

# **TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CERRO LARGO**

**2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA  
DEGRADAÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO  
ALARANJADO DE METILA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**ANDRIELI SCHMITZ**

**CERRO LARGO – RS**

**2014**

**ANDRIELI SCHMITZ**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
SINTÉTICO ALARANJADO DE METILA**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Prof<sup>ª</sup>. Msc. Alcione Aparecida de Almeida

Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

CERRO LARGO - RS

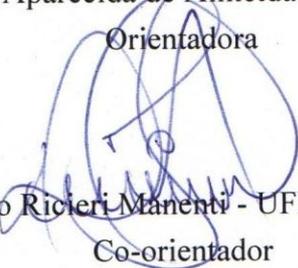
2014

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE  
SINTÉTICO ALARANJADO DE METILA**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Aprovado em 02 de dezembro de 2014

  
Prof.<sup>a</sup> Msc. Alcione Aparecida de Almeida - UFFS/Cerro Largo-RS  
Orientadora

  
Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti - UFFS/Cerro Largo-RS  
Co-orientador

  
Prof. Dr. Fernando Henrique Borba - UFFS/Cerro Largo-RS  
Membro da Banca

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iara Denise Endruweit Battisti – UFFS/Cerro Largo-RS  
Membro da Banca

CERRO LARGO – RS

2014

Aos meus pais Guido Aloísio Schmitz e Cleci Nelci Immig Schmitz pela força, coragem, apoio e compreensão na busca por meus ideais.

Ao meu querido Roger Luan Speth pelo carinho, atenção e amor.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, força, saúde e coragem nesta linda jornada da vida acadêmica.

Aos meus pais Guido Aloísio Schmitz e Cleci Nelci Immig Schmitz pela força, incentivo e apoio incondicional.

A minha irmã Diana Schmitz por estar sempre presente nessa importante fase da minha vida.

Ao meu companheiro e amigo Roger Luan Speth pela força, coragem, compreensão e palavras de carinho.

À prof<sup>a</sup>. Msc. Alcione Aparecida de Almeida pela orientação, incentivo, compreensão, amizade, confiança e tempo dedicado.

Ao prof. Dr. Fernando Henrique Borba pelo apoio, auxílio e incentivo.

Ao prof. Dr. Diego Ricieri Manenti pela co-orientação, auxílio, dedicação e disponibilidade.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental pela formação profissional, pessoal e apoio durante a graduação.

As colegas e amigas, Débora, Isabela, Julia e Vera, pelo auxílio.

Aos amigos e colegas do curso de Engenharia Ambiental, pelas alegrias, incentivo e apoio constante.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade de estudo e formação superior.

À equipe técnica do laboratório da UFFS/*Campus* Cerro Largo, pelo apoio prestado.

A todos que de uma forma estiveram e estão próximos a mim, fazendo a vida valer cada vez mais a pena.

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b> .....	v
<b>Lista de Tabelas</b> .....	vi
<b>Lista de Equações</b> .....	vii
<b>Lista de Símbolos e Abreviações</b> .....	viii
<b>Resumo</b> .....	ix
<b>Abstract</b> .....	x
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	3
2.1. Objetivo Geral .....	3
2.2. Objetivos Específicos .....	3
<b>3. Referencial Teórico</b> .....	4
3.1. Indústria têxtil.....	4
3.2. Indústria têxtil no Brasil .....	5
3.3. Processamento têxtil .....	6
3.3.1. Importância da água no processamento de tecidos.....	6
3.4. Efluente da indústria têxtil.....	7
3.5. Corantes têxteis .....	7
3.6. Impactos ambientais por despejos de corantes .....	8
3.7. Legislação ambiental .....	9
3.8. Tratamento de efluentes têxteis .....	11
3.8.1. Processos físicos e físico-químicos .....	11
3.8.2. Processos químicos.....	13
3.8.3. Processos biológicos.....	13
3.8.4. Processos integrados.....	15
3.8.5. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	15
3.8.5.1. Processo foto-Fenton (PFF).....	17

3.8.5.1.1. Influência do pH da solução .....	20
3.8.5.1.2. Influência da concentração de ferro.....	21
3.8.5.1.3. Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	22
3.8.5.1.4. Influência da radiação solar .....	23
<b>4. Materiais e Métodos .....</b>	<b>25</b>
4.1. Amostras e reagentes.....	25
4.2. Fotoreator .....	25
4.3. Procedimento experimental .....	26
4.4. Planejamento experimental completo 3 <sup>3</sup> e análise estatística.....	26
4.5. Determinações analíticas .....	28
<b>5. Resultados e Discussões .....</b>	<b>29</b>
5.1. Caracterização inicial do efluente simulado.....	29
5.2. Tratamento da solução através do processo foto-Fenton solar.....	30
5.2.1. Testes preliminares .....	31
5.2.2. Dados obtidos no PEC e análise estatística .....	31
5.2.3. Efeito do tempo de irradiação UV/Vis .....	39
5.2.4. Efeito da concentração do corante.....	40
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>42</b>
<b>7. Referências .....</b>	<b>43</b>
<b>8. Sítios Acessados .....</b>	<b>57</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Estrutura química do corante Alaranjado de Metila. ....	8
<b>Figura 5.1.</b> Espectro de absorção molecular do azo-corante AM.....	30
<b>Figura 5.2.</b> Curva de calibração do azo-corante AM.....	30
<b>Figura 5.3.</b> Correlação entre os valores observados na redução da cor (a) e da [AM] (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento da solução pelo PFF. ....	33
<b>Figura 5.4.</b> Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o PFF no tratamento da solução contendo o corante AM, com as condições experimentais: pH da solução fixo em 3 e tempo de tratamento de 90 min.; (a) redução da cor; (b) redução da [AM]. ....	37
<b>Figura 5.5.</b> Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o PFF no tratamento da solução contendo o corante AM, com as condições experimentais: 40 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> e tempo de tratamento de 90 min.; (a) redução da cor; (b) redução da [AM]......	37
<b>Figura 5.6.</b> Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o PFF no tratamento da solução contendo o corante AM, com as condições experimentais: 1 mg Fe <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup> e tempo de tratamento de 90 min; (a) redução da cor; (b) redução da [AM]. ....	38
<b>Figura 5.7.</b> Efeito do tempo de irradiação solar no tratamento da solução contendo o corante AM através do PFF. (a) redução da cor; (b) redução da [AM]. ....	39
<b>Figura 5.8.</b> Efeito da concentração do corante AM na redução da cor e da [AM] através do PFF. Condições experimentais: 1,85 mg Fe <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup> ; 2 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> , pH da solução 3 e tempo de tratamento de 240 minutos. ....	40

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Principais operações unitárias utilizadas em tratamentos físicos de efluentes.....	12
<b>Tabela 3.2.</b> Principais sistemas de POA. ....	16
<b>Tabela 4.1.</b> Planejamento experimental completo $3^3$ utilizado.....	27
<b>Tabela 5.1.</b> Valores dos parâmetros físico-químicos obtidos para uma solução contendo 20 mg AM L <sup>-1</sup> .....	29
<b>Tabela 5.2.</b> Variáveis operacionais e os dados obtidos para os experimentos do PFF aplicado na degradação do azo-corante.....	32
<b>Tabela 5.3.</b> Efeito das interações entre as variáveis do processo ( $Fe^{2+}$ ( $q_1$ ); $H_2O_2$ ( $q_2$ ); pH da solução ( $q_3$ )) para a remoção da cor no PFF com nível de significância de 95% ( $p<0,05$ ). ....	34
<b>Tabela 5.4.</b> Efeito das interações entre as variáveis do processo ( $Fe^{2+}$ ( $q_1$ ); $H_2O_2$ ( $q_2$ ); pH da solução ( $q_3$ )) para a redução da [AM] no PFF com nível de significância de 95% ( $p<0,05$ )...	35
<b>Tabela 5.5.</b> Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução da cor e [AM] pelo PFF, ao nível de significância de 95% ( $p<0,05$ ). ....	36

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 3.1.</b> Mecanismo da reação foto-Fenton.....	18
<b>Equação 3.2.</b> Mecanismo da reação foto-Fenton.....	18
<b>Equação 3.3.</b> Mecanismo da reação foto-Fenton.....	18
<b>Equação 3.4.</b> Mecanismo da reação foto-Fenton.....	18
<b>Equação 3.5.</b> Mecanismo de fotoativação do $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .....	20
<b>Equação 3.6.</b> Mecanismo de formação do radical hidroperoxila .....	22
<b>Equação 3.7.</b> Mecanismo de formação do radical hidroperoxila .....	22
<b>Equação 4.1.</b> Modelo polinomial de segunda ordem .....	28
<b>Equação 5.1.</b> Modelo ajustado para a redução da cor .....	33
<b>Equação 5.2.</b> Modelo ajustado para a redução da [AM] .....	35

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>AM</i>	Alaranjado de Metila
<i>ANOVA</i>	Análise de Variância
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>CONSEMA</i>	Conselho Estadual do Meio Ambiente
<i>DBO</i>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O</i>	Sulfato Ferroso Hepta-Hidratado
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	Peróxido de Hidrogênio
<i>OH<sup>•</sup></i>	Radical Hidroxila
<i><sup>•</sup>O<sub>2</sub>H</i>	Radical Hidroperoxila
<i>PF</i>	Processo Fenton
<i>PEC</i>	Planejamento Experimental Completo 3 <sup>3</sup>
<i>PPF</i>	Processo foto-Fenton
<i>POA</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>POR</i>	Parâmetros Operacionais do Reator
<i>λ<sub>máx</sub></i>	Comprimento de Onda de Máxima Absorção

## RESUMO

Andrieli Schmitz. Avaliação do processo foto-Fenton na degradação do corante sintético Alaranjado de Metila.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do processo foto-Fenton (PFF) com radiação solar na degradação do azo-corante Alaranjado de Metila (AM), comumente utilizado em indústrias têxteis. Para a realização dos experimentos de fotodegradação foi utilizado um reator de escala laboratorial em sistema batelada. O reator foi beneficiado de luz solar como fonte de radiação UV-Vis para a fotoativação do catalisador íon ferro. Os principais parâmetros operacionais do reator (POR) tais como o pH da solução, o tempo de irradiação solar, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e AM foram avaliados através de um Planejamento Experimental Completo  $3^3$  (PEC) seguido de análise estatística dos dados obtidos. As variáveis respostas foram os valores de redução da [AM] e descoloração. Os dados experimentais reproduziram um modelo polinomial de segunda ordem possibilitando a construção de superfícies de respostas 3-D, a verificação dos efeitos de cada coeficiente e a análise de variância (ANOVA). Os melhores resultados foram obtidos com o fotoreator operando com pH da solução 3, 2 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\text{L}^{-1}$ , 1,85 mg  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{L}^{-1}$ , levando a uma completa descoloração e degradação do azo-corante AM após cerca de 4 h. Experimentos mostraram que as concentrações do azo-corante AM superiores a 40 mg  $\text{L}^{-1}$  influenciaram negativamente a eficiência do PFF operando nestas condições ótimas determinadas. Contudo, o PFF apresentou uma elevada eficiência na degradação do corante e potencial para satisfazer os limites de despejos em corpos hídricos receptores impostos por legislações legais específicas. Além disto, a utilização da radiação solar é uma alternativa eficaz, viável e sustentável quando se faz necessário o uso de irradiação UV-Vis.

**Palavras-Chave:** Corante Alaranjado de Metila, Processos Oxidativos Avançados (POA), Processo foto-Fenton, Irradiação UV/Vis.

## ABSTRACT

Andrieli Schmitz. Assessment of the solar photo-Fenton process on the degradation of synthetic azo-dye Methyl Orange.

This work aimed to assess the performance of the solar-photo-Fenton process (PFP) on the Methyl Orange azo-dye degradation, commonly used in the textile industries. The photodegradation experiments were carried out, using a lab-scale reactor in batch-mode system. Natural solar light was focused on the reactor as UV-Vis irradiation source to increase the iron photoactivity. The main reactor operational parameters (ROP's) such as pH of the solution, solar irradiation time and the  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and dye concentrations; were evaluated by applying a  $3^3$  complete factorial experimental design (FED), followed by statistical analysis of the data sets. The response variables were the decolourisation and azo-dye degradation values. A second-order polynomial modeling was applied to reproduce the experimental data, to build the 3-D response surfaces, verify the effect of each coefficient and variance analysis (2-way ANOVA). The best results were achieved at the photoreactor operating with a solution of pH 3,  $2 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $1.85 \text{ Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ , leading to complete decolourisation and azo-dye AM degradation after about 240 min. Dye concentrations more than  $40 \text{ mg L}^{-1}$  may cause a significant decrease in the PFP efficiencies operating at the optimal conditions determined. However, the PFP results show high efficiencies on dye degradation and potential to achieve the limits of discharge in water bodies receptors imposed by specific legislations. In addition, natural solar radiation may be an effective, viable and sustainable alternative when necessary for UV-Visible irradiation applications.

**Keywords:** Methyl Orange dye, Advanced Oxidation Process (OAP), Photo-Fenton process, Irradiation UV/Visible.

## 1. INTRODUÇÃO

A cada dia percebe-se que o aumento das populações e o desenvolvimento industrial vêm agravando a contaminação do meio ambiente. Frente a este cenário, as legislações ambientais impõem restrições cada vez mais severas quanto ao lançamento e descarte de efluentes em corpos hídricos. Entre as atividades industriais destacam-se as atividades das fábricas têxteis e suas operações no processamento de tecidos que são grandes consumidoras de água e, conseqüentemente, uma das maiores causadoras da poluição dos corpos hídricos.

Nas indústrias têxteis faz-se amplamente o uso de corantes, principalmente os corantes sintéticos. Estes são de difícil degradação, muitas vezes tóxicos e de alta solubilidade em água. Depois do banho de lavagem grande partes destes corantes são convertidos para efluentes e perdidos para o meio ambiente. Os efluentes têxteis apresentam características diversas, as quais podem variar de uma indústria para outra dependendo do seguimento de atuação.

Geralmente estes tipos de efluentes apresentam sólidos suspensos, metais pesados, alta temperatura, pH instável, alta demanda química de oxigênio (DQO), baixa demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e alta coloração. Além disso, quando lançados em corpos hídricos podem alterar a vida aquática, gerando perturbações, bem como poluição visual e estética, diminuindo a taxa de transferência de oxigênio, modificando a cor natural das águas e limitando sua capacidade de autodepuração. Com isso, tem crescido a busca por novas tecnologias para remediar os passivos ambientais ocasionados pela disposição de efluentes em corpos hídricos sem o adequado tratamento.

Dentre as formas de tratamento, métodos convencionais utilizados, tais como coagulação e floculação, processos de filtração por membrana, tratamento biológico e químico não se mostram completamente eficientes para estes casos. Pois os azo-corantes são constituídos de substâncias recalcitrantes de difícil degradação e tóxicas, estes processos não conseguem degradá-los por completo, e sim transferi-los de fase, inviabilizando o tratamento convencional.

