



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM EFLUENTES  
TÊXTEIS**

**ALUNO:** SUELY DA SILVA RODRIGUES

**ORIENTADOR:** Prof<sup>o</sup> Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

CAMPINA GRANDE-PB  
FEVEREIRO/2014

**SUELY DA SILVA RODRIGUES**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO  
DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM EFLUENTES TÊXTEIS**

Dissertação apresentada a coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental (PPGTA) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre.

**ORIENTADOR: DR. FERNANDO FERNANDES VIEIRA**

CAMPINA GRANDE-PB  
FEVEREIRO/2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

R696a Rodrigues, Suely da Silva.  
Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de águas contaminadas com efluentes têxteis [manuscrito] / Suely da Silva Rodrigues. - 2014.  
66 p. : il. color.

Digitado.  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.  
"Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa".

1. Processo foto-Fenton. 2. Resíduos. 3. Remoção de cor. 4. Corantes sintéticos. I. Título.

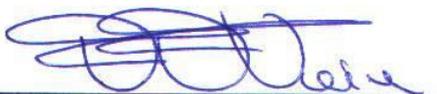
21. ed. CDD 628.3

SUELY DA SILVA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM EFLUENTES  
TÊXTEIS**

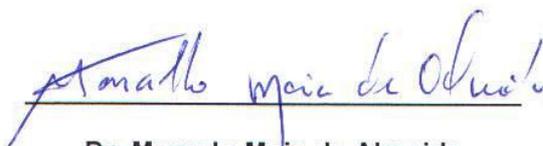
Aprovada em 27 de Março de 2014

**BANCA EXAMINADORA:**



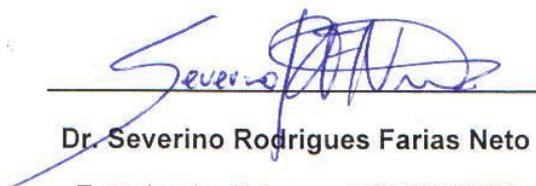
**Dr. Fernando Fernandes Vieira**

Orientador - DESA/ CCT/ UEPB



**Dr. Marcelo Maia de Almeida**

Examinador Externo - DESA / UEPB



**Dr. Severino Rodrigues Farias Neto**

Examinador Externo - UAEQ/UEPB

Campina Grande, PB

2014

## **DEDICATÓRIA**

**Ao grandioso DEUS por possibilitar a minha existência e por estar presente em minha vida me iluminando e orientando em todos os momentos. Aos meus pais, CICERA DA SILVA RODRIGUES e ANTONIO RODRIGUES DA SILVA, pela educação e amor que sempre me dedicaram. Cada meta alcançada será sempre dedicada a vocês.**

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, por ser o meu rochedo, meu libertador, minha fortaleza, em quem confio, a força da minha salvação. A Ele, seja a honra e a glória pela demonstração de amor incondicional através de Jesus Cristo, e por toda a proteção sobre a minha vida nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Cícera Rodrigues e Antônio Rodrigues, fonte de amor, força e coragem, por depositar toda confiança, acreditando em meus sonhos e objetivos.

Ao professor Fernando Fernandes, pela sua orientação, incentivo, apoio e pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo desses anos de orientação (Graduação e Mestrado).

Aos meus irmãos, Suênia Rodrigues e José Nielton. Aos meus sobrinhos, Ana Carolina e Níckolas Rodrigues e aos meus cunhados Rubênia Almeida e Fábio Gomes. Obrigado por tudo, amo muito vocês.

A Universidade Estadual da Paraíba, que me proporcionou a oportunidade de cursar a Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental e o Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental.

A minhas amigas Sátiva, Samira, Savana, Juanne, Marayza, Suellen e Eliane. Agradeço pelos conselhos, palavras de incentivo e por sempre torcer para que tudo desse certo. “Algumas amizades não duram nada, mas um verdadeiro amigo é mais chegado que um irmão.” (Provérbios 18.24).

Aos professores do Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental-GpesA/EXTRABES.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

***“Pois toda a Escritura Sagrada é inspirada por Deus e é útil para ensinar a verdade, condenar o erro, corrigir as faltas e ensinar a maneira certa de viver”.***

(2Timóteo 3:16 NTLH)

## RESUMO

Nas últimas décadas, o fenômeno da contaminação ambiental alcançou proporções globais. Dentro deste contexto, a atividade industrial costuma apresentar um papel de destaque, principalmente em razão da geração de uma vasta quantidade de resíduos, os quais, quando não adequadamente tratados, apresentam um elevado potencial poluente. Neste contexto é possível destacar as indústrias têxteis, as quais se caracterizam pelo elevado consumo de água e pela geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo elevada carga orgânica e forte coloração. De maneira geral, tratamentos convencionais permitem uma remoção apenas parcial da carga de poluentes presentes neste tipo de resíduos, o que torna evidente a necessidade de novos sistemas de tratamento. Baseando-se nas novas tecnologias de tratamento, destaque pode ser dado aos processos oxidativos avançados (POAs), os quais apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes resistentes, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização. O presente trabalho tem-se por principal objetivo avaliar a potencialidade dos processos oxidativos no tratamento de efluente têxtil sintético. Foi empregado a Fotólise do Peróxido de Hidrogênio com radiação ultravioleta e o processo foto-Fenton utilizando radiação artificial. Realizou-se um planejamento fatorial  $2^3$  para otimizar os processos e avaliar o efeito de descoloração. Para tal, foram avaliados os seguintes parâmetros: concentração de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), concentração de corante, concentração do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e efeito do pH. A concentração do corante foi de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  a  $500 \text{ mgL}^{-1}$  para as três etapas, a concentração do peróxido de hidrogênio foi de  $500 \text{ mgL}^{-1}$  a  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  na primeira e segunda etapa mantendo o pH inicial (próximo de neutro), e de  $1500 \text{ mgL}^{-1}$  a  $3000 \text{ mgL}^{-1}$  na terceira etapa com variação do pH de 4 e 5. As amostras foram tratadas durante duas horas com radiação artificial (lâmpada germicida, 15W) e as amostras foram recolhidas aos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A fotodegradação das amostras foi seguida por espectroscopia UV-Vis. Comparando estes processos, o foto-Fenton com pH mais ácido (pH=4) apresentou os melhores resultados, seguido do foto-Fenton com pH=5 e do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  com pH inicial.

**Palavras-chave:** Processo foto-Fenton, Corantes sintéticos, remoção de cor.

## ABSTRACT

In recent decades, the phenomenon of environmental contamination has reached global proportions. In this context, the industrial activity usually plays a major role due to the generation of a large amount of wastes, which have a high pollution potential if not properly treated. Textile industries are highlighted for their high water consumption and generation of large volumes of liquid waste containing high organic load and strong staining. In general, conventional treatments allow only partial removal of the load of pollutants present in such type of waste, which makes evident the need for new treatment systems. Based on new treatment technologies, focus is given on Advanced Oxidation Processes (AOP), which have a high efficiency of degradation face to several resistant pollutants, often allowing their full mineralization. This study aims to evaluate the applicability of oxidative processes in the treatment of synthetic textile wastewater. The method of hydrogen peroxide photolysis with ultraviolet radiation and the Photo-Fenton process using artificial radiation were employed. A 2<sup>3</sup> factorial design was performed to optimize the processes and evaluate the effect of discoloration. With this purpose, the following parameters were evaluated: concentration of iron (Fe<sup>2+</sup>), dye and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and the effect of pH. The concentration of dye ranged from 100 mgL<sup>-1</sup> to 500mgL<sup>-1</sup> in the three phases; the concentration of hydrogen peroxide ranged from 500 mgL<sup>-1</sup> to 1000 mgL<sup>-1</sup> in the first and second phases, maintaining the initial pH (near neutral), and ranged from 1500 mgL<sup>-1</sup> to 3000 mgL<sup>-1</sup> in the third phase with pH variation of 4 and 5. Samples were treated for two hours with artificial radiation (germicidal lamp, 15W) and collected at 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. The photodegradation of the samples was monitored by UV-Vis spectroscopy. Comparing these processes, Photo-Fenton with more acid pH (pH=4) showed the best results, followed by Photo-Fenton at pH=5 and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process with initial pH.

**Key-words:** Photo-Fenton process, Synthetic dyes, Color Removal.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Sistema Experimental.....	38
<b>Figura 2.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV com $\alpha = 0,05$ . ....	41
<b>Figura 3.</b> Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Concentração de Corante) no ponto central (90 min). ....	44
<b>Figura 4.</b> Gráfico dos valores observados vs. valores preditos para o processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, gerado pelo STATISTICA.....	45
<b>Figura 5.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo foto-Fenton com $\alpha = 0,05$ . ....	46
<b>Figura 6.</b> Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Concentração de Fe <sup>2+</sup> ) com a concentração intermediária de corante (300 mgL <sup>-1</sup> ).....	49
<b>Figura 7.</b> Gráfico dos valores observados vs. valores preditos no processo foto-Fenton. ....	49
<b>Figura 8.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo foto-Fenton com pH ajustado para 4. ( $\alpha = 0,05$ ). 51	
<b>Figura 9.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo foto-Fenton com pH ajustado para 5. ( $\alpha = 0,05$ ). 51	
<b>Figura 10.</b> Curvas de Contorno para remoção de cor (Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Concentração de Fe <sup>2+</sup> ) com a concentração intermediária de corante 300 mgL <sup>-1</sup> e pH ajustado para 4. ....	55

<b>Figura 11.</b> Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração $H_2O_2$ /Concentração de $Fe^{2+}$ ) com a concentração intermediária de corante e pH=5. ....	55
<b>Figura 12.</b> Gráfico dos valores observados vs. valores preditos para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 4. ....	56
<b>Figura 13.</b> Gráfico dos valores observados vs. valores preditos para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 5. ....	57

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação dos Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	26
<b>Tabela 2.</b> Planejamento Fatorial Completo com Ponto Central. ....	39
<b>Tabela 3.</b> Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator (POR) na primeira etapa de experimentos (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	37
<b>Tabela 4.</b> Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator (POR) na segunda etapa de experimentos (foto-Fenton).....	37
<b>Tabela 5.</b> Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator (POR) na terceira e quarta etapa (foto-Fenton com pH ajustado).....	37
<b>Tabela 6.</b> Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. ....	40
<b>Tabela 7.</b> Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor no processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV com nível de significância de 95% (p<5%) e r <sup>2</sup> = 0,9995.....	42
<b>Tabela 8.</b> Constantes de velocidade no processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. ....	43
<b>Tabela 9.</b> Análise de variância (ANOVA) para a fotólise do peróxido com radiação UV. ....	43
<b>Tabela 10.</b> Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo foto-Fenton com pH inalterado. ....	46
<b>Tabela 11.</b> Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor pela técnica foto-Fenton com nível de significância de 95% (p<5%) e r <sup>2</sup> = 0,9995.....	47
<b>Tabela 12.</b> Constantes cinéticas para o processo foto-Fenton. ....	48
<b>Tabela 13.</b> Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-Fenton. ....	48

<b>Tabela 14.</b> Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo foto-Fenton com pH ajustado para 4.....	50
<b>Tabela 15.</b> Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.....	50
<b>Tabela 16.</b> Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor pela técnica Foto-Fenton (pH=4) com nível de significância de 99% ( $p < 5\%$ ) e $r^2 = 0,9995$ .....	52
<b>Tabela 17.</b> Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor pela técnica Foto-Fenton (pH=5) com nível de significância de 99% ( $p < 5\%$ ) e $r^2 = 0,9994$ .....	52
<b>Tabela 18.</b> Constantes cinética no processo foto-Fenton com pH ajustado para 4. .	53
<b>Tabela 19.</b> Constantes cinética no processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.	53
<b>Tabela 20.</b> Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 4.....	54
<b>Tabela 21.</b> Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.....	54

## Sumário

1- INTRODUÇÃO.....	13
2 – OBJETIVOS.....	16
2.1 - Geral.....	16
2.2 – Específicos.....	16
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL.....	17
3.1.1. Corantes típicos utilizados na cadeia têxtil.....	19
3.2. OS EFLUENTES GERADOS.....	22
3.3- TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	25
3.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	27
3.4.1. Sistemas homogêneos.....	28
4- MATERIAIS E METODOS.....	35
4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	35
4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.2.1. Planejamentos para o uso de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	39
4.2.3. Planejamentos para o uso do processo Foto-Fenton.....	39
4.3. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 PROCESSO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	40
5.2. PROCESSO FOTO-FENTON.....	45
5.2.1. Influência do pH.....	50
6. CONCLUSÃO.....	59
REFERENCIAS.....	60

## 1- INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico, torna-se crescente a poluição ambiental por resíduos industriais, com destaque para os efluentes industriais têxteis, o que sucinta um necessário e rigoroso controle visando atingir níveis de contaminação mais baixos possíveis. Diante desse panorama vem crescendo o número de estudos e a busca por novas formas de tratamento destes poluentes os quais, muitas vezes, não são de fácil tratamento e, na maioria dos casos, exigem um custo relativamente elevado.

São vários os tipos de corantes aplicados nas indústrias têxteis, e o grupo considerado mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, que representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (HASSEMER, 2006).

Essas substâncias corantes contribuem de forma significativa para a poluição dos recursos hídricos, por dificultar a penetração dos raios solares, atrapalhando a atividade fotossintética, o regime de solubilidades dos gases e, além disso, apresentam-se como recalcitrantes e potencialmente cancerígenas (PETERNEL et al., 2006).

A cor de uma amostra de água é relatada como sendo o decaimento da passagem de luz, devido à presença de substâncias orgânicas e inorgânicas na forma coloidal. Os efluentes têxteis são caracterizados pelo aumento gradativo da cor das águas naturais causando efeitos negativos em sua aparência. A matéria orgânica presente nas águas naturais está diretamente associada à toxicidade e carcinogenicidade de compostos como surfactantes, sólidos suspensos, organoclorados entre outros, que podem estar presentes nesses efluentes têxteis (GARCIA et al., 2007).

