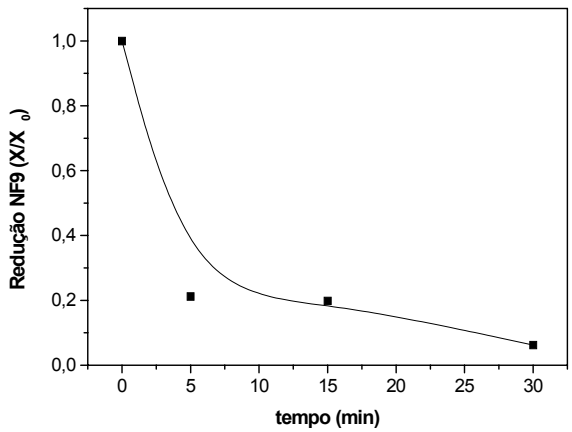

FIGURA 27 - Curva de degradação de NF9 em efluente têxtil, por meio de tratamento de eletrocoagulação. Condições experimentais: 60 ^{0}C, 1,5 A, eletrodo de alumínio. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 μm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 μL.

Através da Figura 27 pode-se confirmar a eficiência da redução de NF9 após o tratamento com eletrocoagulação utilizando-se eletrodo de alumínio.

O mesmo comportamento foi verificado empregando-se eletrodo de ferro, atingindo-se degradação acima de 90%.

Os valores de DQO encontrados não estão de acordo com os resultados obtidos para a degradação de NF9 avaliada por HPLC. Uma explicação poderia ser a baixa condutividade do efluente, que consegue reduzir consideravelmente o NF9, mas não a quantidade de matéria orgânica existente no sistema.

4.3.1.2.1. Variação do pH do efluente têxtil

As figuras abaixo apresentam a variação do pH durante o processo de eletrocoagulação aplicado ao efluente têxtil.

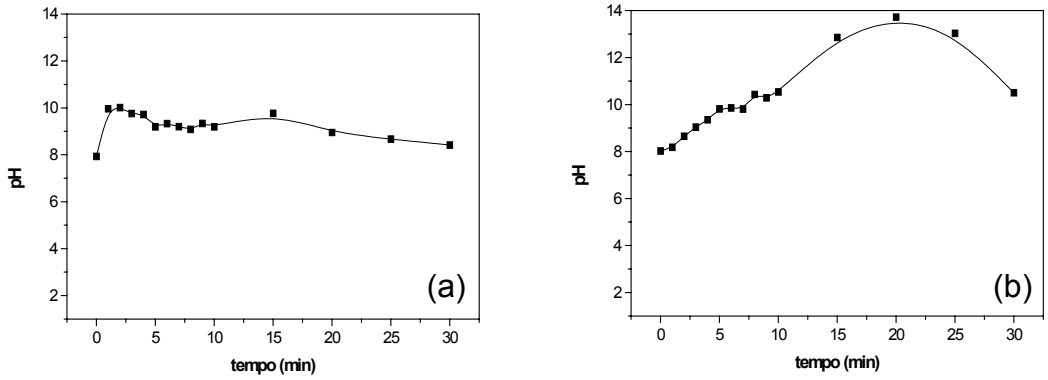

FIGURA 28 - Variação pH do efluente têxtil durante a eletrocoagulação. Condições: temperatura 60 ^{0}C. (a) eletrodo de alumínio e 1,5 A. (b) eletrodo de ferro e 1,0 A.

Nota-se um comportamento parecido com o anteriormente citado, realizado com solução aquosa de NF9.

Com relação à Figura 28 (a), que demonstra o tratamento de eletrocoagulação utilizando-se eletrodo de alumínio, verifica-se uma estabilização do pH após 5 min de reação. Como já foi descrito anteriormente, o processo estudado para remoção de NF9 tem esta característica de tampão.

Chen *et al.*[57] trabalhando com efluente de restaurantes contendo uma elevada taxa de óleos e gorduras, propuseram duas hipóteses para o decréscimo do pH durante o tratamento de eletrocoagulação. Primeiramente, os autores sugeriram que, quando se inicia com pH básico, e se houver Ca^{2+} e Mg^{2+} no meio, estes podem coprecipitar com hidróxido de alumínio, levando a uma diminuição do pH. Outra razão para o comportamento acima, foi atribuída ao caráter anfótero do hidróxido do alumínio, que leva a ocorrência da reação 28 abaixo descrita, em pH altamente alcalino, proporcionando um decréscimo no pH.

$$Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrows Al(OH)^-_4 \qquad (28)$$

Através da Figura 28 (b) verifica-se uma elevação no pH de 10 para 13 entre 10 e 20 min de reação. Após este tempo o pH tende a baixar novamente para 10. Como já foi visto anteriormente, o pH da eletrocoagulação empregando-se eletrodo de ferro é um pouco mais instável que utilizando-se eletrodo de alumínio. No entanto a remoção de DQO foi a mesma.

4.3.2. Processo Fenton

4.3.2.1. Processo Fenton aplicado à solução aquosa de NF9

Para o processo Fenton também houve a fixação das melhores condições na redução de NF9, através do planejamento fatorial 2^2, efetuando-se 8 experimentos, em duplicata (Tabela 9). As constantes escolhidas para o sistema foram volume de solução sintética de 1000 mL,

pH 3 e o tempo reacional de 5 minutos. Novamente para este tratamento foi variada a concentração de NF9 em 20 e 40 mg L^{-1} pela mesma razão citada anteriormente (item 4.3.1.1). As concentrações de ambos os reagentes foram variadas, numa faixa de 20 e 40 mg L^{-1} para o Fe^{2+} e 60 e 100 mg L^{-1} para o H_2O_2, respeitando-se as proporções já estudadas na literatura. Ao término do processo as amostras coletadas foram inseridas no sistema de extração em fase sólida já devidamente acondicionado e eluídas com 5 mL de metanol, para então serem injetadas no HPLC.

TABELA 9 - Planejamento fatorial para o sistema Fenton. Condições: Volume de solução de NF9 1000 mL, pH 3 e tempo reacional de 5 min.

Variáveis	**Nível (-)**	**Nível (+)**
(a) Concentração NF9 (mg L^{-1})	20	40
(b) Fe^{2+} (mg L^{-1})	20	40
(c) H_2O_2 (mg L^{-1})	60	100

Experimentos	**Variáveis**			**Redução NF9 (%)**	**RSD (%)**	**H_2O_2 residual (%)**
	(a)	(b)	(c)			
1	-	-	-	90,23	4,09	86
2	+	-	-	69,46	3,93	92
3	-	+	-	93,89	6,67	86
4	+	+	-	92,61	3,94	79
5	-	-	+	95,79	1,17	92
6	+	-	+	87,55	9,68	93
7	-	+	+	95	0	89
8	+	+	+	86,36	4,33	99

Os efeitos principais das variáveis foram estimados obtendo-se:

(a) = -7,77% (concentração de NF9)

(b) = 5,73% (concentração de Fe^{2+})

(c) = 5,12% (concentração de H_2O_2)

Através da análise dos resultados verifica-se que todos fatores investigados foram significantes no processo Fenton. A concentração de NF9, novamente possuiu um valor negativo, podendo-se concluir, da mesma forma anterior que quanto menor a concentração maior o rendimento da degradação de NF9 frente ao tratamento proposto.

