

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALCIONE APARECIDA DE ALMEIDA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO PROCESSOS QUÍMICOS AVANÇADOS VIA REAÇÕES DE
FENTON MODIFICADAS

Toledo - PR - Brasil
Fevereiro de 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALCIONE APARECIDA DE ALMEIDA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL
UTILIZANDO PROCESSOS QUÍMICOS AVANÇADOS VIA REAÇÕES DE
FENTON MODIFICADAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Soraya Moreno Palácio.

Co-orientador: Prof. Me. Juliano de Almeida Andrade.

Toledo - PR - Brasil

Fevereiro de 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Alcione Aparecida de Almeida perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 15 de Fevereiro 2013.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Dra. Soraya Moreno Palácio
Orientadora

Prof. Me. Juliano de Almeida Andrade
Co-orientador

Prof^a. Dra. Márcia Regina Fagundes Klen
Membro

Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Membro

A minha mãe Geni Telch, por representar enquanto ser humano o significado das palavras humildade, generosidade e amor.

Dedico

A Deus pelo Dom da vida e por fazer possível esta conquista.

A minha mãe Geni Telch pelo incansável auxílio sob todas as formas e em todos os momentos.

Aos meus irmãos Cleverson (in memorian), Everton e João Paulo por estarem presentes nessa importante fase.

Ao Ronaldo Luiz Alves pelo amor, carinho e compreensão.

A todos os familiares que se fizeram presente durante esta caminhada.

A prof^a. Dra. Soraya Moreno Palácio pela orientação, auxílio, disposição e confiança prestada.

Ao co-orientador prof. Me. Juliano de Almeida Andrade por todo auxílio técnico, correção e colaboração com a pesquisa.

Ao Me. Diego Ricieri Manenti, o maior incentivador da realização deste projeto.

Ao prof. Dr. Fernando Borba pelo auxílio, presteza e pelo incansável incentivo.

Aos estagiários Henan e Renata por contribuir na realização das análises e experimentos.

A Thyara Campos Martins amiga e colega de mestrado.

A todo o corpo docente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial aos professores Fernando Palú e Salah Din Mahmud Hasan.

A todos os colegas do corpo discente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao CNPQ pelo financiamento do projeto.

Aos amigos... Enfim, a todos que direta ou indiretamente participaram deste projeto.

Meus Agradecimentos

“Não somente a genialidade é capaz de transpor as barreiras do conhecimento, infinitas são as formas de se chegar a um grande feito. E, mais importante que adquirir uma grande sabedoria ao longo da vida é a humildade na hora de transmiti-la, pois somos uma ínfima parte do universo da pesquisa”.

SUMÁRIO

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xiii
Nomenclaturas	xvii
Resumo	xviii
Abstract	xx
CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura.....	3
2.1 Indústria Têxtil	3
2.1.1 A indústria têxtil no Brasil	4
2.1.1.1 A questão ambiental da indústria têxtil no Brasil	5
2.1.2 Classificação do beneficiamento têxtil	6
2.1.2.1 Beneficiamento primário	6
2.1.2.1.1 Operações físicas.....	6
2.1.2.1.2 Operações químicas.....	7
2.1.2.1.2.1 Operações físico-químicas	8
2.1.2.1.3 Operações bioquímicas	8
2.1.2.2 Beneficiamento secundário	9
2.1.2.3 Beneficiamento terciário	10
2.1.3 Corantes têxteis	12
2.1.3.1 Classificação dos corantes	13
2.1.4 Produtos químicos auxiliares utilizados no processamento têxtil.....	15
2.2 Efluente têxtil.....	16
2.2.1 Características gerais dos efluentes têxteis.....	18
2.3 Tratamento de efluente têxtil	19
2.3.1 Processos biológicos	19
2.3.2 Processos físicos	20
2.3.3 Processos químicos	21
2.3.3.1 Processos oxidativos avançados.....	21
2.3.3.1.1 Reações de Fenton	24

2.3.3.1.2 Reações de Fenton modificadas	27
2.3.3.1.2.1 Ácido Ascórbico	28
2.3.3.1.2.2 Ácido Cítrico.....	29
2.3.3.1.2.3 Ácido Etilenodiaminotetracético	30
2.3.3.1.2.4 Ácido Glucônico	31
2.3.3.1.2.5 Ácido Oxálico	32
2.3.3.1.2.6 Ácido Tartárico	33
2.3.3.1.3 Variáveis significativas das reações de Fenton e reações de Fenton modificadas	33
2.3.3.1.4 Reatores químicos.....	37
2.4 Legislações ambientais e padrões de lançamentos	39
CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos.....	42
3.1 Efluente	43
3.2 Reagentes das reações de Fenton.....	43
3.3 Reator.....	43
3.4 Procedimento experimental	43
3.4.1 Testes preliminares.....	44
3.5 Otimização das variáveis nas reações de Fenton e reações de Fenton modificadas.....	46
3.5.1 Delineamento experimental e análise estatística	46
3.6 Determinações analíticas	49
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão	50
4.1 Caracterização do efluente têxtil não tratado	50
4.2 Tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton.....	51
4.2.1 Testes preliminares da relação molar para as reações de Fenton	51
4.2.2 Delineamento experimental e análise estatística dos resultados obtidos para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton....	52
4.2.3 Monitoramento da degradação do efluente através das reações de Fenton em função do tempo.....	58
4.3 Tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas.....	62

4.3.1 Testes preliminares da relação molar para as reações de Fenton modificadas	63
4.3.2 Delineamento experimental e análise estatística dos resultados obtidos para o tratamento do efluente têxtil com o complexante ácido glucônico	69
4.3.2.1 Monitoramento da degradação do efluente através das RFM com adição do complexante ácido glucônico em função do tempo	77
4.3.3 Delineamento experimental e análise estatística dos resultados obtidos para o tratamento do efluente têxtil com o complexante ácido tartárico.	81
4.3.3.1 Monitoramento da degradação do efluente através das RFM com adição do complexante ácido tartárico em função do tempo	88
4.4 Análise comparativa entre as reações de Fenton e as reações de Fenton modificadas.....	93
CAPÍTULO 5 – Conclusão e sugestões	97
5.1 Conclusão	97
5.2 Sugestões	98
Referências	99
Sítios acessados	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma do processo de beneficiamento têxtil.	12
Figura 2.2 - Processo básico do beneficiamento têxtil e os principais resíduos gerados.	17
Figura 2.3 - Estrutura molecular do ácido ascórbico.	28
Figura 2.4 - Formação do radical hidroxila a partir do ácido ascórbico.	29
Figura 2.5 - Fórmula estrutural do ácido cítrico	30
Figura 2.6 - Fórmula estrutural do ácido etilenodiaminotetracético.	31
Figura 2.7 - Fórmula estrutural do ácido glucônico.....	31
Figura 2.8 - Fórmula estrutural do ácido oxálico.....	32
Figura 2.9 - Fórmula estrutural do ácido tartárico.....	33
Figura 2.10 – Formação do complexo.	36
Figura 2.11 - Reatores químicos.	38
Figura 2.12 - Reator descontínuo (a) e reator semi-descontínuo (b).....	38
Figura 2.13 - Reator tanque agitado fluxo contínuo (a) e reator tubular pistão (b). ..	39
Figura 3.1 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.	42
Figura 4.1 - Espectro de absorção molecular do efluente não tratado.	50
Figura 4.2 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e DQO (b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton.	54
Figura 4.3 - Superfície de resposta em relação à redução do COT (a) e DQO (b), através das reações de Fenton em 24 h de tratamento, manteve-se como constante o valor do pH 3,0.	57
Figura 4.4 - Redução da cor, COT, DQO e turbidez em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.....	58
Figura 4.5 - Concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrogênio orgânico em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.	59
Figura 4.6 - Concentração de sulfato em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.....	59

Figura 4.7 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil em função do tempo de tratamento através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.....	60
Figura 4.8 - Redução do ferro dissolvido em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.....	60
Figura 4.9 - Redução do peróxido de hidrogênio em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.....	61
Figura 4.10 - Redução do carbono orgânico total em relação ao pH inicial do efluente através das reações de Fenton,	62
Figura 4.11 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e DQO (b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido glucônico.	71
Figura 4.12 - Superfície de resposta em relação à redução do COT (a) e DQO (b), através das reações de Fenton modificadas em 24 h de tratamento, manteve-se como constante o valor do pH 7,0 e a concentração do complexante ácido glucônico em $0,30 \text{ g L}^{-1}$	76
Figura 4.13 - Redução da cor, COT, DQO e turbidez em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.....	77
Figura 4.14 - Concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrogênio orgânico em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.....	78
Figura 4.15 - Concentração de sulfato em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.....	78
Figura 4.16 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil em função do tempo de tratamento através das reações de Fenton modificadas	

com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.....	79
Figura 4.17 - Redução do ferro dissolvido em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.....	79
Figura 4.18 - Redução do peróxido de hidrogênio em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico,	80
Figura 4.19 - Redução do carbono orgânico total em relação ao pH inicial do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico.....	81
Figura 4.20 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e DQO (b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.....	83
Figura 4.21 - Superfície de resposta em relação à redução do COT (a) e DQO (b), através das reações de Fenton modificadas em 24 h de tratamento, manteve-se como constante o valor do pH 7,0 e a concentração do complexante ácido tartárico em $0,24 \text{ g L}^{-1}$..	88
Figura 4.22 - Redução da cor, COT, DQO e turbidez em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.....	89
Figura 4.23 - Concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrogênio orgânico em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.....	89
Figura 4.24 - Concentração de sulfato em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.....	90

Figura 4.25 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil em função do tempo de tratamento através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.....	90
Figura 4.26 - Redução do ferro em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.....	91
Figura 4.27 - Redução do peróxido de hidrogênio em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.....	92
Figura 4.28 - Redução do carbono orgânico total em relação ao pH inicial do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Saldo da balança comercial têxtil e de confecções 2001 - 2011.....	4
Tabela 2.2 - Principais processos do beneficiamento têxtil.....	11
Tabela 2.3 - Característica dos corantes utilizados na indústria têxtil.....	14
Tabela 2.4 - Produtos auxiliares utilizados no beneficiamento têxtil.	15
Tabela 2.5 - Perdas mínimas de corantes durante o processo de tingimento.	18
Tabela 2.6 - Principais sistemas de Processos oxidativos avançados.	22
Tabela 2.7 - Áreas de aplicação dos Processos oxidativos avançados.....	23
Tabela 2.8 - Potencial redox dos principais agentes oxidantes.	35
Tabela 2.9 - Padrões de lançamento de efluentes em corpo hídrico classe II segundo Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente.....	41
Tabela 3.1 - Testes das diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton.	45
Tabela 3.2 - Testes das diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas.	45
Tabela 3.3 - Níveis das variáveis das reações de Fenton.....	46
Tabela 3.4 - Níveis das variáveis das reações de Fenton modificadas.	47
Tabela 3.5 - Delineamento do composto central rotacional $2^2 + 4$ axiais com quadruplicata no ponto central das reações de Fenton.....	47
Tabela 3.6 - Delineamento do composto central $2^4 + 8$ axiais com quadruplicata no ponto central rotacional utilizado nas reações de Fenton modificadas.	48
Tabela 3.7 - Métodos analíticos utilizados para quantificar os parâmetros físico-químicos estudados.	49
Tabela 4.1 - Caracterização físico-química do efluente não tratado.	50
Tabela 4.2 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton.....	51
Tabela 4.3 - Resultados do DCCR $2^2 + 4$ axiais com quadruplicatas no ponto central, para a redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil submetido a tratamento através das reações de Fenton com valor fixo de pH (3,0).	53