Dentre as técnicas emergentes para o tratamento destes efluentes surgem os processos oxidativos avançados (POA), que são eficientes na mineralização e degradação dos compostos orgânicos com características recalcitrantes. Os POA são caracterizados por uma

série de reações químicas envolvendo a geração do agente oxidante radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ). Estes são altamente seletivos, e por vezes mineralizam os contaminantes, para dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e íons inorgânicos, e não simplesmente os transferem de fase. Dentre os POA, o processo foto-Fenton (PFF) vem sendo uma excelente alternativa de aplicação, especialmente pelo fato de ser um processo bastante eficiente na degradação e remoção de corantes. Este processo é baseado na combinação de um agente oxidante e um catalizador, tais como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e um sal ferroso, respectivamente, combinados com a radiação ultravioleta (UV).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é aplicar e avaliar a eficiência do processo foto-Fenton, utilizando radiação solar como fonte de irradiação UV, para a degradação do azo-corante Alaranjado de Metila, comumente utilizado no setor têxtil.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar a eficiência da reação foto-Fenton com radiação solar na degradação do corante Alaranjado de Metila.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Quantificar os parâmetros físico-químicos: cor, absorvância, turbidez e concentração de Alaranjado de Metila (AM), antes e após os experimentos.
- Preparar uma solução aquosa simulada contendo o azo-corante AM.
- Avaliar a descoloração da solução e a degradação do corante AM utilizando um fotoreator em escala laboratorial.
- Realizar testes experimentais, sob diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e valor do pH inicial da solução para a melhor eficiência na remoção da cor, turbidez e [AM].
- Otimizar as principais variáveis operacionais do PFF aplicando um Planejamento Experimental Completo  $3^3$  (PEC).

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

No referencial teórico serão abordados assuntos históricos da indústria têxtil, a classificação e utilização de corantes, efluentes gerados e os impactos ambientais causados pelo despejo destes em corpos d'água. Posteriormente, serão abordadas as legislações ambientais vigentes e por fim os processos convencionais de tratamento em comparação com os processos avançados, com enfoque principal no PFF.

#### 3.1. Indústria têxtil

A indústria têxtil é um dos segmentos mais importantes no âmbito econômico e social, pois visa atender as necessidades e preferências humanas, ao mesmo tempo em que contribui para a geração de empregos e riquezas do país (RIBEIRO e TAVARES, 2014).

De acordo com Cherem (2004), a história da indústria têxtil pode ser dividida em duas fases distintas: a primitiva, das habilidades manuais dos povos antigos, em que muitos dos tecidos produzidos eram de notável beleza e sofisticação; e a científica, da mecanização das operações na busca da agilidade, da produtividade e da concorrência. A indústria têxtil se desenvolveu constantemente de forma manual até o século XVII e permaneceu essencialmente algodoeira até o século XIX.

A Revolução Industrial, iniciada no século XVIII, influiu intensamente no desenvolvimento têxtil manufatureiro mundial (PORTAL BRASIL, 2014). Entre a segunda metade do século XVIII e após sua virada, ocorre a substituição da força humana por forças motrizes, de origem animal, hidráulica, vapor e elétrica, respectivamente (CHEREM, 2004). Inicia-se o período da industrialização, dando lugar, a sistemas fabris firmemente estabelecidos, primeiro na Inglaterra, depois na Europa e Estados Unidos (COUTINHO *et al.*, 2004).

Além de ser o primeiro a ser industrializado, o setor têxtil também foi o maior beneficiado na época da Revolução Industrial, especialmente por haver uma elevada demanda por tecidos. Com a criação e implantação de máquinas novas para manufatura de lã e algodão, passou-se a produzir elevadas quantidades de tecidos, expandindo e consolidando o setor pelo mundo (LUGLIO *et al.*, 2007).

### **3.2. Indústria têxtil no Brasil**

A história da industrialização do setor têxtil brasileiro inicia antes da ocupação do País pelos portugueses, quando os índios já exerciam diversas atividades artesanais. De acordo com o Sindicato das Indústrias Têxteis de Malhas do Estado de Minas Gerais (SINDIMALHAS, 2004), são identificadas importantes etapas históricas no setor têxtil conforme descritas a seguir.

Em 1864, o Brasil possuía uma razoável cultura algodoeira, um mercado consumidor em crescimento e mão de obra farta. Posteriormente, a Primeira Guerra Mundial limitou o País de importar, havendo crescimento interno da produção de tecidos. Com o fim da batalha, houve a retomada das importações, gerando decréscimo da atividade.

Com a crise de 1929, houve uma nova oportunidade de crescimento da indústria têxtil, aumentando a produção no mercado interno. Com a eclosão da Segunda Guerra Mundial, as fábricas expandiram no setor têxtil, produzindo mais para atender o mercado interno e exportando para mercados da Europa e Estados Unidos.

Em meados da segunda metade dos anos 50, a fase industrial brasileira se desenvolve de maneira bastante progressiva. A partir de 1970, os incentivos financeiros ocasionaram na ampliação da indústria têxtil, com vista ao aumento das exportações brasileiras de artigos têxteis. Por volta de 1993, as vendas externas decresceram novamente devido às diversas modificações ocorridas na economia e na política brasileira.

No entanto, a produção física industrial tem sofrido impactos decorrentes da crise mundial em 2009. No ano de 2010, houve um crescimento expressivo, e em 2011 os índices voltaram a apresentar quedas (CNI/ABIT, 2012).

Nos dias atuais, o departamento têxtil e de confecção destaca-se no cenário mundial por seu profissionalismo, tecnologia e criatividade. Possui um enorme parque têxtil sendo a quinta maior indústria têxtil no mundo e a quarta maior em material de confecção, produzindo 9,8 bilhões de peças confeccionadas ao ano (CNI/ABIT, 2012). Além disto, segundo o Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI), o setor têxtil e de confecção é um dos maiores geradores de empregos da indústria de transformação, sendo um dos maiores produtores do mundo com 2.089.000 toneladas produzidas, correspondente a 3,07% da produção mundial (IEMI, 2011).

### **3.3. Processamento têxtil**

O processo têxtil é fundamentalmente dividido em fiação, tecelagem e beneficiamento. No processo da fiação a matéria-prima é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, maçarqueiras, filatórios, retorcedoras e conicaleiras. Não há geração de efluentes líquidos nesta etapa, pois estas operações ocorrem sem a utilização de água. Na etapa de tecelagem ou malharia os fios tintos ou crus são transformados em tecidos ou malhas nos teares. Esta etapa também é um processo que ocorre a seco, não ocorrendo geração de efluentes líquidos (TWARDOKUS, 2004).

No processo do beneficiamento têxtil, há uma série de etapas envolvidas, das quais se destacam o dimensionamento, desengomagem, lavagem, alvejamento, mercerização, tingimento, enxague e acabamento. Suas principais características, definições e principais poluentes gerados podem ser observadas no Quadro 1 do Anexo (DOS SANTOS *et al.*, 2007; EPA, 1997; PERES e ABRAHÃO, 1998).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento e aplicação destes. Isto é preocupante, pois se considera que isto represente 1,2 toneladas dia<sup>-1</sup> desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes (10 - 20%) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis.

#### **3.3.1. Importância da água no processamento de tecidos**

A indústria têxtil faz a utilização de uma gama de corantes para tingir seus produtos, consumindo como principal produto em seu processo, a água. Esta é utilizada em maior quantidade no processo produtivo, onde se destacam os setores de lavagem, alvejamento e tingimento (MANENTI, 2011).

De acordo com Twardokus (2004), a água é utilizada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção de excesso daqueles considerados indesejáveis para o substrato têxtil.

A indústria têxtil pode consumir de 20 a 350 m<sup>3</sup> de água por tonelada de fibra processada (SOUZA *et al.*, 2010). Seu consumo depende do equipamento que será utilizado, do tipo de processo, da qualidade do produto final e do tipo de fibra beneficiada (FREITAS, 2002). Para minimizar o elevado consumo de água é interessante fazer a modernização dos equipamentos, monitoramento da utilização da água e o desenvolvimento tecnológico nos processos e produtos visando uma menor utilização desse recurso natural (TWARDOKUS, 2004).

### **3.4. Efluente da indústria têxtil**

Diante da demanda por novos tipos de tecidos e cores, o desenvolvimento de novas pesquisas no setor têxtil vem inovando e crescendo a cada dia. Isso faz com que sejam gerados efluentes e despejos com caracterizações muito variadas principalmente pelas suas respectivas mudanças de processo, técnicas e reagentes novos (HASSEMER e SENZ, 2002). Durante o processo produtivo são adicionados à fibra diferentes compostos, tais como produtos para facilitar os processos de fiação e tecelagem, além de produtos químicos auxiliares e corantes que são parcial ou totalmente eliminados durante as diferentes etapas do acabamento (TWARDOKUS, 2004; LUÍS, 2009).

Como resultados são gerados efluentes com composição extremamente heterogênea, impurezas inerentes à matéria prima e uma quantidade de material tóxico e recalcitrante. Diante dessa variedade de matérias impuras são gerados despejos altamente poluidores podendo ser tóxicos ao homem e ao meio ambiente (HASSEMER e SENZ, 2002).

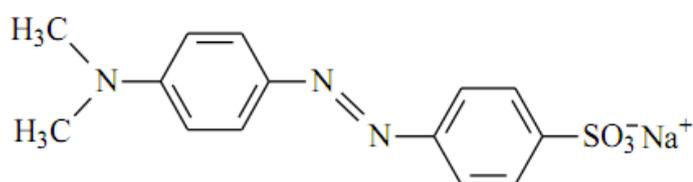
Comumente os efluentes têxteis apresentam o valor do pH variando entre 8 - 11; uma elevada turbidez; a cor depende do corante usado com predominância; o teor de sólidos totais varia de 1000 - 1600 mg L<sup>-1</sup>; a DBO de 200 - 600 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; a alcalinidade total de 300 - 900 mg L<sup>-1</sup>; o teor de sólidos em suspensão de 30 - 50 mg L<sup>-1</sup>; e o teor de cromo, às vezes, é superior a 3 mg L<sup>-1</sup> (SOTTORIVA, 2006).

### **3.5. Corantes têxteis**

Devido a sua natureza, os corantes podem ser notados e vistos a olho nu, sendo visíveis mesmo em baixas concentrações (TWARDOKUS, 2004).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou de acordo como método do qual ele é fixado à fibra. Os principais tipos de corantes classificados pelo modo de fixação podem ser verificados no Quadro 2 do Anexo (GUARATINI e ZANONI, 2000).

De acordo com Kammradt (2004), os corantes azóicos compreendem uma das mais importantes classes de compostos orgânicos sintéticos que promovem a cor. Sua versatilidade deve-se principalmente pela facilidade que os corantes azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação além de serem de custo acessível. Entre os corantes azóicos, o corante Alaranjado de Metila é um dos mais utilizados com peso molecular de 327,34 g. A estrutura pode ser observada na Figura 3.1.



Fonte: Cadorin (2009).

**Figura 3.1.** Estrutura química do corante Alaranjado de Metila.

Estes corantes são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo (-N=N-) e representam cerca de 50% da produção mundial de corantes, sendo amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis e alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil a maior consumidora (AMORIM *et al.*, 2009). A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (GUARATINI e ZANONI, 2000). A indústria de corantes desenvolve um importante papel na economia mundial, visto que estes são utilizados em várias atividades fabris. Estes causam impacto no meio ambiente principalmente por serem de alta solubilidade em água e de difícil degradação (PEIXOTO *et al.*, 2013).

### 3.6. Impactos ambientais por despejos de corantes

O descarte dos corantes em cursos d'água é indesejável, não só por motivos da cor, mas porque muitos azo-corantes reativos e seus produtos de degradação são tóxicos e/ou

mutagênicos para os organismos vivos, já que muitos contêm presença de metais pesados (AL-GHOUTI *et al.*, 2003). Os efluentes coloridos são geralmente considerados altamente prejudiciais à biota aquática e afetam o equilíbrio natural por meio da redução da atividade fotossintética devido à coloração da água (WALSH *et al.*, 1980).

A disposição de tais efluentes coloridos no meio ambiente é uma fonte de poluição estética, onde existe o impedimento da passagem de luz necessária para que ocorra a fotossíntese, responsável por parte do oxigênio necessária para degradação da matéria orgânica por oxidações anaeróbias (SILVA, 2007). Além disso, pode causar eutrofizações e perturbações a vida aquática (LUCILHA e TAVASHIMA, 2009).

Seja qual for à natureza desses compostos, orgânica ou inorgânica, quando eliminados para o meio ambiente, poderão ser responsáveis por desencadear sérios problemas de poluição. Os materiais inorgânicos podem tornar o meio aquático receptor impróprio para uso, devido à presença excessiva de sais solúveis. Os sais insolúveis depositam-se no fundo perturbando o ecossistema aquático e os sais metálicos são tóxicos para as formas de vida aquática (GURNHAM, 1965, *apud* LUÍS, 2009).

### **3.7. Legislação ambiental**

A indústria têxtil, especialmente o setor de beneficiamento, é responsável pela poluição, principalmente de corpos hídricos, nas regiões em que atua. Em vista da minimização destes poluentes e contaminantes e com o objetivo de preservar a qualidade dos recursos hídricos são impostas diversas legislações e cobranças, estabelecendo padrões de lançamento em corpos d'água.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 357 de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Já a Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta complementa e altera a Resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005.

As condições e padrões de lançamento de efluentes da Resolução CONAMA n° 357/2005 e Resolução CONAMA 430/2011 que se pode relacionar aos efluentes têxteis são:

- os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões dispostos nesta Resolução;
- nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- nas demais classes de água, o lançamento de efluentes não poderá exceder as condições e padrões de qualidade da água estabelecidos para as respectivas classes;
- nos corpos de água em processo de recuperação, o lançamento de efluentes observará as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final;
- o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Os critérios de ecotoxicidade devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.
- para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50%): na classe II não será permitida presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais ( $\text{cor} \leq 75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$ ); na classe III a cor deve ser menor ou igual a  $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$ .

Outras duas importantes legislações referentes ao Estado do Rio Grande do Sul são: a Resolução Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) n° 129/2006 que dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Rio Grande do Sul e a Resolução CONSEMA n° 128/2006 dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançados nos corpos d'água, direta ou indiretamente, desde que obedçam as seguintes condições, conforme o Quadro 3 do Anexo.

A característica mais evidente de um efluente têxtil é a cor. Nas legislações ambientais brasileiras, o parâmetro cor apresenta valores específicos  $\leq 75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$ ; na classe III a cor deve ser menor ou igual a  $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$ . A Resolução CONAMA n° 357/2005 estabelece que os efluentes não poderão alterar as características originais do corpo receptor, ou seja, não será admitido o despejo de efluentes que originem alterações visíveis.

### **3.8. Tratamento de efluentes têxteis**

A remoção de contaminantes presentes em efluentes têxteis pode se dar através de vários processos de tratamento. Os efluentes gerados pelas unidades industriais normalmente são tratados por meio de processos físicos, físico-químicos, químicos, biológicos convencionais ou até por processos integrados, os quais apresentam bons resultados na redução carbonácea, mas tem como inconveniente a alta produção de lodo e a necessidade de disponibilidade de grandes áreas para o processo de tratamento (HASSEMER e SENZ, 2002).

Esses efluentes caracterizam-se por uma grande variação de carga, em razão da própria variação do processo industrial que envolve a sequência de produção e acabamento têxtil. Em cujo processo são utilizados corantes, tensoativos, espessantes e produtos químicos que tornam o efluente muito complexo, com diferentes características de biodegradação (HASSEMER e SENZ, 2002).