Os valores obtidos para a concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio foram muito semelhantes podendo-se deduzir que estes fatores afetam o sistema em análogas proporções.

Chamarro *et al.*[76] estudaram a degradação de compostos orgânicos como 4-clorofenol, 2,4 diclorofenol e nitrobenzeno (refratários ao tratamento biológico) por reagente Fenton e observaram que este processo proporciona um aumento na biodegradabilidade. Através destes experimentos os autores concluíram que a dosagem de peróxido é essencial para obter-se uma melhor eficiência de degradação, ou seja, a extensão da oxidação será determinada por este reagente, enquanto que a quantidade de ferro influencia na cinética de reação. A eliminação total de carbono orgânico requer alta concentração de oxidante e elevado tempo de residência.

A Figura 29 demonstra a cinética de degradação de NF9 em solução aquosa.

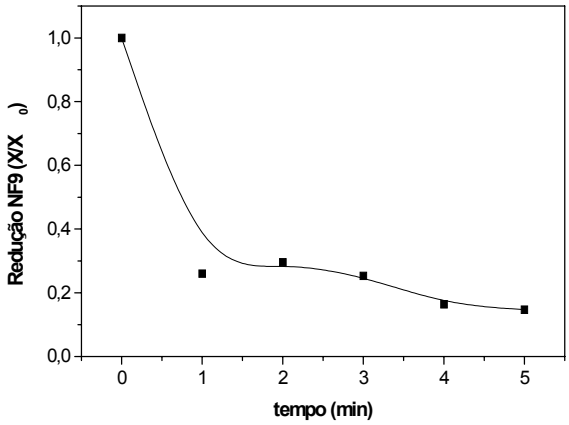

FIGURA 29 - Cinética de degradação de NF9 em solução aquosa por processo Fenton. Condições experimentais: Concentração de NF9 de 40 mg L^{-1}, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Pode-se notar que em 1 min já ocorre uma degradação acima de 70%, e em 5 min resta somente menos de 20% de NF9, porém através do estudo dos cromatogramas pode-se observar a formação de subprodutos em tempos de retenção próximos ao do NF9. A Tabela 10 mostra a concentração determinada de fenol após aplicação do processo Fenton. Verifica-se que para todos experimentos encontrou-se uma quantidade pequena de fenóis, que, realmente é um subproduto formado.

A verificação de subprodutos originados pelo processo Fenton não é uma novidade. **Pera-Titus *et al.***[44] acompanharam a formação de intermediários como quinonas após aplicação de Fenton para degradação de clorofenóis. Este comportamento também foi verificado por **Kavitha & Palanivelu**[51] que estudaram a decomposição de fenóis após reação por Fenton. Os autores atribuíram a baixa remoção de DQO de 41%, há

vários intermediários formados como benzoquinonas e ácidos carboxílicos.

TABELA 10 - Concentração de fenóis totais na amostra determinada por análise de injeção em fluxo (item 3.2.1.4.), após 5 min de aplicação do processo Fenton.

Experimentos	Concentração de Fenol (mg L^{-1})
1	1,5
2	1,9
3	1,0
4	1,4
5	2,1
6	2,1
7	1,7
8	2,0

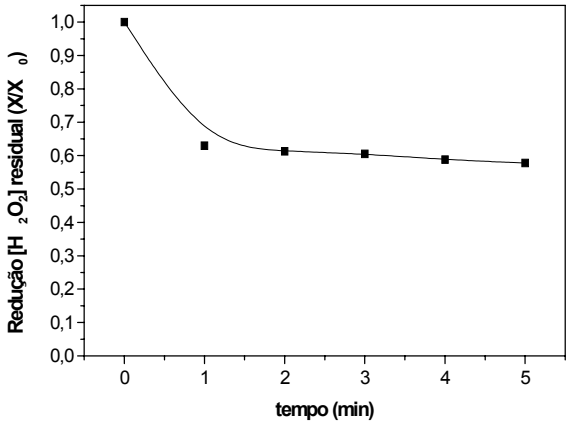

FIGURA 30 - Cinética de peróxido residual durante o processo Fenton. Condições: Concentração de NF9 de 40 mg L^{-1}, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}.

Observa-se pela Figura 30, que o consumo de peróxido não passou de 30 % em 5 min de reação, mesmo assim houve total degradação de NF9. Portanto, pode-se afirmar que houve um excesso de oxidante no sistema.

4.3.2.2. Processo Fenton aplicado ao efluente têxtil

O experimento que apresentou os melhores resultados foi tomado como base para a aplicação do processo Fenton na degradação do nonilfenol polietoxilado contido no efluente têxtil.

As alíquotas coletadas durante o processo foram alcalinizadas e filtradas para as análises seguintes, DQO, absorbância e determinação da redução de NF9 por HPLC. Nas medidas espectrofotométricas, houve o ajuste do pH para 5. Para o sistema de extração do surfactante foram utilizados 25 mL de amostra.

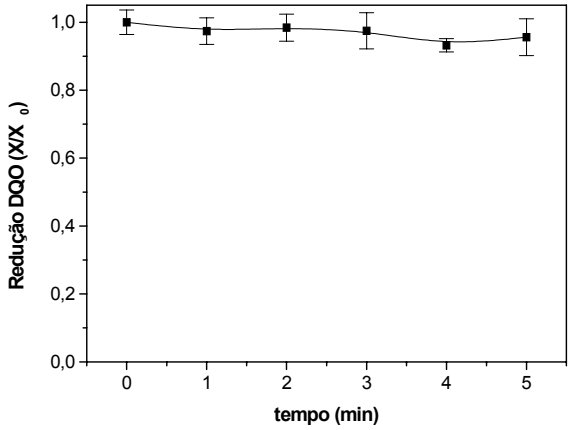

FIGURA 31 - Redução de DQO do efluente têxtil após processo Fenton. Condições: $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}.

O tratamento do efluente têxtil por Fenton não mostrou ser muito eficiente, visto que houve uma redução simbólica de DQO de apenas 4%, o que pode ser verificado através da Figura 31. Submetendo-se o efluente a 1 hora de processo, a degradação de matéria orgânica aumentou para 11%.

Martínez *et al.*[77] trabalharam com efluente da indústria farmacêutica contendo alta taxa de matéria orgânica e sólidos suspensos, sendo considerado não biodegradável. Através de concentrações elevadas de Fe^{2+} e H_2O_2 (0,3M e 3M, respectivamente) alcançaram remoção de DQO

de 56% em condições já otimizadas por planejamento fatorial em tempo reacional de 5 a 10 minutos. Os autores concluíram que a quantidade de peróxido não foi suficiente para oxidar toda matéria orgânica presente na amostra.