O tratamento dos efluentes da indústria têxtil pode ser feito por meio de operações físicas, processos químicos ou processos biológicos. Em muitos casos só se obtém a eficiência desejada para o tratamento dos efluentes através da combinação de dois ou mais processos. Vários processos físicos e químicos são processos não destrutivos, tais como os métodos de precipitação química e

separação de poluentes, por coagulação, eletro coagulação, adsorção com carvão ativado. Tais métodos não eliminam o problema e somente transferem o poluente de uma fase líquida para uma fase sólida, que necessita de um tratamento e descarte adequado, (NEELAVANNAN et al., 2007).

Os efluentes provindos da indústria têxtil possuem características físico-químicas que provocam grandes impactos ambientais, como elevados níveis de pH, cor, sólidos dissolvidos, sais e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (FENG et al., 2010; GULKAYA, SURUCU e DILEK, 2006; JAMALLUDDIN e ABDULLAH, 2011).

As moléculas corantes se mostram resistentes a tratamentos convencionais biológicos, apresentando, em geral, baixos níveis de remoção. Como método de tratamento alternativo, podem-se destacar os processos oxidativos avançados (POAs) os quais utilizam diferentes rotas para gerar o radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), um forte oxidante que leva diversos compostos a total mineralização (BALDRIAN et al., 2006; FU, WANG e TANG, 2010; HERNEY-RAMIREZA, VICENTE e MADEIRAC, 2010)

Dos diferentes POAs, cita-se a aplicação do processo fotoquímico ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e processo foto-Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

O processo fotoquímico dá-se pela aplicação de luz ultravioleta (UV) para a fotodecomposição do peróxido de hidrogênio, gerando dois mols radicais hidroxilos para cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (DOPAR, KUSIC e KOPRIVANAC, 2011).

Vários pesquisadores relatam a direta proporcionalidade entre a eficiência do processo e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio (GOI e TRAPIDO, 2002, BENITEZ, ACERO e REAL, 2002). Daneshvar, Behnajady e Asghar (2007) estudaram a degradação fotooxidativa do 4-nitrofenol segundo o processo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Os autores observaram que houve um aumento na eficiência de degradação com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até certo limite, e a partir daí decresce em função de que um excesso de radicais hidroxilos no meio reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzindo radicais  $\text{HO}_2\bullet$  menos eficientes que as espécies  $\bullet\text{OH}$ . Constatou-se ainda que a oxidação do composto orgânico é proporcional a intensidade luminosa UV devido a uma maior efetividade na formação de radicais hidroxilos.

A reação Fenton é uma técnica que se utiliza da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos com a finalidade de produzir radicais hidroxilos. A reação é conduzida em meio ácido para evitar a precipitação de sais de

ferro pela oxidação de sua forma ferrosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) à sua forma férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (SUN et al., 2007).

Em função do caráter coagulante dos íons férricos, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Geralmente a execução deste método de tratamento é composta de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação. Assim, conseqüentemente, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (KANG e HWANG, 2000).

O processo foto-Fenton constitui um sistema combinado do processo fotoquímico e da reação Fenton. Adicionalmente, faz-se presente a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  a partir da absorção de luz UV pelo aquocomplexo férrico, gerando ainda um radical hidroxilo (NOGUEIRA, VILLA e SILVA, 2007). O  $\text{Fe}^{2+}$  regenerado por irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, restabelece a reação. A utilização cíclica de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de peróxido de hidrogênio sob radiação caracteriza a chamada de reação foto-Fenton. Kusic, Koprivanac e Srsan (2006) relataram um aumento da velocidade de degradação de um corante azo sob radiação na presença de peróxido de hidrogênio e  $\text{Fe}^{3+}$  em relação à reação na ausência de luz. O efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  que, por sua vez, reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando prosseguimento à reação Fenton.

O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência dos sistemas de oxidação avançada do tipo fotólise direta (UV), Fotoquímico (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) na remoção dos poluentes do efluente têxtil utilizando luz artificial como fonte de irradiação UV para avaliação da eficiência de oxidação na descoloração.

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 - Geral**

Avaliar a aplicabilidade de Processos Oxidativos Avançados no tratamento de águas contaminadas com efluentes têxteis.

### **2.2 – Específicos**

- Avaliar a remoção da cor do efluente têxtil sintético pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Determinar o melhor pH para o processo oxidativo no processo foto-Fenton;
- Avaliar o modelo cinético de primeira ordem para a redução da cor;
- Avaliar a influência da variação da concentração do peróxido de hidrogênio no processo de tratamento;
- Avaliar a influência da variação da concentração de íons Fe (+2) e Peróxido de Hidrogênio, usados no processo foto-Fenton, no processo de tratamento;

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

A indústria têxtil representa um extraordinário valor econômico-social, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra. No Brasil, há cerca de 5.000 indústrias têxteis assim distribuídos: 11% de grande porte; 21% de pequeno; e 68% como micro-empresas. O setor têxtil brasileiro ocupa o 5º lugar em empregos diretos e o 6º em faturamento (GONDIM et al., 2007).

Historicamente o setor têxtil teve importante papel no desenvolvimento industrial dos países. Nas origens dos processos de industrialização, a exemplo da Revolução Industrial inglesa nos séculos XVIII e XIX, este setor já absorvia grande parte da mão-de-obra.

No Brasil, apesar de ter sido dado ênfase à industrialização de base na década de 50 e à introdução da indústria automobilística na década de 60, a indústria têxtil contribuiu para o desenvolvimento industrial (CAMPOS, 2004).

Até década de 50 o setor têxtil vinha crescendo inclusive por todo o período da Segunda Guerra Mundial. No início da década de 1940, o país era o segundo maior produtor mundial de tecidos, sendo o principal abastecedor do mercado latino-americano (GARCIA, 1994 apud CAMPOS, 2004).

Para Campos (2004), no início do século XX, com a chegada principalmente da indústria automobilística, que trazia novidades em termos produtivos e maior poder de articulação econômica, a importância da indústria têxtil teve sua participação na economia reduzida. Mesmo assim a indústria têxtil sempre exerceu um papel importante na economia e na geração de empregos. A participação do setor têxtil no total do PIB caiu de 3,7% em 1970 para 1,7% em 1994 enquanto que a participação deste mesmo setor caiu de 12,6% em 1970 para 7,3% em 1994 quando comparado com a produção da indústria de transformação (Michellon, 1999 apud Campos, 2004).

A indústria têxtil do Brasil, a partir da década de 1990 apresentou um crescimento reduzido, quando comparado à evolução histórica, causado em grande parte pela abertura das importações. O acirramento da concorrência gerou um movimento generalizado das empresas em busca de eficiência e competitividade, de

modo a assegurar espaço num mercado em que as exigências de consumo se tornaram mais sofisticado (KON, 1998).

De acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil (ABIT, 2011), o mercado interno, apesar da balança comercial negativa, garante a representatividade da indústria têxtil no Brasil, já que é responsável por 92% do consumo da produção nacional. Em 2011 as exportações foram da ordem de US\$ 3 bilhões e as importações por US\$ 6,5 bilhões. Mesmo assim a indústria têxtil brasileira apresentou um aumento de 30,4% nas exportações em relação a 2010, com seus US\$ 2.3 bilhões. Enquanto as importações tiveram crescimento semelhante da ordem de 30% em relação a 2010, com seus US\$ 5 bilhões. As mais de 30 mil empresas brasileiras no ramo fecharam o ano de 2011 com faturamento de US\$ \$ 63 bilhões. Ainda em 2011, o setor investiu US\$ 500 milhões, sendo que os investimentos nos últimos 10 anos são da ordem de US\$ 13 bilhões, tornando a indústria têxtil responsável por 17,5% do Produto Interno Bruto (PIB) de toda a indústria de transformação e cerca de 5% do PIB total brasileiro.

Segundo a TEXBRASIL (2011), o Brasil é o 5º maior produtor têxtil do mundo, o 4º maior produtor de confeccionados do mundo, é o 2º maior produtor e 3º maior consumidor de denim do mundo, tecido utilizado em artigos jeans produzindo 9,5 bilhões de peças por ano. Representa 10,6% dos empregos da indústria de transformação, embora só tenha criados 2148 empregos diretos em 2011, é o 2º maior empregador da indústria de transformação brasileira, emprega diretamente 1,7 milhões de empregados diretos, dos quais 75% são mão-de-obra feminina.

Os processos de beneficiamento da indústria têxtil possuem um consumo de água elevado. De acordo com o SINDITÊXTIL-SP (2009), o consumo de água para se produzir uma tonelada do produto final pode chegar a 630 m<sup>3</sup> de água. Segundo Immich (2006) cerca de 12% evapora e o restante é descartado como efluente na natureza após tratamento.

### 3.1.1. Corantes típicos utilizados na cadeia têxtil

O tingimento de tecidos é desenvolvido a milhares de anos, com o uso de corantes naturais. Em razão da grande demanda nos últimos 100 anos vários compostos químicos são empregados em corantes sintéticos. Cada tipo de fibra requer um corante com características bem definidas para que o corante possa se fixar melhor a fibra (GUARATINI et al.,2000).

A indústria têxtil utiliza diversos tipos de corantes ou anilinas, auxiliares químicos que ao serem processados geram um efluente líquido com características específicas, necessitando tratamento específico para atender a legislação ambiental. Partículas de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento geram efluentes têxteis altamente coloridos (ARAÚJO et al.,1984).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Segundo Guaratini et al.,(2000), a tecnologia moderna no tingimento consiste de várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras.

[...] a fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes, Guaratini et al.,(2000).

De acordo com Guaratini et al.,(2000), os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou pelo método de fixação à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são:

- **Corantes reativos:** contém um grupo eletrofílico (reativo) com capacidade de realizar uma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das

poliamidas. Os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

- **Corantes diretos:** são compostos solúveis em água adequados a fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Geralmente possuem mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

- **Corantes azóicos:** são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio provoca uma reação como agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

- **Corantes ácidos:** grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm fundamental importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

- **Corantes à cuba:** são baseado nos índigos, digóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.

- **Corantes de enxofre:** se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas,

conferindo cores: preto, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

- **Corantes dispersivos:** constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetado de celulose. O grau de solubilidade de corante deve ser pequeno e bem definido o que influencia diretamente no processo e a qualidade da tintura. Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulosas, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

- **Corantes pré-metalizados:** são úteis principalmente para tintura de fibras proteicas e pliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcional portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

- **Corantes branqueadores:** as fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primeiramente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas Benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

- **Corantes naturais:** são corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos.

### 3.2. OS EFLUENTES GERADOS

A composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as diversas características dos processos produtivos, dificultando a consolidação de dados gerais. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados na indústria. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo (GUARATINI et al.,2000).

A indústria têxtil utiliza diversos tipos de corantes ou anilinas, auxiliares químicos que ao serem processados geram um efluente líquido com características específicas, necessitando tratamento específico para atender a legislação ambiental (CETESB, 2009).

Historicamente o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e a possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos dejetos. Os efluentes líquidos ao serem despejados com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores e conseqüentemente a sua degradação.

No Quadro 1, verifica-se as características dos corantes associados na etapa de tingimento no cadeia têxtil, caracterizando sua fixação típica no tecido e os poluentes gerados:

**Quadro 1.** Corantes, sua fixação típica e os Poluentes a eles associados

<b>Classe Corantes</b>	<b>Descrição</b>	<b>Tipo de Fibras</b>	<b>Fixação Típica (%)</b>	<b>Poluentes associados</b>
<b>Ácidos</b>	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e Poliamida	80 – 93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
<b>Catiônicos ou Básicos</b>	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico e alguns tipos de poliéster	97 – 98	Fixação quase que total na fibra. Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
<b>Diretos</b>	Solúveis em água, Compostos aniônicos. Podem ser aplicados diretamente na celulose sem mordente (ou metais como cromo e cobre).	Algodão, Raion e demais fibras celulósicas	70 – 95	Cor, sal, corante não fixado, fixadores; agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc.
<b>Dispersos</b>	Insolúveis em água, compostos não iônicos.	Poliéster, Acetato e outras fibras sintéticas	80 – 90	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.
<b>Reativos</b>	Solúveis em água, Compostos aniônicos, classe mais importante de corantes.	Algodão, Lã e outras fibras celulósicas.	60 – 90	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumantes, etc.
<b>Sulfurosos (Enxofre)</b>	Mercaptocorantes. Compostos orgânicos contendo enxofre e polisulfetos.	Algodão e outras fibras celulósicas	60 – 70	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.
<b>Cuba ou Tina</b>	Corante tipo Redox, insolúveis em água. A “mais nobre” classe de corantes.	Algodão e outras fibras celulósicas	80 – 95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.

Fonte: CETESB (2009).

De acordo com Giordano (1999):

Os processos de tratamento a serem adotados, as suas formas construtivas e os materiais a serem empregados são considerados a partir dos seguintes fatores: a legislação ambiental regional; o clima; a cultura local; os custos de investimento; os custos operacionais; a quantidade e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes industriais; a qualidade do efluente tratado; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes; explosões; geração de odor; a interação com a vizinhança; confiabilidade para atendimento à legislação ambiental; possibilidade de reuso dos efluentes tratados.

Silva (2005) descreve o dano ambiental incontestável causado pelo beneficiamento do jeans, principalmente na confecção que é considerado a última etapa da cadeia têxtil. No nordeste, especificamente no agreste de Pernambuco, existe um pólo de confecção de jeans nacional. O município de Toritama, produtor de cerca de 20% da etapa de confecção nacional, se configura um potencial poluidor ambiental. Essa etapa de beneficiamento ocorre nas conhecidas lavanderias industriais, em que o consumo de água pode chegar acerca de 40 lt/peça lavada, gerando um efluente com elevada carga poluidora.

Segundo Twardokus (2004), 700.000 toneladas de corantes têxteis são produzidas anualmente, das quais 12% dos corantes sintéticos são perdidos entre processos de fabricação e tingimento, neste último processo (tingimento) 20% da cor resultante é disposta no ambiente conferindo cor aos efluentes têxteis. Dos corantes fabricados, cerca de 50% são compostos azo (-N=N-), considerados especialmente perigosos, pois seu comportamento ambiental é ainda desconhecido.

Para Guaratini et al.,(2000):

[...] devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em baixas concentrações. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais.