Com isto, um sistema de tratamento de efluentes é composto por diversas operações e processos que são empregados para a remoção de compostos poluentes ou para sua transformação para formas menos poluentes (CAVALCANTI, 2009; VON SPERLING, 2005 e MARTINS, 2011).

#### **3.8.1. Processos físicos e físico-químicos**

Conforme Cavalcanti (2009), os processos físicos são caracterizados pelo predomínio de forças físicas, promovendo a separação de fases, de modo que cada uma destas fases segregadas sofra tratamentos específicos ou complementares. Em geral os tratamentos físicos são caracterizados pelos seguintes processos:

- separação de fases: sedimentação, decantação, flotação, centrifugação;
- transição de fases: destilação, evaporação e cristalização;
- transferência de fases: adsorção, “*stripping*” e extração;
- separação molecular: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise.

O tratamento físico não é considerado propriamente uma depuração, uma vez que configura como uma transferência de fases, sendo uma delas concentrada de poluentes ou

contaminantes. Isso permite que cada uma dessas fases sofra tratamento ou disposição específica.

Outro aspecto em que o tratamento físico se destaca é a sua viabilização para as próximas fases de tratamento, uma vez que permite a retirada de determinados poluentes refratários do fluxo principal de despejos.

As principais operações unitárias utilizadas em tratamentos físicos de efluente e suas definições podem ser observadas no Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Principais operações unitárias utilizadas em tratamentos físicos de efluentes.

<b>Processos</b>	<b>Definição</b>
Gradeamento/ peneiramento	Utilizado na separação de sólidos grosseiros impedindo obstrução e danos às unidades e equipamentos a jusante.
Sedimentação	Decantação por gravidade, de parte dos sólidos em suspensão contidos nos despejos.
Separação por gravidade diferencial	Em tanques sinfonados é aplicada a despejos que carregam materiais com densidade real ou aparente menor que a água, como materiais flutuantes.
Flotação	Utilizada para remoção de sólidos em suspensão com densidade aparente menor tais como fibras.
Filtração	Operação de separação sólido-líquida em que a fase líquida passa através de um meio poroso ocasionando a remoção de partículas finas em suspensão.
Aeração	Pode ser utilizada para forçar "stripping" de compostos orgânicos voláteis (COV) ou N-NH <sub>3</sub> . O "stripping" de COV ocorre quando o ar entra em contato com o despejo. Nestas condições os COV são transferidos do despejo para o ar.
Adsorção	Acumulação de poluentes que estão dissolvidos em um despejo sobre uma superfície sólida como o carvão ativado granular colocado em recipientes formando um leito filtrante.
Eletrodiálise	Processo físico químico em que uma corrente elétrica induz a uma separação parcial de componentes de um despejo. A separação é feita alternadamente por meio de membranas seletivas catiônicas e aniônicas.

Fonte: Cavalcanti (2009).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), os processos de tratamentos físico-químicos abrangem etapas de neutralização, coagulação, floculação, flotação/sedimentação. Estes têm por objetivo agregar partículas em suspensão contidas em águas residuárias mediante a adição de coagulantes ou floculantes, de modo a promover a redução de sólidos em suspensão e coloidais, carga orgânica e de alguns tipos de poluentes prioritários da fase líquida, transferindo-as para a fase sólida formada.

### **3.8.2. Processos químicos**

Segundo Jordão e Pessoa (2011), Von Sperling (2005) os processos químicos são processos de remoção ou conversão de poluentes em que existe a utilização de produtos químicos, e são raramente adotados isoladamente.

Via de regra, são utilizados quando os empregos dos processos físicos e biológicos não atendem ou não atuam eficientemente, ou podem ter a sua eficiência melhorada. Removem sólidos em suspensão e coloidais, nutrientes e metais pesados, além de modificar por reação, a estrutura de compostos orgânicos persistentes, tornando-os acessíveis a degradação biológica. As principais técnicas de processos químicos são (Cavalcanti, 2009):

- ajuste de pH: realizado com inúmeros objetivos, dentre eles o enquadramento dos despejos em uma faixa adequada para lançamento em corpo hídrico; obtenção de pHs ótimos visando propiciar condições para remoção de metais pesados, garantir a funcionalidade de processos de tratamentos. Para propiciar o acerto de pH adicionam-se ácidos ou bases;
- precipitação: coagulação e floculação são aplicadas na remoção por precipitação química de material coloidal e sólidos em suspensão contidos em um despejo industrial. São adicionados para permitir a formação de flocos que decantam ou flutam gerando lodos;
- oxidação-redução: utilizado na redução, por exemplo, de cromo hexavalente para sua forma trivalente ou a oxidação de cianeto para sua forma menos tóxica, o cianato;
- troca-iônica: utilizados na remoção de amônia, metais pesados e outras substâncias inorgânicas dissolvidas. Nesse processo, íons de determinado tipo são deslocados de um material sólido insolúvel de troca por íons de diferentes espécies em solução;

Muitos oxidantes químicos acarretam a ruptura de estruturas moleculares complexas de vários tipos de compostos decompondo-os em estruturas mais simples e propiciando condições melhores para uma efetiva ação de microrganismos na degradação biológica. Quando a oxidação química é utilizada, ela pode ser necessária para oxidar completamente um determinado composto ou grupo de compostos (CAVALCANTI, 2009).

### **3.8.3. Processos biológicos**

Os processos biológicos são métodos de tratamento nos quais a remoção de contaminantes e da matéria orgânica ocorre por meio da atividade biológica (VON

SPERLING, 2005; METCALFF e EDDY, 2003). Propiciam, sob determinadas condições, nitrificação e desnitrificação, além de serem capazes de reduzir compostos orgânicos de estrutura molecular complexa, desde que pré-tratados quimicamente e sob a ação de uma biomassa aclimatizada. O mecanismo das reações de transformação de compostos orgânicos envolve a quebra de ligações químicas com a consequente formação de novos compostos (CAVALCANTI, 2009). Os principais processos biológicos são descritos a seguir (MARTINS, 2011).

**Processos aeróbicos:** processo em que os microrganismos degradam as substâncias orgânicas, que são assimiladas como alimento e fonte de energia.

- Lodos ativados: tanque de aeração onde a biomassa de microrganismos metaboliza a matéria orgânica. O suprimento de oxigênio é realizado através da injeção de ar ou utilização de oxigênio puro.

- Lagoas aeradas: processos similares a lodos ativados, exceto pelo fato de não preverem separação de fases para fins de clarificação e reciclo de lodo.

- Lagoas de estabilização: processos aeróbicos, facultativos e anaeróbicos não mecanizados construídos em grandes tanques geralmente escavados em terra.

- Filtros biológicos: consistem em um leito drenante de pedras ou de meio plástico que permitem a percolação do despejo. A biomassa presa ao substrato sólido promove a degradação da matéria orgânica.

- Contactores biológicos rotativos: constituem de um rotor horizontal fabricado com elementos plásticos, fixados a um eixo disposto paralelamente a um tanque. Enquanto o despejo flui através do tanque o rotor gira lentamente sobre ele parcialmente imerso. Nestas condições os microrganismos presos ao biofilme tem contato com o conteúdo orgânico do despejo, metabolizando-o.

**Processos anaeróbicos:** utilizados normalmente para depuração de despejos com alta carga orgânica, como o despejo de indústrias alimentícias.

- reatores anaeróbicos de fluxo ascendente: reator de leito fluidizado contendo uma biomassa que recebe o despejo sendo imediatamente metabolizado.

### **3.8.4. Processos integrados**

A integração de processos consiste em utilizar tratamentos que diminuam os níveis de contaminantes presentes nos efluentes industriais, com a finalidade de promover da forma eficiente o descarte de efluentes. A integração mais usada e conhecida é representada por precipitação e coagulação combinadas com tratamentos biológicos. A utilização de métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou como polimento final também possui extrema importância em um tratamento eficaz (SOTTORIVA, 2006).

De acordo com Manenti (2013), os processos químicos podem ser empregados de forma isolada ou combinados entre eles com um tratamento prévio e posterior. Combinando-se tais processos com um tratamento prévio ou posterior objetiva-se em geral, apenas a transformação química dos componentes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias mais facilmente descartáveis por processos físico-químicos convencionais.

Nos últimos anos, foram relatadas algumas pesquisas integrando técnicas emergentes a processos convencionais tais como a dos POA com processos biológicos (VILAR *et al.*, 2011b; SILVA *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2014a-b). Os POA podem ser utilizados para degradar compostos tóxicos e recalcitrantes presentes nos efluentes, sem que haja necessariamente sua completa mineralização, gerando intermediários que possam ser degradados biologicamente por processos anaeróbios, ou ainda, como polimento final na remoção de compostos recalcitrantes. O tempo de fototratamento deve ser o suficiente para obter uma elevada eficiência no tratamento biológico.

### **3.8.5. Processos Oxidativos Avançados (POA)**

Conforme descrito por Teixeira e Jardim (2004), atualmente existe no mercado uma variedade de tecnologias utilizadas no tratamento de efluentes. Mesmo assim, muitas vezes as matrizes de interesse são compostas por produtos de difícil degradabilidade e geralmente tóxicas, em que nem todos os processos de tratamento são eficientes. Isso porque a maioria deles não degrada e destrói o contaminante, mas apenas o transfere de fase. Com o objetivo de mineralizar por completo esses contaminantes, uma nova tecnologia vem se difundindo, os chamados POA.

Os POA são de grande interesse para o tratamento de efluentes, águas superficiais e

subterrâneas contaminadas e para a produção com elevado grau de pureza (JERÔNIMO, 2010). Por definição, são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao  $\text{OH}^\bullet$ , um poderoso agente oxidante. Este radical não é seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (MALATO *et al.*, 2002). O  $\text{OH}^\bullet$  reage com os constituintes dissolvidos, iniciando uma série de reações de oxidação até os constituintes serem mineralizados completamente. Por não ser seletivo, o  $\text{OH}^\bullet$  é capaz de operar a temperatura e pressão normais, além de oxidar quase todos os materiais presentes reduzidos sem restrições de classes ou grupos de compostos específicos, em comparação com outros oxidantes (METCALF e EDDY, 2003).

Portanto, o objetivo de qualquer POA é de gerar e utilizar o  $\text{OH}^\bullet$ , sendo este capaz de destruir compostos que não podem ser oxidados por oxidação convencional (CAVALCANTI, 2009; METCALF e EDDY, 2003), transformando a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, através das reações de degradação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Neste contexto, aplicados ao tratamento de efluentes industriais, se destacam por serem consideradas tecnologias limpas, que além de tratar os efluentes com padrão superior aos processos convencionais, minimizam a geração de resíduos sólidos (RIBEIRO e TAVARES, 2014). Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Existem diversos sistemas de POA podendo ser homogêneos ou heterogêneos. Os sistemas heterogêneos se diferem dos homogêneos devido à presença de catalisadores semicondutores em sua forma sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Alguns dos principais sistemas de POA são apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Principais sistemas de POA.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	UV/TiO <sub>2</sub>	Eletro-Fenton
UV/O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>0</sup>
foto-Fenton	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoeletrocatalise	ZnO
Feixe de elétrons			

Fonte: Morais, (2005).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), os POA apresentam uma série de vantagens como:

- mineralizam o poluente e não somente transferem-o de fase;
- são muito usados para degradar compostos refratários a outros tratamentos;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos de degradação;
- geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- em alguns casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- possibilitam tratamento *in situ*.

Dentre alguns pesquisadores que estudaram as variações dos POA, destacam-se: processo Fenton (PF) (BERTO, 2006; MARTINS, 2011; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012; ALMEIDA, 2013; SALVADOR *et al.*, 2012), Fenton modificado (ALMEIDA, 2013), PFF (MANENTI *et al.*, 2010; PINTOR *et al.*, 2011; MANENTI, 2011; MÓDENES *et al.*, 2012a; PALÁCIO *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2014a-b; SOARES *et al.*, 2014), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (RODRIGUES, 2007), TiO<sub>2</sub> (GARCIA, 2006), TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (PALÁCIO *et al.*, 2012), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HASSEMER, 2006; MARTINS, 2011), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (GARCIA *et al.*, 2008), Eletro-Fenton (ROSÁLES *et al.*, 2012; SALVADOR *et al.*, 2012; BORBA *et al.*, 2014) e “*Fe(III)+organic-ligand-complexes*” (DIAS *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2015).

### **3.8.5.1. Processo foto-Fenton (PFF)**

O PFF é baseado na combinação de reagentes peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), associado com a radiação solar. Este processo caracteriza-se essencialmente na transformação da grande maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, através de uma série de reações químicas da degradação que envolve poderosos agentes de espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila.

De acordo com Pignatello *et al.* (2006), Lucas e Peres (2006), Hassemer (2006) e

Manenti (2013), o PFF tem como principal finalidade a formação de  $\text{OH}^\bullet$ . A química da reação de Fenton se descreve a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio em solução ácida ( $\text{pH} \cong 3$ ). Neste mecanismo, o ciclo óxido-redutor de catálise, regenera o ferro (II) por reação com o peróxido de hidrogênio em excesso. Quando submetido a condições de irradiação UV-Vis, aumenta o poder oxidante. Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres, decorre da foto-redução do ferro (III) a íon ferroso, da fotólise de quelatos de ferro (III) com ligantes orgânicos intermediários ( $\text{L}^-$ ), e da fotólise do peróxido de hidrogênio. As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação. Este procedimento é mostrado nas Equações 3.1 a 3.4.



Na reação foto-Fenton, os  $\text{OH}^\bullet$  são gerados pela reação de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e pela fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$ , na faixa de radiação entre 280 e 550 nm. Uma vez que a fotorredução se processa muito rapidamente, e permite o reciclo do  $\text{Fe}^{2+}$ , a eficiência e a velocidade de degradação dos poluentes orgânicos aumenta significativamente (MORAES *et al.*, 2009 *apud* SILVA, 2009). A reação de fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre segundo a Equação 3.2. Esta Equação pode ser mais rigorosamente representada considerando a formação de complexos aquosos de  $\text{Fe}^{3+}$ , que além de regenerarem o íon  $\text{Fe}^{2+}$  também produzem  $\text{OH}^\bullet$ . Estas reações favorecem a manutenção da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, produzindo mais radicais  $\text{OH}^\bullet$  que o processo Fenton.

O PFF apresenta diversas vantagens, entre elas: os reagentes não são tóxicos, de simples e fácil transporte, são sistemas homogêneos de possível integração a outros processos, possuem elevada degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, a operação é simples e de

baixo custo, possui elevada cinética de reação e pode ser utilizada energia solar como fonte de irradiação (HASSEMER, 2006, SOTTORIVA, 2006, PALÁCIO, 2009).

Em comparação com outros oxidantes a granel, o peróxido de hidrogênio é barato, seguro e fácil de manusear, e não representa uma ameaça ambiental duradoura, uma vez que facilmente se decompõe em água e oxigênio. Da mesma forma, o ferro é relativamente barato e seguro (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Segundo Blanco e Malato (2003), em comparação com outros processos de foto-oxidação homogêneos, uma das vantagens do PFF é a melhoria da sensibilidade à luz (até a um comprimento de onda de 600 nm, o que corresponde a 35% do espectro da radiação solar). Não produz novos poluentes e requer apenas pequenas quantidades de sal de ferro (MACHULEK JR. *et al.*, 2012).