Tabela 4.4 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1); (Fe^{2+} (a_2); para a redução do COT nas reações de Fenton com nível de significância de 95% ($p<0,05$)).	54
Tabela 4.5 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1); (Fe^{2+} (a_2); para a redução da DQO nas reações de Fenton com nível de significância de 95% ($p<0,05$)).	55
Tabela 4.6 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução do COT e da DQO nas reações de Fenton ao nível de significância de 95% ($p<0,05$).	56
Tabela 4.7 - Valores de máxima eficiência dos POR das reações de Fenton	57
Notas: (COT) carbono orgânico total; (DQO) demanda química de oxigênio.	57
Tabela 4.8 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez no tratamento de efluente têxtil através das RFM com adição do complexante ácido ascórbico.	63
Tabela 4.9 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido cítrico.	64
Tabela 4.10 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido etilenodiaminotetracético.	65
Tabela 4.11 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico.	66
Tabela 4.12 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido oxálico.	68
Tabela 4.13 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico.	69

Tabela 4.14 - Condições experimentais e resultados do DCCR $2^4 + 8$ axiais com quadruplicata no ponto central, para a redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil utilizando o complexante ácido glucônico nas RFM.	70
Tabela 4.15 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AG (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) do COT com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido glucônico.	72
Tabela 4.16 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AG (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) da DQO com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido glucônico.	73
Tabela 4.17 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução (%) do COT e da DQO na reações de Fenton ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$) utilizando o complexante ácido glucônico.	75
Tabela 4.18 - Valores de máxima eficiência dos parâmetros operacionais do reator para as reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico....	75
Tabela 4.19 - Condições experimentais e resultados do DCCR $2^4 + 8$ axiais com quadruplicata no ponto central, para a redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil utilizando o complexante ácido tartárico nas RFM.	82
Tabela 4.20 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AT(a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) do COT com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.....	84
Tabela 4.21 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AT (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) da DQO com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.....	85
Tabela 4.22 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução (%) do COT e da DQO ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.	87

Tabela 4.23 - Valores de máxima eficiência dos parâmetros operacionais do reator para as reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico.....	87
Tabela 4.24 - Análise comparativa do tempo ótimo entre as reações de Fenton e Fenton modificadas utilizando os complexantes ácido glucônico e ácido tartárico. ..	93
Tabela 4.25 - Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil tratado através das RF e RFM com ácido glucônico e ácido tartárico comparados aos padrões de despejos finais de efluentes industriais em corpo hídrico classe II segundo as Resoluções 357/2005 e 430/2011 do CONAMA.	95

NOMENCLATURAS

AA	Ácido ascórbico
AC	Ácido cítrico
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
AG	Ácido glucônico
AO	Ácido oxálico
AT	Ácido tartárico
[Fe ²⁺]	Concentração de ferro
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total (mg C L ⁻¹)
DCCR	Delineamento do composto central rotacional
DQO	Demanda química de oxigênio (mg O L ⁻¹)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
RF	Reações de Fenton
RFM	Reações de Fenton modificadas
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processos oxidativos avançados
POR	Parâmetros operacionais do reator

ALMEIDA, Alcione Aparecida de. Tratamento de efluente de indústria têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de fenton modificadas.116p. 2013.

**Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
Universidade Estadual do Oeste do Paraná.**

RESUMO

Este estudo teve por objetivo avaliar as reações de Fenton modificadas (RFM), através da adição de seis complexantes orgânicos isoladamente em cada reação, sendo estes: ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido glucônico (AG), ácido oxálico (AO) e ácido tartárico (AT), na degradação de efluente têxtil, sob variadas relações molares entre o carbono orgânico total, $[Fe^{2+}]$, complexante e o $[H_2O_2]$. Nas RFM e reações de Fenton (RF) foi utilizado reator constituído por um béquer de borossilicato com volume máximo de 250 mL, em sistema descontínuo, aberto, sem agitação, sob temperatura ambiente, na fase de otimização do tempo alíquotas do efluente eram retiradas nos tempos: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 e 24 h. O procedimento consistiu na adição de 250 mL do efluente têxtil ao reator para as RF e RFM, seguido do oxidante e catalisador para as RF e oxidante, catalisador e complexante para as RFM. Nas RF os melhores resultados de redução do COT foi obtido em 12 h de tratamento, sob valor de pH inicial 3,0 e relação molar $[1:0,9:27,5]$ referente ao $[COT:Fe^{2+}:H_2O_2]$ aonde constatou-se redução de 91,06% do COT, 94,51 da DQO, 99,88 da turbidez e 99,02% de descoloração. As RFM apresentaram os melhores resultados com a utilização do complexante AG em 15 h de tratamento sob relação molar $[1:1,31:1,12:27,94]$, respectivo $[COT:Fe^{2+}:AG:H_2O_2]$ a qual promoveu a redução de 82,30% do COT, 90,53% da DQO, 99,27% da turbidez e 99,19% de descoloração, o AT apresentou resultados similares de redução dos parâmetros avaliados, quando submetido o efluente a 12 h de tratamento sob relação molar $[1:0,76:0,94:32,13]$ referente ao $[COT:Fe^{2+}:AT:H_2O_2]$, nestas condições foi possível a redução de 75,05% do COT, 94,89% da DQO, 97,84% da turbidez e descoloração de 96,75%. Contudo, as RF são eficazes no tratamento de efluentes têxteis, entretanto as RFM

apresentam-se como uma nova possibilidade de tratamento sem a necessidade de ajuste do valor do pH inicial.

Palavras-Chave: *processo de oxidação avançada; reações de Fenton modificadas; complexantes; delineamento experimental.*

ALMEIDA, Alcione Aparecida de. Treating effluent from the textile industry processes using advanced chemical reactions via Fenton modified. 116p. 2013.

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

West Paraná State University

ABSTRACT

This study was to evaluate the modified Fenton reactions (RFM), through the addition of six complexing organic separately in each reaction, these being: ascorbic acid (AA), citric acid (CA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), gluconic acid (AG), oxalic acid (OA) and tartaric acid (TA), the degradation of textile effluent under varying molar ratios between the total organic carbon, $[\text{Fe}^{2+}]$, complexing and $[\text{H}_2\text{O}_2]$. In RFM and Fenton reactions (RF) reactor was used consisting of a borosilicate beaker with a maximum volume of 250 mL, in batch, open, without stirring under room temperature in the optimization phase of time aliquots were removed in the effluent times: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 and 24 h. The procedure consisted of addition of 250 mL of textile effluent to the reactor for RF and RFM, followed by the oxidant and a catalyst for the RF and oxidizing catalyst and complexing to RFM. RF best results in reduction of TOC was obtained in 12 h treatment under initial pH value of 3.0 and a molar ratio [1:0,9:27,5]. Concerning the $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$ where noted a reduction of 91.06% of TOC, COD 94.51%, 99.88% and 99.02% of the turbidity of discoloration. The RFM showed the best results with the use of complexing GA at 15 h of treatment under molar ratio [1:1,31:1,12:27,94], its $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{AG}:\text{H}_2\text{O}_2]$ which promoted reduction of 82.30% of TOC, COD 90.53%, 99.27% and 99.19% of the turbidity of discoloration, TA had similar results in reduction of parameters when the effluent subjected to 12 h of treatment in a molar ratio [1:0,76:0,94:32,13]. Concerning the $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{AT}:\text{H}_2\text{O}_2]$ under these conditions was possible to reduce 75.05% TOC, 94.89% COD, 97.84% turbidity and discoloration of 96.75%. However, RF are effective in the treatment of textile effluents, though the RFM presented as a new possibility of the treatment without the necessity of adjusting the initial pH value.

Key-words: *advanced oxidation process; modified Fenton reactions, complexing; experiment.*

CAPÍTULO 1 – Introdução

O atendimento a crescente demanda mundial de consumidores aliados à expansão do processo industrial e ao desenvolvimento de novos produtos têm sido fundamental para suprir as necessidades das populações, no entanto são também responsáveis pela geração de resíduos cada vez mais complexos.

As indústrias têxteis fazem parte deste cenário, sendo responsáveis pelo crescimento econômico do país, com base nos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010), fica evidente a importância da cadeia têxtil, pois o setor contribui para o Produto Interno Bruto (PIB) da Indústria Geral com 4,9% do total, muito acima dos outros segmentos.

Esta significativa parcela de contribuição econômica se deve principalmente ao fato da competitividade influenciar diretamente no desenvolvimento de novos produtos. Em contrapartida o setor utiliza 15% de toda a água da indústria mundial perfazendo um total da ordem de 30 milhões de m³ ao ano em seus processos e gera efluentes com compostos químicos de corantes altamente poluidores (MIERZWA, 2005).

O efluente gerado, quando disposto inadequadamente no meio ambiente causa graves problemas ambientais e sociais, promovendo constante deterioração do meio ambiente e ocasionando sérias implicações na qualidade de vida das populações.

Contudo, o setor têxtil se depara com a urgência na redução da poluição gerada por produtos e sub-produtos formados a partir dos seus efluentes, que em sua maioria não são tratados adequadamente, a fim de reduzir os efeitos causados pela contaminação do meio ambiente. O setor busca ainda novas tecnologias de tratamento para sanar problemas de poluição ambiental ocasionada por efluentes gerados no processo de fabricação.

No tratamento destes resíduos, a aplicação de Processos oxidativos avançados (POA), tem sido promissora, sendo estes capazes de tornar efluentes com características complexas em substâncias simples como CO₂, H₂O e íons inorgânicos.

Dentre os POA as reações de Fenton (RF), as quais ocorrem entre o catalisador e o oxidante, é possível degradar uma série de poluentes, não simplesmente transferindo-os de fases, mas transformando-os em elementos de fácil e rápida degradabilidade.

No entanto, estas reações apresentam como principal inconveniente à necessidade do controle do pH em valores inferiores a 4,0. Esta reduzida faixa operacional de trabalho é principalmente orientada para se evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos, os quais possuem baixa atividade, deixando de reagir com o oxidante presente no meio reacional (NEYENS & BAYENS, 2003).

Recentemente a adição de complexantes às RF tem se tornada promissora, devido aos excelentes resultados obtidos no tratamento de diversos compostos contaminantes. Estas reações têm ao mesmo tempo possibilitado tratar efluentes com valores de pH entre 3 e 12, fato este que auxilia a aplicação do tratamento em diferentes matrizes e mantido o ferro na forma solúvel durante a reação, auxiliando para que o efeito do catalisador seja máximo neste processo.

Desta forma, o objetivo deste estudo é avaliar a eficiência da aplicação das reações de Fenton modificadas (RFM) através da adição dos complexantes orgânicos, ácido cítrico (AC), ácido ascórbico (AA), ácido tartárico (AT), ácido glucônico (AG), ácido oxálico (AO) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) na degradação de efluente têxtil.

CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura

2.1 Indústria Têxtil

A partir do século III, mais especificamente na Economia Feudal, além do comércio de produtos considerados fundamentais para a subsistência das populações, havia o comércio intenso de tecidos. Estes eram consumidos por uma parcela da nobreza “senhores feudais” e pelo alto clero. Durante um longo período da história, possuir tecidos com diferentes colorações significava estar inserido em um grupo privilegiado economicamente da sociedade.

A coloração púrpura dada aos tecidos da época ocorria através da utilização do molusco *Murex brandaris* e *Purpura haemostoma* encontrados na costa do Mar Mediterrâneo, no Oceano Atlântico e nas Ilhas Britânicas. Este processo devido principalmente à falta de tecnologias da época era isento de corantes industriais, consequentemente apresentava reduzida capacidade contaminação oriunda de seus efluentes.

Porém, o setor têxtil se modernizou com o passar dos séculos, sendo o primeiro ramo da indústria a ser mecanizado, por volta de 1767. Neste mesmo ano, Richard Arkwright inventou o tear hidráulico, permitindo grande produção de fios. Posteriormente, Edmund Cartwright construiu o tear mecânico, que se popularizou a partir de 1820, permitindo o aparecimento de modernas fábricas de tecidos.

O setor têxtil atualmente é responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e é a principal atividade econômica de alguns países emergentes (SOUZA *et al.*, 2008).

No mundo, a utilização de tecidos e consequentemente o beneficiamento têxtil ocorrem em virtude tanto do aumento da população quanto da necessidade de consumo. O seu uso alavancou a produção e, fez necessário a aplicação cada vez maior de tecnologias para alcançar níveis sofisticados de qualidade e diversidade de coloração.

A indústria têxtil acompanha esse aumento da produção de tecidos, com um mercado em expansão. Porém, o processo produtivo têxtil, devido à larga demanda por seus produtos, gera grande volume de resíduos, os quais têm impacto negativo sobre o meio ambiente, especialmente, sobre os recursos hídricos, onde há o despejo de seus efluentes (VIEIRA, 2008).

2.1.1 A indústria têxtil no Brasil

No Brasil de 1500 a 1844, a indústria têxtil era insipiente e descontínua. Segundo Monteiro Filha & Côrrea (2002), o Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) considerou o período de 1844 a 1913 como o momento de implantação da indústria têxtil no Brasil.

Atualmente a indústria têxtil é um importante setor da economia brasileira, está entre os dez maiores produtores mundiais de fios, tecidos e malhas, e ocupa o terceiro lugar na produção de tecidos de algodão (CAMPOS & DE PAULA, 2006). É um dos setores de maior tradição dentro do segmento industrial e tem desempenhado um papel de grande relevância no processo de desenvolvimento econômico e social do País (MELO, 2007).

A Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecções (2012) apresentou o saldo da balança comercial têxtil e de confecções até o ano de 2011, o qual está apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Saldo da balança comercial têxtil e de confecções 2001 - 2011.

Ano	Exportação	Importação	Saldo
2001	1.306	1.233	73
2002	1.185	1.033	152
2003	1.656	1.061	595
2004	2.079	1.422	657
2005	2.221	1.518	703
2006	2.109	2.142	-33
2007	2.364	3.010	-646
2008	2.425	3.833	-1.408
2009	1.896	3.481	-1.585
2010	2.265	5.038	-2.773
2011	3.013	6.567	-3.554

Fonte: Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecções (2012).

O País tem evidenciado o crescimento da indústria têxtil com investimentos oriundos do setor público e privado, principalmente em tecnologias, meio ambiente, qualificação de mão de obra e sofisticação do produto, entretanto as baixas taxas imputadas a importação de tecidos tem promovido o aumento substancial das importações o que acarreta no déficit da balança comercial. Medidas de contenção as importações têm sido cobradas pelo setor aos órgãos públicos.

Atualmente, a atividade têxtil requer ainda investimentos constantes para que a indústria se mantenha ativa, em especial a preocupação com questões ambientais, tem se tornado um fator relevante para o desenvolvimento sustentável e economicamente viável do processo de concepção de artigos têxteis (ALVES, 2006).

2.1.1.1 A questão ambiental da indústria têxtil no Brasil

O Brasil é o segundo maior empregador da indústria de transformação, a qual representa 18,6% do produto interno bruto (PIB). Em contrapartida, o setor têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria, e a maior parte da carga poluidora presente nestas águas ao final do processo vem de contaminantes que são inerentes à matéria-prima têxtil: produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem até auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas de acabamento (DANTAS, 2005).

De acordo com Monteiro Filha (2002), apesar da grande expansão do setor têxtil no País e da significância que a atividade apresenta ao meio ambiente, a temática ambiental somente foi inserida no setor em 1988, quando o BNDS através de seus financiamentos ao segmento tornou a conservação do meio ambiente necessária, nesta época o setor já estava consolidado no País e promovia a contaminação ambiental sem critérios específicos de manutenção da qualidade do ar, solo e corpos hídricos.

Segundo Dahlman & Frischtak (2005), esta abordagem sistêmica de preocupação ambiental relata mudanças no paradigma da produção têxtil, sendo o controle da poluição atualmente substituído pela sustentabilidade do meio ambiente.

2.1.2 Classificação do beneficiamento têxtil

O beneficiamento têxtil pode ser subdividido em primário, secundário e terciário, nestas fases são realizadas operações fundamentais de ordem física, química ou bioquímica com a finalidade de produção de diferentes tecidos sob variadas cores, texturas e acabamentos. O beneficiamento primário, secundário, terciário e os respectivos processos que envolvem cada etapa estão descritos de acordo com Pereira (2005).

2.1.2.1 Beneficiamento primário

Esta etapa visa preparar o substrato têxtil para posterior tingimento e acabamento. No beneficiamento primário existem operações de diferentes ordens conforme descrito abaixo.

2.1.2.1.1 Operações físicas

Fornecem tratamento ao substrato através de meios exclusivamente físicos, encontram-se nesta etapa a chamuscagem, navalhagem e pré-fixação da cor.

Chamuscagem: esta operação tem por objetivo eliminar as fibras que sobressaem da superfície dos fios e tecidos, mediante a ação de temperatura elevada a qual produz a combustão das fibras que sobressaem da superfície, esta ação modifica a sensação de tato, promove a menor sujidade e durante o uso possuem menor propensão à formação de saliências na superfície.

Navalhagem: a navalhagem tem por finalidade a eliminação, por corte, das pontas de fibras salientes que se mantêm eriçadas na superfície do substrato evitando aspecto desuniforme e um toque áspero (ABQCT, 2010).

Pré-fixação: também conhecido como fixação das dimensões do substrato, para evitar distorções no tecido deve-se fixar o substrato previamente em temperaturas superiores às das operações que posteriormente serão realizadas, a fim de manter as suas características físicas (ABQCT, 2010).

2.1.2.1.2 Operações químicas

Caracterizam por fornecer o benefício ao substrato através de meios exclusivamente químicos. As operações de beneficiamento primário com caráter químico são:

Desengomagem por oxidação: é o método desengomagem mais atual que existe, consiste na aplicação de insumos oxidantes os quais atuam sobre os engomantes oxidando-os. Os principais insumos empregados para que a desengomagem por oxidação são: persulfato de amônio, bromito de sódio e peróxido de hidrogênio (ABQCT, 2010).

Desengomagem por hidrólise ácida: este método de desengomagem é também bastante antigo: possui muitos riscos, pois qualquer descuido é fatal ao substrato. A operação emprega ácido sulfúrico e/ou clorídrico. O substrato é impregnado no banho ácido e colocado a repousar por 12 horas. O ácido atua sobre os engomantes de origem mineral solubilizando-os, atua também nos compostos orgânicos sacrificando-se por hidrólise transformando-os assim em dextrina e/ou açúcares solúveis (ABQCT, 2010).

Desengomagem alcalina: neste método de desengomagem utiliza-se soda cáustica e um umectante. Inicialmente o substrato é impregnado num banho contendo os insumos citados, e em seguida armazenado onde permanece um determinado tempo de exposição a 100 °C (exposição ao vapor saturado). Este método de desengomagem é vantajoso, pois além de seu relativo baixo custo operacional possui a vantagem de eliminar maior quantidade de engomante que o método enzimático diminuindo quase a um valor nulo a carga de engomante do substrato. A única desvantagem é a carga de impureza que se deposita na máquina empregada sendo necessária limpeza constante (ABQCT, 2010).

Limpeza a úmido: é conhecido por limpeza a úmido a operação que visa eliminar do substrato as impurezas com características oleosas tais como: graxas, ceras e óleos naturais e/ou adquiridos durante o processamento industrial do tecido. Esta eliminação se faz necessária, pois as impurezas oleosas depositadas no substrato impedem a penetração da água que é o principal veículo empregado nas operações de beneficiamento têxtil. A água para a limpeza a úmido não deve apresentar cálcio e/ou magnésio, pois estes íons fazem com que as impurezas

saponificadas tornem-se insolúveis, precipitando-se no banho e sobre o substrato (ABQCT, 2010).

Purga: este processo envolve o cozimento e pré-alveamento do tecido em máquina de tingimento com adição de produtos químicos para eliminar cascas, matérias pécticas, ceras, graxas e óleos presentes nos substratos têxteis, com o objetivo de aumentar sua hidrofiliidade. São aplicáveis a fios, tecidos planos, tecidos de malha de fibras celulósicas e suas misturas com fibras sintéticas. Os mecanismos e insumos utilizados para a eliminação dessas impurezas são a Emulsificação: dispersão de óleo em água obtida com o auxílio de produtos tensoativos; Saponificação: transformação de ésteres de ácidos graxos em sabões solúveis, mediante a reação com bases de metais alcalinos (hidróxido de sódio); e Dissolução de matérias solúveis em água quente.

Alveamento: consiste na adição de agentes químicos que reagem com o composto de cores da fibra, tornando-a sem cor. Alveamentos são requeridos no processo de tecidos que serão tingidos em cores de tonalidade clara ou que serão estampados.

2.1.2.1.2.1 Operações físico-químicas

As operações de beneficiamento com caráter físico-químico são:

Mercerização: Este processo envolve a impregnação do material têxtil, sob tensão, com soluções alcalinas em condições de temperatura e concentração rigorosamente controladas. O objetivo da mercerização é o aumento do brilho e da absorção de água e de corantes, além da melhoria da resistência à tração e da estabilidade dimensional.

Caustificação: este é o nome à operação recebe tratamento em solução com soda cáustica cuja concentração é inferior a de mercerização, neste processo não existe tensão.

2.1.2.1.3 Operações bioquímicas

As operações bioquímicas estão relacionadas aos processos de desengomagem que consistem na eliminação de gomas aplicadas durante as operações de preparação do fio de urdume para a tecelagem de tecidos planos.

Dentre as operações bioquímicas destacam-se os seguintes processos de desengomagem:

Desengomagem enzimática: é um método antigo, no entanto não é costumeiramente utilizado como o processo tradicional que utiliza-se de produtos alcalinos (CUNHA *et al.*, 2006). Este processo poderá ser realizado com auxílio das enzimas amilase pancreática, amilase de malte e amilase bacteriana.