Esta poderia ser uma explicação da baixa remoção de DQO alcançada com o sistema Fenton, visto que as condições foram otimizadas em relação à solução aquosa de NF9 e não para o efluente têxtil, já que o objetivo deste trabalho era a remoção do mesmo.

Uma outra hipótese para a redução insignificante de DQO seria a formação de subprodutos de degradação dos compostos existentes no efluente, refratários ao processo de oxidação aplicado.

Segundo **Neyens and Baeyens**[48] pode ocorrer, no sistema, uma competição entre o Fe^{2+},compostos orgânicos e o Fe^{3+} pelo radical hidroxila levando a uma decomposição não produtiva do peróxido de hidrogênio e limitando a taxa de compostos orgânicos oxidados.

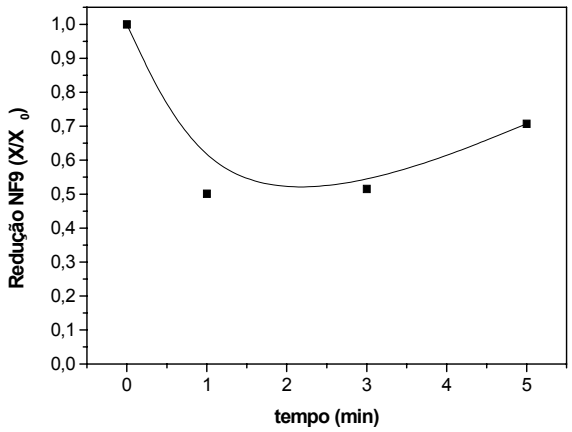

FIGURA 32 - Redução de NF9 contido no efluente têxtil após processo Fenton. Condições experimentais: $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Um comportamento totalmente anômalo foi observado na degradação de NF9 existente no efluente têxtil (Figura 32), empregando-se processo Fenton. Em 1 min de reação houve um decaimento de NF9 de 50 %, havendo um aumento do pico em 3 min, e em 5 min houve novamente um acréscimo restando 62% de analito no sistema depois de 1 h de reação. O espectro de absorbância na região UV-vis confirma esta situação. Como pode ser verificado no gráfico da Figura 33 (a) e (b) na região de máxima absorção de NF9 (277 nm) ocorre realmente à elevação do sinal ao invés da sua redução.

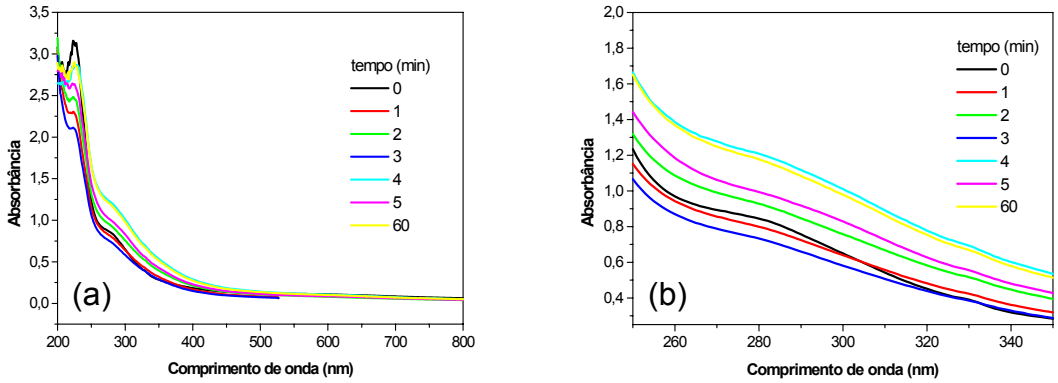

FIGURA 33 – (a) Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil diluído 1:5 (v/v), antes e após processo Fenton. Condições: $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}. (b) Expansão do Espectro de absorbância do efluente têxtil na região de interesse (250-350 nm) .

Kitis *et al.*[49] obtiveram resultados semelhantes, através do uso de reagente Fenton para o pré-tratamento de surfactantes não iônicos. Houve um decréscimo na biodegradabilidade quando utilizou-se concentrações relativamente baixas de peróxido de hidrogênio para degradação de nonilfenóis polietoxilados. Este fato não se repetiu quando houve uma elevação da quantidade de peróxido no sistema. Esta redução da fração biodegradável pode ser devido a produção de nonilfenóis

polietoxilados de cadeia mais curta que são mais hidrofóbicos e conseqüentemente menos biodegradáveis.

Portanto, um acréscimo das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio para degradação de nonilfenóis polietoxilados existentes no efluente têxtil, poderia alterar estes resultados.

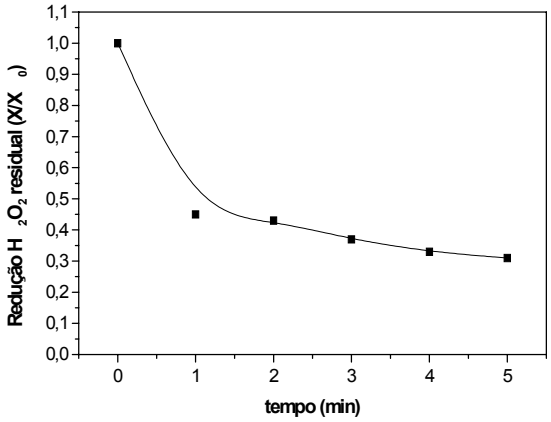

FIGURA 34 - Redução de peróxido residual durante a aplicação do processo Fenton no efluente têxtil. Condições: $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}.

Através do gráfico mostrado na Figura 34 observa-se que houve um consumo de 69% de peróxido no sistema, após 5 min de reação. Apesar deste valor, os resultados tanto para remoção de DQO como redução de NF9, não foram satisfatórios. Uma explicação pode ser a competição de compostos inorgânicos como carbonatos ou bicarbonatos existentes no efluente (110 mg L^{-1}) pelo radical hidroxila, não havendo assim um ataque efetivo deste oxidante na matéria orgânica.

4.3.3. Processo foto-Fenton aplicado ao efluente têxtil

A melhor condição estudada para degradação de NF9 em solução aquosa após processo Fenton foi utilizada para os experimentos de foto-Fenton na destruição de NF9 contido no efluente têxtil. As condições ótimas foram $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1} e $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1} em pH 3.

Para determinação de DQO foram retirados 10 mL de amostra que foram alcalinizadas e filtradas. Nas medidas espectrofotométricas seguiu-se o mesmo procedimento, porém havendo ajuste do pH para 5.

Para extração do surfactante e posterior injeção no HPLC, foram retirados 25 mL de amostras que também foram alcalinizadas em pH 10 e filtradas.

O processo foto-Fenton foi empregado com a finalidade de aumentar o rendimento da reação Fenton. Pode-se verificar a redução de DQO na Figura 35 e observar um leve aumento com relação ao tratamento com Fenton da redução de DQO (9%) após 5 min de reação. Em uma hora houve um decaimento da DQO de 21%.