Os processos de tingimento, de acordo com o tipo de corante, os insumos ou entradas (água, formas de energia e produtos químicos), após o processo de tingimento, geram poluentes ou saídas (gases, particulados, vapores, efluente líquido, resíduo sólido, calor, ruído e vibração) (CETESB, 2009).

### 3.3- TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Sabendo que o efluente industrial é altamente tóxico, é comum haver inúmeras complicações em estações de tratamento que tratam efluentes têxteis (HASSEMER et al., 2002).

Pela quantidade e complexidade dos diferentes componentes do efluente têxtil (ARAÚJO et al., 2009), o mesmo passa por diferentes etapas e formas de tratamentos.

No processo biológico que pode ser dividido em: lodos ativados, lagoas/esterilização e filtros biológicos basicamente fundamentam-se na atividade de microrganismos e bactérias, e que podem ocorrer com ou sem a presença de oxigênio denominado aeróbio ou anaeróbio (BERNI, 2003 apud GOMES, 2009).

A eficiência do tratamento biológico é posta em “xeque”, devido aos efluentes têxteis possuírem elevadas quantidade de corantes, surfactantes e aditivos, material esse que é de complexa e difícil biodegradação. Como essa deficiência é clara, há estudos de novos microrganismos como um fundo de decomposição branca *Phanerochetechrysosporium*, que possui alta capacidade de mineralizar uma série de componentes orgânicos de difícil degradação (GOMES, 2009).

Processos físicos como coagulação/floculação não apresentam uma eficiência desejada na remoção de cor de efluentes têxteis (ARAÚJO et al., 2006).

As técnicas de tratamento físico químicas como coagulação/floculação e sedimentação apresentam elevada eficiência na remoção de partículas não dissolvidas (KUNZ Et al., 2001), porém na remoção de cor não corroboram sua eficiência tendo que o corante é material dissolvido necessitando de processos químicos e biológicos para ser removido.

Em suma, para a remoção de partículas suspensas ou não dissolvidas os processos físicos são altamente eficientes.

A oxidação química é comumente utilizada na remoção de cor do efluente industrial, esse processo tem como base o cloro ou o ozônio, e o segundo é efetivamente mais satisfatório que o primeiro sendo que o cloro pode produzir substâncias organocloradas e não é eficaz na destruição de alguns tipos de corantes como os diretos conhecidos como aniônicos e os dispersos compostos orgânicos não iônicos (GOMES, 2009).

Pesquisas com tratamento foto eletroquímico estão sendo abundantemente estudadas para a remoção de cor (ARAÚJO et al.,2009), porém o gasto de energia que demanda esse tipo de tratamento o torna inviável para grandes quantidades de efluentes (GOMES, 2009)

Diversas pesquisas apontam que o processo químico é um tratamento de elevada eficiência para a remoção de cor (ARAÚJO et al.,2009).

Processos Oxidativos Avançados (POAs) despontam como uma alternativa favorável para a redução de cor de efluentes têxteis e são considerados recalcitrantes. POA's são tecnologias que utilizam um agente oxidante (geralmente o radical hidroxila) podendo estar aliado à catalisadores com ou sem de fonte de irradiação (ARAÚJO et al.,2009). São classificados como homogêneos ou heterogêneos e ainda a formação da hidroxila pode ocorrer com ou sem radiação UV, como exposto na Tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação dos Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.

<b>Sistemas</b>	<b>Sem Irradiação</b>	<b>Com irradiação</b>
Homogêneos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>O_3/H_2O_2</math></li> <li>• <math>O_3/OH^-</math></li> <li>• <math>H_2O_2/Fe^{2+}</math> (Fenton)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>O_3/UV</math></li> <li>• <math>H_2O_2/UV</math></li> <li>• Feixe de Elétrons</li> <li>• <math>H_2O_2/US</math></li> <li>• <math>UV/US</math></li> </ul>
Heterogêneos	Eleto-fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>TiO_2/O_2/UV</math></li> <li>• <math>TiO_2/H_2O_2/UV</math></li> </ul>

**Fonte:** HUANG, 1993 apud FRANCO, 2012.

### 3.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são, por definição, processos oxidativos fundamentados na geração de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Com potencial padrão de redução de 2,8 V vs EPH, radical hidroxila apresenta uma elevada capacidade de degradação oxidativa, reagindo com uma extensa variedade de compostos orgânicos e promovendo, na maioria dos casos, a sua completa mineralização (ANDREOZZI et al., 1999).

Os POA's são eficientes formas de degradação para resíduos industriais contendo corantes, pois transformam compostos contaminantes, dentre eles os compostos orgânicos recalcitrantes, em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em tempos reduzidos. (SOTTORIVA, 2002). Esses processos são limpos e não seletivos, e degradam compostos orgânicos na fase aquosa, em fase gasosa ou então adsorvidos em uma matriz sólida (SOUZA, 2010).

As reações de oxidação que envolvem agentes químicos, como peróxido de hidrogênio, ozônio e cloro, geralmente são termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente desfavorecidas. Por sua vez, a presença de radicais hidroxila desencadeia reações extremamente rápidas, usualmente com velocidade de 1 milhão a 1 bilhão de vezes maior do que as reações fundamentadas em outros oxidantes químicos (MUNTER, 2001).

Em geral, a geração de radicais hidroxila pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo e em sistemas irradiados ou não (MUNTER, 2001). Dentre os processos heterogêneos irradiados é possível destacar a fotocatalise heterogênea, enquanto que no outro extremo, dos processos homogêneos não irradiados, destaque deve ser dado aos processos Fenton (MUNTER, 2001).

Os POA's segundo Teixeira e Jardim, 2004, apresentam uma série de vantagens:

- Não transferem o poluente de fase e sim o mineralizam;
- Usados para compostos refratários e também para outros tratamentos;
- Os produtos refratários são transformados em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em processos de pré e pós-tratamento;
- Apresenta forte poder oxidante e com uma cinética elevada;

- Na maioria dos casos não é necessário um pós-tratamento ou disposição final;
- Ao utilizar oxidante suficiente, ocorre a mineralização do contaminante e não gera subprodutos;
- As qualidades organolépticas da água tratada são melhoradas com o processo;
- Geralmente consomem menos energia, assim os custos são menores;
- O tratamento pode ser in situ.

### 3.4.1. Sistemas homogêneos

Segundo Teixeira e Jardim, 2004, os sistemas homogêneos não apresentam catalisadores na forma sólida e a degradação dos poluentes ocorre por dois mecanismos: fotólise direta com ultravioleta (UV) e geração de radical hidroxila.

Na fotólise direta com ultravioleta a luz é a fonte de destruição do poluente. Esse processo tem uma eficiência mais baixa se comparado a processos com radicais hidroxila. Por isso estuda-se a contribuição da fotólise em outros processos como:  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$  e  $H_2O_2/O_3/UV$ . Um exemplo de aplicação apenas da fotólise é o da desinfecção da água, ao se irradiar em comprimentos de onda de 253,7.

Os radicais hidroxilas têm alto poder oxidante e vida curta, e são gerados na presença de oxidantes fortes ( $H_2O_2$  e  $O_3$ ), os quais podem ou não estar combinados com irradiação. Outras fontes seriam oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

#### 3.4.1.1. Reagente fenton

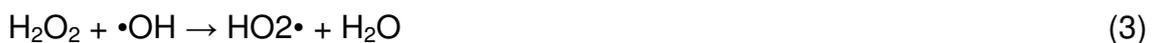
Dentre as várias alternativas existentes para a produção de radicais hidroxila os processos Fenton merecem importante destaque, principalmente em função da sua elevada eficiência de degradação, simplicidade operacional (sistema homogêneo) e baixo custo de aplicação. Proposto inicialmente por H. J. Fenton, em 1894, o reagente de Fenton consiste em uma mistura de  $H_2O_2$  e íons ferrosos

(Equação1), a qual permite a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) de acordo com a reação apresentada a seguir (AGUIAR et al., 2007).



Depois de gerados, os radicais hidroxila reagem rapidamente e indiscriminadamente com a maioria dos compostos orgânicos, através da adição à dupla ligação ou por abstração de um átomo de hidrogênio das moléculas orgânicas (PEREIRA, 2006). Atuando como um eletrólito ou nucleófilo, o radical  $\bullet\text{OH}$  ataca os anéis aromáticos, inclusive em posições substituídas, causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação.

Em função da sua natureza radicalar, o processo Fenton pode envolver a ocorrência de diversas reações paralelas, as quais tornam o processo bastante complexo. Algumas reações se caracterizam pelo seqüestro de radical hidroxila (Equações 2 e 3), podendo ser consideradas como reações de finalização que diminuem a eficiência de degradação do sistema:



Outras, por sua vez, envolvem a participação das espécies férricas originalmente formadas (sistema like-Fenton), com formação de oxidantes menos enérgicos, como radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ), e regeneração de formas ferrosas (AGUIAR et al., 2007; PEREIRA, 2006):





Na presença de radical hidroxila, espécies orgânicas podem gerar outras espécies radicalares, por abstração de hidrogênio (Equação 7). Referidos radicais orgânicos podem reagir com oxigênio formando superóxidos (Equação 8), os quais se decompõem naturalmente até completa mineralização (PEREIRA, 2006):



Para um bom funcionamento do processo Fenton, alguns parâmetros devem ser avaliados como pH, temperatura, natureza do substrato orgânico e concentração dos reagentes  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ . Esses aspectos determinam a eficiência global da reação, pois suas relações podem interferir tanto na produção quanto no consumo dos radicais hidroxila.

Inúmeros trabalhos relacionados com a degradação de corantes têxteis pelo sistema Fenton tem sido relatados, destacando trabalhos envolvendo corante Preto Reativo 5 (LUCAS et al., 2007), Azul Turquesa e Laranja (BALI e KARAGOZOGLU, 2007), Vermelho Procion e Cibracom (NÚÑEZ et al., 2007) e outros 20 corantes diferentes (XU, 2004). De maneira geral, todos estes trabalhos relatam a completa degradação dos grupos cromóforos em tempos de reação inferiores a 60 min, com mineralização apenas parcial dos substratos.

#### 3.4.1.2. FOTO-FENTON

O sistema foto-Fenton consiste na combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , íons ferrosos e radiação UV (Equação 10), o qual produz mais radicais hidroxila em comparação com o método Fenton convencional (Equação 9):



De maneira geral a eficiência de degradação dos sistemas assistidos por radiação é bastante superior, em razão da maior produção de radicais hidroxila, da regeneração de íons ferrosos e da fotodegradação de complexos orgânicos que podem interromper o processo de degradação (Equação 11, PEREIRA, 2006). Adicionalmente, a presença de radiação pode favorecer a geração de oxidantes auxiliares, com destaque para ozônio e peróxido de hidrogênio (Equações 12 e 13, GOMBRONI et al., 2007).



Em geral, a eficiência dos sistemas Fenton, assistidos ou não por radiação, é dependente da concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio. Nos processos assistidos por radiação, entretanto, o peróxido é rapidamente consumido, o que faz com que o processo se torne desfavorável a partir dos primeiros 15 a 30 min de reação. Adicionalmente, o uso de elevadas concentrações de peróxido pode diminuir a eficiência do processo, em razão do seqüestro de radical hidroxila. Desta forma, os processos Fenton assistidos por radiação apresentam uma eficiência máxima, quando o peróxido de hidrogênio é adicionado continuamente, sem ultrapassar o valor limite que implica em perda de eficiência (MONTEAGUDO et al., 2009).

É possível verificar na literatura inúmeros estudos de degradação de corantes têxteis por processos foto-Fenton, incluindo o tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil (Rodriguez, 2002; Kang, 1999; Arslan e Balcioglu, 1999), com resultados bastante satisfatórios. No tratamento de soluções de corantes têxteis,

como Laranja 2 (GUMY et al., 2005, MONTEAGUDO, 2009), Amarelo 3, Azul 2 e Violeta 2 (PAPIC et al., 2009) tem sido relatado elevadas taxas de mineralização.

#### 3.4.1.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Quando separados, os usos exclusivos da irradiação UV e do peróxido de hidrogênio, não apresentam elevada eficiência para degradar compostos orgânicos, no entanto, ao ser combinados fornecem perspectivas bem promissoras (ANDREOZZI et al., 2000). Dentre os processos que envolvem a formação do radical OH, um dos métodos é o processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Nesta técnica, em um primeiro momento o peróxido de hidrogênio sofre fissão homolítica pela fotólise direta da irradiação UV, no comprimento de onda de 254 nm, gerando o radical OH. Já a performance da radiação UV em clivar as ligações das moléculas é avaliada pela eficiência quântica de energia, que é descrita pelo número de moléculas que interage com a radiação dividida pelo número de fótons absorvidos. Toda substância química possui um espectro característico de absorção onde ocorre essa fissão, em particular o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer uma emissão do comprimento de onda de radiação UV de 220 nm.

O mecanismo de reação do processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV possui uma reação principal e outras duas secundárias, que ocorrem em paralelo, conforme apresentado nas Equações 14 – 16 (IWA Publishing, 2004).



As Equações 14 e 16 são indesejáveis, nas quais o peróxido de hidrogênio atua como capturador de radicais. Este efeito ocorre quando a concentração de peróxido de hidrogênio está acima da sua concentração ótima no sistema, comprometendo a eficiência do processo. Outros compostos, como os íons carbonato e o bicarbonato, também são agentes capturadores de radicais OH (Equações 17 e 18).



As reações desejáveis de maior interesse onde o radical OH participa são apresentadas nas Equações 19 e 20.



Cuidados com as condições de operação, como a redução do pH, favorecem a eficiência do processo, pois diminui a concentração dos compostos carbonato e bicarbonato ao serem decompostos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  por ação de arraste do  $\text{CO}_2$  (stripping de  $\text{CO}_2$ ) (ANDREOZZI et al., 2000).

As condições ótimas para a geração do radical OH, dependerá do tipo e quantidade de lâmpadas, pH, forma de alimentação do peróxido de hidrogênio (dose única, periódicas ou contínuas) e modo de operação, seja em batelada, contínuo ou semi-contínuo. Segundo Tuhkanen (2004) devido ao coeficiente de extinção molar do peróxido de hidrogênio ser reduzido ( $19,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) a 254 nm, a sua concentração inicial no meio dever ser alta a fim de se obter uma grande exposição para formação de radicais OH, que são formados por fóton incidente absorvido no sistema. De fato, Pera-Titus et al. (2004) reforçam o uso de condições altamente oxidantes, ou seja, em altas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e longos períodos de irradiação UV. Estes mesmos autores destacam a dependência do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  à transmitância UV, onde o uso de lâmpadas UV emitindo menores comprimentos de onda aumentam a absorvidade do peróxido de hidrogênio e aumentam assim a exposição do radical OH.