Desengomagem por auto-fermentação: processo também conhecido como imersão, é o método mais antigo que se conhece e também o mais barato, consiste na imersão do substrato engomado em água durante um longo período de tempo; ocorre que durante a imersão formam-se microorganismos que atacam o amido transformando-o em açúcar solúvel e de fácil eliminação. Apesar do baixo custo este método não é vantajoso em termos produtivos, pois é demorado e possui o inconveniente do substrato poder ser afetado pela fermentação descontínua, perdendo assim parte de sua resistência (ABQCT, 2010).

Todas as operações utilizadas no tratamento primário são realizadas de acordo com a classe da fibra na qual o substrato se encontra; a finalidade e utilização do produto e, deverá se apresentar em conformidade com as operações realizadas posteriormente ao tratamento dado à fibra, a fim de não reduzir a qualidade geral do tecido no beneficiamento secundário ou no acabamento.

2.1.2.2 Beneficiamento secundário

Nome dado ao conjunto de operações realizadas sobre o substrato têxtil visando fornecer-lhe coloração parcial (estampagem) ou total (tingimento). Nesta etapa, o corante migra do meio em que se encontra diluído para a superfície da fibra. Ao estabelecer o contato entre o corante e a fibra, inicia-se a adsorção pelas camadas superficiais do substrato têxtil.

Posteriormente, o corante adsorvido difunde-se no interior da fibra e fixa-se por meio de ligações ou forças, dentre elas destacam-se:

As ligações iônicas que possuem como principal característica a presença do grupo azo, que consiste em uma ligação dupla entre átomos de nitrogênio ($-N=N-$) ligados a um grupo aromático (WANG *et al.*, 2003);

As ligações de hidrogênio são tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra;

As forças de van der Waals correspondem a tingimentos baseados na interação entre orbitais p do corante e da molécula da fibra. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar ao máximo da molécula da fibra. Exemplos desta interação são encontrados na tintura de lã e poliéster utilizando-se de corantes com alta afinidade por celulose (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

Por fim, segundo o mesmo autor, as ligações covalentes provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo o grupo reativo e resíduo nucleofílico da fibra.

As matérias colorantes utilizadas nos processos de tingimento e estampagem são classificadas em dois grupos, os corantes e os pigmentos.

Os pigmentos são matérias insolúveis no veículo de tintura ou estampagem e fixam-se no substrato têxtil por meio de uma resina que estabelece ligação com as fibras. O tingimento pode ser realizado em fibra, fio e ou tecido, sendo a estampagem realizada comumente sobre o tecido.

São denominados corantes as matérias-primas coloridas de alta concentração, solúveis no veículo de tingimento ou estampagem, geralmente água.

2.1.2.3 Beneficiamento terciário

O beneficiamento terciário também é chamado de acabamento. Este é o conjunto de operações e processos sobre o substrato já tinto e/ou estampado, o qual tem por objetivo conferir ou modificar o aspecto, toque e propriedades gerais destes materiais de tal forma a adaptá-los às exigências da moda ou a finalidade a que se destinam e com isso agregar valor ao produto (NEEDLES, 1986).

Este processo consiste na eliminação do excesso de substâncias não reagidas com a fibra do fio, e devem ser eliminadas para garantir uma maior durabilidade e qualidade ao produto.

Segundo Santos (2006), existem vários processos de beneficiamento têxtil, dentre estes se destacam os descritos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais processos do beneficiamento têxtil.

Processos	Lavagens
Amaciado	Amaciado fixado com total reserva da cor original do índigo.
Bigode	Efeito imitando as marcações de tanque, feitas manualmente com o uso de lixas.
<i>Brush Washed</i>	Oxidação feita com cloro pincelada em toda a peça jeans, deixando-a branca, com detalhes escuros nas laterais e em alguns baixos relevos.
Cationizações	Efeito tricolor imitando corante sulfuroso, através de cationizador e corante reativo.
<i>Délavé</i>	Alveijamento com cloro, podendo ser associado ao Stone Washed.
Desgaste Localizado	Acabamentos feitos peça a peça, com difícil reprodutibilidade entre as peças.
<i>Destroyed</i>	Lavagem parecida com a estonagem, porém utilizam mais enzimas que corroem a fibra levemente, deixando um aspecto destruído.
Detonado	Efeito localizado adquirido com uso de esmeril.
<i>Dirty Washed</i>	Lavagem imitando roupa suja, através de oxidação com produto adequado para este efeito, ou apenas sem alveijamento.
Lixado	Efeito localizado obtidos com lixa ou lixadeira.
Reduções Glucosídeas	Branqueamentos totais ou acentuados para os efeitos de envelhecimento.
Sujinho	Lavagem imitando uma roupa suja, mas tornou-se, além disso, um jeans sobretinto com grandes variações de cores.
<i>Surface-Dye</i>	Processo de tingimento único cationizado onde se obtém cor extremamente superficial.
<i>Stone Americano</i>	Oxidação com pedras embebidas de cloro ou permanganato.
<i>Stone Washed</i>	Envelhecimento com pedras ou enzimas com vários níveis de aplicação.
<i>Sulfur Dye</i>	Sobretinto com corante sulfuroso.
<i>Tied Dye</i>	Manchados obtidos através de oxidantes, amarrações, cationizações localizadas, etc.
<i>Tri Colours</i>	Sobretinto duplo, normalmente obtido por cationização, o que provoca um efeito superficial de tingimento, com envelhecimento posterior.
<i>Used</i>	Uso de pistola para clarear uma parte determinada.
<i>Used Washed</i>	Pulverização com solução de permanganato dando efeito de branqueamento localizado ou total.

Fonte: Santos (2006), adaptado.

Estes processos de preparação do substrato estão relacionados às diferentes fases do beneficiamento têxtil, as quais estão apresentadas na figura 2.1.

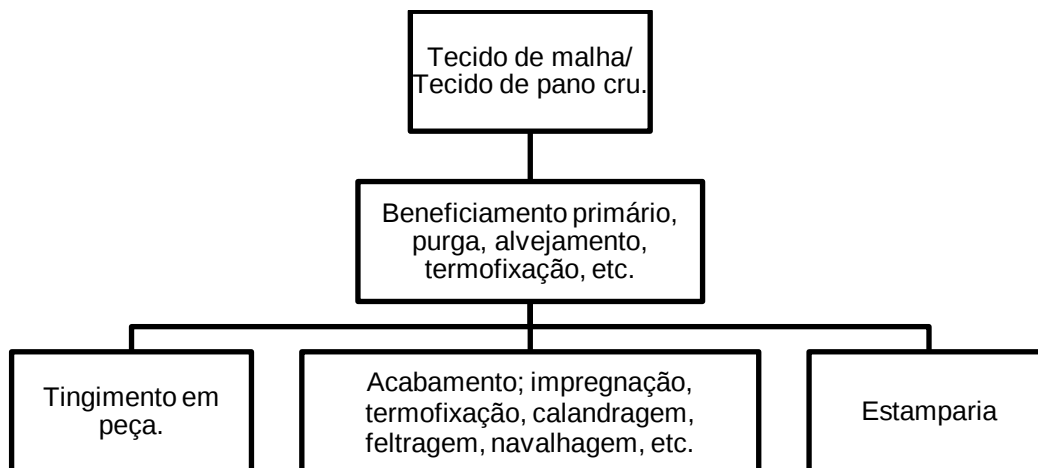


Figura 2.1 - Fluxograma do processo de beneficiamento têxtil.
Fonte: Pereira, 2005.

2.1.3 Corantes têxteis

Os corantes usados pela indústria têxtil são em sua maioria sintéticos, derivados de carvão vegetal e intermediários de petróleo. A maior parte é considerada como especialidade química por causa do baixo volume e alto preço. São vendidos como pós, grânulos, pastas, dispersões e soluções líquidas. (EPA, 1996).

Os corantes possuem como principal função conferir cor quando aplicados em um determinado material como, por exemplo, os tecidos (ALVARENGA, 2009), sendo na indústria têxtil responsável pelo consumo de dois terços da quantidade total de corantes disponibilizados no mercado (CHEN *et al.*, 2009).

Os corantes são geralmente constituídos de moléculas pequenas, que possuem dois grupos principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional que permite a fixação do corante à fibra (KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002; PARSONS, 2004).

Em geral, existem diversos tipos de corantes que podem ser utilizados no tingimento das diferentes fibras, cada um com características químicas próprias e comportamentos tintoriais distintos, bem como níveis diferenciados de solidez.

2.1.3.1 Classificação dos corantes

Para Castanho *et al.* (2005), a classificação dos corantes pode ser realizada de acordo com a estrutura química ou de acordo com a fixação do corante à fibra têxtil, no entanto a classificação mais recente dos corantes pela fixação a fibra foi apresentada por Bastian (2009), sendo estas:

Corantes a tina: esta tipologia de corante é subdividida em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Além da insolubilidade em água, a presença de um grupo cetônico é outra característica destes corantes em água.

Corantes reativos: caracterizam-se por possuírem ao menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, tendo como principal característica a solubilidade em água. O grupo cromóforo é o responsável pela cor do produto, e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH).

Corantes dispersos ou plastossolúveis: a característica mais notória deste corante é a insolubilidade em água e o caráter não iônico, possuindo afinidade com fibras hidrofóbicas. São empregados geralmente no tingimento de tecidos tipo poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.

Corantes diretos: possuem como concepção original o tingimento do algodão, são definidos como corantes aniônicos com grande afinidade com a celulose.

Corantes ácidos: são corantes com característica aniônicas e de solubilidade em água, sendo aplicado para o tingimento da lã, da seda, do couro e de algumas fibras acrílicas modificadas; e largamente empregados na poliamida.

Corantes catiônicos (básicos modificados): são corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino (NH₂), geralmente aplicados em fibras acrílicas, fornecendo cores vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez.

Corantes ao enxofre (sulfurosos): são insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se a dos corantes a tina. Possuem como principal característica a existência de compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas.

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

principal aplicação ocorre no tingimento do tipo mordente, ou seja, esses corantes não liberam sua cor nas fibras, a menos que estejam na presença de metais específicos.

De forma geral, os corantes estão presentes desde o tratamento primário até o tratamento final, e neste caso os corantes são definidos como resíduos do processo, uma vez que parte destes não permanecem aderidos às fibras.

Para Bastian (2009), nas operações de tingimento, os corantes podem apresentar características específicas, inclusive na porcentagem de fixação dos mais diferentes tipos de corantes associados à fibra, alterando significativamente os resíduos gerados pelo beneficiamento têxtil. Estas características específicas foram descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Característica dos corantes utilizados na indústria têxtil.