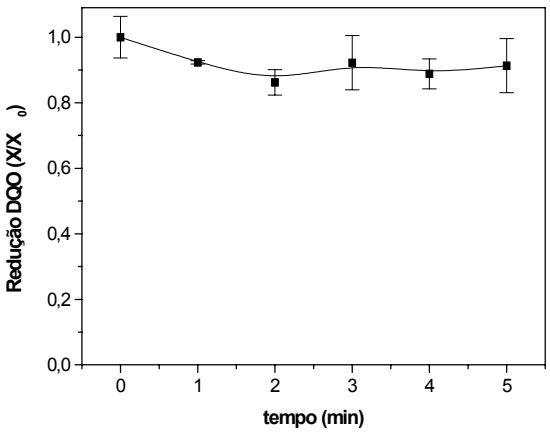

FIGURA 35 – Redução de DQO após tratamento foto-Fenton. Condições: $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, pH = 3.

Kang *et al.*[78] também examinaram a degradação de efluente têxtil através do processo foto-Fenton, obtendo resultados muito semelhantes aos alcançados neste trabalho. Os autores verificaram uma redução de DQO de apenas 36% após uma hora de reação. Entretanto o processo foto-Fenton foi eficiente para remoção de cor, acima de 90%, o que não foi verificado através do estudo desenvolvido, apresentado nas Figuras 36 (a) e (b) no espectro de absorbância do efluente têxtil após o tratamento. O que observa-se é justamente um acréscimo de absorbância na região acima de 250 nm.

Katsumata *et al.*[46] verificaram o mesmo comportamento de elevação da absorbância após degradação de bisfenol-A por foto-Fenton. Segundo os autores ocorre a formação de produtos intermediários derivados do composto estudado, como 4-hidroxiacetofenona, 4-isopropilfenol, p-hidroquinona e fenol.

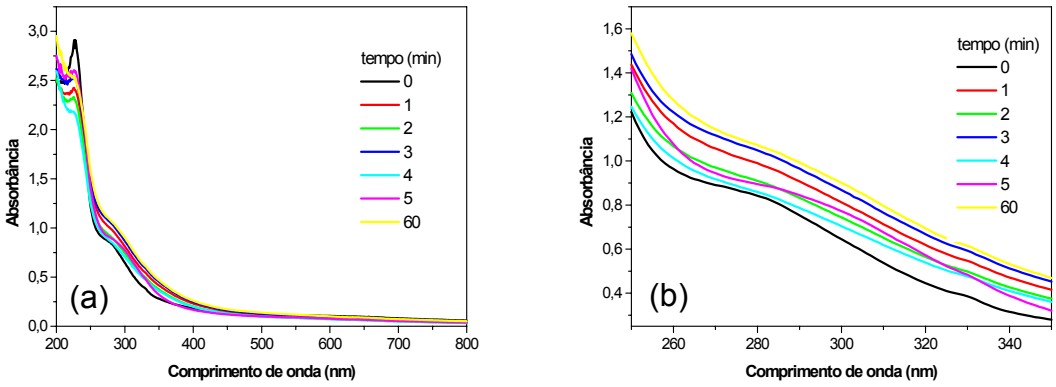

FIGURA 36 – (a) Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil diluído 1:5 (v/v), antes e após processo foto-Fenton. Condições: $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}. (b) Expansão do Espectro de absorbância do efluente têxtil na região de interesse (250-350 nm).

Ainda de acordo com **Kang *et al.***[78] através da investigação do efeito da dosagem de ferro no sistema, os autores concluíram que quanto maior esta concentração haverá um aumento da formação de radicais hidroxila levando a uma redução mais rápida da cor. No primeiro estágio da reação, a dosagem pequena de Fe^{2+} leva a uma baixa remoção de cor, mas resulta numa concentração relativamente alta de peróxido residual. No segundo estágio, o peróxido restante vai governar a eficiência da remoção de cor final em um determinado tempo.

A Figura 37 exibe o consumo de peróxido no sistema foto-Fenton para degradação do efluente têxtil. Pode-se notar que após 5 min de reação ainda restam 40% de peróxido no efluente. Com isto, pode-se afirmar que a concentração de ferro não foi suficientemente alta para consumir o peróxido não levando a formação total de radicais hidroxila.

No gráfico a seguir pode-se verificar a concentração de peróxido residual durante o sistema foto-Fenton.

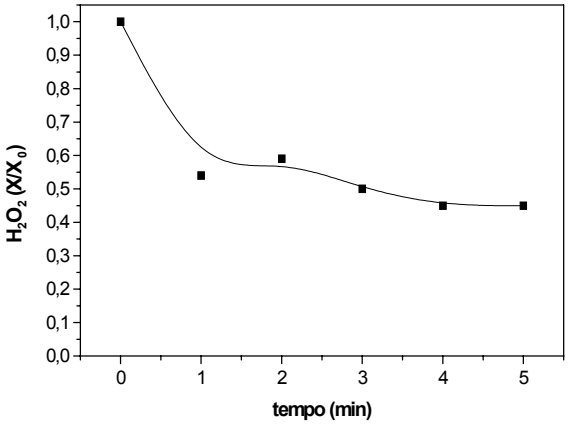

FIGURA 37 – Concentração de peróxido residual após o processo foto-Fenton. Condições: $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, pH = 3.

Na Figura 38 pode ser vista a redução do NF9 por HPLC.

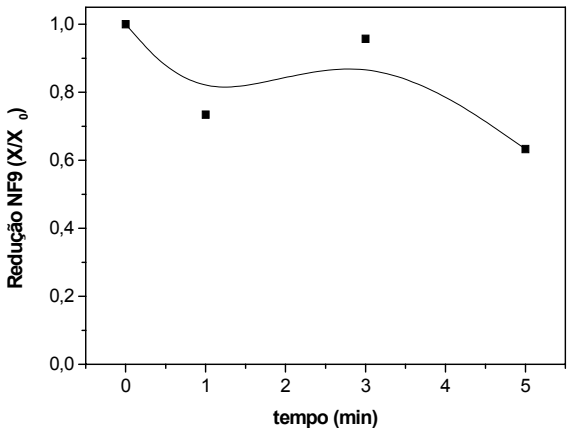

FIGURA 38 – Redução de NF9 contido no efluente têxtil após o processo foto-Fenton. Condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, pH = 3. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Pode-se afirmar que o processo foto-Fenton foi mais eficiente com relação ao Fenton na degradação de NF9, apesar, de uma certa elevação da quantidade deste surfactante em 3 min de reação. Depois de 1 hora de tratamento a degradação de NF9 foi de 57%.