Por outro lado o PFF apresenta algumas desvantagens em relação ao tratamento: deve ser realizado um controle rigoroso de pH inicial ( $\text{pH} < 4$ ), requer capacitação para otimização das variáveis, possível geração de lodo contaminado, é uma ação não prolongada, já que é limitada pelo término do peróxido e pode haver custos com o tratamento do resíduo sólido gerado (HASSEMER, 2006; SOTTORIVA, 2006 e PALÁCIO, 2009). Nos casos em que o  $\text{Fe}^{2+}$  estiver acima dos limites de lançamento estabelecidos pela legislação, faz-se necessário a remoção deste, depois da reação permanecer.

O PFF vem sendo utilizado na degradação de diversas águas residuárias: lixiviado de aterro (PERALTA-ZAMORA e MORAIS, 2005; PRIMO *et al.*, 2008; ROCHA *et al.*, 2011; VILAR *et al.*, 2011a, VILAR *et al.*, 2011c; VILAR *et al.*, 2012b; SILVA *et al.*, 2013), curtume (BORBA *et al.*, 2013; BORBA *et al.*, 2014), têxtil (MANENTI *et al.*, 2010; DEVI *et al.*, 2011; MÓDENES *et al.*, 2012b; PALÁCIO *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2014a, SOARES *et al.*, 2014), corantes (LUCAS e PERES, 2006; KATSUMATA *et al.*, 2010; MONTEAGUDO *et al.*, 2010; SOON e HAMEED, 2011; PRATO-GARCIA e BUITRÓN, 2012), fármacos (PEREIRA *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2012; PEREIRA *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2013), madeireiro (BORBA *et al.*, 2008), pesticidas (ZAPATA *et al.*, 2009; NAVARRO *et al.*, 2011; VILAR *et al.*, 2012a;), cortiça (PINTOR *et al.*, 2011), alimentos (MANENTI *et al.*, 2009) e antibióticos (PÉREZ-MOYA *et al.*, 2010).

### 3.8.5.1.1. Influência do pH da solução

Um dos principais fatores e de extrema importância no PFF é o pH. A utilização do valor do pH em meio ácido se deve principalmente para melhorar as reações do PFF, sendo encontrada máxima eficiência do processo quando foram utilizados os valores de pH entre 2,8 e 3,6 (MÓDENES *et al.*, 2012a-b; SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2014a-b).

A razão para esta dependência do pH torna-se evidente quando são realizados estudos relacionados aos diagramas de especiação do íon ferro em função do pH e da concentração iônica da amostra ( $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}_2^-$ , e  $\text{SO}_4^-$ ), da qual varia para cada efluente (MACHULEK JR. *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2014a). Através destes, podem ser observados que embora os sais férricos possam estar dissolvidos na solução nas faixas de pH's entre 2 - 4,5, estas se manifestam em diferentes formas de espécies férricas e frações molares (MANENTI *et al.*, 2014a).

Manenti *et al.* (2015) observaram que as baixas taxas de reação, quando utilizado pH < 2,4 e pH > 3,6, estão relacionadas principalmente à baixa fração molar das espécies mais fotoativas do íon ferro, tal como o  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , em detrimento de altas frações molares de  $\text{Fe}(\text{SO})^{4+}$  e  $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$ , das quais são espécies menos fotoativas, diminuindo a eficiência do PFF. Estudos da fotoquímica do  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  tem mostrado que este sofre uma foto-reação relativamente eficiente para produzir Fe (II) e o radical hidroxila (POZDNYAKOV *et al.*, 2000):



Desta forma, outros autores relatam que o pH da solução ideal para o processo foto-Fenton é de 2,8 a 3,6 (BAUER e FALLMANN, 1997; PIGNATELLO *et al.*, 2006; MACHULEK JR. *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2014a-b).

Uma vez que o Fe (II) é regenerado pela luz com decomposição de água, em vez de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o PFF consome menos  $\text{H}_2\text{O}_2$  e requer apenas quantidades catalíticas de Fe (II) (MACHULEK JR. *et al.*, 2012).

Conforme Pignatello *et al.*, (2006), a eficiência do PFF pode ser ainda melhorada através da utilização orgânica de ácidos carboxílicos de complexo de Fe(III). Um exemplo importante é a utilização do ácido oxálico. Este conduz a uma maior atividade do ferro em

solução, visto em diagramas de especiação (MANENTI *et al.*, 2015). Na ausência de ácido oxálico,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , começa a precipitar para valores de pH maiores que 2,6, e na presença de ácido oxálico, para valores de pH maiores que 5,1. Além disso, o ácido oxálico foi totalmente consumido durante o período de reação, conseguindo maiores taxas de degradação para os valores de pH inferiores.

A estreita faixa de pH utilizada para que ocorra a máxima eficiência do processo é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento e a necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Além disso, há um aumento dos custos adicionais associados com correções de pH pela adição de reagentes (MANENTI, 2013).

#### **3.8.5.1.2. Influência da concentração de ferro**

A concentração ideal do catalisador é necessária ser determinada, pois em excesso reduz a quantidade de foto-energia que será transferida devido ao meio opaco oferecido pelas partículas do ferro, além de ocasionar a formação de subprodutos contaminantes à solução. O valor ótimo é dependente do tipo e concentração do poluente, bem como, da taxa de geração de radicais livres (MALATO *et al.*, 2009).

Quanto a concentração de ferro, quanto maior a adição deste, à taxa de remoção do substrato aumenta proporcionalmente até alcançar um valor onde a adição de mais fontes não altera a velocidade de reação (SANZ *et al.*, 2003).

Quanto mais colorida a solução, ou seja, quão maior a presença de espécies que absorvem luz, menos fótons UV são transferidos para a solução, ficando mais difícil fotoativar o catalisador. Dessa forma, são necessárias concentrações de ferro mais elevadas para atingir as taxas de reação desejadas, a fim de absorvem eficientemente todos os fótons UV (MALATO *et al.*, 2009).

Conforme Manenti *et al.* (2014b), estudos utilizando efluentes têxteis de alta coloração mostraram que os melhores resultados para o PFF foram atingidos com elevadas concentrações de íon ferro devido a baixa transferência de fótons para a solução e para o catalisador, ocasionado pela alta opacidade do meio. Verificando o comportamento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  total dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido, no início do processo, foi observado um rápido decaimento na concentração de ferro dissolvido, podendo ser atribuída à formação

de complexos do íon ferro com a fração restante da matéria orgânica, conduzindo a precipitação do mesmo. Concentrações de ferro mais baixas levaram a um baixo desempenho em relação à remoção de DQO, bem como um baixo consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Assim, com o objetivo de redução de custos e maximização de velocidade da reação, a concentração de ferro deve ser otimizada para cada aplicação específica (MANENTI *et al.*, 2014a).

### 3.8.5.1.3. Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é usual no tratamento de diversas águas residuárias devido a várias vantagens que este apresenta: (i) o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é disponível como uma solução facilmente manipulada que pode ser diluída em água para se obter uma vasta gama de concentrações; (ii) não há emissões atmosféricas; (iii) um elevado rendimento quântico de radicais hidroxila é gerado (BLANCO e MALATO, 2003).

O efeito negativo observado com o aumento do número de mols de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser explicado pela adição do excesso de oxidante, provocando uma reação entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso com os OH<sup>•</sup>, formando o radical hidroperoxila (<sup>•</sup>O<sub>2</sub>H) (NOGUEIRA *et al.*, 2007), conforme apresentado na Equação 3.6.



O <sup>•</sup>O<sub>2</sub>H apresenta um menor potencial de redução ( $E^0 = 1,42 \text{ V}$ ) que o OH<sup>•</sup>. Este não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, prejudicando o processo de degradação. Além disso, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (PARK *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 3.7.



Na Equação 3.7 pode se observar que o <sup>•</sup>O<sub>2</sub>H reage com o OH<sup>•</sup> formando em sua reação moléculas de H<sub>2</sub>O e de O<sub>2</sub>, não ocorrendo com isso a formação dos radicais hidroxila.

No PFF, em todos os casos que se utiliza o peróxido de hidrogênio, seja ele sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não possua residual e com isso apresente uma melhor eficiência do tratamento (MALATO *et al.*, 2002; PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Além disso, cabe lembrar que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode interferir em algumas análises e ensaios de biodegradabilidade, pois é prejudicial ao desenvolvimento de microrganismos responsáveis pela oxidação biológica. Para os processos que utilizam H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são realizados estudos cinéticos do seu consumo na reação para posteriormente, realizar experimentos sem excessos (MANENTI *et al.*, 2014a-b).

Por precaução, após o ajuste do pH da amostra, Vilar *et al.*, (2011b) adicionaram um pequeno volume de solução de catalase para remover eventuais remanescentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

#### **3.8.5.1.4. Influência da radiação solar**

A radiação ultravioleta é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV – A (315–400 nm), UV – B (280 – 315 nm), UV – C (200 – 280 nm) e UV em vácuo (< 200 nm) (OPPENLÄNDER, 2003 *apud* MANENTI, 2013).

De acordo com Blanco e Malato (2003), a luz pode ser usada de diversas maneiras e sob certas condições, para incentivar produtos químicos para quebrar os poluentes para a formação de subprodutos inofensivos. Alguns contaminantes são capazes de se dissociar apenas na presença de luz UV.

Diferentes comprimentos de onda da radiação podem ser requeridos, dependendo da natureza das espécies envolvidas no processo de oxidação. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve apenas pouca radiação UV com comprimento acima de 280 nm. Por isso, para a ativação do peróxido de hidrogênio, somente a radiação de onda curta da faixa UV-C é utilizável. Já o PFF pode ser ativado por luz visível, sendo inclusive possível a utilização de luz natural (MANENTI, 2013).

A radiação UV solar é apenas uma pequena parte do espectro solar, entre 3,5% e 8% do total, embora esta proporção pode ser diferente para um dado local em tempo nublado e dias claros (BLANCO e MALATO, 2003). Considerando-se as variações na irradiação de UV

com a hora do dia, localização, época, os níveis de irradiação mais elevados estão associados a temperaturas mais elevadas (MANENTI *et al.*, 2014a).

Para reatores que utilizam a radiação solar, o conhecimento do espectro de UV solar é importante pelas razões seguintes (BLANCO e MALATO, 2003):

- a radiação solar que chega até eles não é constante. Isto impede a correta comparação entre experimentos realizados em diferentes momentos do dia ou estações do ano ou em diferentes condições atmosféricas;

- o rendimento quântico da reação testada sob uma determinada condição experimental fornece informações sobre as condições ideais para decomposição do contaminante. O conhecimento do fluxo de fótons nesta situação é fundamental para a determinação da eficiência dos componentes solares do reator e para melhorar as condições de fotodegradação.

A razão para a utilização da radiação solar para tratamento de água e efluentes está firmemente baseada em dois fatores: primeiro a elevada percentagem de fótons UV no componente difuso da radiação solar e segundo a baixa dependência a fim de taxas sobre a intensidade da luz.

Em estudos recentes realizados por Borba (2010) e Manenti (2011), foram utilizados reatores em sistema batelada com irradiação natural e artificial no tratamento de efluentes da indústria de curtume e têxtil. As respostas obtidas para a eficiência na redução dos parâmetros físico-químicos foram similares para ambas às fontes de energia utilizadas. Portanto, quando utilizada à irradiação solar, os custos operacionais reduzem significativamente devido ao acréscimo dos custos relacionados à energia elétrica, além dos benefícios ambientais pela utilização de fontes de energia limpa e renovável.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Águas e no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, localizado no *Campus* Cerro Largo/RS.

### 4.1. Amostras e reagentes

O efluente sintético utilizado neste trabalho foi uma solução simulada contendo o azo-corante sintético AM (Vetec) em água destilada, comumente utilizado nas indústrias têxteis. O azo-corante AM possui: (i) fórmula molecular  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ; (ii) massa molar de 327,34 g mol<sup>-1</sup>; (iii) densidade de 1,28 g cm<sup>-3</sup>. No decorrer dos experimentos foram requeridas amostras com variadas concentrações do azo-corante (20 - 200 mg AM L<sup>-1</sup>). Para a produção de água destilada foi utilizado o sistema Millipore<sup>®</sup> (Nova Instruments, NI 2007).

Como fornecedor de íons catalíticos (Fe<sup>2+</sup>) para a reação do PFF, foi utilizado uma solução mãe de sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Vetec) de 500 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>, apresentando pH ~ 4,0. Para ambas as reações também foram utilizadas alíquotas do reagente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ALPHATEC, 30% (v/v)). Foram utilizados ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) para os ajustes do pH das soluções, quando requeridos.

Todas as amostras tratadas e não tratadas foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). E todos os reagentes e solventes químicos apresentam pureza de grau analítico.

### 4.2. Fotoreator

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator em escala laboratorial de sistema batelada. O reator é constituído por um béquer de borossilicato de 250 mL (9,3 cm de altura x 7,8 cm de diâmetro) e agitador magnético (Go-stirrer<sup>®</sup>, MS-H-S) para homogeneizar a solução. Além disto, o reator é equipado por um pH-metro (Hanna, HI 3221). O procedimento de coleta das amostras tratadas foi composto por um sistema manual

compreendido por uma pipeta volumétrica graduada (10 mL), sendo esta representativa para a realização das análises físico-químicas pré-determinadas.

O reator foi disposto em um ambiente externo, para o aproveitamento da luz solar natural como fonte de irradiação UV-Vis. Os experimentos foram realizados durante os meses de junho a outubro de 2014, das 09h00min às 16h00min. De acordo com a Estação Meteorológica da UFFS/*Campus* Cerro Largo, a intensidade média da incidência dos raios solares, neste período, na cidade de Cerro Largo foi de cerca de 11 MJ m<sup>-2</sup>. Parte desta radiação está no espectro UV, ou seja, na faixa de trabalho para os experimentos foto-Fenton solar.

### **4.3. Procedimento experimental**

Para os procedimentos experimentais do PFF com irradiação solar, o reator foi exposto a radiação solar e preenchido com um volume de 200 mL da solução não tratada contendo o azo-corante. Após, sob constante agitação (~150 rpm) e utilizando as soluções padrões de NaOH (6 mol L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,5 mol L<sup>-1</sup>), o pH da solução foi ajustado e aferido para os valores requeridos para cada experimento. Em seguida, foi adicionado o reagente Fe<sup>2+</sup>, e para iniciar a reação foi adicionado o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ambos conforme valores de concentrações pré-estabelecidas. Além disto, as reações foram realizadas com a solução à temperatura ambiente (~27-35°C). As amostras do efluente tratado e não tratado foram coletadas utilizando uma pipeta volumétrica graduada (10 mL).

Os valores dos parâmetros operacionais do reator (POR) a serem estudados, tais como o pH da solução (2 - 10), as concentrações dos reagentes Fe<sup>2+</sup> (0,01 - 10 mg L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 - 100 mg L<sup>-1</sup>), e o tempo de reação (1 - 3 h) foram obtidos após testes preliminares. Nesta etapa, as variáveis resposta foram as reduções da cor, da turbidez, da [AM] e valor do pH. Após a análise destes resultados, foram determinados as faixas de trabalho dos POR a serem estudados utilizando um planejamento experimental.