Corantes	Descrição	Fibra	Poluentes	Fixação (%)
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e Poliamida.	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.	80 - 93
Catiônicos ou básicos	Compostos catiônicos solúveis em água.	Acrílico e alguns tipos de Poliéster.	Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes.	97 - 98
Diretos	Solúveis em água e compostos catiônicos.	Algodão, Raion e demais fibras celulósicas.	Cor, sal, corantes não fixados, fixadores, agentes catiônicos surfactantes e retardantes.	70 - 95
Dispersos	Insolúveis em água, compostos não iônicos.	Poliéster, acetato e demais fibras sintéticas.	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes.	80 - 90
Reativos	Solúveis em água, classe mais importante de corante.	Algodão, lã e outras fibras celulósicas.	Cor, sal, corante hidrolisado, surfactante, antiredutor orgânico e antiespumante.	60 - 90
Sulforosos	Mercapto corantes. Compostos contendo enxofre e polisulfetos.	Algodão e outras fibras celulósicas.	Cor, sal, alcoóis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados.	60 - 70
Cuba ou Tina	Corante tipo Redox, insolúveis em água	Algodão e outras fibras celulósicas.	Cor, álcolis, agentes oxidantes e redutores.	80 - 95

Fonte: Bastian (2009), adaptado.

Segundo Paschoal & Tremiliosi-Filho (2005), os corantes têxteis, possuem propriedades que lhes conferem resistência ao suor, ao sabão, a água, a luz solar

e agentes oxidantes, tornando-os mais difíceis de serem biodegradados. Para reduzir os problemas ambientais associados aos efluentes industriais, os fabricantes de corantes atualmente tem como premissa a confecção de corantes que ao serem aplicados utilizem menor quantidade de produtos auxiliares (RAMOS, 2002).

2.1.4 Produtos químicos auxiliares utilizados no processamento têxtil

A diversidade de matéria-prima tem como resultado a confecção de uma variedade de artigos têxteis, os quais necessitam de produtos auxiliares para se obter a melhor qualidade do tecido (CARREIRA, 2006).

De acordo com Hassamer (2006), um produto auxiliar utilizado no processamento têxtil pode ser definido como um produto químico, que possibilita a maior eficiência do processo têxtil. As principais funções relacionadas aos produtos auxiliares estão relacionadas a melhoria dos artigos têxteis; alteração das condições de absorção dos corantes e do substrato têxtil e o acabamento do tecido. A Tabela 2.4 apresenta alguns dos produtos auxiliares utilizados na indústria têxtil.

Tabela 2.4 - Produtos auxiliares utilizados no beneficiamento têxtil.

Produtos	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Sequestrantes	Ácido etilenodiaminotetracético	Sequestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corante
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizantes de corantes
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos; solubilizante
Carregadores	Bifenilos, dimetil ésteres, ácido tereftálico e ftalamidas	Aumenta a absorção

Fonte: Peres & Abrahão (1998).

Entretanto, devido às especificidades das indústrias têxteis inúmeros produtos químicos auxiliares podem ser empregados no beneficiamento têxtil, quando considerado a fibra, o tipo de corante, processos de definição visual e de textura e acabamento do tecido.

Difícilmente um substrato têxtil não necessitará destes químicos auxiliares, os quais perfazem todo o processo de beneficiamento têxtil. Estes produtos estão presentes desde o tratamento primário até o acabamento, conferindo qualidade e durabilidade aos tecidos.

2.2 Efluente têxtil

O beneficiamento têxtil gera resíduos sólidos, gasosos e líquidos. Dentre estes, os efluentes ocasionam a maior contaminação e modificação do ambiente devido principalmente ao volume total contaminado pelos resíduos do processo têxtil, estando à poluição gerada diretamente relacionada ao tipo de fibra processada e aos produtos químicos envolvidos no processo.

Para Menezes *et al.* (2005), os efluentes gerados por lavanderia têxtil industrial contêm uma diversidade de compostos, entre os quais destacam-se os: tensoativos, amaciantes, controladores de pH, sequestrantes, solubilizantes, alvejantes, corantes, dispersante de corantes, fibras de tecidos, enzimas e gomas.

A composição dos efluentes têxteis é variada e descontínua ao longo do processo, inclui principalmente entre seus resíduos os corantes considerados recalcitrantes, capazes de reduzir a fotossíntese e causar diferentes graus de toxicidade, apresentando características mutagênicas e carcinogênicas nos seres vivos (KUNZ *et al.*, 2002; PINHEIRO, TOURAUD & THOMAS, 2004).

Existe uma variedade significativa de resíduos contidos nos efluentes têxteis, sendo fundamental caracterizá-los e identificar em quais processos estes resíduos são gerados para que se faça possível a redução da poluição na fonte, e consequentemente a diminuição de custos com o tratamento destes efluentes.

A Figura 2.1 apresenta as etapas do da indústria têxtil que produz resíduos líquidos.

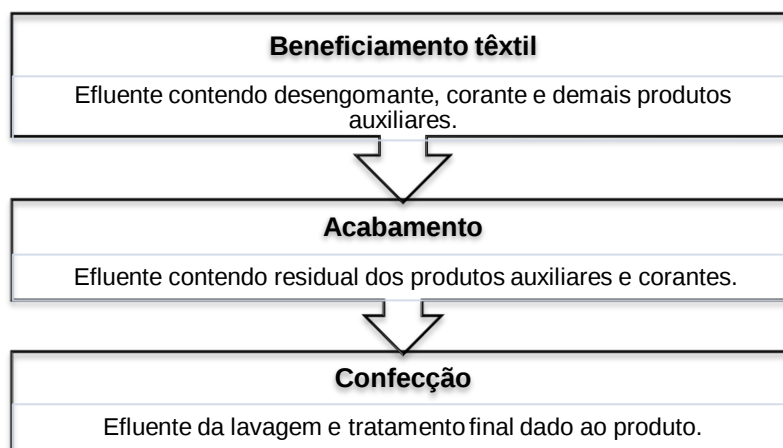


Figura 2.2 - Processo básico do beneficiamento têxtil e os principais resíduos gerados.

De acordo com Souza *et al.* (2004), cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento têxtil são removidos e descartados após cumprirem a sua função no processo e acabam por atingir os recursos hídricos, além disso a indústria têxtil caracteriza-se pelo alto consumo de água em seus processos, atingindo valores próximos a 50 litros de água por quilograma de tecido beneficiado.

A poluição das águas é uma preocupação constante. As indústrias têxteis têm contribuído substancialmente para a deterioração da água e consequentemente dos corpos hídricos devido principalmente ao lançamento de grande volume de efluente, sendo apresentada como um dos seguimentos industriais com maior capacidade de poluição hídrica (TIGINI *et al.*, 2010).

Outros fatores que determinam a quantidade e a qualidade do efluente são as operações realizadas e a tecnologia aplicada em sua execução sendo que estes os efluentes têxteis geralmente coloridos, mesmo contendo pequenas quantidades de corantes (UEDA *et al.*, 2006).

Para propor estratégias de tratamento, redução da poluição e minimização de impactos ambientais negativos concernentes a produção do efluente têxtil, é imprescindível conhecer as características físicas, químicas e biológicas destes resíduos.

Dentre as principais características dos efluentes têxteis, destaca-se a elevada coloração promovida pelos corantes não aderidos a fibra, os quais dependem de tratamento específico para a completa remoção.

Do ponto de vista industrial, a redução da coloração do efluente têxtil é um dos maiores desafios enfrentados pelo setor, pois é definida a concentração de corante necessário para cada fibra, e os processos subsequentes acabam por remover parte destes corantes. Do ponto de vista ambiental, além da redução de coloração, deve-se garantir que os subprodutos gerados na degradação destes corantes não sejam mais tóxicos que os compostos de partida (SOTTORIVA, 2006).

2.2.1 Características gerais dos efluentes têxteis

De acordo com estudos realizados por Sottoriva (2006), os efluentes têxteis apresentam características como o valor do pH variando entre 8 e 11; turbidez coloidal acinzentada; a cor depende do corante utilizado com predominância; o teor de sólidos totais varia de 1.000 a 1.600 mg L⁻¹; a DBO entre 200 e 600 mg O₂ L⁻¹; a alcalinidade total de 300 a 900 mg L⁻¹; o teor de sólidos em suspensão de 30 a 50 mg L⁻¹; e o teor de cromo por vezes é superior a 3 mg L⁻¹.

As perdas de corantes durante o processo de tingimento possuem variações conforme apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Perdas mínimas de corantes durante o processo de tingimento.

Corantes	Tecidos	Perdas mínimas (%)
Enxofre / Sulforoso	Algodão	20
Diretos	Algodão	15 a 20
Azóicos	Algodão	< 5
Reativos	Algodão	20 a 25
Dispersos	Poliéster	< 5
Pigmentados	Todas as fibras	1
Metálicos	Lãs e poliamidas	< 5
Básicos	Acrílicos	2 a 3
Ácidos	Lãs e poliamidas	< 5

Fonte: Sottoriva (2006).

Os corantes reativos são os que apresentam as maiores perdas para o efluente, consequentemente possuem o menor índice de afinidade corante/fibra, e segundo a Associação Brasileira de Indústrias Química (2003), os corantes

reativos, diretos e sulforosos apresentam alto potencial poluidor se comparado as demais classes de corantes.

2.3 Tratamento de efluente têxtil

Estão envolvidos no tratamento de efluentes industriais processos necessários à redução de impurezas geradas na fabricação de produtos. Estes métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (CRESPILO, SANTANA & REZENDE, 2004).

Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Mas, atualmente outros processos têm sido estudados, a fim de promover a melhoria da qualidade do efluente a ser lançado em corpos hídricos.

Dentre os tratamentos comumente utilizados, podem-se citar os processos biológicos, físicos e químicos.

2.3.1 Processos biológicos

Na indústria têxtil, os processos biológicos precedem ao tratamento químico, sendo este um dos processos mais utilizados na biorremediação, principalmente devido à capacidade de utilização em larga escala, com custos relativamente baixos (BRITO, 2004).

Moraes (1999) realizou tratamento de efluentes têxteis através de sistemas biológicos e constatou que a eficiência do processo era fortemente influenciada pela estrutura química dos corantes. Observou ainda que foram necessários 4 dias para redução de 95% da cor, sendo este processo menos eficiente se comparado ao fotocatalítico e que utilizando sistemas combinados de tratamento torna-se possível promover significativos ganhos de eficiência (BRITO, 2004).

Segundo Carreira (2006) na indústria têxtil os processos biológicos dividem-se em dois: O processo biológico aeróbico que apresenta como vantagens a remoção de corantes solúveis (mineralizam o corante) e elevada remoção de DQO, como desvantagem este processo não remove corantes

reativos, requer alto consumo de energia e gera grande volume de lodo. O processo biológico anaeróbio promove a descoloração por mecanismo de redução, gera energia (metano) e resulta na elevada remoção de DQO, entretanto é ineficaz para corantes reativos e produtos de degradação desconhecida.

Dentre os processos biológicos mais utilizados destacam-se aqueles baseados no lodo ativado, o qual ocorre através da utilização de microrganismos capazes de degradar compostos presentes em efluentes industriais, e normalmente apresentam boa eficiência de remoção de DQO, no entanto, os corantes reativos são persistente a este tipo de degradação. Entre os microrganismos utilizados no processo com lodos ativados destacam-se as bactérias, fungos e algas (ROSOLEN *et al.*, 2004).

Para Sottoriva (2006), a principal aplicação do processo biológico está na redução da matéria orgânica, consequentemente na redução da DBO, DQO e do carbono orgânico total (COT). Entretanto, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento deste resíduo. O residual de lodo do processo normalmente é encaminhado ao aterro industrial, tornando oneroso o processo devido a este tipo de descarte (LIU *et al.*, 2007).