O aumento na taxa de destruição de compostos orgânicos utilizando-se reagente Fenton e irradiação é, geralmente o comportamento habitual destes sistemas. Segundo **Torrades *et al.***[79] O efeito positivo da irradiação no grau de degradação é devido a fotoredução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+}, um passo que produz radicais hidroxila e regenera íons Fe^{2+} que podem então reagir com mais moléculas de H_2O_2. A fotoredução segue a equação 29:

$$FeOH^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \qquad (29)$$

4.3.4. Processo Fenton eletroquímico

4.3.4.1. Processo Fenton eletroquímico aplicado à solução aquosa de NF9

Como mencionado anteriormente, o processo de eletrocoagulação aplicado à solução aquosa de NF9 não alcançou resultados satisfatórios utilizando-se eletrodos de ferro. Com o objetivo de melhorar os valores encontrados adicionou-se 40 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio no sistema de eletrocoagulação, para haver a formação do reagente Fenton e conseqüentemente a geração de radicais hidroxila. Neste caso, foram empregadas as piores condições estudadas para o processo de eletrocoagulação: eletrodo de ferro, corrente 1A, temperatura de 60 ^{0}C e acidificou-se o meio para pH 3 para que a reação Fenton acontecesse.

Durante a reação, íons ferro são constantemente liberados no sistema através da eletrólise numa taxa fixa e são continuamente consumidos pelo peróxido de hidrogênio, o que pode ser observado através da Figura 39, que mostra a concentração de peróxido residual no sistema. Verifica-se que após 30 min de tratamento a quantidade de peróxido restante no sistema é 27%.

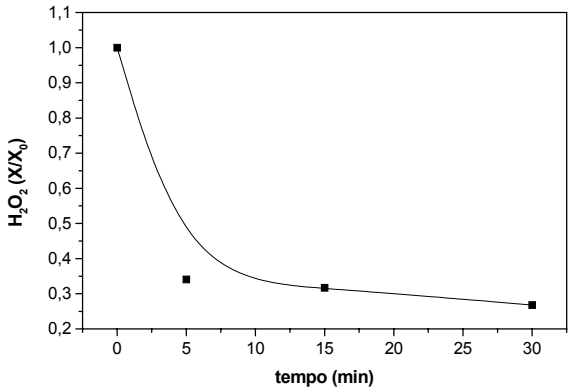

FIGURA 39 – Concentração de peróxido residual no sistema Fenton eletroquímico para solução aquosa de NF9. Condições: [NF9] = 40 mg L^{-1}, [H_2O_2] = 40 mg L^{-1}, corrente 1A, temperatura 60 ^{0}C, eletrodo de ferro.

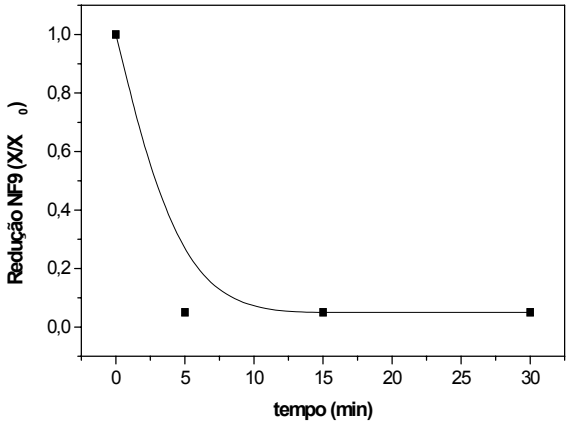

FIGURA 40 – Redução de NF9 em solução aquosa por sistema Fenton eletroquímico. Condições experimentais: [NF9] = 40 mg L^{-1}, [H_2O_2] = 40 mg L^{-1}, corrente 1A, temperatura 60 ^{0}C, eletrodo de ferro. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 μm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 μL.

Na Figura 40 pode-se observar a redução de NF9 após o processo. Confirmam-se degradações acima de 95%, já em 5 min de tratamento, depois ocorre uma estabilização do sistema.

Os resultados obtidos na degradação de NF9 por Fenton eletroquímico estão de acordo com a pesquisa de **Wang & Lemley**[80] que estudaram a aplicação do processo eletroFenton para oxidação de diazinon, um inseticida fosforotiato largamente utilizado em jardins e fazendas e observaram a oxidação completa do composto após 15 min de reação.

4.3.4.2. Processo Fenton eletroquímico aplicado ao efluente têxtil

Para as determinações de DQO, absorbância e HPLC, as amostras foram alcalinizadas e filtradas após o tratamento.

Como pode ser verificado através da Figura 41, houve novamente uma redução de DQO de 50%, aproximadamente, resultados muito semelhantes aos obtidos pelos processos de eletrocoagulação utilizando-se eletrodos de ferro e alumínio.

Brillas *et al.*[52] empregaram o processo eletroFenton para degradação de anilina. Neste caso, houve a geração de peróxido de hidrogênio através de eletrodos de carbono-teflon (cátodo) e platina (ânodo), e introduziu-se sulfato ferroso no sistema. A reação ocorreu por 6 h aplicando-se uma corrente de 100 mA. O estudo obteve uma remoção do COT de 68%. Os resultados estão em conformidade com os alcançados por este trabalho, como pode ser observado através da figura abaixo.

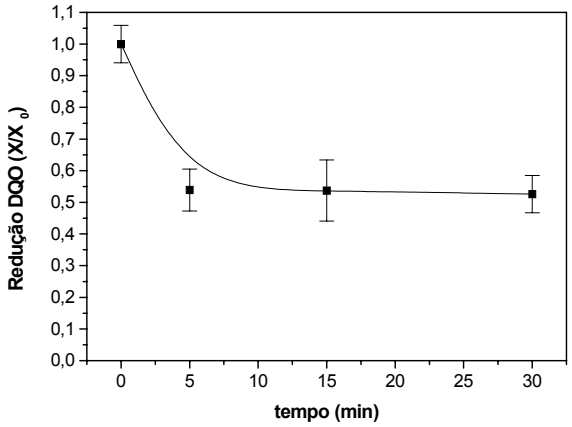

FIGURA 41 – Redução de DQO através do processo Fenton eletroquímico. Condições: $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1}, corrente 1 A, temperatura 60 ^{0}C, eletrodo de ferro.

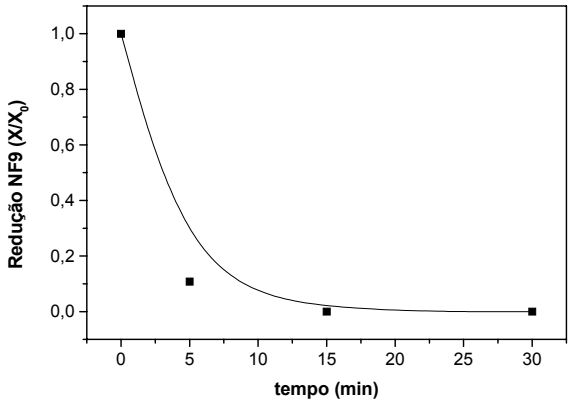

FIGURA 42 - Redução de NF9 em efluente têxtil por processo Fenton eletroquímico. Condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1}, corrente 1A, temperatura 60 ^{0}C, eletrodo de ferro. Condições cromatográficas: vazão 1,1 mL min^{-1}, λ = 277 nm, fase móvel metanol/água (80:20) v/v, coluna Supelcosil C18 fase reversa (15 cm x 4,6 mm, 5 µm), pré-coluna C18 (20 x 1 mm), alça de injeção 20 µL.