Apesar de lâmpadas de UV de baixa pressão, que possuem um pico de emissão de 254 nm, serem as mais comumente empregadas, as de média pressão são as mais indicadas para o processo de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , pois atuam em uma faixa de comprimento de onda, entre 200 – 300 nm, cobrindo a máxima absorbância do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em 220 nm. Devido à baixa absorvidade do peróxido em 254 nm, alguns

reatores utilizam maiores quantidades de lâmpadas de baixa pressão durante o processo como uma maneira de elevar a eficiência. Outra opção de tratamento, porém pouco utilizado, adota um sistema com lâmpadas de xenônio (*flashlamps*, Hg dopado com Xe), que tem uma emissão intensa na absorvidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , favorecendo assim a maior produção do radical OH.

Por ser um tratamento relativamente antigo o processo fotoquímico foi utilizado com êxito para a eliminação de diversas substâncias presentes em águas e efluentes domésticos e industriais. Condições do processo, como concentração inicial do peróxido de hidrogênio, fluxo de energia, turbidez do sistema, natureza e concentração dos contaminantes alvos e presença de agentes sequestradores de radical OH na matriz são aspectos de suma importância para a eficiência do processo. Um meio muito turvo ou com a presença de compostos que absorvam fortemente a radiação incidente terá um efeito negativo sobre o processo (PERA-TITUS et al., 2004).

A técnica de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , comercialmente avaliada já há algum tempo pode ser aplicada para diversos propósitos dentro dos tratamentos de águas, seja eliminando micro e macro poluentes, microrganismos patogênicos (desinfecção), remoção de toxicidade ou aumentando a biodegradabilidade da matriz orgânica, promovida pela transformação dos compostos recalcitrantes em substâncias mais simples, as quais sofrem degradação por ação de bactérias em um posterior tratamento biológico (IWA Publishing, 2004, GOGATE & PANDIT, 2004 e RAJ & QUEN, 2005).

## 4- MATERIAIS E METODOS

O desenvolvimento do trabalho encontra-se dividido em distintas etapas envolvendo um Efluente Têxtil Sintético (ETS). Os experimentos foram desenvolvidos na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### 4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

O efluente têxtil sintético (ETS) estudado foi preparado pela mistura do corante de marca TUPY em água de abastecimento, cujas concentrações tiveram variação de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Depois de devidamente preparadas, as soluções do corante foram solubilizadas por agitação em copo de béquer de 1000 mL, com uso de agitadores magnéticos da marca Fanem modelo 257. Posteriormente foram retiradas alíquotas e feito o acompanhamento de perda de cor por meio de espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e do visível.

O corante orgânico utilizado de cor azul marinho - 23, não possui venda restrita, sendo de fácil obtenção no comércio. Segundo um dos principais fabricantes deste tipo de corante, a TUPY (2013), o corante tem pH, em média, neutro, quando dissolvido em água, não apresenta odor e com forma física é sólida e não característica tóxica. É indicado para tingir tecidos ou fibras de algodão, linho, sisal, rami, rayon-viscose e mesclas.

A opção pela solução aquosa de corante direto ocorreu devido às dificuldades que ocasionariam a utilização do efluente retirado in loco, como na análise dos dados, pelo desconhecimento de suas características e por apresentar outros componentes provenientes de processos anteriores, que não são relevantes no tocante a estimativa da remoção de cor.

Portanto, optou-se em utilizar um efluente sintético para se ter maior controle de suas características físico-químicas ao longo do processo realizando um

planejamento considerando os efeitos dos reagentes de foto-Fenton, variando as concentrações do corante, ferro, peróxido e pH.

#### 4.2. SISTEMA EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi dividido em 3 (três) etapas. Na primeira, utilizou-se o pH inicial do efluente sintético e foram estudadas 3 (três) variáveis em 2 (dois) níveis, mais 1 (um) ponto central em triplicata. As variáveis analisadas foram: corante, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e tempo. Na segunda etapa (foto-Fenton) foi realizado o mesmo planejamento fatorial, porém as variáveis levadas em consideração foram: Ferro ( $Fe^{2+}$ ), Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e corante na presença de UV e também manteve-se o pH inicial. Já na terceira etapa experimental (foto - Fenton), antes de cada batelada experimental, o pH inicial do efluente foi ajustado utilizando as soluções padrões de NaOH (1 M) e  $H_2SO_4$ (3 M). No primeiro bloco de experimentos o pH foi ajustado para 4 e, no segundo bloco para 5 e nos dois utilizou-se concentrações de  $H_2O_2$  maiores do que nas etapas anteriores.

Foi adicionado 500 mL do efluente no reator seguido das soluções de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  nas quantidades determinadas no planejamento experimental. O tempo de reação estabelecido foi de 120 minutos, e retiradas alíquotas nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos para análise da absorvância da solução.

A influência dos três parâmetros operacionais do reator (POR): corante e as concentrações dos reagentes  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  foram investigadas baseadas na eficiência de descoloração, de acordo com um planejamento experimental fatorial  $2^3$  completo. Os dois níveis dos POR foram obtidos em testes preliminares e são apresentados na Tabela 3, 4 e 5. Na análise do processo foto-Fenton, onde os valores dos POR podem influenciar nas respostas experimentais em termos de redução dos valores de cor, espera-se que as respostas gráficas sejam certa função dos níveis dos parâmetros, permitindo a otimização dos valores dos POR. A análise de variância (ANOVA) permite avaliar que tipo de interação entre os POR são estatisticamente significantes para a função resposta.

**Tabela 2.** Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator (POR) na primeira etapa de experimentos ( $H_2O_2/UV$ ).

POR	VARIÁVEIS	NIVEIS		
		-1	0	+1
Corante (mg L <sup>-1</sup> )	q1	100	300	500
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	q2	500	750	1000
Tempo (minutos)	q3	60	90	120

**Tabela 3.** Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator (POR) na segunda etapa de experimentos (foto-Fenton).

POR	VARIÁVEIS	NIVEIS		
		-1	0	+1
[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	q1	50	75	100
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	q2	500	750	1000
Corante (mg L <sup>-1</sup> )	q3	100	300	500

**Tabela 4.** Níveis estudados para os três parâmetros operacionais do reator (POR) na terceira e quarta etapa (foto-Fenton com pH ajustado).

POR	VARIÁVEIS	NIVEIS		
		-1	0	+1
[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	q1	50	75	100
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	q2	1500	2250	3000
Corante (mg L <sup>-1</sup> )	q3	100	300	500

Os Experimentos foram realizados em escala laboratorial utilizando um reator tipo Tanque de 1000 ml operando em batelada, como podemos observar na Figura 1, com incidência de radiação ultravioleta através de três lâmpadas germicidas (light express – 15W), estas foram fixadas horizontalmente na parte superior da câmara (70 cm x 70 cm x 40 cm). Durante a análise, o efluente foi mantido em constante agitação com o uso do agitador magnético de marca Fanem modelo 257, durante a agitação foram adicionadas diferentes concentrações de Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e Ferro ( $Fe^{2+}$ ).



**Figura 1.** Sistema Experimental

O acompanhamento da perda de cor das soluções de corantes contendo o agrupamento azo como cromóforo foi efetuada através de espectrofotometria na região do visível. Assim, em intervalos de tempos regulares, foram retiradas alíquotas de 2 mL em cubeta de quartzo e feito a leitura de absorbância no espectrofotômetro modelo 700 plus e marca fento.

O tratamento estatístico dos dados foram realizados, com o auxílio do software estatístico Minitab, no qual foi gerado os gráficos de probabilidade normal, pareto, tabela de efeitos e tabela ANOVA.

#### 4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento tem como finalidade determinar uma ordem para realizações das análises, montando os experimentos a partir das condições desejadas de carga de catalisador e incidência de radiação ultravioleta utilizando lâmpadas germicidas, a fim de determinar sua influência no processo usando o  $H_2O_2/UV$  nas análises realizadas a partir da amostra

Realizou-se um planejamento experimental fatorial completo do tipo  $2^3$  com repetições no ponto central (Tabela 2.0), cujo objetivo é determinar o número de experimentos a ser realizado, para que seja possível avaliar através de um modelo estatístico, a influência dos diversos parâmetros operacionais, sobre a eficiência do tratamento.

**Tabela 5.** Planejamento Fatorial Completo com Ponto Central.

<b>Ensaio</b>	<b>q1</b>	<b>q2</b>	<b>q3</b>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

#### 4.2.1. Planejamentos para o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Para avaliação do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, foi usado apenas o reator do tipo tanque, de tal forma que se possa evitar a incidência de qualquer tipo de radiação sobre o efluente a ser tratado e os ensaios foram feitos a temperatura ambiente. Os valores dos parâmetros operacionais, como: pH, tempo, concentração de corante e Peróxido de Hidrogênio foram definidos pelo planejamento experimental. O acompanhamento do processo de tratamento foi feito mediante a retirada de alíquotas em intervalos de tempos regulares e feita a caracterização do efluente.

#### 4.2.3. Planejamentos para o uso do processo Foto-Fenton

Para avaliação do processo Foto-Fenton, foram usados os dois sistemas experimentais e os ensaios foram feitos a temperatura ambiente. Os valores dos parâmetros operacionais, como: tempo, pH, concentração de Ferro (+2), Peróxido de Hidrogênio e taxa de incidência de radiação UV foram definidos pelo planejamento experimental. O acompanhamento do processo de tratamento foi feito mediante a retirada de alíquotas em intervalos de tempos regulares e feita a caracterização do efluente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PROCESSO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

A aplicação do planejamento fatorial no sistema teve como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método.

No processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizou-se o pH inicial do efluente sintético bruto e foram estudadas 3 (três) variáveis em 2 (dois) níveis, mais 1 (um) ponto central em triplicata. As variáveis na primeira etapa de experimentos foram: corante, peróxido e tempo.

A Tabela 6 apresenta o planejamento experimental com as condições realizadas e a resposta de remoção de cor.

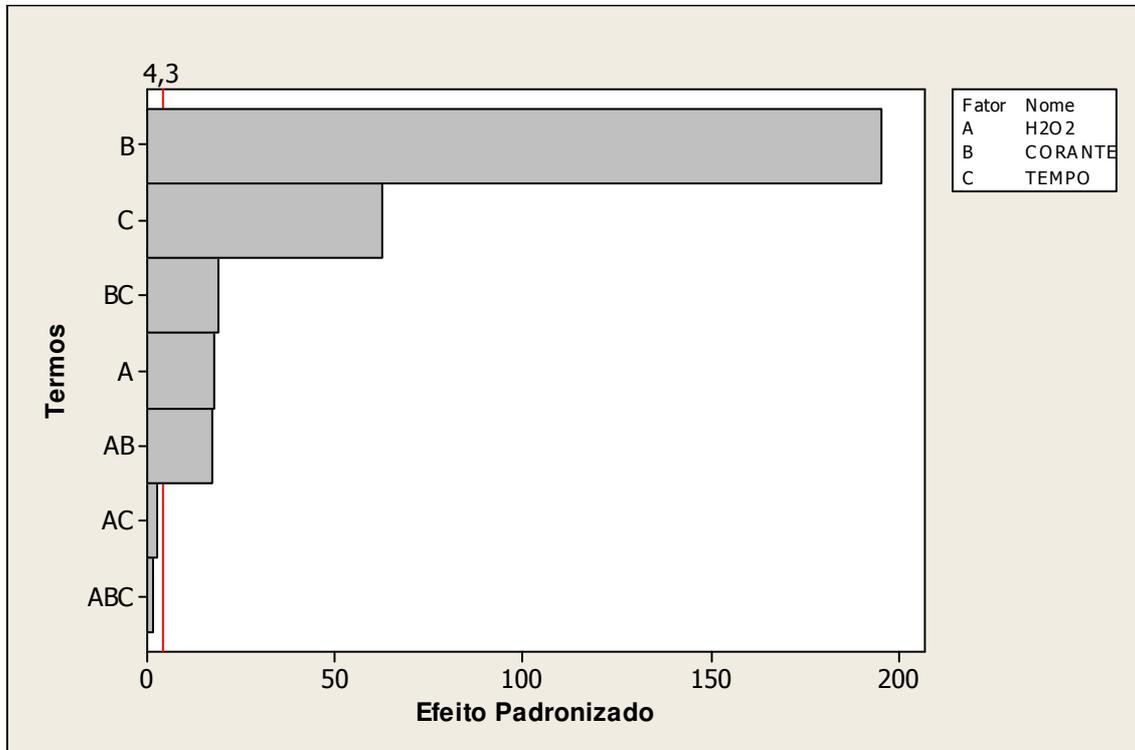
**Tabela 6.** Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Ensaíos	CORANTE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TEMPO	RESPOSTA (Absorbância)
1	-1	-1	-1	0,230
2	1	-1	-1	0,231
3	-1	1	-1	0,569
4	1	1	-1	0,523
5	-1	-1	1	0,168
6	1	-1	1	0,165
7	-1	1	1	0,455
8	1	1	1	0,397
9	0	0	0	0,305
10	0	0	0	0,309
11	0	0	0	0,308

De acordo com o gráfico de Pareto pode-se observar quais efeitos são estatisticamente significativos. No eixo Y têm-se as variáveis independentes e as interações entre variáveis. No eixo X tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões.

Todos os valores que aparecem no gráfico que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes. Observando a Figura 2 constata-se que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 4,303 são significantes, desse modo pode-se visualizar que a interação

entre: Corante/ tempo e Corante/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Tempo não são estatisticamente significativos.



**Figura 2.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV com  $\alpha = 0,05$ .

Na Tabela 7 estão apresentados os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações. Para saber qual fator ou efeito é significativo é necessário avaliar o valor do p-valor, visualizado na coluna P, comparando-o ao nível de significância, normalmente considera-se o nível de significância  $\alpha = 0.05$ , quando o p-valor for menor que o nível de significância então, pode-se dizer também que o fator é significativo. De acordo com o “teste T de Student”, pode-se observar que os fatores: Corante/ tempo e Corante/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Tempo não apresentam efeito significativo.