Por estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade para o setor (PERALTA-ZAMORA & KUNZ, 2012).

2.3.2 Processos físicos

São os processos que basicamente removem os sólidos em suspensão, sedimentáveis e flutuantes através de gradeamento, peneiramento, separação de óleos, sedimentação e flotação. Apesar de existirem limitações, os processos físicos permitem a depuração dos efluentes, sendo capaz de separar resíduos sólidos e consequentemente auxiliar na eficiência de processos posteriores.

Dentre os processos físicos, segundo Robinson (2001), costumeiramente emprega-se o carvão ativado e os processos de adsorção, sendo este o mais popular devido a sua eficiência na remoção de poluentes muito estáveis e aquele o mais usual na remoção da cor e na remoção de corantes.

Nos processos físicos, os compostos contaminantes não são eliminados, ocorrendo apenas transferência de fase (FREIRE *et al.*, 2000). Segundo o mesmo autor neste tratamento, embora o volume seja reduzido, o problema continua, pois os contaminantes encontram-se apenas concentrados na forma de lodo.

2.3.3 Processos químicos

Oliveira (2003) sugeriu que em tratamento de efluentes, os métodos químicos podem ser utilizados para remover material coloidal, cor, turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos ou ainda neutralizar ácidos e álcalis. Esta neutralização é importante para se evitar lançamento de águas ácidas ou alcalinas em corpos hídricos e também para manter padrões consideráveis de qualidade da água a jusante.

Dentre os processos químicos os POA têm se destacado devido à capacidade de mineralização dos compostos orgânicos. Segundo Niebisch (2009) os métodos químicos de oxidação vêm sendo utilizado no tratamento de efluente têxtil, pois apresentam simplicidade de aplicação e remoção do contaminante por meio da quebra das ligações aromáticas contidas nas moléculas de corantes.

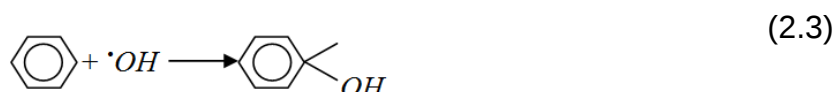
2.3.3.1 Processos oxidativos avançados

Para Telêmaco *et al.* (2005), diversos processos foram desenvolvidos nos últimos anos, com o intuito de reduzir a poluição provocada por efluentes, dentre estes processos os POA se destacam devido aos excelentes resultados alcançados.

Para Dantas (2005), tecnologias alternativas necessitam ser desenvolvidas para auxiliar no tratamento de efluentes, sendo os POA uma excelente opção, pois promovem a destruição rápida e não seletiva de diferentes compostos.

Segundo Baird (2002), os POA surgem como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes, pois os radicais hidroxila são responsáveis pelo início das reações de oxidação, atacando o composto orgânico e apresentando como resultado da abstração ou da adição do hidrogênio, a formação de um radical orgânico que reage com oxigênio dando origem a uma série de degradações.

O mecanismo de abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, responsáveis pela formação dos ($\cdot\text{OH}$) estão apresentados nas Equações 2.1; 2.2 e 2.3 respectivamente (CHAMARRO *et al.*, 1996).



O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início as reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, e gerar como produto final água e dióxido de carbono (MAKHOTKINA *et al.*, 2008; RIVAS *et al.*, 2008; TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2005).

Segundo Figawa (1997), através dos POA, as possibilidades de aplicação dos processos químicos por oxidação são ampliadas consideravelmente em relação aos demais procedimentos. Eles podem transformar muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis, em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis e ou, em substâncias que possam ser facilmente eliminadas por processos físico-químicos convencionais.

Huang *et al.* (1993) apresentaram diferentes métodos utilizados para a formação dos radicais hidroxila. Sendo estes subdivididos em: homogêneos (catalisador e substrato formam uma única fase) e heterogêneos (o substrato e o catalisador formam um sistema com mais de uma fase). Estes sistemas podem ser submetidos ou não a irradiação, conforme consta na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Principais sistemas de Processos oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /O ₃	UV/TiO ₂	Eletro-fenton
UV/O ₃	O ₃ /OH ⁻	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Fe ⁰
Feixe de elétrons	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)	Fotoeletrocatalise	

Fonte: Morais (2005).

Segundo Polezi (2003), os POA apresentam como principais vantagens em sua aplicação: Transformam quimicamente o poluente em espécies menos contaminante; geralmente promovem a mineralização completa do poluente; usualmente não geram grandes volumes de lodo, reduzindo custos na disposição final; são extremamente úteis no tratamento de resíduos com características recalcitrantes; em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos e eliminam os efeitos causados a saúde humana, quando são utilizados em substituição a desinfetantes como o cloro.

Como desvantagens o processo poderá formar subprodutos de reação, considera-se ainda a necessidade de mão de obra especializada.

Por apresentar inúmeras vantagens de aplicação os POA são frequentemente encontrados no tratamento de efluentes dos mais diversos seguimentos industriais, conforme apresentado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Áreas de aplicação dos Processos oxidativos avançados.

Substância nociva	Lençol freático contaminado	Efluentes de processos e de indústrias	Água de Infiltração
COHV, adsorventes de organohalogenados BTEX aromáticos.	Resíduos oriundos da indústria: química, metalúrgica, elétrica, gráfica, de tintas.	Indústria: química, metalúrgica, gráfica, de materiais elétricos, indústria de tintas.	Aterros Sanitários
Carvão ativado pulverizado, fenol.	Usinas de gás e carvão.	Usinas de gás e carvão.	-
Trinitrotolueno (TNT)	Resíduos oriundos de fábricas: munição.	Fábrica de munição.	-
Agrotóxicos	Agricultura	Indústria química	-
DQO / COT	-	Indústria em geral.	Aterros Sanitários
Cianetos	-	Indústria: química e eletro/eletrônica.	-
Tintas	-	Indústria em geral.	-
Odor, ar e efluentes.	-	Indústria: couro e papel.	-

Fonte: Figawa (1997), adaptado.

Notas: (COHV) compostos orgânicos halogenados voláteis, (DQO) demanda química de oxigênio, (COT) Carbono orgânico total.

Contudo, as aplicações dos POA apresentam variações em seus processos, respectivas as especificidades dos efluentes.

Dentre os pesquisadores que estudaram as variações dos POA, se destacam: Processo eletro-Fenton (TING *et al.*, 2009; XIE & LI, 2006; DANESHVAR *et al.*, 2008; PANIZZA & CERISOLA, 2009); eletro-catálise (PALÁCIO, 2009); foto-Fenton (JIMÉNEZ *et al.*, 2011; FILIZ *et al.*, 2009); Fenton (SUN *et al.*, 2008); foto-catálise (SHAWAQFEH & MOMAMI, 2010); foto-catálise heterogênea (PERALTA-ZAMORA & JACOBS, 2012); fotoeletro-Fenton (FLOX *et al.*, 2006; SKOUMAL *et al.*, 2009); eletro-coagulação (KANNAN *et al.*, 2006; SENGIL & OZACAR, 2006); ozônio/H₂O₂ (AYALA *et al.*, 2011) e RFM (ANDRADE, 2005).

Esta diversidade de processos tem sido capaz de degradar diferentes compostos orgânicos, dentre eles: água de produção de petróleo (BESSA *et al.*, 2001); antibióticos (BAUTITZ & PUPO NOGUEIRA, 2007); pesticidas (MOMANI *et al.*, 2007); herbicidas (CHEN *et al.*, 2007); corantes azo (HSING *et al.*, 2007); curtume (BORBA, 2010); efluente têxtil (MANENTI, 2011); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e hidrocarbonetos totais de petróleo (ANDRADE, 2005).

Segundo Figueroa *et al.* (2008), nos últimos anos os Processos oxidativos avançados são amplamente investigados em laboratório, particularmente as reações de Fenton. Dentre estes processos as RF têm apresentado vantagens sobre os demais POA, pois o processo oferece alta eficiência de oxidação pela geração do radical hidroxila ([•]HO) a um baixo custo operacional (LIU *et al.*, 2007).

2.3.3.1.1 Reações de Fenton

Os tratamentos físicos e biológicos estão entre os mais utilizados pelas indústrias têxteis, entretanto, existem novas alternativas eficazes no tratamento destes efluentes, dentre elas a aplicação das RF.

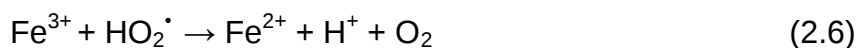
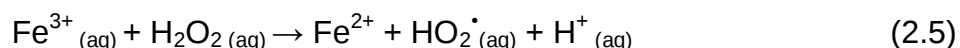
As reações de Fenton são assim chamadas devido a pesquisas realizadas por Fenton (1894), o qual relatou que na presença de baixas concentrações de sais de ferro e H₂O₂, o ácido tartárico era oxidado a ácido di-hidroxil malêico. Haber & Weis (1934), sugeriram que na decomposição do H₂O₂, catalisada por sais de ferro, era formado o radical hidroxila como um intermediário ativo, via oxidação do íon ferro pelo H₂O₂.

Huang (2008) denominou as RF, como um processo constituído pela mistura de um oxidante (peróxido de hidrogênio) e de um catalisador (sal ferroso), sendo atribuído a esta reação o poder resultante da decomposição catalítica do peróxido, em meio ácido.

Para Costa *et al.* (2008), as RF são um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água. Esta reação é devido à geração de espécies altamente oxidantes (radicais hidroxila) conforme o processo descrito na Equação 2.4.



Para Walling & Johnson (1975), é possível que as RF tenham ação prolongada. Para tal é necessário que durante a reação o Fe^{3+} seja rapidamente regenerado a Fe^{2+} . Duas possíveis sequências de reações que produzem Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} são apresentadas nas Equações 2.5 e 2.6.



Segundo Baeyens (2003), a velocidade de decomposição do H_2O_2 sofre redução e consequentemente retarda a oxidação dos compostos orgânicos. Para Araújo (2002), a velocidade inicial de remoção dos poluentes orgânicos pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito menor que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, possivelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} frente ao H_2O_2 .

Apesar de o radical hidroxila ser a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos nas reações de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes, como intermediários de ferro de alta valência como FeO^{3+} e o íon férril FeO^{2+} (SAWYER *et al.*, 1996; BOSSMANN *et al.*, 1998; PARSONS, 2004).

Bigda (1995) afirma que o processo de oxidação empregando nas RF se caracteriza, principalmente, por quatro etapas:

1º - Ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+} .

2º - Reação de oxidação: processada em um reator não-pressurizado e com ou sem agitação, neste é adicionado íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio.

3º - Neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro. A vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.

4º - Precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais contidos no efluente precipitam e podem ser removidos da solução.

Com relação à eficiência das RF na degradação de compostos orgânicos do efluente gerado especificamente no beneficiamento têxtil, é possível encontrar pesquisas que investigam a influência do Fe^{2+} em relação ao H_2O_2 , a quantificação destes, o pH e o tempo de tratamento (VILVE *et al.*, 2009).

Manenti *et al.* (2009) realizaram estudo do tratamento de efluente têxtil sintético através das RF em sistema descontínuo e sob constante agitação. O processo foi eficaz promovendo a redução de 92% da DQO, quando tratado a $2,1 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} .