### **4.4. Planejamento experimental completo 3<sup>3</sup> e análise estatística**

Baseado nas respostas obtidas nos testes preliminares, foram determinadas as variáveis operacionais a ser estudadas, sendo: concentrações dos reagentes Fe<sup>2+</sup> (0,05 - 1,95 mg L<sup>-1</sup>),

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 - 78 mg L<sup>-1</sup>) e pH da solução (3 - 9), nomeadas  $q_1$ ,  $q_2$  e  $q_3$ , respectivamente. Com o intuito de estudar a influência dos POR do PFF na eficiência de degradação do azo-corante AM, os experimentos foram delineados segundo um Planejamento Experimental Completo 3<sup>3</sup> (PEC) proposto por Barros Neto *et al.* (2007). O PEC é um planejamento fatorial 3<sup>3</sup>, totalizando 27 experimentos que foram realizados em triplicatas e de forma aleatória, conforme apresentado na Tabela 4.1. Nesta etapa, o tempo reacional utilizado foi de 90 min., sendo o suficiente para garantir a máxima degradação do AM. As variáveis respostas foram o percentual de redução da cor e da concentração do AM (triplicatas).

**Tabela 4.1.** Planejamento experimental completo 3<sup>3</sup> utilizado.

Experimento	Coeficientes		
	$q_1$	$q_2$	$q_3$
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	0
3	+1	+1	-1
4	+1	0	+1
5	+1	0	0
6	+1	0	-1
7	+1	-1	+1
8	+1	-1	0
9	+1	-1	-1
10	0	+1	+1
11	0	+1	0
12	0	+1	-1
13	0	0	+1
14	0	0	0
15	0	0	-1
16	0	-1	+1
17	0	-1	0
18	0	-1	-1
19	-1	+1	+1
20	-1	+1	0
21	-1	+1	-1
22	-1	0	+1
23	-1	0	0
24	-1	0	-1
25	-1	-1	+1
26	-1	-1	0
27	-1	-1	-1

O procedimento de otimização foi baseado em análise estatística seguido da

modelagem do conjunto de dados experimentais obtidos no PEC. Os dados foram ajustados baseado em um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 4.1) aplicando os critérios de Lagrange (FERREIRA *et al.*, 2004) e a clássica Metodologia das Superfícies de Respostas (MSR) (MEYERS e MONTGOMERY, 2002; KHURI e MUKHOPADHYAY, 2010). Todos os modelos foram validados e a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares, quadráticos e suas interações foram obtidas por uma análise de variância (ANOVA) com 95% de nível de confiança ( $p < 0,05$ ). A ANOVA serviu para avaliar a relação da significância estatística entre os POR's e as variáveis função-respostas obtidas.

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N v_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N w_{ij} q_i^2 q_j^2 \quad (4.1)$$

sendo  $R$  a resposta experimental;  $q_i, q_j, q_k$  é o valor do POR ajustado;  $a_0$  a constante;  $a_i$  é o conjunto de coeficientes dos termos lineares ajustados;  $b_{ij}, w$  e  $v$  são os coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados e  $N$  é o número do POR. A análise estatística foi realizada utilizando o software Statística<sup>®</sup>. Baseado nos valores ótimos obtidos para os POR, outros experimentos foram realizados retirando amostras em diferentes tempos de reação (0 - 480 min). As amostras clarificadas foram coletadas e utilizadas para as determinações analíticas.

#### 4.5. Determinações analíticas

Todas as metodologias analíticas utilizadas para as determinações físico-químicas das amostras tratadas e não tratadas seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods (APHA, 2005). A cor foi determinada utilizando um colorímetro (Del Lab, DLA-COR) e expresso em unidades de cor (uC). A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH das soluções foi aferido utilizando um pHmetro (Hanna, HI 3221). Espectros UV-Vis entre as faixas de 200-1100 nm e a resposta de máxima absorvância do azo-corante AM foram avaliados utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). Todas as determinações foram realizadas em triplicatas. Além disto, para o preparo das soluções e reagentes foi utilizada uma balança analítica (Marte, AD 500-R).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os dados obtidos para os experimentos do PFF aplicado na degradação de uma solução simulada contendo o azo-corante AM. Inicialmente será apresentada a caracterização inicial da solução contendo o azo-corante AM. Posteriormente serão apresentados os resultados dos testes preliminares, seguido dos dados obtidos no planejamento experimental e as suas respectivas análises estatísticas, e por final, as análises cinéticas e influência de cada POR.

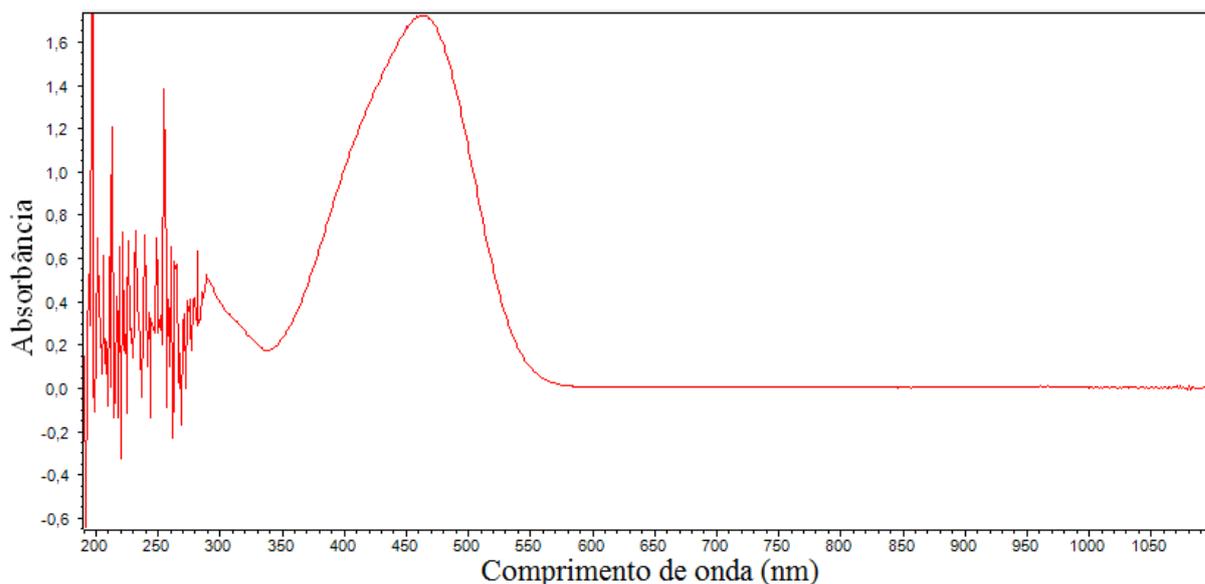
### 5.1. Caracterização inicial do efluente simulado

Com o objetivo de avaliar a eficiência do PFF realizou-se a caracterização inicial do efluente de AM sem tratamento. Os valores dos parâmetros físico-químicos tais como a cor, a turbidez, a [AM] e o valor do pH obtidos para uma solução contendo 20 mg AM L<sup>-1</sup>, são apresentados na Tabela 5.1. Além disto, o espectro UV-Vis mostrou que o comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) relacionado ao azo-corante AM é 464 nm, conforme apresentado na Figura 5.1.

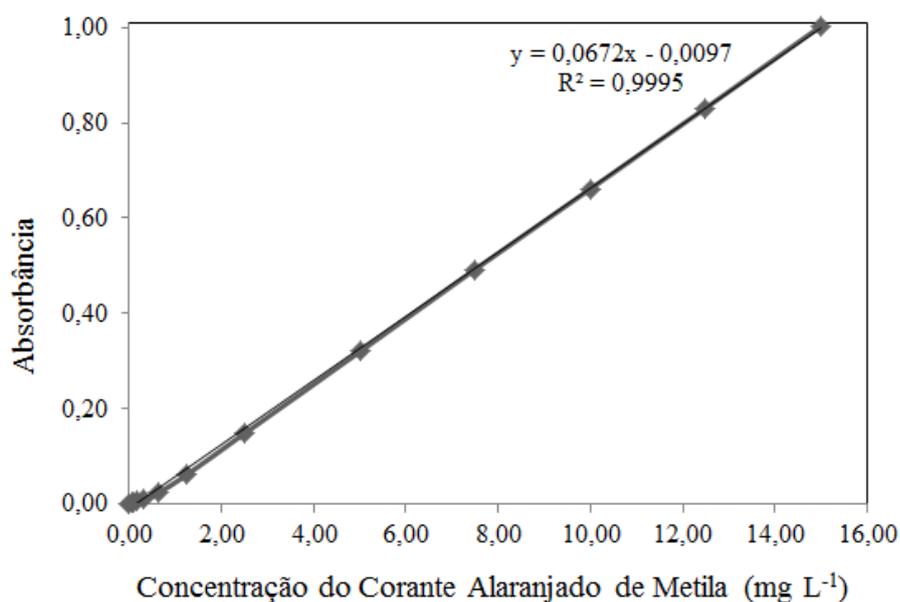
Baseado no método dos quadrados mínimos foi ajustado uma função polinomial de primeiro grau, utilizando o  $\lambda_{\text{máx}}$  relativo ao AM para diferentes concentrações (0 - 15 mg AM L<sup>-1</sup>), conforme apresentado na Figura 5.2. Com isto, foi possível determinar a concentração do AM nas amostras tratadas e não tratadas.

**Tabela 5.1.** Valores dos parâmetros físico-químicos obtidos para uma solução contendo 20 mg AM L<sup>-1</sup>.

Parâmetros	Unidade	Valor médio ( $\pm$ e.p.)
Absorvância	-	1,346 $\pm$ 0,001
Cor	uC	6718 $\pm$ 0,05
pH	-	5,51
Turbidez	NTU	0



**Figura 5.1.** Espectro de absorção molecular do azo-corante AM.



**Figura 5.2.** Curva de calibração do azo-corante AM.

## 5.2. Tratamento da solução através do processo foto-Fenton solar

Nesta seção são apresentados os testes experimentais realizados para a determinação das melhores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , pH da solução e tempo de tratamento. Posteriormente será apresentado o PEC, gráficos tridimensionais de superfície de resposta, as

condições ideais para a degradação do corante, juntamente com a avaliação dos efeitos dos POR e ANOVA.

### **5.2.1. Testes preliminares**

Nesta etapa foram avaliadas as variáveis do PFF: concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , pH da solução e tempo de irradiação solar. Para avaliar a influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e pH da solução no tratamento da amostra foram testadas diferentes concentrações, variando entre 1 - 100  $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , 0,01 - 10  $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ , pH da solução 2 - 10 e tempo de irradiação solar entre 60 - 180 min. Após cada experimento, foram realizadas as análises de cor, turbidez, [AM] e valor do pH da solução, em triplicata.

Através dos testes preliminares foi possível verificar que a reação foto-Fenton obteve uma completa descoloração e degradação do azo-corante com o fotoreator operando com 40  $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , 1  $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ , pH da solução 3 e tempo de tratamento de 90 min. Desta forma, foi possível identificar as melhores faixas de valores dos POR para posterior avaliação através do delineamento do PEC.

### **5.2.2. Dados obtidos no PEC e análise estatística**

As variáveis operacionais e os dados obtidos para os experimentos foto-Fenton aplicado na degradação do azo-corante são apresentados na Tabela 5.2.

Para analisar a eficiência do processo foi avaliada a descoloração e a redução da concentração do azo-corante AM. Os resultados obtidos pelo PFF apresentaram variações na redução da cor de 2,7% a 99,5% e da [AM] de 0% a 100%.

Analisando os dados da Tabela 5.2, pode-se verificar alguns experimentos que obtiveram completa descoloração e redução da [AM] com o fotoreator operando nas seguintes condições: pH da solução 3, 1,95  $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e 2  $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ . No entanto, com o reator operando com 1  $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ , o PFF também apresentou satisfatórias eficiências de descoloração e degradação do AM. Desta forma, a segunda opção torna-se mais viável para a aplicação em escala industrial, reduzindo os custos operacionais do tratamento em cerca de 50%, relativos à adição do íon ferro.

**Tabela 5.2.** Variáveis operacionais e os dados obtidos para os experimentos do PFF aplicado na degradação do azo-corante.

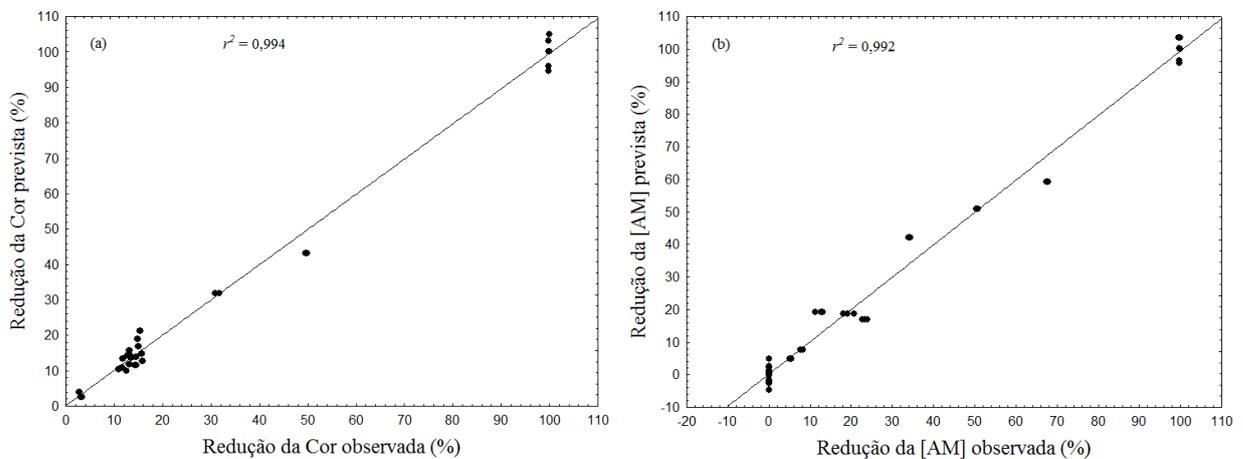
Exp	Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	pH inicial	Redução da Cor (%)			Redução da [AM] (%)		
				Cor 1	Cor 2	Cor 3	[AM] 1	[AM] 2	[AM]3
1	1,95	78,00	9,00	3,11	3,33	3,20	0,00	0,00	0,00
2	1,95	78,00	6,00	15,38	15,35	15,31	34,27	33,95	34,03
3	1,95	78,00	3,00	99,82	99,86	99,85	99,85	99,78	99,85
4	1,95	40,00	9,00	11,73	11,60	11,65	0,00	0,00	0,00
5	1,95	40,00	6,00	31,66	30,85	30,96	50,81	50,52	50,45
6	1,95	40,00	3,00	99,88	99,91	99,89	99,93	99,93	99,93
7	1,95	2,00	9,00	11,82	11,78	11,91	0,00	0,00	0,00
8	1,95	2,00	6,00	49,58	49,91	49,81	67,87	67,53	67,53
9	1,95	2,00	3,00	99,95	99,94	99,93	100,00	100,00	100,00
10	1,00	78,00	9,00	11,19	11,24	11,33	0,00	0,00	0,00
11	1,00	78,00	6,00	14,51	14,43	14,32	23,93	23,33	22,73
12	1,00	78,00	3,00	99,72	99,73	99,72	99,70	99,63	99,63
13	1,00	40,00	9,00	10,84	10,96	10,93	0,00	0,00	0,00
14	1,00	40,00	6,00	13,50	13,38	13,45	20,68	19,17	18,13
15	1,00	40,00	3,00	99,88	99,87	99,88	99,85	99,85	99,85
16	1,00	2,00	9,00	2,66	2,92	2,78	0,00	0,00	0,00
17	1,00	2,00	6,00	13,26	13,12	13,22	12,70	13,08	11,29
18	1,00	2,00	3,00	99,73	99,74	99,74	99,70	99,70	99,78
19	0,05	78,00	9,00	13,20	13,24	13,28	0,00	0,00	0,00
20	0,05	78,00	6,00	15,81	16,01	15,92	0,00	0,00	0,00
21	0,05	78,00	3,00	15,03	14,98	14,92	8,27	7,73	7,73
22	0,05	40,00	9,00	12,78	12,80	12,74	0,00	0,00	0,00
23	0,05	40,00	6,00	15,76	15,64	15,77	0,00	0,00	0,00
24	0,05	40,00	3,00	14,45	14,37	14,55	5,54	5,13	5,13
25	0,05	2,00	9,00	12,55	12,62	12,47	0,00	0,00	0,00
26	0,05	2,00	6,00	14,99	14,84	14,92	0,00	0,00	0,00
27	0,05	2,00	3,00	13,21	13,26	13,12	0,00	0,00	0,00

Quanto à turbidez, a solução tratada apresentou valores superiores aos apresentados obtidos para a solução não tratada, provavelmente devido a turbidez relativa a adição da solução de Fe<sup>2+</sup>.