**Tabela 7.** Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV com nível de significância de 95% (p<5%) e r<sup>2</sup> = 0,9995.

VARIÁVEIS	EFEITOS	COEFICIENTES	DESVIO COEF.	T	P
<b>Constante</b>	--	0,34225	0,000736	465,03	0,000
<b>Corante</b>	-0,02650	-0,01325	0,000736	-18,00	0,003
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0,28750	0,14375	0,000736	195,32	0,000
<b>Tempo</b>	-0,09200	-0,04600	0,000736	-62,50	0,000
<b>Corante*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-0,02550	-0,01275	0,000736	-17,32	0,003
<b>Corante*tempo</b>	-0,00400	-0,00200	0,000736	-2,72	0,113
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*tempo</b>	-0,02800	-0,01400	0,000736	-19,02	0,003
<b>Corante* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *tempo</b>	-0,00200	-0,00100	0,000736	-1,36	0,307

O efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta. Observando as tabelas de efeitos verifica-se que apenas o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estatisticamente não contribui para diminuição da absorvância.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear visto pela Equação 22:

$$y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_1x_2 + ex_1x_3 + fx_2x_3 + gx_1x_2x_3 \quad (22)$$

Onde: x<sub>1</sub> - Corante; x<sub>2</sub> - Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); x<sub>3</sub> - Tempo; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

Com relação ao decaimento da cor, foi proposto um modelo cinético de primeira ordem (Equação 23).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (23)$$

Para fazer este ajuste da constante cinética foi usada a absorvância relativa. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela Tabela 8.

**Tabela 8.** Constantes de velocidade no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Experimento	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,0045	0,9912
2	0,0044	0,9693
3	0,0035	0,9936
4	0,0041	0,9875
5	0,0042	0,9815
6	0,0066	0,9863
7	0,0036	0,9792
8	0,004	0,9854
9	0,005	0,9971
10	0,0052	0,9943
11	0,0046	0,9883

De acordo com a tabela 8 podemos observar que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,96, portanto verifica-se que no mínimo 97% da variável dependente consegue ser explicada pelos valores observados.

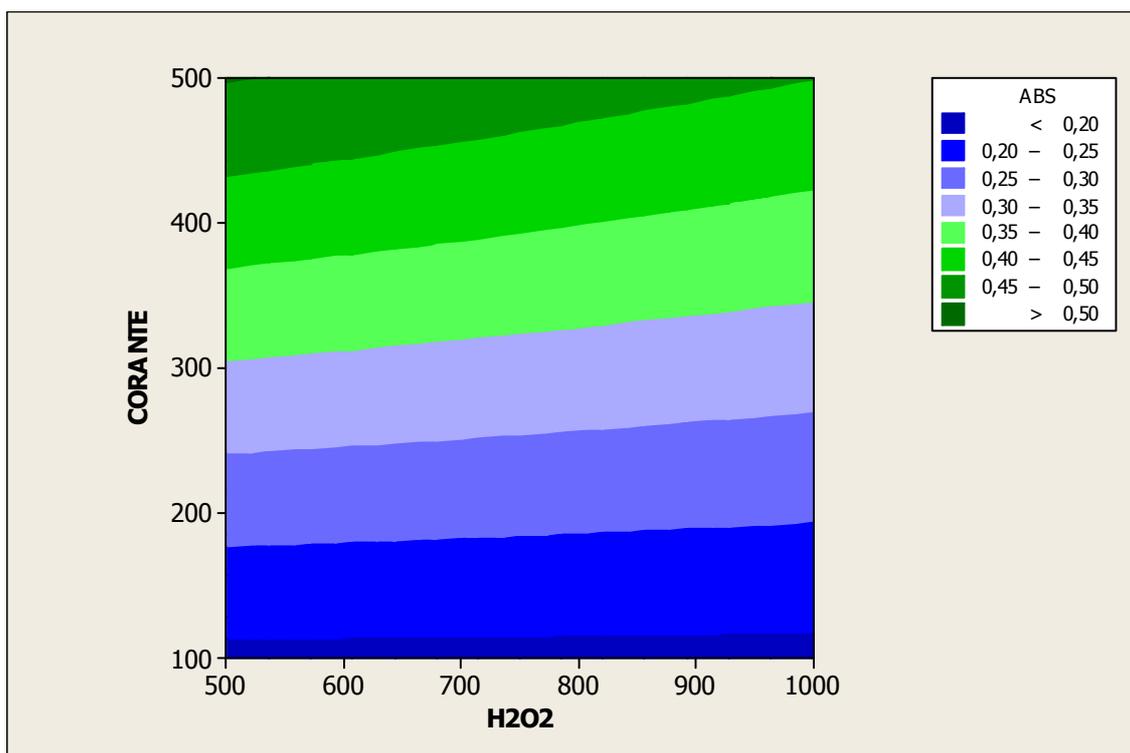
Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, foi realizada a análise de variância (ANOVA) onde foi verificada a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o teste F, conforme a Tabela 9:

**Tabela 9.** Análise de variância (ANOVA) para a fotólise do peróxido com radiação UV.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	7	0,186553	0,0267	29,96	8,89	3,37
Resíduos	3	0,002669	0,0009			
Falta de Ajuste	1	0,00266	0,0027	591,11	18,51	31,93
Erro Puro	2	0,000009	0,000005			
Total	10	0,189222				
R <sup>2</sup>	1,0000					

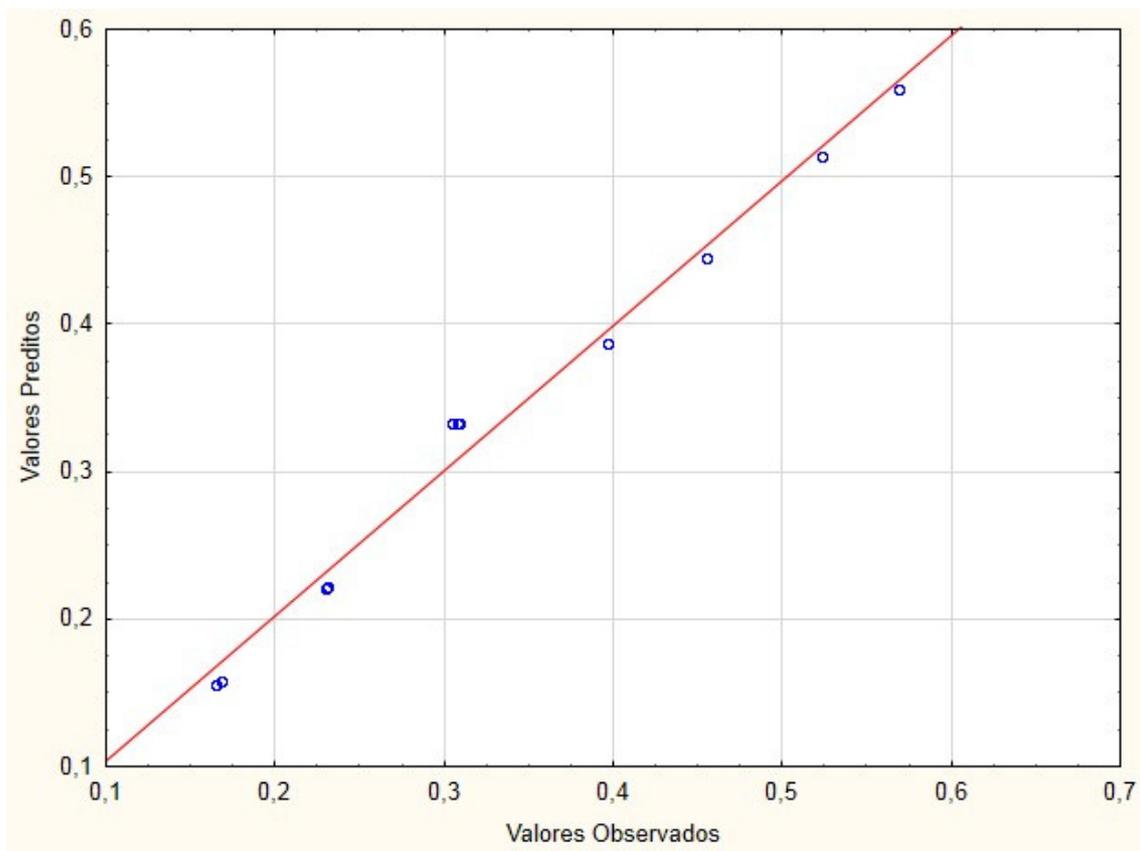
Observou-se na Tabela 9 que, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ( $F_{\text{calculado}}$  superior ao  $F_{\text{tabelado}}$ ) com R<sup>2</sup> igual 1,000, evidenciando que o modelo explicou 100% da variação dos dados experimentais. O valor de  $F_{\text{calculado}}$  da regressão foi maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , indicando que o modelo é significativo.

A partir das curvas de contorno (Figura 3) é possível observar que as zonas mais escuras indicam a região de melhores condições dos fatores com relação à eficiência de remoção de cor para cada uma das condições usadas.



**Figura 3.** Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Concentração de Corante) no ponto central (90 min).

Na Figura 4 estão apresentados os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo (Equação 22). A homogeneidade de variância foi verificada e a Figura 4 apresenta os pontos distribuídos em torno da linha que passa pela origem. Observou-se que o modelo proposto representa bem o processo experimental. Essa disposição dos pontos indica que a suposição de variância está correta.



**Figura 4.** Gráfico dos valores observados vs. valores preditos para o processo  $H_2O_2/UV$ , gerado pelo STATISTICA.

## 5.2. PROCESSO FOTO-FENTON

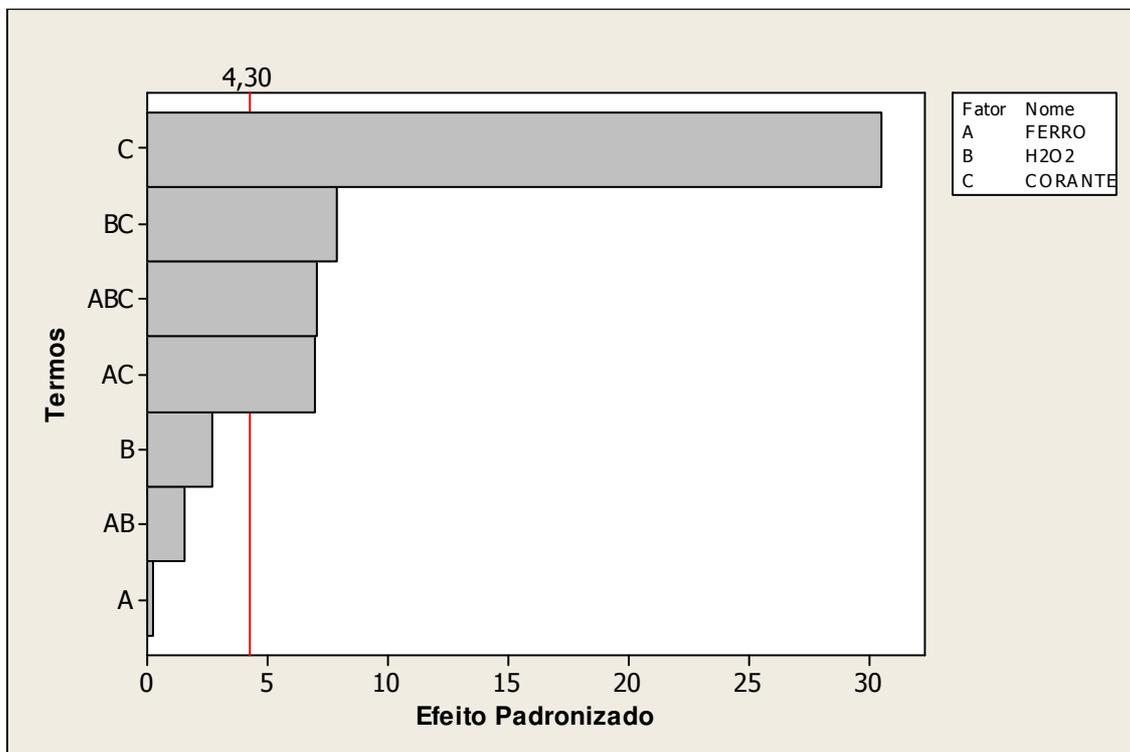
Neste processo foi realizado o mesmo planejamento fatorial, porém as variáveis levadas em consideração foram: Ferro ( $Fe^{2+}$ ), Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e Corante na presença de UV com pH do efluente sintético inalterado.

A Tabela 10 apresenta o planejamento experimental com as condições realizadas e as respostas de remoção de cor.

**Tabela 10.** Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo foto-Fenton com pH inalterado.

ENSAIOS	FE <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CORANTE	RESPOSTA (Absorbância)
1	-1	-1	-1	0,175
2	1	-1	-1	0,119
3	-1	1	-1	0,105
4	1	1	-1	0,112
5	-1	-1	1	0,206
6	1	-1	1	0,252
7	-1	1	1	0,245
8	1	1	1	0,251
9	0	0	0	0,185
10	0	0	0	0,195
11	0	0	0	0,192

De acordo Figura 5, podemos observar que os parâmetros: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>, e a interação entre Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não têm efeitos estatisticamente significativos.



**Figura 5.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo foto-Fenton com  $\alpha = 0,05$ .

A Tabela 11 apresenta os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações. Considera-se o nível de significância  $\alpha = 0.05$ , e de acordo com o “teste T de Student”, pode-se

observar que apenas os fatores: Ferro e Peróxido de Hidrogênio não apresentam efeito significativo.

**Tabela 11.** Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor pela técnica foto-Fenton com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ) e  $r^2 = 0,9995$ .