Núñez *et al.* (2007) avaliaram a descoloração de efluente têxtil utilizando dentre os POA as RF e através deste tratamento atingiram elevada degradação dos corantes. Em estudos de degradação do corante e consequentemente a redução da coloração do efluente, Serra *et al.* (2009) e Sun *et al.* (2008) também atingiram resultados significativos, promovendo a eficácia do processo frente a estas matrizes, apresentando o processo como uma excelente alternativa de tratamento de efluentes com elevada coloração.

Sun *et al.* (2007) avaliaram o tratamento de efluente simulado contendo corante azo Amido black 10B através das RF e puderam observar, através de análises no espectro UV-VIS do efluente, que o rompimento da ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) ocorreu mais facilmente que a destruição dos anéis aromáticos presentes na estrutura do corante, concluindo que as RF foram mais eficientes na descoloração do que na redução de DQO.

Alaton & Teksoy (2007) realizaram o tratamento de efluente têxtil sintético com corante ácido e azo através das RF, os quais obtiveram redução de 99% da cor e 30% da DQO quando submetido o efluente a tratamento respeitando-se as seguintes concentrações: 10 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 30 mmol L^{-1} de H_2O_2 em pH 3.

Por fim, Dutta *et al.* (2001) averiguaram a degradação do corante básico azul de metileno através das RF, os autores obtiveram redução de 98% da cor em

1 h de tratamento sob relação molar [1:1,15:14,1] respectivo ao [corante:ferro:H₂O₂].

2.3.3.1.2 Reações de Fenton modificadas

Estas reações surgiram da necessidade de tratamento de matrizes específicas combinadas com a importância de se promover a melhoria das RF, as quais na presença de um ou mais ligantes (agentes complexantes/estabilizantes), foram denominadas RFM.

As variações das RFM tendem desde a utilização de catalisador heterogêneo, o conhecido tipo-Fenton com ferro metálico (FEITZ, 2005); ferridrita (KWAN, 2003); goetita (ANDREOZZI *et al.*, 2002); hematita (HERRERA *et al.*, 2001; HUANG *et al.*, 2001; MATTA *et al.*, 2007); magnetita (OLIVEIRA *et al.*, 2001); piritita (MACHADO, 2007), até a complexação de catalisador em sistema homogêneo, a fim de mantê-lo ativo por maior período de reação, evitando assim, a precipitação de oxi-hidróxidos férricos.

Andrade (2005), estudou formas alternativas das RF, dentre elas as RFM com adição de complexantes orgânicos, tendo por finalidade estabilizar o catalisador (Fe²⁺)⁺ permitindo, assim, a aplicação em um pH neutro ou básico e procurou aprimorar as RF através da promoção de um meio reacional melhor condicionado. O estudo foi realizado de modo a condicionar as RFM para que o catalisador pudesse chegar à maior estabilidade. O autor constatou ser possível aumentar consideravelmente o poder oxidante do peróxido de hidrogênio, quando se faz uma mistura em proporções adequadas entre os reagentes envolvidos nas reações e a matriz tratada.

Nas RFM é necessário a formação dos quelatos (complexante + íon metálico) e para tanto, pode-se utilizar numerosas moléculas como agente complexante, dentre as principais estão os ácidos: ascórbico, cítrico, glucônico e EDTA, entretanto outros complexantes orgânicos também são utilizados pelos mais diversos setores industriais do País, são exemplos destes o ácido oxálico e o ácido tartárico.

2.3.3.1.2.1 Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico é um sólido de cor branco ou amarelado, cristalino com ponto de fusão de 190 a 192 °C, massa molecular 176,13 g mol⁻¹, densidade 1,65 g cm³. É solúvel em água e etanol absoluto, insolúvel nos solventes orgânicos comuns, como clorofórmio, benzeno e éter. No estado sólido é relativamente estável, no entanto, quando em solução, é facilmente oxidado (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

O AA possui comprimento de onda máximo de 245 nm averiguado através de espectrofotômetro de UV-Vis (TANAKA, 2007; THORIUM, 1995).

Dentre as nomenclaturas oficiais da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) tem-se: ácido L-ascórbico, ácido L-xilo-ascórbico e ácido 3-treo-2-hexanóico γ-lactona.

A Figura 2.3 representa a estrutura do AA em meio ácido, observando-se os possíveis grupos funcionais mais reativos e bastante característicos deste complexante, tais como são o caso do carbonilo (C=O), do alceno (C=C) e dos éteres (C-O-C) (GRANERO, 2007).

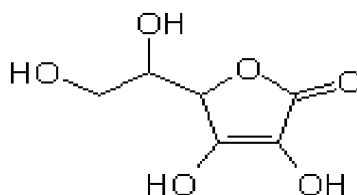


Figura 2.3 - Estrutura molecular do ácido ascórbico.

O AA sintético pode ser idêntico ao ácido ascórbico natural, presente nos alimentos, geralmente é produzido a partir de um açúcar natural; uma dextrose. Este açúcar de fórmula química C₆H₁₂O₆ se converte em L-ácido ascórbico (C₆H₈O₆) por reação de oxidação onde quatro átomos de hidrogênio são removidos para formar duas moléculas de água (COULTATE, 2004).

Este complexante é o maior estimulante da absorção de ferro, estando seu efeito relacionado com a capacidade de reduzir o ferro à forma ferrosa (Fe²⁺), evitando a formação de complexo insolúvel de hidróxido férrico, e pela capacidade de formar complexos solúveis de íons férricos (BENITO & MILLER, 1996).

Aruoma (1996) concluiu que a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em uma mistura com H_2O_2 e Fe^{3+} é fortemente aumentada pela adição de ácido ascórbico, devido principalmente à ação redutora sobre o ferro, mantendo assim altos os níveis de Fe^{2+} , responsáveis pela formação das espécies reativas.

Para Kitagawa & Tokiwa (2006), o ácido ascórbico reage com o peróxido de hidrogênio produzindo o radical hidroxila, conforme pode ser visualizado na figura 2.4.

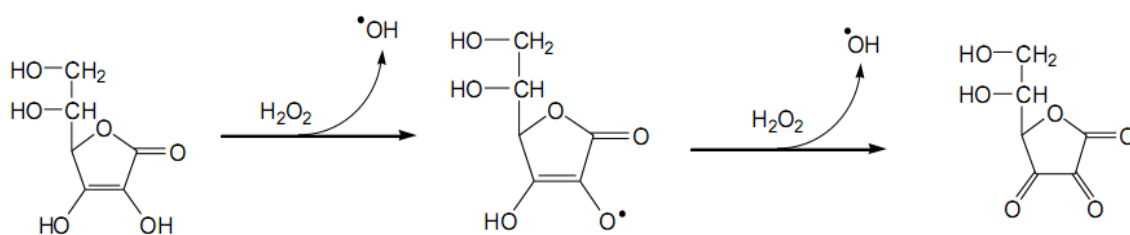


Figura 2.4 - Formação do radical hidroxila a partir do ácido ascórbico.

Estudos realizados por Fukushima *et al.* (2002) identificaram que através das RFM com adição do AA em meio reacional sob pH 6 foi capaz de degradar o contaminante pentaclorofenol, afirmando ainda que o radical hidroxila formado na reação está diretamente relacionado à degradação deste contaminante.

Verma *et al.* (2003) realizaram estudo da descoloração de corantes azo utilizando o complexante ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos apresentaram remoção de 90% da cor em aproximadamente 15 minutos de reação, constataram ainda que a taxa de descoloração não foi afetada pelo valor do pH, o qual se mantinha em ampla faixa operacional entre 3,0 e 9,0 e que neste processo houve a geração do radical hidroxila.

2.3.3.1.2.2 Ácido Cítrico

O AC é um ácido orgânico que apresenta três grupos carboxílicos (COOH) e uma hidroxila em sua molécula. O AC pode ser considerado um agente quelante natural capaz de solubilizar componentes minerais, tais como as espécies metálicas (Wasay *et al.*, 1998).

Para Blair e Zienty (1979) muitos quelatos metálicos se formam em uma relação molar 1:1 entre o íon metálico e o complexante, mas sob certas condições

podem-se formar complexos estáveis com uma proporção maior de íon metálico em relação ao ligante.

A Figura 2.5 apresenta a fórmula estrutural do AC.

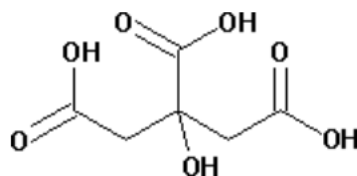


Figura 2.5 - Fórmula estrutural do ácido cítrico

Estudos realizados por Seol & Javandel (2008) afirmam que a utilização do complexante AC nas RFM com intuito de degradar o etileno contido em solo promoveu a remoção superior a 90% do contaminante, porém constatou-se que elevadas concentrações mássicas de H_2O_2 em relação ao Fe^{2+} [330:1] resultaram na redução da eficiência do processo.

Jing *et al.* (2011) estudaram a cinética de fotodegradação do corante alaranjado de metila através das RFM com a utilização do complexante ácido cítrico. Constataram que a fotodegradação é lenta quando adicionado ferro ou AC isoladamente, entretanto é acentuadamente aumentada na presença do catalisador e complexante no meio reacional. Os autores observaram ainda, que elevadas concentrações do complexante AC foram capazes de promover a maior fotodegradação do corante.

Sun & Pignatello (1993) utilizaram o AC nas reações de Fenton em meio reacional sob pH 6 e sem incidência de luz. Os resultados obtidos demonstraram que o AC foi inativo na degradação do herbicida 2,4-D. No entanto, sob irradiação, obteve-se 100% de degradação deste defensivo agrícola em aproximadamente 7 min. de reação.

2.3.3.1.2.3 Ácido Etilenodiaminotetracético

O EDTA é um pó branco, cristalino e possui a fórmula química $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e fórmula estrutural conforme apresentado na Figura 2.6.

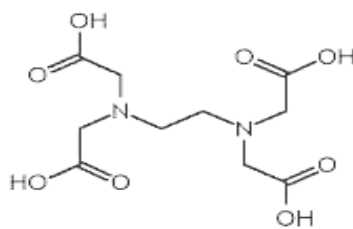


Figura 2.6 - Fórmula estrutural do ácido etilenodiaminotetracético.

Segundo Vogel (1981), a ação complexante do EDTA pode ser explicada devido à capacidade de sequestrar de modo definitivo os íons metálicos Pb, Zn, Co, Ni, Cd, Sn, Ca, Ba, Mg, Bi e Fe, entretanto EDTA tem ação auto-limitante, pois um mol de EDTA complexa um mol de íon metálico.

Estudos realizados por Melo *et al.* (2006) com diferentes agentes quelantes, dentre eles o EDTA, demonstrou ser este o complexante que solubilizou a maior quantidade de metais em solo com cultivares de milho e mucuna e de modo geral, o EDTA foi o complexante mais eficiente para induzir a fito-extração de Pb, Cu e Zn para as duas espécies testadas.

Bennedsen *et al.* (2012) estudaram as RFM com adição de diferentes complexantes, dentre eles o EDTA, na mobilização de metais para águas subterrâneas e com base nestes resultados os agentes quelantes testados (EDTA, citrato e pirofosfato) não aumentaram a mobilização de metais em comparação ao tratamento realizado com o oxidante [H₂O₂].