Quanto ao pH da solução, não houve significativas alterações nos valores no decorrer e ao término dos experimentos realizados com o pH 3, mantendo-se em torno de 2,95 - 3,14. No entanto, para ambos os experimentos realizados com os pH's em cerca de 6 e 9, as soluções tratadas apresentaram valores de pH finais em torno de 4,3 - 6,5, dependendo da efetividade do processo. Em recentes pesquisas, Soares *et al.* (2014), Manenti *et al.* (2014b) e

(2015), relacionam este fenômeno com a formação de subprodutos de degradação de um efluente têxtil contendo corantes oxidados pelo PFF, tais como os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (malonato, propionato e oxalato) dos quais foram determinados.

Todos os dados experimentais foram modelados utilizando o software Statística<sup>®</sup> de acordo com o modelo de segunda ordem proposto (Equação 4.1), obtendo um ótimo ajuste linear com os valores dos coeficientes de determinação para a redução da concentração do azo-corante AM e redução da cor, sendo  $r^2 = 0,992$  e  $0,994$ , respectivamente, conforme pode ser visualizado na Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Correlação entre os valores observados na redução da cor (a) e da [AM] (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento da solução pelo PFF.

Os valores dos efeitos das interações entre as variáveis do PFF em relação às respostas experimentais da redução da cor são apresentados na Tabela 5.3. Além disto, pode-se obter o modelo polinomial de 2<sup>a</sup> ordem para as respostas da redução da cor ( $R_{COR}^{PFF}$ ), conforme apresentado na Equação 5.1.

$$\begin{aligned}
 R_{COR}^{PFF} = & 33,92 + 32,77q_1 - 3,33q_2 - 61,27q_3 - 7,77q_1 \cdot q_2 - 44,82q_1 \cdot q_3 - 0,19q_2 \cdot q_3 \\
 & + 10,02q_1^2 + 0,77q_2^2 - 20,23q_3^2 + 0,36q_1q_2^2 + 4,92q_1^2 \cdot q_2 - 12,15q_1 \cdot q_3^2 - 22,64q_1^2 \cdot q_3 \\
 & - 5,55q_2 \cdot q_3^2 + 1,23q_2^2 \cdot q_3 + 0,34q_1^2 \cdot q_2^2 - 15,10q_1^2 \cdot q_3^2 - 0,95q_2^2 \cdot q_3^2
 \end{aligned} \quad (5.1)$$

**Tabela 5. 3.** Efeito das interações entre as variáveis do processo ( $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ );  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$ ); pH da solução ( $q_3$ )) para a remoção da cor no PFF com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

Ação dos parâmetros	Coefficiente	Valores	Desvio padrão	$t_{\text{exp}}$ .	p-valor
$q_0$	$a_0$	<b>33,92</b>	<b>0,367</b>	<b>92,50</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1$	$a_1$	<b>32,77</b>	<b>0,898</b>	<b>36,49</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2$	$b_{11}$	<b>10,02</b>	<b>0,778</b>	<b>12,88</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_2$	$a_2$	<b>-3,33</b>	<b>0,898</b>	<b>-3,71</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_2)^2$	$b_{22}$	0,77	0,778	0,99	0,32
$q_3$	$a_3$	<b>-61,27</b>	<b>0,898</b>	<b>-68,22</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_3)^2$	$b_{33}$	<b>-20,23</b>	<b>0,778</b>	<b>-26,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	<b>-7,77</b>	<b>1,100</b>	<b>-7,06</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	0,36	0,953	0,38	0,70
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	<b>4,92</b>	<b>0,953</b>	<b>5,16</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	0,34	0,825	0,41	0,68
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	<b>-44,82</b>	<b>1,100</b>	<b>-40,74</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	<b>-12,15</b>	<b>0,953</b>	<b>-12,75</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	<b>-22,64</b>	<b>0,953</b>	<b>-23,77</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2 \times (q_3)^3$	$v_{13}$	<b>-15,10</b>	<b>0,825</b>	<b>-18,30</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-0,19	1,100	-0,17	0,86
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	<b>-5,55</b>	<b>0,953</b>	<b>-5,83</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	1,23	0,953	1,29	0,20
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,95	0,825	-1,15	0,26

Notas: ( $t_{\text{exp}}$ ) t-estatístico;  $r^2 = 0,994$ .

Verifica-se pela Tabela 5.3, que os coeficientes das variáveis  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$ ) e pH da solução ( $q_3$ ) são linear e quadraticamente significantes na eficiência do PFF, exceto para o coeficientes do termo quadrático da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $b_{22} = 0,77$ ). Os coeficientes da interação entre os termos lineares e quadráticos da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$  e  $q_1^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ) e os coeficientes da interação entre os termos lineares e quadráticos da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$  e  $q_2^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ) são significativos ( $p < 0,01$ ) na eficiência do PFF.

Entre as interações das variáveis da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$  e  $q_1^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ), e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$  e  $q_2^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ), apenas os coeficientes dos termos lineares da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ ) com lineares do pH da solução ( $q_3$ ) ( $b_{13} = -44,82$ ), lineares da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ ) com os quadráticos do pH da solução ( $q_3^2$ ) ( $w_{133} = -12,15$ ) apresentaram influência significativa no PFF para a redução da cor. O efeito negativo ( $a_3 < 0$ ), sugere que para obter a melhor eficiência de redução da cor deve-se utilizar pH reacional em meio ácido.

Os efeitos das interações entre as variáveis do PFF em relação às respostas experimentais da redução da [AM] são apresentados na Tabela 5.4. O modelo polinomial de 2ª ordem para as respostas da redução da [AM] ( $R_{[AM]}^{PFF}$ ), é apresentado na Equação 5.2.

$$R_{[AM]}^{PFF}=30,35+48,77q_1-1,66q_2-68,02q_3-6,94q_1.q_2-47,76q_1.q_3-1,28q_2.q_3+13,51q_1^2+0,30q_2^2-10,97q_3^2-0,26q_1.q_2^2+3,97q_1^2.q_2-1,51q_1.q_3^2-23,79q_1^2.q_3-4,40q_2.q_3^2-0,25q_2^2.q_3+0,19q_1^2.q_2^2-15,42q_1^2.q_3^2-0,1q_2^2.q_3^2 \quad (5.2)$$

**Tabela 5.4.** Efeito das interações entre as variáveis do processo ( $Fe^{2+}$  ( $q_1$ );  $H_2O_2$  ( $q_2$ ); pH da solução ( $q_3$ )) para a redução da [AM] no PFF com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

Ação dos parâmetros	Coefficiente	Valores	Desvio padrão	$t_{exp.}$	p-valor
$q_0$	$a_0$	<b>30,35</b>	<b>0,461</b>	<b>65,83</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1$	$a_1$	<b>48,77</b>	<b>1,129</b>	<b>43,18</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2$	$b_{11}$	<b>13,51</b>	<b>0,978</b>	<b>13,82</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_2$	$a_2$	-1,66	1,129	-1,47	0,15
$(q_2)^2$	$b_{22}$	0,30	0,978	0,31	0,76
$q_3$	$a_3$	<b>-68,02</b>	<b>1,129</b>	<b>-60,23</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_3)^2$	$b_{33}$	<b>-10,97</b>	<b>0,978</b>	<b>-11,22</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	<b>-6,94</b>	<b>1,383</b>	<b>-5,02</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-0,26	1,198	-0,22	0,83
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	<b>3,97</b>	<b>1,198</b>	<b>3,31</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	0,19	1,037	0,18	0,86
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	<b>-47,76</b>	<b>1,383</b>	<b>-34,53</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	1,51	1,198	1,26	0,21
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	<b>-23,79</b>	<b>1,198</b>	<b>-19,86</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2 \times (q_3)^3$	$v_{13}$	<b>-15,42</b>	<b>1,037</b>	<b>-14,87</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-1,28	1,383	-0,92	0,36
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	<b>-4,40</b>	<b>1,198</b>	<b>-3,68</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-0,25	1,198	-0,21	0,84
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	0,08	1,037	0,08	0,94

Notas: ( $t_{exp}$ ) t-estatístico;  $r^2 = 0,992$

Verifica-se pela Tabela 5.4, que os coeficientes das variáveis  $Fe^{2+}$  ( $q_1$ ),  $H_2O_2$  ( $q_2$ ) e pH da solução ( $q_3$ ) são linear e quadraticamente significantes na eficiência do PFF, exceto para os coeficientes dos termos lineares da concentração de  $H_2O_2$  ( $a_2 = -1,66$ ) e quadrático da concentração de  $H_2O_2$  ( $b_{22} = 0,30$ ). Todos os coeficientes da interação entre os termos lineares e quadráticos da concentração de  $Fe^{2+}$  ( $q_1$  e  $q_1^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ) são significativos ( $p < 0,01$ ) na eficiência do PFF.

Entre as interações das variáveis concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$  e  $q_1^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ), e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$  e  $q_2^2$ ) com o pH da solução ( $q_3$  e  $q_3^2$ ), apenas os coeficientes dos termos lineares da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ ) com lineares do pH da solução ( $q_3$ ) ( $b_{13} = - 47,76$ ), lineares da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ ) com os quadráticos do pH da solução ( $q_3^2$ ) ( $w_{133} = - 23,79$ ) apresentaram influência significativa no PFF para a redução da [AM]. O efeito negativo ( $a_3 < 0$ ), sugere que para obter a melhor eficiência de redução da [AM] deve-se utilizar pH reacional em meio ácido.

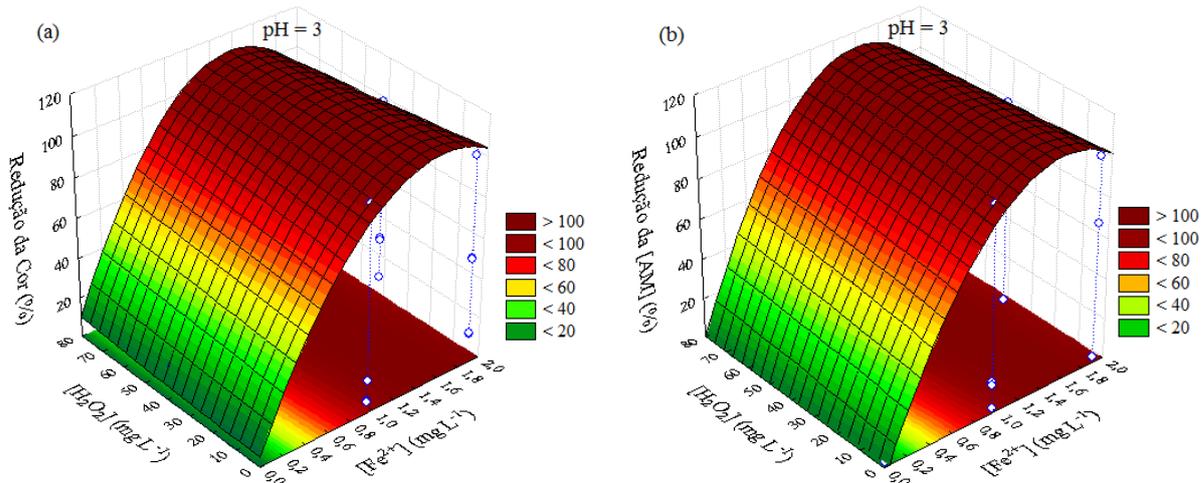
A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas foram verificadas aplicando a ANOVA, com objetivo de validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos conforme apresentado na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução da cor e [AM] pelo PFF, ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

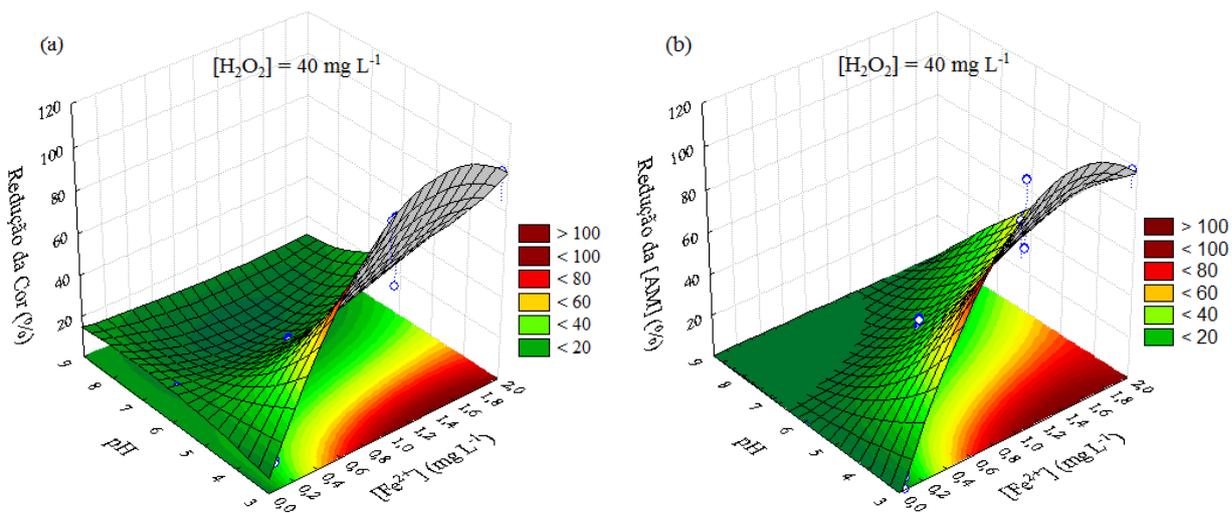
Parâmetro	Fontes de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	F		Nível de significância (%)
					Calculado	Tabelado	
Cor	Regressão	18,00	105392,51	5855,14	537,69	1,8	0,030
	Resíduo	62,00	675,15	10,89			
	Total	80,00	106067,66				
[AM]	Regressão	18,00	132085,51	7338,08	426,20	1,8	0,049
	Resíduo	62,00	1067,48	17,22			
	Total	80,00	133152,99				

De acordo com a ANOVA observa-se que o modelo previsto (Equação 4.1) é válido para o intervalo de 95% de confiança, apresentando uma boa reprodução das respostas experimentais, apresentando que o  $F_{calculado}$  (537,69; 426,20)  $>$   $F_{tabelado}$  (1,8) para a cor e [AM], respectivamente.