Os mesmos autores também avaliaram, por HPLC, a remoção de anilina e verificaram a mineralização completa após 6 horas de eletrólise. A pesquisa eleborada por **Brillas *et al.***[52] está em concordância com os

valores obtidos por este trabalho, como pode ser verificado através da Figura 42. Houve uma completa remoção de NF9 depois de 15 min de reação. Este mesmo comportamento foi confirmado pelo espectro de absorbância apresentado na Figura 43. Conseguiu-se uma redução pronunciada da absorbância em 277 nm.

O espectro de absorbância pode ser observado na Figura 43.

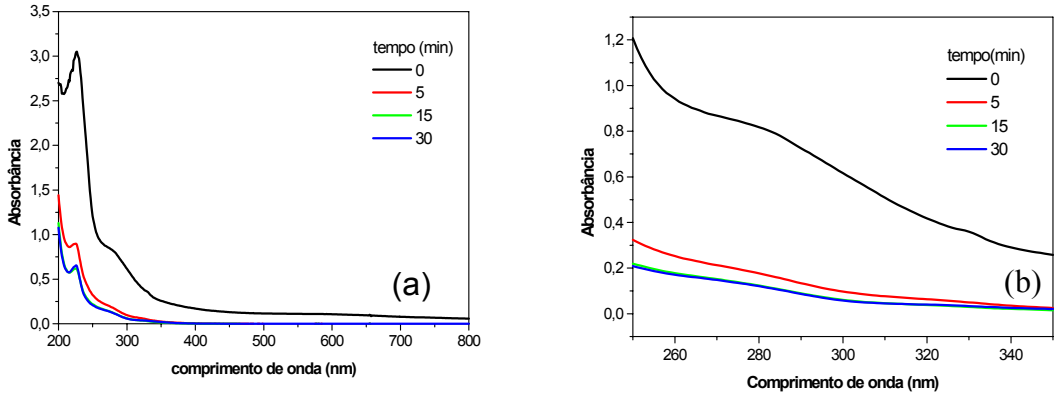

FIGURA 43 – (a) Espectro de absorbância molecular do efluente têxtil diluído 1:5 (v/v), antes e após processo Fenton eletroquímico. Condições: $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1}, corrente 1A, temperatura de 60 ^{0}C. (b) Expansão do espectro de absorbância do efluente têxtil.

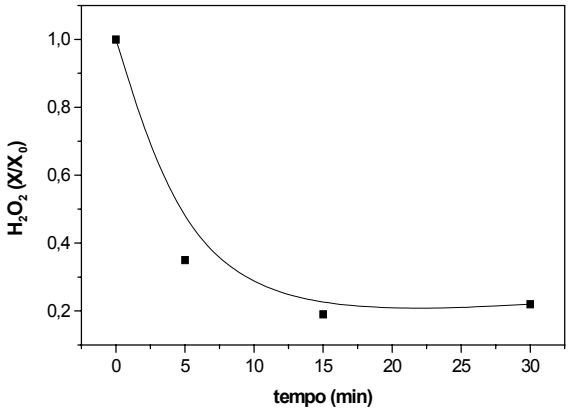

FIGURA 44 - Concentração de peróxido residual no sistema Fenton eletroquímico, para o efluente têxtil. Condições: $[H_2O_2]$ = 40 mg L^{-1}, corrente 1 A, temperatura 60 ^{0}C, eletrodo de ferro.

Comparando-se os outros processos investigados neste trabalho, este foi o de menor concentração de peróxido de hidrogênio residual, em torno de 20% (Figura 44).

Pode-se atribuir ao constante consumo de peróxido de hidrogênio pelo Fe^{2+}, que é liberado incessantemente pelo sistema.

4.4. Comparação entre os processos

TABELA 11 – Comparação entre os processos eletrocoagulação, Fenton, foto-Fenton e Fenton eletroquímico.

Processo	**Redução NF9 sol. aquosa (%)**	**Redução NF9 efluente têxtil (%)**	**Redução DQO (%)**
Eletrocoagulação[(a)]	97	94	53
Fenton[(b)]	95	38	11
Foto-Fenton[(c)]	-	58	21
Fenton Eletroquímico[(d)]	95	95	47

(a) Eletrocoagulação. Condições experimentais: Solução de 40 mg L^{-1} de NF9 / efluente têxtil, 60 ^{0}C, 1,5 A, eletrodo de alumínio, 30 min.

(b) Fenton. Condições experimentais: Solução de 40 mg L^{-1} de NF9 / efluente têxtil, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}, 60 min.

(c) Foto-Fenton. Condições experimentais: efluente têxtil, $[Fe^{2+}]$ = 40 mg L^{-1}, $[H_2O_2]$ = 100 mg L^{-1}, 60 min.

(d) Fenton eletroquímico. Condições experimentais: Solução de 40 mg L^{-1} de NF9 / efluente têxtil, 60 ^{0}C, 1,0 A, eletrodo de ferro, 30 min, $[H_2O_2]$ = 60 mg L^{-1}.

Através da Tabela 11, pode-se observar que todos os tratamentos aplicados à solução sintética de NF9 foram efetivos na sua degradação, com reduções bastante significativas de NF9 de até 97%.

O processo foto-Fenton não foi empregado para a solução aquosa de NF9, visto que o reagente Fenton já tinha sido suficiente para a degradação deste composto, porém no caso do efluente têxtil, tanto a redução de NF9 como a decomposição da matéria orgânica não foram satisfatórias. Sendo assim, decidiu-se adicionar luz UV no sistema para melhorar os resultados obtidos anteriormente. O sistema foto-Fenton proporcionou algum aumento na redução de NF9 e na remoção de DQO, com relação ao processo Fenton. Verifica-se pela Tabela 11 que houve um acréscimo da eficiência de 20 e 10%, respectivamente após aplicação deste tratamento.

Pode-se afirmar que os processos eletroquímicos foram os mais eficientes na degradação da matéria orgânica, obtendo-se resultados em torno de 50%, bem como para redução de NF9 no efluente têxtil acima de 90%.

5. CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados neste trabalho a cerca da degradação de nonilfenol polietoxilado, em solução aquosa e como constituinte de efluente têxtil, por meio de processos de eletrocoagulação, Fenton, foto-Fenton e Fenton eletroquímico, e da adequação de metodologia para a determinação desta espécie, pôde-se verificar que:

- O sistema de extração de surfactantes foi eficiente na separação de NF9 da matriz do efluente têxtil. As mudanças no tamanho da coluna utilizada (com capacidade para 400 mL) e no volume de solvente adicionado (30 mL) no sistema não prejudicaram o rendimento das extrações. Verificou-se que a utilização de 25 mL de amostra, foi a mais adequada, alcançando-se valores da ordem de 96% nos testes de recuperação realizados.