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
<b>Constante</b>		0,18312	0,001814	100,93	0,000
<b>FERRO</b>	0,00075	0,00038	0,001814	0,21	0,855
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-0,00975	-0,00487	0,001814	-2,69	0,115
<b>CORANTE</b>	0,11075	0,05538	0,001814	30,52	0,001
<b>FERRO*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0,00575	0,00288	0,001814	1,58	0,254
<b>FERRO*CORANTE</b>	0,02525	0,01263	0,001814	6,96	0,020
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*CORANTE</b>	0,02875	0,01437	0,001814	7,92	0,016
<b>FERRO*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*CORANTE</b>	-0,02575	-0,01288	0,001814	-7,10	0,019
<b>Ponto Central</b>		0,00754	0,003474	2,17	0,162

O efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta. Desta forma, é possível observar ainda na Tabela 11 que, os principais parâmetros que contribuem para diminuição da cor da nossa amostra são: Peróxido de hidrogênio, e a interação entre os três fatores ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e corante). Portanto, as demais interações favorecem ao aumento da absorvância.

Da mesma forma como foi proposto no estudo da fotólise, foi proposto um modelo cinético de primeira ordem para representar o decaimento da absorvância. Observando os valores da Tabela 12 constata-se que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,700 verifica-se que no mínimo 70% da variável dependente consegue ser explicada pelos os valores observados. O 4º experimento apresentou maior ajuste aos dados explicando 97,8% da variação dos dados.

**Tabela 12.** Constantes cinéticas para o processo foto-Fenton.

Experimento	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,0055	0,8475
2	0,0096	0,7455
3	0,0105	0,8165
4	0,0093	0,978
5	0,0097	0,7577
6	0,0078	0,7528
7	0,009	0,8288
8	0,0082	0,762
9	0,0068	0,7849
10	0,0072	0,7385
11	0,0071	0,7258

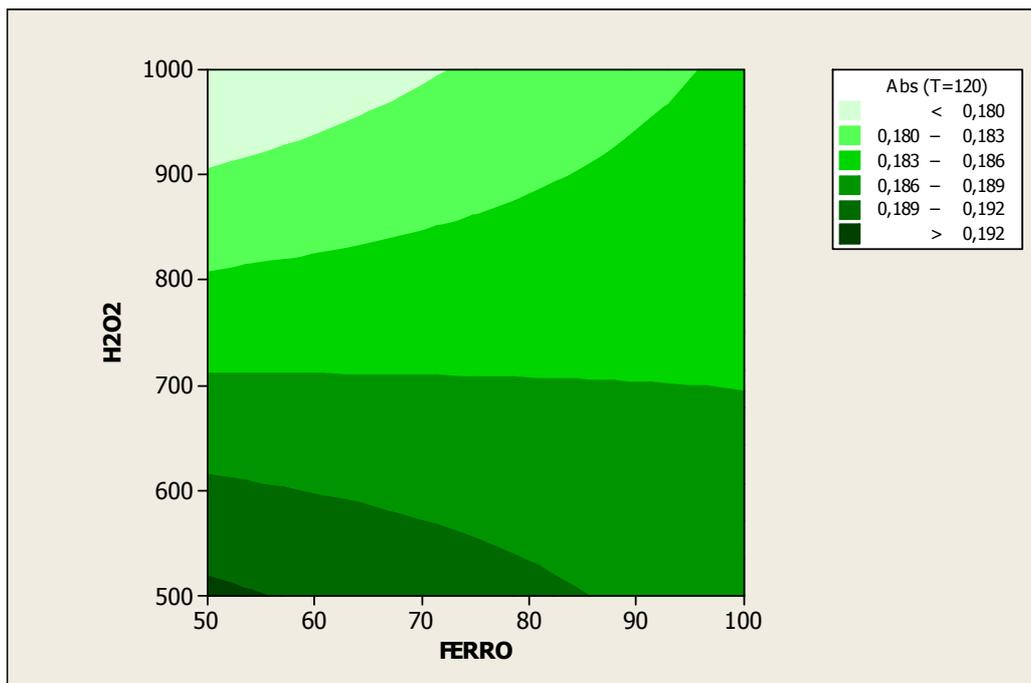
Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, foi realizada a análise de variância (ANOVA) é verificada a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o teste F, conforme a Tabela 13.

**Tabela 13.** Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-Fenton.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	7	0,0290428	0,0041	70,40	8,89	7,92
Resíduos	3	0,0001768	0,0001			
Falta de Ajuste	1	0,0001241	0,0001	4,71	18,51	0,25
Erro Puro	2	0,0000527	0,000026			
Total	10	0,0292196				
R <sup>2</sup>	0,9982					

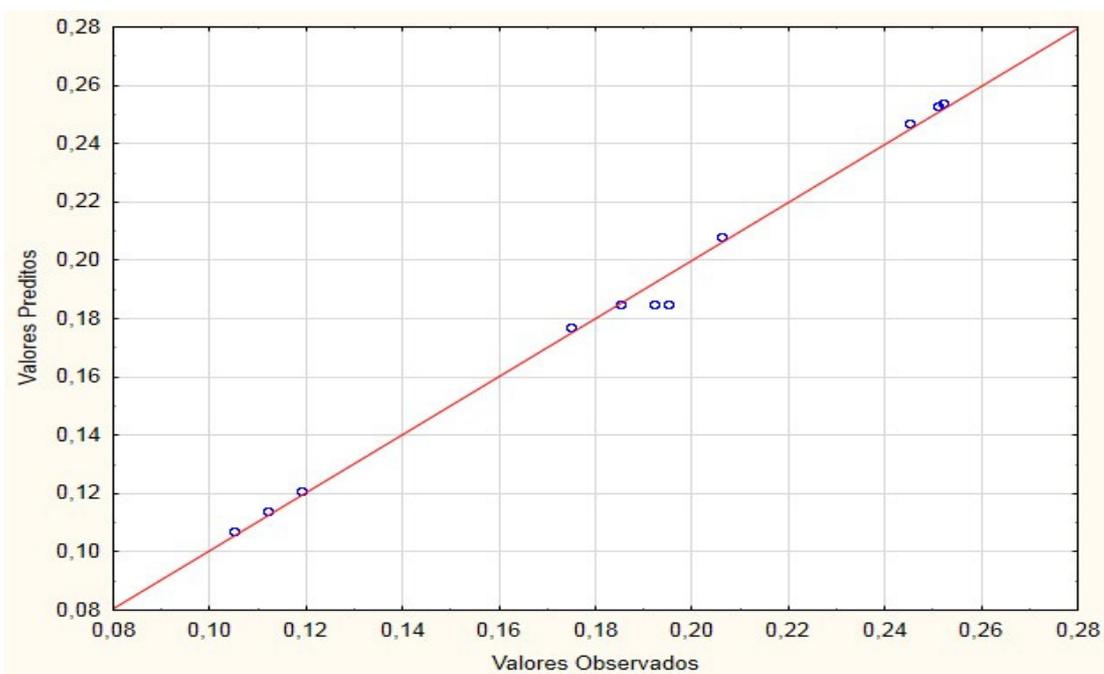
Como se pode observar na Tabela 13, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ( $F_{\text{calculado}}$  superior ao  $F_{\text{tabelado}}$ ) com R<sup>2</sup> igual a 0,9982, evidenciando que o modelo explicou 99,82% da variação dos dados experimentais e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta.

De acordo com as curvas de contorno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versus Fe<sup>+</sup> com a concentração de corante no ponto intermediário (Figura 6), chegamos a conclusão que para este bloco de experimentos, a região de cor verde claro indica maior eficiência na diminuição da absorvância, ou seja, na maior quantidade de Peróxido de hidrogênio e menor quantidade de Ferro.



**Figura 6.** Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração  $H_2O_2$ /Concentração de  $Fe^{2+}$ ) com a concentração intermediária de corante ( $300\text{ mgL}^{-1}$ ).

A homogeneidade de variância foi verificada e a Figura 7 apresenta os pontos distribuídos em torno da linha que passa pela origem. Essa disposição dos pontos indica que a suposição de variância está correta.



**Figura 7.** Gráfico dos valores observados vs. valores preditos no processo foto-Fenton.

### 5.2.1. Influência do pH

Testes preliminares variando os valores do pH inicial apresentaram que o mesmo exerce influência significativa na redução da cor. Desde modo, nesta etapa, o planejamento experimental foi o mesmo, porém nos ensaios com o efluente sintético trabalhado, o pH foi ajustado no primeiro bloco para pH=4, no segundo bloco para pH=5 e nos dois utilizou-se concentrações maiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1500 mg/L a 3000 mg/L).

As Tabelas 14 e 15 apresentam o planejamento experimental com as condições realizadas e as respostas de remoção de cor.

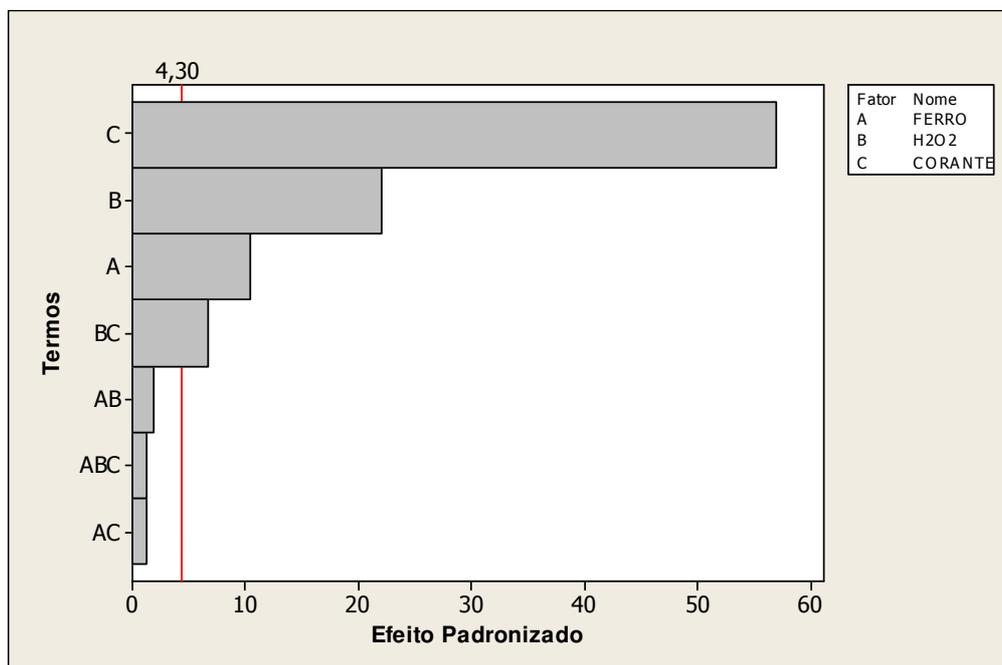
**Tabela 14.** Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo foto-Fenton com pH ajustado para 4.

ENSAIOS	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CORANTE	RESPOSTA (Absorbância)
1	-1	-1	-1	0,081
2	1	-1	-1	0,101
3	-1	1	-1	0,061
4	1	1	-1	0,071
5	-1	-1	1	0,185
6	1	-1	1	0,205
7	-1	1	1	0,139
8	1	1	1	0,157
9	0	0	0	0,109
10	0	0	0	0,113
11	0	0	0	0,109

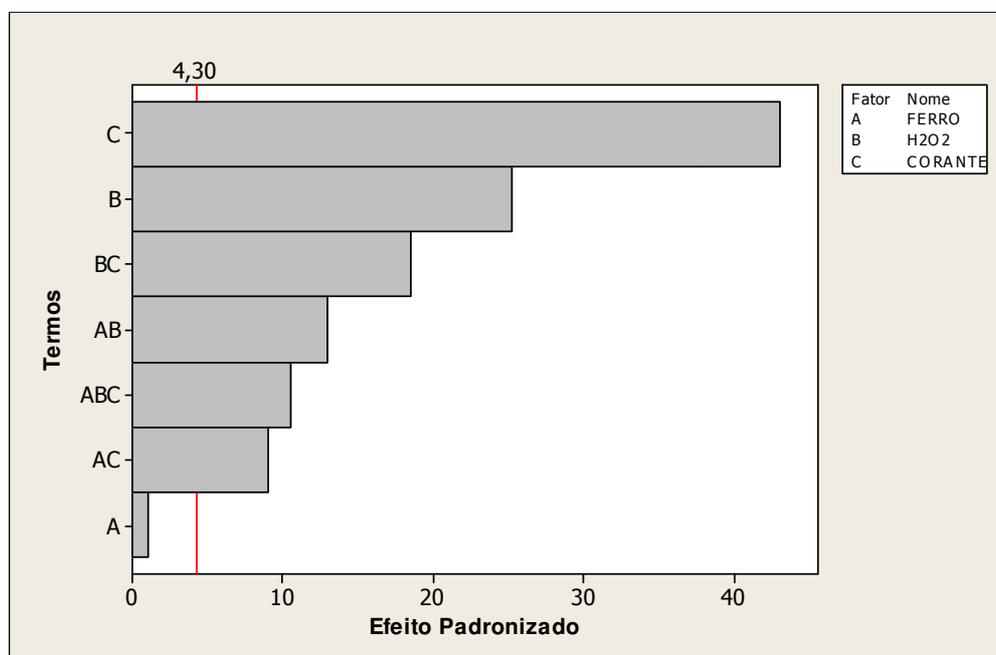
**Tabela 15.** Planejamento experimental para o estudo da remoção de cor no processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.

ENSAIOS	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CORANTE	RESPOSTA (Absorbância)
1	-1	-1	-1	0,102
2	1	-1	-1	0,119
3	-1	1	-1	0,095
4	1	1	-1	0,104
5	-1	-1	1	0,200
6	1	-1	1	0,222
7	-1	1	1	0,167
8	1	1	1	0,112
9	0	0	0	0,129
10	0	0	0	0,129
11	0	0	0	0,125

As Figuras 8 e 9 ilustram quais os parâmetros são significativos ou não para os ensaios com pH= 4 e pH= 5 respectivamente.



**Figura 8.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo foto-Fenton com pH ajustado para 4. ( $\alpha = 0,05$ ).



**Figura 9.** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta da eficiência de remoção de COR no processo foto-Fenton com pH ajustado para 5. ( $\alpha = 0,05$ ).

De acordo com a Figura 8 é possível observar que nos ensaios realizados com pH=4, os parâmetros:  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/Corante$ , e a interação entre  $Fe^{2+}/H_2O_2/Corante$ , não têm efeitos estatisticamente significativos. Já no Gráfico de Pareto dos experimentos realizados com pH=5, apenas o Ferro não é significativo.