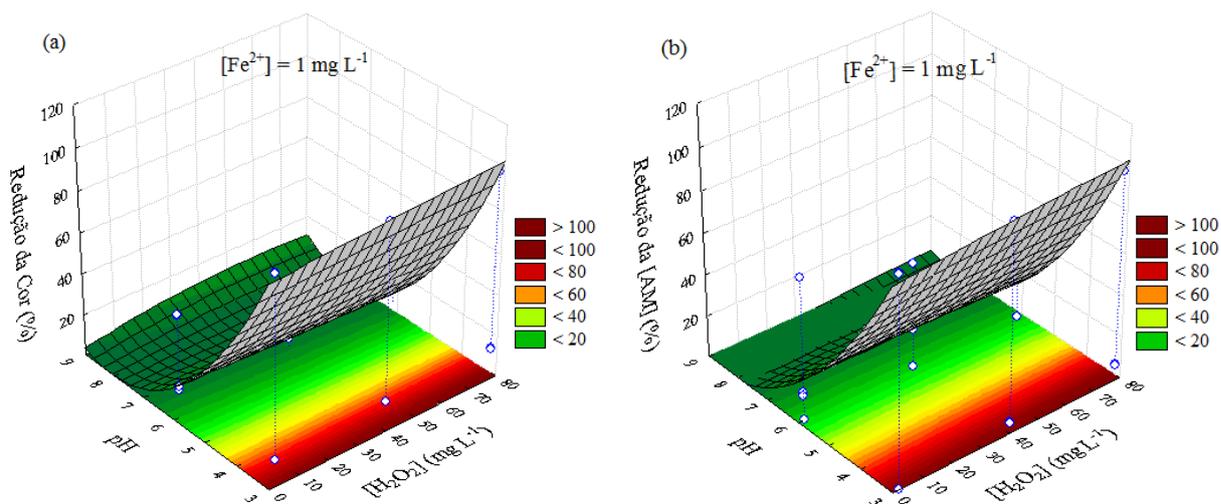
Para a melhor visualização dos resultados experimentais obtidos no PEC e a análise dos POR foram construídos gráficos tridimensionais de superfície de resposta para a redução da cor e da [AM], conforme apresentado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente.



**Figura 5.4.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o PFF no tratamento da solução contendo o corante AM, com as condições experimentais: pH da solução fixo em 3 e tempo de tratamento de 90 min.; (a) redução da cor; (b) redução da [AM].



**Figura 5.5.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o PFF no tratamento da solução contendo o corante AM, com as condições experimentais: 40 mg  $H_2O_2 \text{ L}^{-1}$  e tempo de tratamento de 90 min.; (a) redução da cor; (b) redução da [AM].



**Figura 5.6.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o PFF no tratamento da solução contendo o corante AM, com as condições experimentais:  $1 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e tempo de tratamento de 90 min; (a) redução da cor; (b) redução da [AM].

Observa-se na Figura 5.4 que os melhores resultados obtidos para a redução da cor (5.4(a)) e redução da [AM] (5.4(b)), mantendo o pH da solução fixado no valor ótimo, ou seja, 3, que a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada ao meio pouco influenciou, podendo a mesma ser utilizada em menor concentração. Para concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$ , verificou-se que este apresentou maior eficiência em concentrações mais elevadas. Segundo a interpretação da análise estatística, os melhores resultados obtidos pelo PEF na redução da cor foram obtidos em  $2 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$  e  $1,77 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e da redução [AM] em  $2 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$  e  $1,85 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ .

Na Figura 5.5 observa-se que os melhores resultados obtidos para a redução da cor (5.5(a)) e redução da [AM] (5.5(b)), mantendo a concentração fixa em  $40 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , que o processo apresenta melhor eficiência em pH ácido. Para concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$ , verificou-se que este apresenta maior eficiência em concentrações mais elevadas. Segundo a interpretação da análise estatística, os melhores resultados obtidos pelo PFF na redução da cor foram obtidos em pH 3 e  $1,77 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e da redução [AM] em pH 3 e  $1,85 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 5.6(a) para a redução da cor e 5.6(b) para redução da [AM], que os melhores resultados obtidos, fixando a concentração de  $1 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ , foram em pH ácido. A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada ao meio pouco influenciou, podendo a mesma ser utilizada em menor concentração. Segundo a interpretação da análise estatística, os melhores

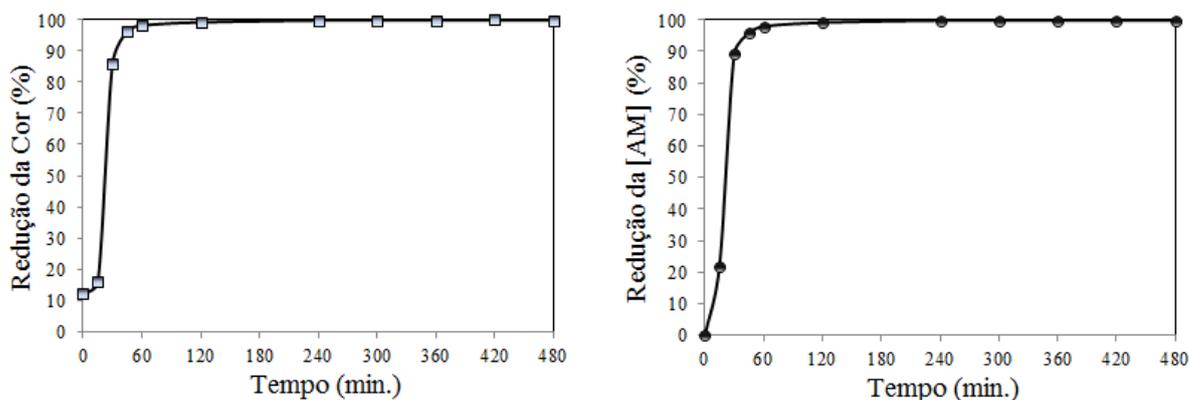
resultados obtidos pelo PFF na redução da cor e redução da [AM] foram obtidos em pH 3 e 2 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Para a utilização de somente uma das concentrações (Fe<sup>2+</sup> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em pH ajustado ou não, sob irradiação solar não foi constatado redução das variáveis em estudo.

Constata-se ainda que somente a fotodegradação de forma isolada não é suficiente para a redução da cor e [AM]. Isso pode ser confirmado por Gomes (2013), que avaliou a degradação do AM pela exposição à luz ultravioleta e o mesmo constatou que este corante é totalmente inerte a este tipo de radiação.

### 5.2.3. Efeito do tempo de irradiação UV/Vis

Para determinar o tempo de irradiação solar necessário na degradação do azo-corante AM o reator do PFF foi operado nas concentrações ótimas: de 1,85 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>, de 2 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e valor do pH da solução 3. Foram realizados experimentos para os tempos de tratamento entre 0 – 480 min. Nestas condições, o PFF apresentou resultados satisfatórios na degradação do azo-corante AM, e os resultados da redução da cor e [AM] são apresentados na Figura 5.7.

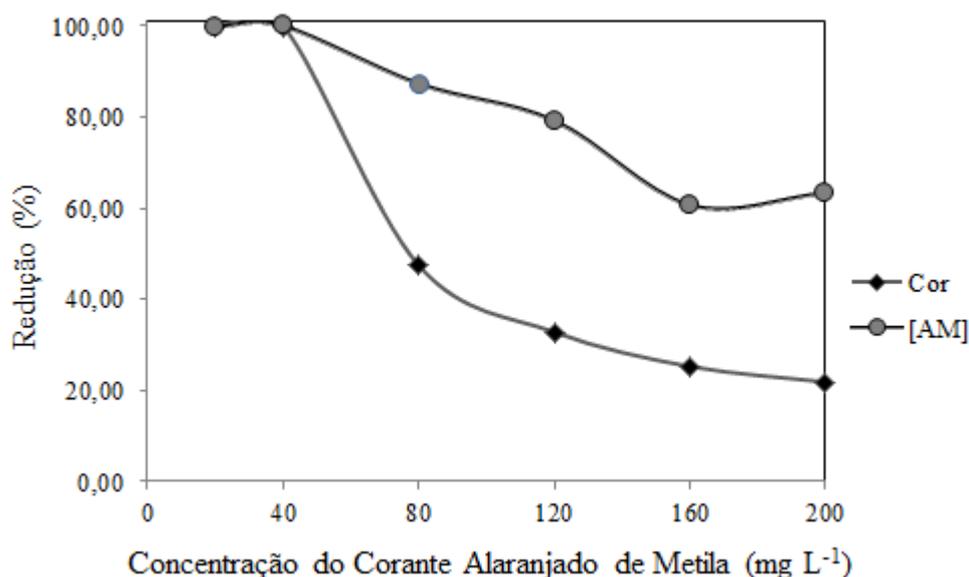


**Figura 5.7.** Efeito do tempo de irradiação solar no tratamento da solução contendo o corante AM através do PFF. (a) redução da cor; (b) redução da [AM].

Em 240 min. de tratamento através do PFF com radiação solar, alcançou-se 99,8% da redução da cor e 99,8% para a redução da [AM] da solução, respectivamente. Acima deste tempo, não foram obtidas variações significativas na degradação do corante, mantendo-se praticamente constantes.

### 5.2.4. Efeito da concentração do corante

Para verificar a influência da concentração do azo-corante AM na eficiência do PFF foram realizados experimentos variando as concentrações do referido corante em cerca de 20 - 200 mg AM L<sup>-1</sup>, mantendo fixas as condições ótimas operacionais: 1,85 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>, 2 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, valor do pH da solução em 3 e tempo de tratamento de 240 min. Os resultados da influência da concentração do azo-corante AM na eficiência do PFF são apresentados na Figura 5.8.



**Figura 5.8.** Efeito da concentração do corante AM na redução da cor e da [AM] através do PFF. Condições experimentais: 1,85 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>; 2 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, pH da solução 3 e tempo de tratamento de 240 minutos.

Nestas condições, o PFF apresentou resultados satisfatórios na degradação do corante AM para as concentrações de corante de 20 mg L<sup>-1</sup> e 40 mg L<sup>-1</sup>, conforme pode ser observado na Figura 5.8. Para a concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> obteve-se 99,8% da redução da cor e 99,8% da redução da [AM]. Aumentando a concentração de corante para 40 mg L<sup>-1</sup> alcançou-se 99,9 % de redução da cor e da [AM]. Aumentando-se as concentrações de corante para 80, 120, 160 e 200 mg AM L<sup>-1</sup> percebe-se que o PFF não apresenta mais a mesma eficiência, diminuindo significativamente a porcentagem de degradação do corante.

Dessa forma, pôde se constatar que as condições experimentais ótimas obtidas somente funcionam para uma respectiva faixa de [AM], sendo, portanto, necessário realizar outros estudos para tratar respectivas soluções contendo concentrações mais elevadas.

## 6. CONCLUSÕES

Baseado nos objetivos deste trabalho e de acordo com os resultados observados na aplicação do PFF para o tratamento da solução contendo o azo-corante AM foi possível apresentar as seguintes conclusões:

(i) o corante Alaranjado de Metila caracterizado inicialmente pelos parâmetros físico-químicos apresentou elevados valores de cor e [AM], justificando então a aplicação de um POA no tratamento deste;

(ii) o PEC, seguido da análise estatística e da identificação das superfícies 3-D de resposta foram considerados adequados para a análise e interpretação dos resultados obtidos experimentalmente. Desse modo, pode-se observar que estas são ferramentas de auxílio importantes na tomada de decisões referente ao desenvolvimento de processos para o tratamento de diversas matrizes ambientais;

(iii) analisando a eficiência dos POR na determinação das melhores respostas na redução dos parâmetros em estudos, observou-se que o processo é eficaz nas condições ótimas experimentais:  $1,85 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ,  $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ mg L}^{-1}$  e pH da solução 3, levando a completa descoloração e degradação do azo-corante AM;

(iv) o tempo de tratamento ótimo obtido foi de 240 min., mantendo a eficiência do processo constante para tempos superiores;

(v) as condições experimentais ótimas obtidas somente funcionam para concentrações de corante entre 20 - 40  $\text{mg L}^{-1}$ , sendo portanto, necessário realizar estudos específicos para cada efluentes têxteis específico;

(vi) por final, com este estudo foi possível verificar que o PFF apresentou uma elevada eficiência na redução dos parâmetros físico-químicos, com potencial de satisfação dos limites estabelecidos para despejos de efluentes industriais em corpos receptores, minimizando os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado destes. Além disso, a utilização da radiação solar é uma ótima opção quando se faz necessário o uso de irradiação, tornando o tratamento menos oneroso e sustentável.

## 7. REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, Ney Work, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.

ALMEIDA, A. A. **Tratamento de efluente de indústria têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de fenton modificadas**. 2013. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2013.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**. v. 183 p.1– 9, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. – 3<sup>o</sup> Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation – A cheap and efficient wastewater treatment method. **Res. Chem. Intermediate**, v. 23, p.341-354, 1997.

BERTO, J. **Tratamento de efluentes hospitalares pela reação de Fenton e foto-Fenton: comparação da eficiência.** 2006. 48p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí. 2006.

BLANCO, J. G.; MALATO, S. R. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almeria, Spain. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.** 246 p. 2003.

BORBA, F. H. **Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume.** 2010. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2010.

BORBA, F.H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R. BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 5–8, p. 653–661, 2013.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; NOGUEIRA, D.; BERGAMASCO, R. **Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton.** Revista Brasileira de Ciências Ambientais – n. 31, p. 44-53, março/2014.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; SOTTORIVA, P. R. S. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 12-20, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de

lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CADORIN, B. M. **Degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio por descarga corona.** 2009. 47p. Relatório (Estágio Supervisionado II) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.** Editora J.E. Cavalcanti, 2009.

CHEREM, L. F. C. **Um modelo para a predição da alteração dimensional em tecidos de malha de algodão.** 2004. 310 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis, 2004.

CNI/ABIT. **Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar.** Brasília: Confederação Nacional da Indústria; Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2012.

COUTINHO, B. S.; SOUZA, C. O.; SANTOS, E. F.; SILVA, J. S. **Questão social, estado no capitalismo e as políticas sociais.** 2004. 66f. Monografia (Conclusão de Curso) – Faculdades Integradas “Antônio Eufrásio de Toledo”. Faculdade de Serviço Social Presidente Prudente, SP. 2004.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo-Fenton degradation of amaranth dye. **Desalination**, v. 270, p. 31-39, 2011.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H.O.S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A.R.; VILAR, V. J.P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.247, p.302–313, 2014.