- Nas condições investigadas, todos processos demonstraram-se eficientes na degradação de solução aquosa de NF9. Para o efluente têxtil, os tratamentos eletroquímicos obtiveram os melhores resultados, tanto para remoção de NF9 como para redução de DQO.

- Na faixa estudada, as melhores condições experimentais para o processo de eletrocoagulação foram: 20 mg L^{-1} de NF9, 60 °C, 1,5 A e eletrodos de alumínio. A temperatura não influenciou o rendimento do sistema, enquanto que a natureza do eletrodo demonstrou ser a variável de maior importância na reação, conseguindo-se resultados significantes utilizando-se eletrodos de alumínio. Também foi verificado que, empregando-se corrente elevada, obteve-se maior degradação de NF9. No caso da variável concentração de NF9 encontrou-se um valor de efeito negativo, evidenciando que, quanto menor a concentração de NF9 existente no sistema, maior será a eficiência da remoção.

- Dentre as condições testadas no processo Fenton, as mais adequadas foram: 20 mg L^{-1} de NF9, 40 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 100 mg L^{-1} de H_2O_2. O valor negativo apresentado pela variável concentração de NF9

não foi surpresa para este tratamento, podendo-se concluir que 20 mg L^{-1} foi mais facilmente degradado do que 40 mg L^{-1}. Os valores dos efeitos obtidos para a concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 foram muito próximos, mostrando que maiores taxas destes compostos conseguem reduzir o substrato NF9 mais rapidamente. Sendo assim, estas duas variáveis influenciam o sistema de maneira semelhante.

- Os processos de eletrocoagulação e Fenton se equivalem na redução do substrato NF9 em solução aquosa (rendimento superior a 95%), em tempos semelhantes de reação, verificando-se a formação de subprodutos como fenóis por meio do tratamento Fenton;

- Na tentativa de aumentar o rendimento do processo Fenton - redução do NF9 e matéria orgânica de 38 e 11%, respectivamente, foi empregado o processo foto-Fenton. Verificou-se um aumento nestes dois parâmetros relacionados (reduções de 58% de NF9 e de 21% de DQO);

- O Fenton eletroquímico foi o tratamento de maior remoção de NF9 contido em efluente têxtil. Em 10 min de reação quase todo NF9 foi destruído. Porém, quando comparado à eletrocoagulação, ele possui dois inconvenientes: a necessidade de ajuste de pH no início do processo e a adição de reagente ao meio;

- A redução de DQO foi bastante semelhante para os dois processos eletroquímicos: cerca de 50%. Considerando-se (a) não ser este o objetivo central do trabalho; (b) tratar-se de amostras reais de efluente; (c) a possibilidade de uma maior adequação das condições de trabalho de forma a maximizar estes rendimentos a valores que sejam satisfatórios em termos de descarte do efluente; pode-se dizer que os processos investigados são bastante promissores na diminuição da concentração de matéria orgânica;

- Todos os processos testados neste trabalho demonstraram grande potencialidade para a aplicação no tratamento do efluente têxtil em estudo, desde que as variáveis do sistema sejam adequadas a este fim.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o desempenho de PAO's na degradação de p-nonilfenol e congêneres, disruptores endócrinos, tanto em efluente têxtil como outros tipos de efluente (indústria papeleira, chorume);
- Avaliar a formação e possível destruição de subprodutos de degradação de p-nonilfenol e congêneres, quando submetidos a PAO's;
- Testar a utilização de PAO's aliados a processos biológicos na degradação de efluentes contendo p-nonilfenol e congêneres;
- Avaliar o comportamento da toxicidade de efluentes contendo p-nonilfenol e congêneres após tratamento com PAO's.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DIKSHITH, T. S. S.; DIWAN P. V.; **Industrial Guide to Chemical and Drug Safety**, John Wiley, 2003. 2p.

2. COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P.; **O futuro roubado**, L&PM, 2002. 270p, 27p.

3. SMEDS, A.; SAUKKO, P.; Brominated flame retardants and phenolic endocrine disrupters in Finnish human adipose tissue, **Chemosphere**, v. 53, p. 1123-1130, 2003.

4. SMEDS, A.; SAUKKO, P.; Identification and quantification of polychlorinated biphenyls and some endocrine disrupting pesticides in human adipose tissue from Finland, **Chemosphere**, v. 44, p. 1463-1471, 2001.

5. FRIES, E.; PÜTTMANN, W.; Ocurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow, **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 2013-2016, 2004.

6. VAN RY, D. A.; DACHS, J.; GIGLIOTTI, C. L.; BRUNCIAK, P. A.; EISENREICH, S. J.; Atmospheric Seasonal Trends and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary, **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 2410-2417, 2000.

7. AHMED, S. A.; The immune system as a potential target for environmental estrogens (endocrine disrupters): a new emerging field, **Toxicology**, v. 150, p. 191-206, 2000.

8. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Special Report on Environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis:** Risk Assessment Fórum U. S.. Washington, 1997.

9. http://www.unesp.br/propp/dir_proj/MeioAmb/MeioAmb36a.htm. Acesso em 21 de mar. 2004.

10. REPAMAR. **Impacto Ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil argentina**, 2000.

11. JOBLING, S.; SUMPTER, J. P.; Detergents components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout *(Oncorhynchus mykiss)* hepatocytes. **Aquatic Toxicology**, v. 27, p. 361-372, 1993.

12. SOTO, A. M.; JUSTICIA, H.; WRAY, J. W.; p-Nonyl-Phenol: An Estrogenic Xenobiotic Released from "Modified" Polystyrene. **Environmental Health Perspectives**, v. 92, p. 167-173, 1991.

13. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; Novas têndencias para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

14. KAO, C. M.; WU, M. J.; Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation, **Journal of Hazardous Materials,** v. B74, p. 197-211, 2000.

15. SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; SOPHIA, A. C.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y. V.; Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hidrogen peroxide system, **Chemosphere**, v. 50, p. 619-625, 2003.

16. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

17. CHEN, G.; Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Separation and Purification Tecnology**, article in press, 2003.

18. KUMAR, P. R.; CHAUDHARI, S.; KHILAR, K. C.; MAHAJAN, S. P.; Removal of arsenic from water by electrocoagulation, **Chemosphere**, v. 55, p. 1245-1252, 2004.

19. BEKTAS, N.; AKBULUT, H.; INAN, H.; DIMOGLO, A.; Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulaion, **Journal of Hazardous Materials**, v. 106B, p. 101-105, 2004.

20. VASCONCELOS, T. G. Ferro-Processos Aplicados à degradação de efluente da produção da trifluralina, 113f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

21. AMARAL, J. J. M.; The endocrine disrupters: a major medical challenge, **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, p. 781-788, 2002.

22. **Endocrine Disruptor Screening Testing Advisory Committee (EDSTAC), final report**, EPA (U.S. Government Environmental Protection Agency), 1998. Disponível em: www.epa.gov/scipoly/oscpendo/history/finalrpt.htm. Acesso em 08 jan. 2004.