As Tabelas 16 e 17 apresentam os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações. Considera-se o nível de significância  $\alpha = 0.05$ , e de acordo com o “teste T de Student”. As conclusões obtidas a partir da leitura desta tabela são semelhantes às obtidas no diagramam de Pareto.

**Tabela 16.** Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor pela técnica Foto-Fenton (pH=4) com nível de significância de 99% ( $p < 5\%$ ) e  $r^2 = 0,9995$

Termos	Efeitos	Coefficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante	--	0,12500	0,000816	153,09	0,000
FERRO	0,01700	0,00850	0,000816	10,41	0,009
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0,03600	-0,01800	0,000816	-22,05	0,002
CORANTE	0,09300	0,04650	0,000816	56,95	0,000
FERRO*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0,00300	-0,00150	0,000816	-1,84	0,208
FERRO*CORANTE	0,00200	0,00100	0,000816	1,22	0,345
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *CORANTE	-0,01100	-0,00550	0,000816	-6,74	0,021
FERRO*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *CORANTE	0,00200	0,00100	0,000816	1,22	0,345

**Tabela 17.** Ajuste linear e a interação entre os valores das variáveis de processo do modelo previsto para a remoção de cor pela técnica Foto-Fenton (pH=5) com nível de significância de 99% ( $p < 5\%$ ) e  $r^2 = 0,9994$ .

Termos	Efeitos	Coefficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante	--	0,14013	0,000816	171,62	0,000
FERRO	-0,00175	-0,00088	0,000816	-1,07	0,396
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0,04125	-0,02062	0,000816	-25,26	0,002
CORANTE	0,07025	0,03513	0,000816	43,02	0,001
FERRO*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-0,02125	-0,01062	0,000816	-13,01	0,006
FERRO*CORANTE	-0,01475	-0,00738	0,000816	-9,03	0,012
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *CORANTE	-0,03025	-0,01513	0,000816	-18,52	0,003
FERRO*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *CORANTE	-0,01725	-0,00862	0,000816	-10,56	0,009

Com base nos efeitos significativos apresentados nas tabelas 16 e 17, é possível propor um modelo linear para o processo, na seguinte forma:

$$y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_1x_2 + ex_1x_3 + fx_2x_3 + gx_1x_2x_3 \quad (23)$$

Onde:  $x_1$  - Ferro;  $x_2$  - Peróxido de Hidrogênio;  $x_3$  - Corante; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

O efeito estimado indica o quanto cada fator influencia na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta.

Desta forma, pode-se observar que na Tabela 16 os principais parâmetros que contribuem para diminuição da cor da nossa amostra são:  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  e a interação entre  $H_2O_2$  e corante. Já na Tabela 17 o único parâmetro que não é favorável à redução de cor é o corante.

As Tabelas 18 e 19 mostram os valores das constantes de velocidade para a reação de remoção de cor, admitindo que seja válido o modelo cinético de primeira ordem.

**Tabela 18.** Constantes cinética no processo foto-Fenton com pH ajustado pra 4.

Experimento	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,0074	0,8751
2	0,0072	0,8519
3	0,0118	0,8155
4	0,01	0,8606
5	0,0073	0,8176
6	0,0071	0,8265
7	0,0105	0,7591
8	0,0104	0,7352
9	0,0092	0,829
10	0,0089	0,837
11	0,0092	0,8536

**Tabela 19.** Constantes cinética no processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.

Experimento	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,0062	0,9217
2	0,0066	0,9458
3	0,0074	0,8595
4	0,0067	0,861
5	0,0069	0,8874
6	0,0066	0,9202
7	0,0093	0,7395
8	0,0102	0,8502
9	0,0081	0,9111
10	0,0082	0,9403
11	0,0083	0,92

De acordo com as Tabelas 18 e 19 é possível observar que todos os coeficientes de determinação são maiores que 0,73, portanto verifica-se que no mínimo 73% da variável dependente consegue ser explicada pelos valores observados nos dois blocos. Neste caso, pode ser afirmado que o modelo cinético de primeira ordem descreve de forma adequada os dados experimentais.

Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, foi realizada a análise de variância (ANOVA), onde foi verificada que o modelo proposto é significativo do ponto de vista estatístico. Conforme pode-se observar nas Tabelas 20 e 21. Em ambos os casos a relação entre o F calculado e o F tabelado está acima de 2,0.

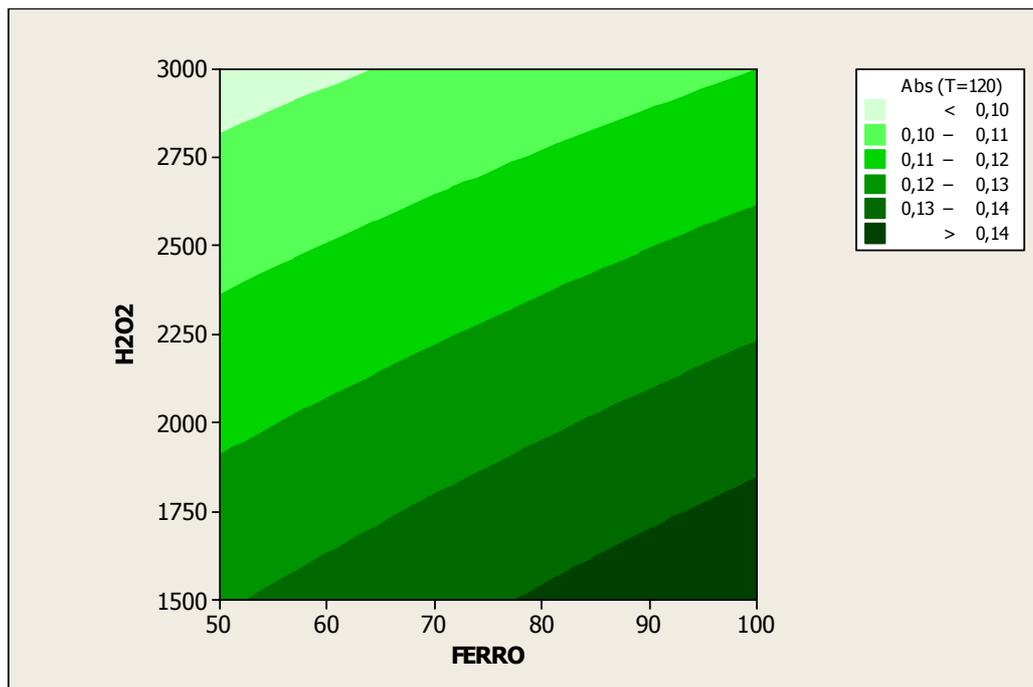
**Tabela 20.** Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 4.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	7	0,020744	0,0030	18,52	8,89	2,08
Resíduos	3	0,00048	0,0002			
Falta de Ajuste	1	0,0004693	0,0005	87,72	18,51	4,74
Erro Puro	2	0,0000107	0,000005			
Total	10	0,021224				
R <sup>2</sup>	0,9995					

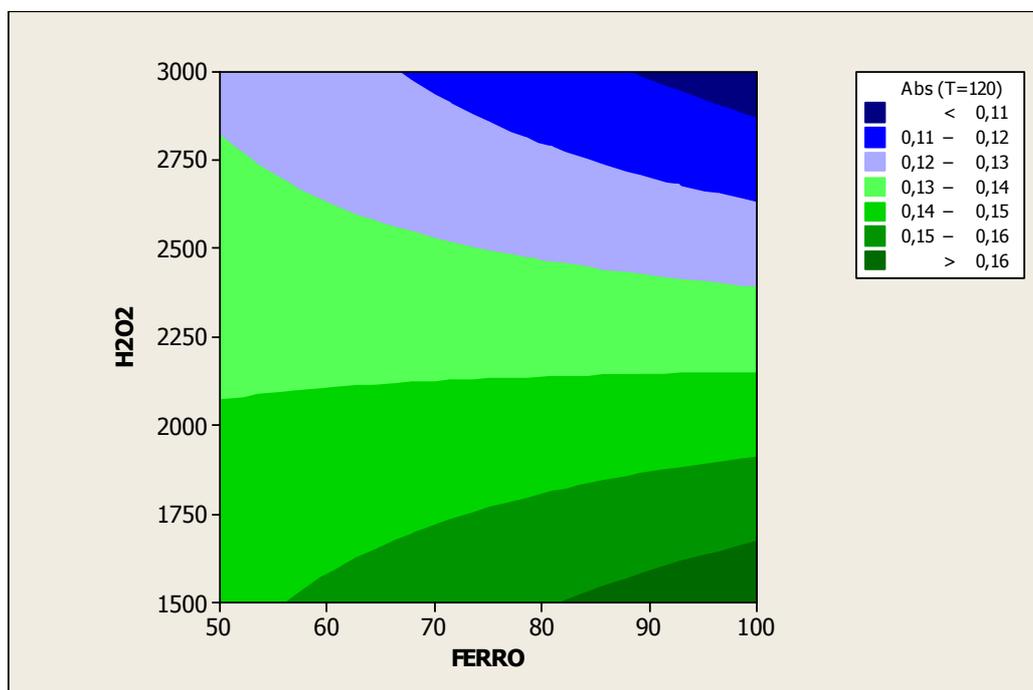
**Tabela 21.** Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	7	0,0170429	0,0024	20,91	8,89	2,35
Resíduos	3	0,0003493	0,0001			
Falta de Ajuste	1	0,0003386	0,0003	63,29	18,51	3,42
Erro Puro	2	0,0000107	0,000005			
Total	10	0,0173922				
R <sup>2</sup>	0,9994					

De acordo com as curvas de contorno de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versus Fe<sup>+</sup> com a concentração de corante no ponto intermediário para ensaios como pH=4 (Figura 10), chega-se a conclusão que para este bloco de experimentos, a maior eficiência na diminuição da absorbância, ocorre na região de maior concentração de Peróxido de hidrogênio e menor concentração de Ferro.



**Figura 10.** Curvas de Contorno para remoção de cor (Concentração  $H_2O_2$ /Concentração de  $Fe^{2+}$ ) com a concentração intermediária de corante  $300\text{ mgL}^{-1}$  e pH ajustado para 4.

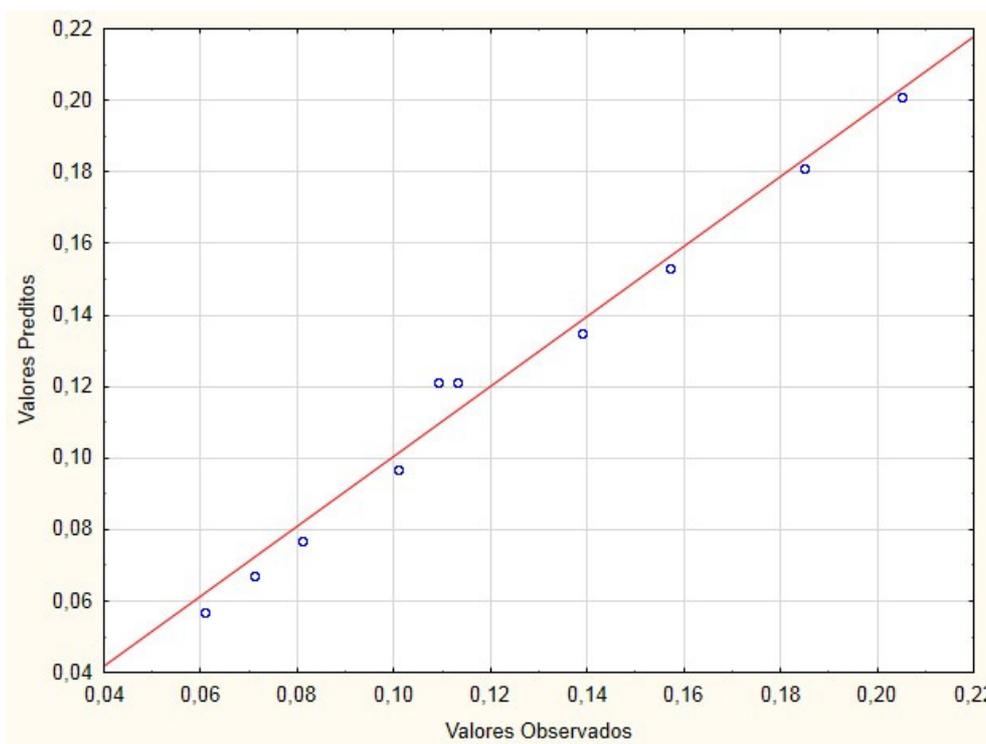


**Figura 11.** Curvas de Contorno para remoção de COR (Concentração  $H_2O_2$ /Concentração de  $Fe^{2+}$ ) com a concentração intermediária de corante e pH=5.