DOS SANTOS, A. B. CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresour Technol**, v. 98, p. 2369-2385, 2007.

EPA. Profile of the Textile Industry. **Environmental Protection Agency**. Washington, USA. 149 p. 1997.

FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, B.B.; NETO, B.B.; BOSQUESENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento de indústria têxtil**. 2002. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Santa Catarina, Florianópolis. 2002.

GARCIA, J. C. **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO<sub>2</sub>**. 2006. 180p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2006.

GARCIA, K. O.; PIRES, M. AZEVEDO, C. M. N. Degradação de azo corantes via processos oxidativos avançados. Faculdade de Química. **IX Salão de Iniciação Científica** - PUCRS, Porto Alegre, 2008.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GOMES, M. S. **Estudo de catalisadores na decomposição de corantes orgânicos poluentes**. 2013. 43p. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2013.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** 2006. 162p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HASSEMER, M. E. N.; SENZ, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** v. 7, n. 1 e 2, p.30-36, 2002.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. **Relatório setorial da indústria têxtil brasileira: Brasil têxtil 2011.** São Paulo: IEMI, 2011.

JERÔNIMO, C. E. M. **Estudo de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos na industrialização da castanha do caju.** 2010. 148p. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2010.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos.** 6. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** 2004. 107p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Paraná. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. 2004.

KATSUMATA, H.; KOIKE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. **Journal of Environmental Sciences.** v. 22(9), p.1455–1461, 2010.

KHURI, A.I., MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, 2: 128. DOI: 10.1002/wics.73. 2010.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p.236-244, 2006.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do corante acid orange 7 por fotólise e fotocatalise. **Química Nova**. v. 32, n. 6, p. 1399-1404, 2009.

LUGLIO, A. P. A; LOPES, B. E. V.; LEITE, M. R.; MARQUES, R. C. Nasce a era do capital. **Caderno de Administração**. v. 13, n. 2, p. 3-8, Jul/Dez 2007.

LUÍS, P. M. S. S. **Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural**. 2009. 221p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) – Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto. 2009.

MACHULEK JR., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants**, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update, p. 271-292, 2012.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A. “Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin”. **Chemosphere**, v.47 p. 235, 2002.

MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ, P.; ALARCÓN, D.; COLLARES, M.; FARINHA, J.; OLIVEIRA, J. C. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, v. 77, p.513–524, 2004.

MALATO, S., FERNANDEZ-IBANEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catal. Today**, v. 147, p.1–59, 2009.

MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; CRESTANI, K. S. Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v.11 n. 1, Jan/Jun 2009.

MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PÁLACIO, S. M. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, v. 12, p. 22-32, 2010.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUINOÑES, F. R.; BOAVENTURA R. A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p.120–130, 2014b.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, 2015. Aceito.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; SILVA, T. F.C.V.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; BOAVENTURA, R. A.R.; VILAR, V. J. P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, DOI 10.1007/s11356-014-2767-1, 2014a.

MANENTI, D. R.. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-Fenton**. 2011. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2011.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-Fenton e biológico integrados**. 2013. 229p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, PR, 2013.

MARTINS, L. M. **Estudo de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso**. 2011. 109p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2011.

MEYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 1 ed. John Wiley & Sons, New York, 2002.

METACALF e EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton-Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1-9, 2012a.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MANENTI, D. R.; BORBA, F.H., PALÁCIO, S.M., COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v.104, p.1-8, 2012b.

MONTEAGUDO, J M.; DURAN, A.; AGUIRRE, M.; MARTIN, I. S.; Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162 p. 702–709, 2010.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro**

**sanitário**. 2005. 227p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Removal of tem pesticides fron leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 42-49, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos a aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n° 2, p. 400-408, 2007.

PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil**. 2009. 246 f. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá 2009.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. **Water Science & Technology**, v. 65, p.1392–1398, 2012.

PARK, J. H., CHO, I. H., CHANG, S. W. Comparasion of Fenton and Photo- Fenton processes for livestock wasterwater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p.109-120. 2006.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**. v. 5, 2013.

PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAIS, J. L. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p.181-186. 2005.

PEREIRA, J. H. O S.; REIS, A. C., QUEIRÓS, D.; NUNES, O. C.; BORGES, M. T. B.; VILAR, V. J P.; BOAVENTURA, R. A. R. Insights into solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline. **Science of the Total Environment**, v. 463–464, p. 274–283, 2013.

PEREIRA, J. H. O. S.; VILAR, V. J. P.; BORGES, M. T.; GONZÁLEZ, O.; ESPLUGAS, S.; BOAVENTURA, R. A. R. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO<sub>2</sub> under natural and simulated solar radiation. **Solar Energy**, v. 85, p. 2732-2740, 2011.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. IPT - Sao Paulo. **Revista Química Textil**. 1998.

PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGÓ, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PÉREZ, L. M.; MANSILHA, H. D. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**. v. 44, p. 2533-2540, 2010.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical reviews in environmental science and technology*, 36:1, 85p. 2006.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J P.; BOAVENTURA, R A. R. Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> source. **Solar Energy**, v. 85, p. 579-587, 2011.

POZDNYAKOV, I. P.; GLEBOV, E. M.; PLYUSNIN, V. F.; GRIVIN, V. P.; IVANOV, Y. V.; VOROBYEV, D.Y.; BAZHIN, N. M. Mechanism of Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>(aq) photolysis in aqueous solution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 11, p. 2187-2197, 2000.

PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217– 218, p. 293– 300, 2012.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 834–842, 2008.

RIBEIRO, V. A. S.; TAVARES, C. R. G. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação da eficiência de remoção de cor do ZnO e do TiO<sub>2</sub>. 4º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 2014, **Fiema Brasil**. Bento Gonçalves/RS: 2014.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 128/2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 129/2006. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.

ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, v. 85 p. 46–56, 2011.

RODRIGUES, A. C. **Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2007. 68p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2007.

ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds. **Chemical Engineering Technology**, v. 35, n. 4, p. 609–617, 2012.

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton`s reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p.45-50. 2003.

SILVA, D. N. Processo foto-fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 14. 2009.

SILVA, K. K. O. S. **Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil**. 2007. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Ri Grande do Norte, Natal. 2007.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M, E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUZA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrificationdenitrification/solar photo-Fenton/ biological processes, at a scale close to industrial e biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Reserch**. p. 1-20, 2013.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; Manenti, D. R.; Souza, S. M. A. G. U.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932-945, 2014.

SONN, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1-16, 2011.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. 2006. 192p. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2006.

SOUZA, A. A. U.; MELO, A. R.; PESSOA, F. L. P.; SOUZA, S. M. A. G. U. The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1405-1411. 2010.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; PEREIRA, J. H. O. S.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Photolytic and TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin\_ pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. **Solar Energy**, v. 87, p.219–228, 2013.

SOUZA, M. A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v.198–199, p.301–309, 2012.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Campinas – SP, 2004.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de Água no Processo de Tingimento de Indústria Têxtil**. 2004. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

VILAR, V. J. P.; CAPELO, S. M. S.; SILVA, T. F. C. V.; BOAVENTURA, R. A. R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**. v. 161, p. 228–234, 2011a.

VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. **Water Research**, v. 46, p. 4599-4613, 2012a.

VILAR, V. J. P.; PINHO, L. X.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. **Solar Energy**. v. 85, p.1927–1934, 2011b.

VILAR, V. J. P.; ROCHA, E. M. R.; MOTA, F. S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, p. 2647-2658, 2011c.

VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V.; SANTOS, M. A. N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**. v. 86, p. 3301–3315, 2012b.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3<sup>a</sup> ed. v. 1. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Universidade Federal de Minas Gerais. MG. 2005.

WALSH, G. E.; BAHNER, L. H.; HORING, W. B. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. **Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological**, v. 21, p.169-179, 1980.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 88 p. 448–454, 2009.

## 8. SÍTIOS ACESSADOS

PORTAL BRASIL. **História Geral: Revolução Industrial.** Disponível em: <[http://www.portalbrasil.net/historiageral\\_revolucaoindustrial.htm](http://www.portalbrasil.net/historiageral_revolucaoindustrial.htm)>. Acesso em 11/10/2014.

SINDIMALHAS. **Sindicato das Indústrias Têxteis de Malhas do Estado de Minas Gerais.** Disponível em: <[http://www.sindimalhas.com.br/estudos\\_conteudo,14,6.html](http://www.sindimalhas.com.br/estudos_conteudo,14,6.html)>. 20 de Fevereiro de 2004. Acesso em: 21/05. 2014.

## **ANEXO**

**Quadro 1.** Processos do beneficiamento têxtil.

<b>Etapas</b>	<b>Definição</b>	<b>Poluentes gerados</b>
Dimensionamento	Primeiro passo da preparação, em que os agentes de colagem, tais como o amido, álcool polivinílico (PVA) e ecarboximetil-celulose são adicionados para proporcionar resistência às fibras e minimizar a ruptura.	
Desengomagem	Remoção, através do emprego de produtos químicos, dos materiais de colagem antes da tecelagem. O tecido é embebido em enzimas, detergentes alcalinos quentes e sabões dissolvidos na água com a função de remover as gomas.	Agentes de tamanho, enzimas, amido, ceras e amônia.
Lavagem	Processo que remove as impurezas das fibras usando solução alcalina (geralmente hidróxido de sódio) a óleos de degradação naturais, gorduras, ceras e agentes tensoativos, bem como para emulsionar e suspender as impurezas no banho de lavagem.	Resíduos desinfetantes e inseticidas, NaOH, surfactantes, sabões, gorduras, ceras, pectina, óleos, agentes anti-estáticos e solventes.
Alvejamento	Processo químico utilizado para remover a cor indesejada das fibras utilizando produtos químicos tais como hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, cloreto de sódio e dióxido de enxofre. Sua maior finalidade é obter um tecido com maior nitidez e uniformidade.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , silicato de sódio ou agentes estabilizadores orgânicos.
Mercerização	Processo químico contínuo utilizado para aumentar a capacidade de coloração, brilho e aparência da fibra. Realizado em temperatura ambiente. Uma solução alcalina concentrada é aplicada e uma solução de ácido lava as fibras antes da etapa do tingimento.	NaOH e outros sais.
Tingimento	Processo de adição de cor ao tecido utilizando uma vasta infinidade de corantes. Dependendo do processo de tingimento muitos produtos químicos auxiliares tais como metais, sais, agentes tensoativos auxiliares de processamento orgânicos, sulfureto e formaldeído, podem ser adicionados para melhorar a adsorção do corante sobre as fibras.	Corantes, metais, sais, surfactantes, sulfureto e formaldeído.
Enxague	Remoção do excesso de corantes dos tecidos que se destinam ao acabamento. Podem ser usadas lavadoras de com fluxo contracorrente, onde o tecido entra por um lado e a água limpa pelo outro, de modo que o tecido na sua saída é enxaguado com água limpa, saindo livre de impurezas acumuladas na operação.	
Acabamento	Utilização de tratamentos químicos ou mecânicos realizados em fibras, fios, tecidos para melhorar a aparência e a textura.	

Fonte: dos Santos, Cervantes, van Lier (2007); EPA (1997), Peres e Abrahão (1998).

**Quadro 2.** Principais tipos de corantes.

Nome	Característica	Aplicação
Corantes Reativos	Alta solubilidade em água, o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante.	Algodão.
Corantes Diretos	Solúveis em água, constituída de corantes contendo mais de um grupo azo ou pré-transformados em compostos metálicos, alto grau de exaustão durante a aplicação e diminuição do conteúdo do corante nas águas do rejeito, cor vermelho congo.	Fibras de celulose, algodão, viscose.
Corantes Azóicos	Coloridos, insolúveis em água que são sintetizados sobre a fibra no momento do tingimento, alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade.	Fibras celulósicas (alongadas).
Corantes Ácidos	Solúveis em água fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação, cor violeta.	Fibras proteicas, lã, seda e poliamida sintética.
Corantes a Cuba	Classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Insolúveis em água possuem excelente propriedade de fixação.	Têxteis celulósicos, algodão.
Corantes ao Enxofre	Insolúveis em água, excelente propriedade de fixação, cores preto, verde oliva, azul marinho, marrom.	Fibras celulósicas.
Corantes Dispersos	Insolúveis em água, cor vermelha.	Fibras celulósicas, fibras hidrofóbicas, fibras sintéticas, acetato, celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.
Corantes Pré-Metalizados	Presença de um grupo hidroxila ou carboxila.	Fibras proteicas e poliamida, lã.
Corantes Branqueadores	Aplicados para diminuir a aparência amarelada.	Algodão, poliamida, lã.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

**Quadro 3.** Padrões de lançamento de efluentes.

Parâmetro	Resoluções e norma técnica		
	CONAMA 357/2005	CONAMA 430/2011	CONSEMA 128/2006
pH	5,0-9,0	5,0-9,0	6,0-8,5
Temperatura (°C)	<40 <sup>1</sup>	<40 <sup>1</sup>	<40
Materiais sedimentáveis (mL L <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	<1	<1	<1
Materiais flutuantes		Ausência	Ausência
Espumas			Ausência
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )			Variação <sup>3</sup>
Arsênio total (mg L <sup>-1</sup> As)	0,5	0,5	0,1
Cádmio total (mg L <sup>-1</sup> Cd)	0,2	0,2	0,1
Chumbo total (mg L <sup>-1</sup> Pb)	0,5	0,5	0,5
Cianeto total (mg L <sup>-1</sup> Cn)	0,2	1,0	0,2
Cobalto total (mg L <sup>-1</sup> Co)			0,5
Cobre dissolvido (mg L <sup>-1</sup> Cu)	1,0	1,0	0,5
Cobre total (mg L <sup>-1</sup> )			0,5
Cromo hexavalente (mg L <sup>-1</sup> Cr <sup>+6</sup> )		0,1	0,1
Cromo total (mg L <sup>-1</sup> Cr)	0,5		0,5
Estanho total (mg L <sup>-1</sup> Sn)	4,0	4,0	4,0
Ferro dissolvido (mg L <sup>-1</sup> Fe)	15,0	15,0	10,0
Ferro total (mg L <sup>-1</sup> Fe)			1,0
Fluoreto total (mg L <sup>-1</sup> F)	10,0	10,0	10,0
Mercúrio total (mg L <sup>-1</sup> Hg)	0,01	0,01	0,01
Níquel total (mg L <sup>-1</sup> Ni)	2,0	2,0	1,0
Nitrogênio amoniacal total (mg L <sup>-1</sup> N)	20,0	20,0	10,0
Sulfeto (mg L <sup>-1</sup> S)	1,0	1,0	0,2
Zinco total (mg L <sup>-1</sup> Zn)	5,0	5,0	
Benzeno (mg L <sup>-1</sup> )		1,2	
Clorofórmio (mg L <sup>-1</sup> )	1,0	1,0	
Fenóis totais (mg L <sup>-1</sup> )	0,5	0,5	0,1
Tolueno (mg L <sup>-1</sup> )		1,2	

Notas: (1) A elevação da temperatura no corpo receptor não deverá exceder a 3°C. (2) Teste de 1 h em “cone imhoff”. (3) Variação em função da vazão do efluente.