23. GARTNER, L. P.; HIATT, J. L.; **Livro Tratado de Histologia em cores**, ed. Guanabara Koogan S.A.: Rio de Janeiro, 1999.

24. http://acpo94.sites.uol.com.br/interferentes_hormonais.htm. Acesso em abr. 2003.

25. http://www.webciencia.com/11_23endo.htm. Acesso em abr. 2003.

26. http://www.methodisthealth.com/spanish/endocrin/anatomy.htm. Acesso em 05 de fev. 2004.

27. LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A.; Endocrine Disruptors in the Environment, **Pure and Applied Chemistry**. v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

28. REYS, L. L.; Tóxicos Ambientais Desreguladores do Sistema Endócrino, **RFML**, v. 6, n. 4, p. 213-225, 2001.

29. CANADIAN ENVIRONMENT PROTECTION ACT, Nonylphenol and its Ethoxylates, **Canada Gazette Part I**, p. 915-919, 2000.

30. MANZANO, M. A.; PERALES, J. A.; SALES, D.; QUIROGA, J. M.; The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water, **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2593-2600, 1999.

31. AHEL, M.; MCEVOY, J.; GIGER, W.; Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. **Environmental Pollution**, v. 79, p. 243-248, 1993.

32. MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W.; Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits, **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 6, p. 585-601, 2004.

33. Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização para a Tipologia Têxtil, **Companhia Pernambucana do Meio Ambiente**, Recife: CPRH/GTZ, p. 15-40, 2001.

34. VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W.; Treatment and Reuse of wastewater from the textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, **Journal Chemistry Tecnhology**, v. 72, p. 289-302, 1998.

35. SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados.117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, PR, 2002.

36. KUNZ, A.; ZAMORA-PERALTA, P.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

37. http://ias.vub.ac.be/General/Adsorption.html. Acesso em 05 ago. 2004.

38. NUNES, J. A.; **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**, Gráfica Editora J. Andrade: Aracajú, 1996. 51p, 167p.

39. http://www.sauderenal.com.br/osmose.asp. Acesso em 05 ago. 2004.

40. METCALF & EDDY, **Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse**, McGraw Hill, 1991.

41. GLAZE, W. H.; Drinking-water treatment with ozone, **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 8, p. 224-230,1987.

42. CRC, Handbook of Chemistry and Physics. 56th ed. CRC Press Inc., p. 141-143, Cleveland, OH(1975) in HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.; Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

43. HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.; Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

44. PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMENEZ, J.; Esplugas, S.; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

45. NAKASHIMA, T.; OHKO, Y.; TRYK, A.; Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO_2 photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, p. 207-212, 2002.

46. KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; Degradation of bisfenol A in water by the photo-Fenton reaction, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, p. 297-305, 2004.

47. SALTMIRAS, D. A.; LEMLEY, A. T.; Atrazine degradation by anodic Fenton treatment, **Water Research**, v. 36, p. 5113-5119, 2002.

48. NEYENS, E.; BAEYENS, J.; A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, **Journal of Hazards Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

49. KITIS, M.; Adams, C. D.; Daigger, G. T.; The effects of Fenton reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants, **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999.

50. WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O.; Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors, **Separation and Purification Technology**, v. 34, p. 51-57, 2004.

51. KAVITHA, V.; PALANIVELU, K.; The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for degradation of phenol, **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243, 2004.

52. BRILLAS, E.; MUR, E.; SAULEDA, R.; SÀNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; CASADO, J.; Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 31-42, 1998.

53. ADHOUM, N.; MONSER, L.; Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chemical Engineering and Processing**, article in press, 2004.

54. YOUSUF, M.; MOLLAH, A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L.; Electrocoagulation (EC) – science and applications, **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 29-41, 2001.

55. HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; WARK, M.; MITCHELL, C. A.; A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engeneering Aspects**, v. 211, p. 233-248, 2002.

56. KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M.; Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, **Journal of Hazards Materials**, v. B100, p. 163-178, 2003.

57. CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L.; Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocagulation, **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 65-76, 2000.

58. CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L.; Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2449-2455, 2002.

59. HOLT, P.; BARTON, G.; MITCHELL, C.; Electrocoagulation as wastewater treatment, The Third Annual Environmental Engineering Research Event, Novembro 23-26, Castlemaine, Victoria, 1999.

60. www.chemkeys.com. Acesso em 07 jun. 2004.

61. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Planejamento e Otimização de Experimentos**, ed. Unicamp: Campinas-SP, 1995.

62. GÜRSES, A.; YALÇIN, M.; DOĞAR, C.; Electrocoagulation of some reactives dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, **Waste Management**, v. 22, p. 491-499, 2002.

63. OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R.; Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton, **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

64. APHA-AWWA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., American Public Health Association, 1995.

65. FERREIRA, E. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B.; BATISTA, L. A. R.; Effect of drying method and length of storage on tannin and total phenol concentrations in *Pigeon pea* seeds, **Food Chemistry**, v. 86, p. 17-23, 2004.

66. JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; **Vogel - Análise Química Quantitativa**, 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992, 305p.

67. AHEL, M.; GIGER, W.; Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate Type by High-Performance Liquid Chromatography, **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 2584-2590, 1985.

68. Österreichisches Normungsinstitut (ON), ÖNORM M 6253, teil 1 u. 2.

69. KIM, T.; PARK, C.; SHIN, E., KIM, S.; Decolourization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, **Desalination**, v. 150, p. 165-175, 2002.

70. CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes, **Industrial Engeneering Chemistry Research**, v. 42, p. 3391-3396, 2003.

71. PICARD, T.; CATHALIFAUD-FEUILLADE, G.; MAZET, M.; VANDENSTEENDAM, C.; Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, **Journal Enviromental Monitoring**, v. 2, p. 77-80, 2002.

72. CIORBA, G. A.; RADOVAN, C.; VLAICU, I.; MASU, S.; Removal of nonylphenol ethoxylates by electrochemically-generated coagulants, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 561-567, 2002.

73. BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M.; Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, **Separation and Purification Technology**, in press, 2003.

74. LIN, S. H.; PENG, C. F.; Continuos treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, **Water Research**, v. 30, n. 3, p. 587-592, 1996.

75. LAI, C. L.; LIN, S. H.; Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semicondutor fabrication, **Chemical Engineering Journal**, v. 95, p.205-211, 2003.

76. CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, **Water Research**, v. 35, n. 4, p.1047-1051, 2001.

77. MARTÍNEZ, N. S. S.; FERNÁNDEZ, J. F.; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S.; Pre-oxidation of anextremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, **Journal of Hazardous Materials**, v. B101, p. 315-322, 2003.

78. KANG, S.; LIAO, C.; PO, S.; Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidaiton technology, **Chemosphere**, v. 41, p.1287-1294, 2000.

79. TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J.; Experiemental design of Fenton and photo-Fenton reactions for treatment of cellulose bleaching effluents, **Chemosphere**, v. 53, p.1211-1220, 2003.

80. WANG, Q.; LEMLEY, A. T.; Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment, **Water Research**, v. 36, p.3237-3244, 2002.