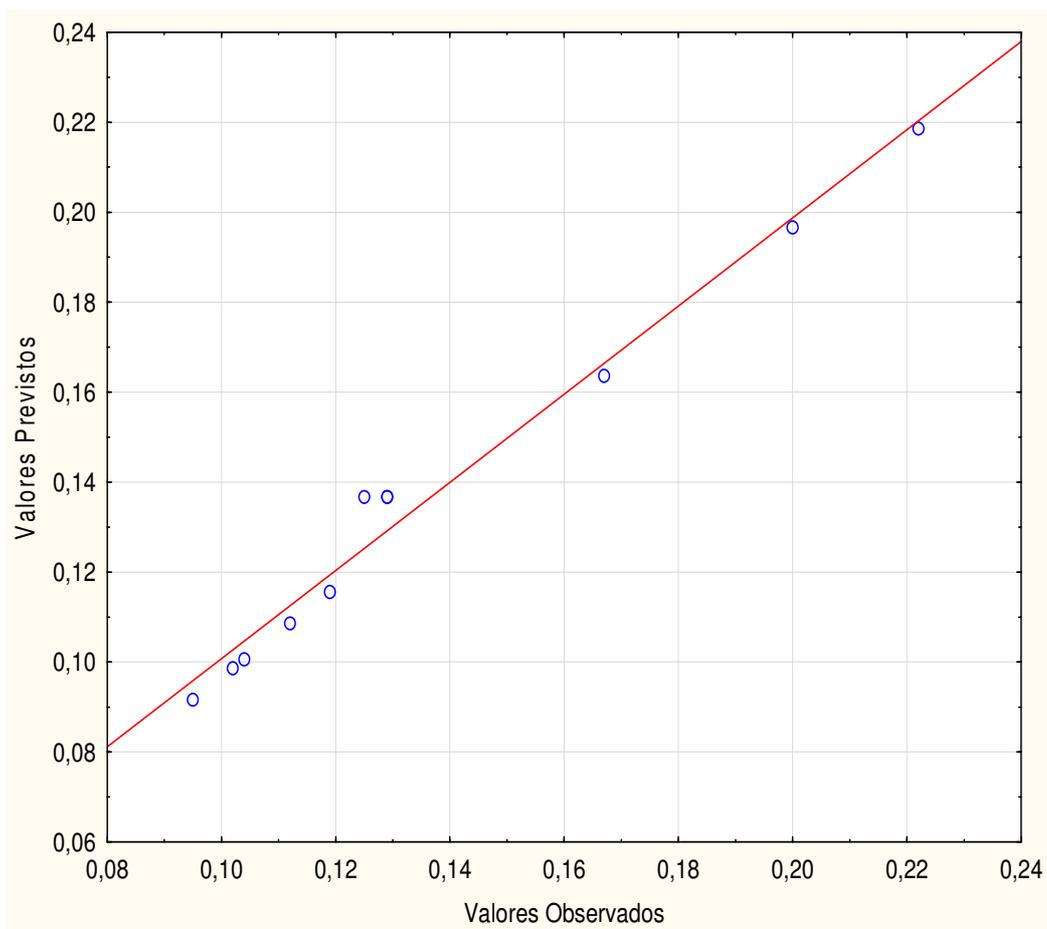
Já as curvas de contorno  $\text{H}_2\text{O}_2$  versus  $\text{Fe}^+$  para os experimentos com pH ajustado para 5 com a concentração de corante no ponto intermediário (Figura 11), chega-se a conclusão que a região que apresenta a maior eficiência na remoção da absorbância ocorre para elevadas concentrações de Peróxido de hidrogênio e Ferro.

Com pode se observar a partir dos gráficos obtidos, a degradação do corante orgânico azul marinho – 23 da marca TUPY ocorreu efetivamente com os valores do pH mais baixo tendendo a ácido.

E seguindo a mesma metodologia de análise nas etapas anteriores (Figuras 12 e 13), os valores experimentais versus os valores previstos pelo modelo (Equação 23). Pode-se observar que o modelo linear proposto é adequado para a representação dos dados experimentais.

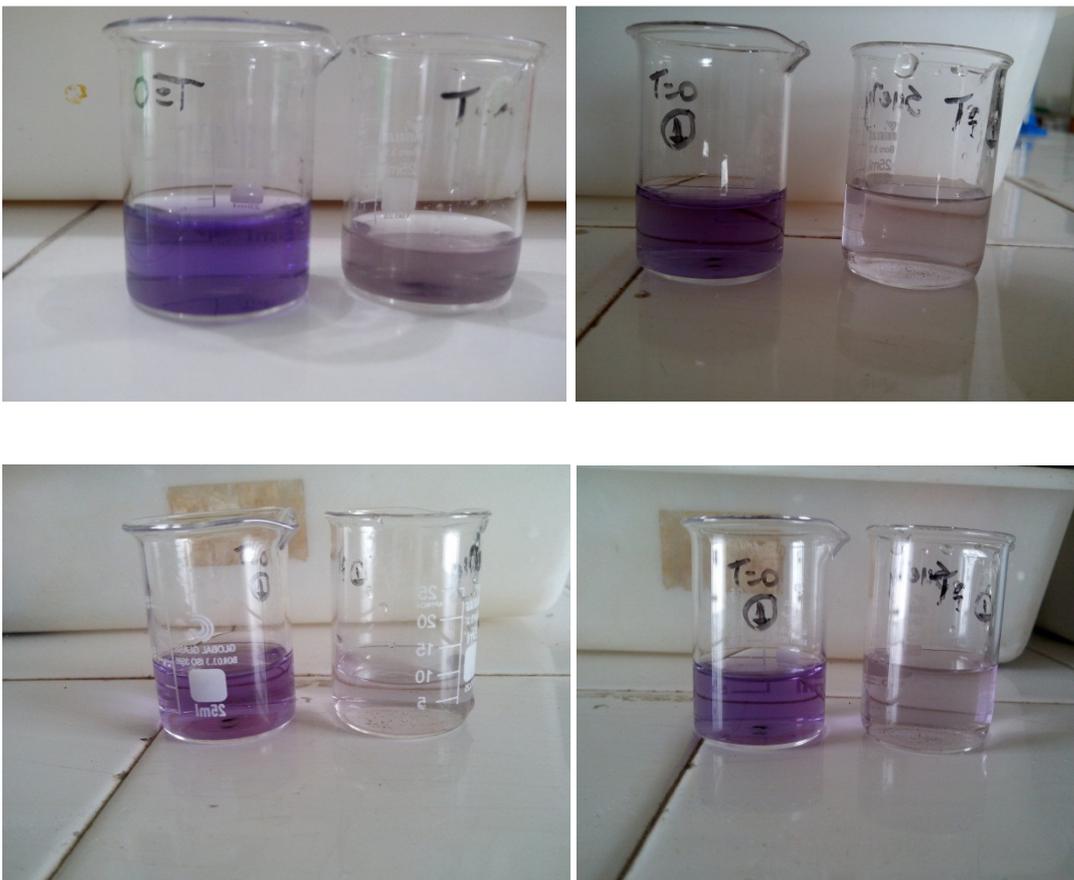


**Figura 12.** Gráfico dos valores observados vs. valores preditos para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 4.



**Figura 13.** Gráfico dos valores observados vs. valores previstos para o processo foto-Fenton com pH ajustado para 5.

Os processos de degradação do efluente A, B, C e D podem ser visualizados nas Figuras xxxx, respectivamente. Pode observar-se de forma nítida a degradação ocorrida ao longo do tempo, como também a mudança na coloração após o tratamento imposto.



Durante o acompanhamento da degradação do corante, observa-se de maneira comparativa o decréscimo da absorbância em todas as etapas, porém a ultima etapa de experimentos mostrou-se de forma mais acentuada a remoção de cor nos experimentos realizados com pH mais ácido, ou seja, com ajuste de pH para 4 seguido do pH 5.

## 6. CONCLUSÃO

Nas três etapas de experimentos pode-se observar que, a eficiência do processo de fotodegradação diminui consideravelmente quando a concentração do corante em solução é maior. Presume-se, portanto que, uma vez aumentada a concentração de corante e aumentando consideravelmente a coloração das soluções (e a sua absorbância), a radiação é cada vez mais absorvida pelas moléculas de corante, impedindo que esta entre em contato com o fotocatalisador, diminuindo assim a eficiência da fotodegradação.

Observou-se também que o ferro adicionado ao sistema tem bastante importância na cinética da reação de degradação e que a eficiência da degradação fotocatalítica aumentou quando este está presente no processo.

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; por meio da catálise, o  $H_2O_2$  pode ser convertido em radical hidroxila ( $OH\bullet$ ) com reatividade inferior apenas ao flúor. Neste caso, observou-se que a adição do peróxido de hidrogênio na reação tem efeito benéfico na eficiência da remoção de cor em estudo nas três situações.

De acordo com os resultados mostrados, a geração ótima dos radicais hidroxilas, ocorre em condições de pH ácido, desta maneira, os íons de Fe (II) são mantidos em solução. Neste caso, os resultados indicam que a eficiência da degradação e conseqüentemente a remoção da cor comportou-se melhor com pH=4.

Por fim, conclui-se que, as reações de degradação mostraram uma forte dependência do pH, das quantidades de sais de ferro e peróxido de hidrogênio presentes no meio, visto que as melhores condições de remoção foram em condições máximas de peróxido, condições mínimas de ferro e pH mais ácido.

## REFERENCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Dados estatísticos a respeito da indústria têxtil no Brasil.** Disponível em [http://http://www.abit.org.br/site/default.asp?n\\_idioma=PT](http://http://www.abit.org.br/site/default.asp?n_idioma=PT). Acesso em: maio de 2013.

AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ, J., Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, **Química Nova**, V. 30, N. 3, 2007, p. 623-628.

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

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., et al. —The oxidation of metol (nmethyl-p-aminophenol) in aqueous solution by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV photolysis□, **Water Research**,v.34, n. 2, pp. 463-472, 2000.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M., **Manual de Engenharia Têxtil, v.2.** Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.

ARSLAN, I., BALCIOGLU, I.A., Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent, **Chemosphere**, V. 39, N. 15, 1999, p. 2767-2783.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENES, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 258–264, Jul, 2006.

BALI, U., KARAGOZOGLU, B., Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133, **Dyes and Pigments**, V. 74, 2007, p. 73 – 80.

BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil** / Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco ; colaboração Eduardo San Martin ... [et al.,]. - - São Paulo: CETESB : SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em:

[http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao\\_limpa/documentos/guia\\_texti.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/guia_texti.pdf), acesso em setembro de 2013.

CAMPOS, M. J. C., CAMPOS L. H.R. Competitividade do Setor Têxtil Brasileiro: uma abordagem a nível estadual. Recife, 2004. Disponível em: [https://www.bnb.gov.br/content/aplicacao/ETENE/Anais/docs/mesa1\\_texto1.pdf](https://www.bnb.gov.br/content/aplicacao/ETENE/Anais/docs/mesa1_texto1.pdf)

CETESB. Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria têxtil. São Paulo, 2009.

DANESHVAR, N., BEHNAJADY, M. A., ASGHAR, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 139, n. 2, p. 275-279, Jan, 2007.

DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE). **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 267–279, Set, 2011.

FENG, F.; XU, Z.; LI, X.; YOU, W.; ZHEN, Y. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 11, p. 1657–1665, Nov, 2010.

FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 17–22, Fev, 2010.

GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. E. C.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/F<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 105-110, 2007.

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos**. Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação de Mestrado (Ciência Ambiental) Universidade Federal Fluminense, 1999.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 913-922, Fev, 2002.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.

GOMES, L.M. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo** – (dissertação de mestrado), São Paulo – SP, USP – São Carlos, 2009.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-75, 2000.

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, n. 3, p. 763–769, Ago, 2006.

GUMY, D., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALATO, S., PULGARIN, C., ENEA, O., KIWI, J., Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation, **Catalysis Today**, V. 101, 2005, p. 375–382.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica - UV/ $H_2O_2$ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 10–26, Jul, 2010.

IMMICH, A.P.S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

IWA Publishing. **Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment**. ISBN: 1843390175, 2004.

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A., et al., “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, pp.219–256, 2004.

PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUSIC, H. **Uv – based process for reactiva azo dye mineralization**. *Water Research*, v.40, 2006.

JAMALLUDDIN, N. A.; ABDULLAH, A. Z. Reactive dye degradation by combined Fe(III)/TiO<sub>2</sub> catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 2, p. 669–678, Mar, 2011.

KANG, S., LIAO, C., HUNG, H., Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, **Journal of Hazardous Materials B**, V. 65, 1999, p. 317–333.

KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, Jul, 2000.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra G. M.; DURÁN, Nelson. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. *Quím. Nova*, São Paulo, v.25, n.1, jan./fev. 2002.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, n. 2-3, p. 195-202, Jul, 2006.

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

LUCAS, M.S., DIAS, A.A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERESA, J.A., Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton’s reagent-yeast, **Water Research**, V. 41, 2007, p. 1103 – 1109.

MONTEAGUDO, J.M., DURÁN, A., SAN MARTÍN , I., AGUIRRE , M., Effect of continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange I, **Applied Catalysis B: Environmental**, 2009.

NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; BASHA, C.A. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**. v. 149, p. 371-378, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.2, Mar/Abr, 2007.

PAPIC, S., VUJEVIC, D., KOPRIVANAC, N., SINKO, D., Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by usinghomogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, **Journal of Hazardous Materials**,V. 164, 2009, p. 1137–1145.

PEREIRA, L.C.O., **A utilização do reativo de fenton na desinfecção de esgotos domésticos com fins de reuso na irrigação de culturas**, Dissertação de mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Mestrado em Engenharia Ambiental, Junho, 2006.

RAJ, C.B.C, QUEN, H.L., —Advanced Oxidation process for wastewater treatment: optimization of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process thought statistical technique□, **Chemical Engineering Science**, v.60, pp. 5305 – 5311, 2005.

RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARIN, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, V. 151, 2002, p. 129–135.

SOUZA, M.B., Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granular com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. **Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ**, Rio de Janeiro, 2010.

SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SILVA, A.C.L., WILL, I.B.S. e BARBOSA, O. **Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico**, ABES- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza, 2000. Disponível em: <http://www.cepis.orgpe/bvsaidis/aresidua/i-014.pdf> Acesso em 31/09/2013

SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G. L.; QIAO, L. P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 647-652, Jun, 2007.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F., Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. **Caderno temático, 1 ed. UNICAMP**, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, 2004.

TEXBRASIL: PROGRAMA DE EXPORTAÇÃO DA INDÚSTRIA DA MODA BRASILEIRA - **Dados estatísticos a respeito da indústria têxtil no Brasil**. Disponível em <http://www.texbrasil.com.br/texbrasil/Index.aspx>. Acesso em: setembro de 2013.

TUPY: Indústria de corantes para tecido. **Especificações de Corante OrgânicoDireto**. Disponível em <http://www.corantestupy.com.br/html/linha.htm>. Acesso em 23 de agosto de 2013.

TUHKANEN, T. A., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. 1 ed. **IWA Publishing**, London, UK, 2004.

TUHKANEN, T.A., UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. In: Parsons, S. (Ed.), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. 1 ed. **IWA Publishing**, London, UK, 2004.

TWARDOKUS,R.G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**, Dissertação dos arquivos da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. Disponível em: < <http://www2.eng.ufsc.br/teses/m126.pdf> > Acesso em 23/09/2013.

XU, X., LI, H., WANG, W., GU, J., Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, **Chemosphere**, V. 57, 2004, p. 595–600.