2.3.3.1.2.4 Ácido Glucônico

O AG possui fórmula molecular C₆H₁₂O₇ e, em soluções aquosas a pH neutro forma o íon gluconato, sendo este responsável por atuar como agente complexante. A fórmula estrutural do AG esta apresentada na Figura 2.7.

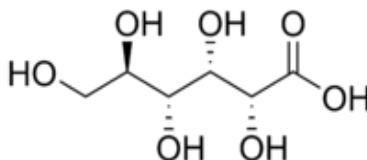


Figura 2.7 - Fórmula estrutural do ácido glucônico.

Este complexante vem sendo aplicado na indústria farmacêutica (cosméticos) e na medicina.

No tratamento de água o AG e o EDTA destacam-se entre os principais complexantes utilizados (PETROBRAS, 2004).

2.3.3.1.2.5 Ácido Oxálico

O ácido oxálico possui fórmula molecular $C_2H_2O_4$, é um ácido orgânico saturado, cuja fórmula estrutural pode ser visualizada na Figura 2.8.

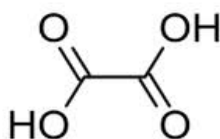


Figura 2.8 - Fórmula estrutural do ácido oxálico.

O AO é amplamente utilizado em diversos ramos da indústria, dentre elas:

a) Indústria têxtil: é empregado no processo de alvejamento em algumas operações de tingimento e impressão.

b) Galvanoplastia: constituinte de muitas formulações, pois dissolve rapidamente a ferrugem e outros depósitos, sendo usado em soluções para limpeza de objetos a serem fosfatizados.

c) Curtume: agente acidificante, branqueador, polidor e sequestrador de ferro presente na água.

d) Indústria madeireira: agente de branqueamento e tratamento de resinas.

e) Indústria de óleos: atua como clarificador de óleos vegetais.

f) Indústria farmacêutica: está relacionado aos processos de fermentação de penicilinas semi-sintéticas e antibióticos.

g) Indústria química: de acordo com Yu et al. (2012), o AO é capaz de complexar ferro presente em lama produzida a partir de processos da Bayer® e após precipitado estes são removidos para que a lama possa ser utilizada na fabricação de materiais refratários.

Segundo Nakagawa & Yamaguchi (2012), o ácido oxálico pode ser formado a partir da degradação de fenol através das reações de Fenton, estando a formação deste complexante diretamente relacionada a dosagem intermitente do Fe^{2+} na reação.

2.3.3.1.2.6 Ácido Tartárico

O AT possui a fórmula molecular $C_4H_6O_6$, e apresenta-se em forma de cristais incolores, sendo um ácido muito solúvel. Em solução aquosa se dissocia formando o íon tartarato que em meio reacional com íons ferrosos disponíveis os complexará mantendo-os na forma ativa e solúvel.

A fórmula estrutural do AT pode ser visualizada na Figura 2.9.

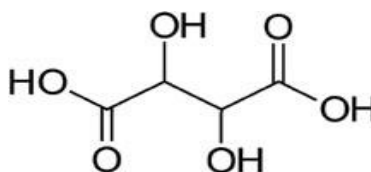


Figura 2.9 - Fórmula estrutural do ácido tartárico.

O AT é um ácido natural, podendo também ser produzido a partir da reação de anidrido malêico com H_2O_2 , é amplamente utilizado pela indústria de alimentos na produção de fermentos. Pesquisas demonstram a aplicação do AT na indústria vinícola mundial sendo responsável no processo de vinificação, pela redução do potássio presente no vinho (DAUDT & FOGAÇA, 2008).

2.3.3.1.3 Variáveis significativas das reações de Fenton e reações de Fenton modificadas

As variáveis consideradas mais importantes para o estudo das RF são o pH, a dosagem do oxidante e do catalisador, pois estes parâmetros determinam as condições de operação das reações e consequentemente à eficiência (DOMÈNECH *et al.*, 2001). Para as RFM considera-se ainda o complexante como significativo na reação. As principais variáveis estão descritas nos itens abaixo.

a) Influência do pH inicial: As RF são totalmente dependente da forma química do ferro presente, por isso, sofre forte influência do pH do meio. Valores de pH próximo a 4,0 são considerados como ideais para as reações de Fenton, uma vez que valores elevados de pH podem diminuir a eficiência de oxidação das reações de Fenton, devido principalmente à formação de $Fe(OH)_3$, que tem baixa atividade e praticamente não reagirá com peróxido de hidrogênio (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Segundo Kuo (1992), o pH ácido das RF é muito importante devido principalmente a estabilidade dos reagentes e a produção dos radicais hidroxila (HOMEM, 2010).

De acordo com Andrade (2005), nas RFM com adição de complexantes orgânicos não se faz necessário que o valor do pH inicial da reação seja ácido, sendo possível a obtenção de reduções significativas de contaminantes sob pH neutro ou básico.

b) *Influência da concentração de íons ferrosos*: Nas RF e RFM, quando se aumenta a concentração de ferro, a taxa de redução do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição de mais fontes ferrosas não altera a velocidade de reação (SANZ *et al.*, 2003).

Quando a concentração de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Porém quando ocorre o contrário o tratamento tem efeito de oxidação química (NEYENS & BAYENS, 2003). Na presença de Fe^{2+} em excesso os íons ferroso capturam radicais $\text{HO}\cdot$ para produção de íons férricos, reduzindo a velocidade da reação.

Para Gromboni *et al.* (2007) os íons Fe^{3+} formados em função da oxidação dos íons Fe^{2+} são responsáveis pela formação de radicais oxidantes adicionais, promovendo maior eficiência de degradação dos compostos orgânicos, demonstrando que em baixa concentração de Fe^{2+} pode apresentar elevada eficiência.

c) *Influência da concentração de peróxido de hidrogênio*: O H_2O_2 é um dos oxidantes mais versáteis que existe superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. O H_2O_2 possui reatividade inferior apenas ao flúor e através de catálise o H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (MATTOS *et al.*, 2003).

A formação de radicais a partir do peróxido de hidrogênio não é possível sem a ativação, mesmo as oxidações mais simples exigem uma ativação como suporte para que se obtenha índices de conversão satisfatórios, o que torna a sua utilização isolada desaconselhável (GOGATE & PANDIT, 2004).

Este oxidante nas RF está diretamente relacionado ao valor do pH. Pois o peróxido de hidrogênio se torna instável em pH alcalino, podendo se decompor (Equação 2.7), ocasionando a perda da sua eficiência de oxidação (CRUZ, 2000).



Apesar dos benefícios, segundo estudo realizado por Borba (2010), em concentrações elevadas do reagente H_2O_2 , em meio aquoso, ocorre perda na eficiência do processo. Parra *et al.* (2000) sugerem que esta perda de eficiência pode ocorrer devido à auto-decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, ou que o excesso de peróxido poderia reagir com os radicais ($\cdot OH$), competindo com o poluente orgânico e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do tratamento.

Este oxidante utilizado nas RF e RFM pode ainda ser utilizado em meio sólido (solo), em concentrações que variam de 100 a 500 mg L⁻¹ e de acordo com o tipo de solo. Porém, concentrações acima de 1200 mg L⁻¹ são consideradas tóxicas (COOKSON, 1995).

Dentre os principais agentes oxidantes o H_2O_2 apresenta significativo potencial redox, conforme pode ser averiguado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Potencial redox dos principais agentes oxidantes.

Espécie	Potencial redox E° (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila ($\cdot OH$)	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH *et al.*, 2001.

Contudo, é imprescindível estabelecer uma dosagem ótima de Fe^{2+} e H_2O_2 no meio reacional, uma vez que o excesso de qualquer um desses reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência das RF, pois tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG & TASSOS, 1997). Sugere-se que a utilização de relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado

tipo de efluente, poderá diminuir a importância de reações de captura do radical hidroxila (CAVALCANTE, 2005).

d) *Influência do complexante*: Desde o século passado, inúmeras substâncias que possuem a propriedade de formar complexos com íons metálicos vêm sendo estudadas.

Os agentes complexantes também são chamados de ionóforos. Eles podem ser substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas contendo átomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc., que possuem elétrons livres, ou seja, pares eletrônicos não compartilhados. De acordo com a posição desses heteroátomos (Figura 2.10), obtém-se uma conformação (3) que apresenta uma cavidade, permitindo a entrada de íons metálicos, resultando na formação do complexo (3- M^{+n}). Neste caso os íons que possuem carga positiva são atraídos pelos pares eletrônicos livres, dispostos simetricamente em relação à cavidade, se “ligando” ao composto devido à ação de forças eletrostáticas, como por exemplo, a formação do complexo (LIN & NETO, 1998).

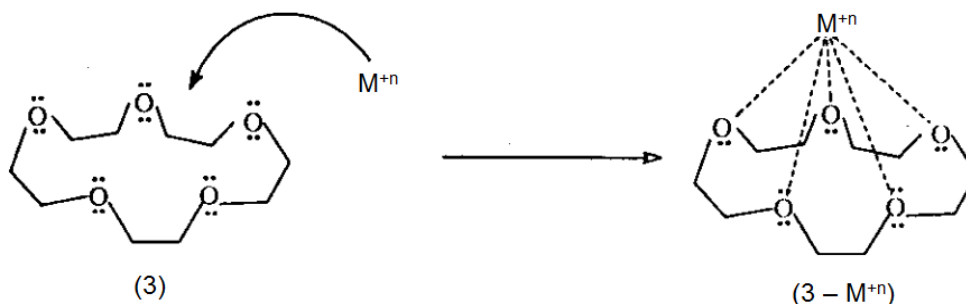


Figura 2.10 – Formação do complexo.

Fonte: Lin & Neto, 1998.

Os complexantes também são utilizados em sistemas de pequeno tamanho e preferencialmente em sistemas fechados de tratamento de água (PETROBRAS, 2004).

No tratamento de efluente os ligantes utilizados têm por finalidade complexar o ferro a fim de mantê-lo solúvel por maior tempo na reação. Estes fazem a complexação do catalisador, antes da disponibilização para o meio reacional, fazendo-se possível a não utilização de H_2SO_4 para acidificar o meio reacional antes do tratamento através das RFM.

a) *Influência da relação molar*: Estudos realizados por Andrade (2005) apontam a importância da utilização da relação molar entre os reagentes e o COT da matriz tratada a fim de promover a redução máxima do COT, é fundamental que esta relação molar entre esteja ajustada e otimizada para a obtenção de resultados significativos de oxidação dos compostos indesejáveis presentes no efluente.

Estes estudos realizados mostraram que a relação molar deve ser avaliada especificamente para cada tipo de efluente, considerando alguns parâmetros de grande impacto sobre o resultado desejado, dentre eles o valor do pH e o potencial redox do meio aquoso (aonde de fato as reações se processam) e, deve-se monitorar as concentrações dos reagentes, para que se promova a completa reação, evitando a formação de compostos intermediários que, normalmente, possuem maior toxicidade que o precursor (efluente não tratado).

Segundo o mesmo autor, em situações cuja relação molar estava em condições distantes da estequiometria desejada os resultados não foram satisfatórios, comprovando que esta condição diminui a cinética da reação e em alguns casos demandam mais reagentes que o necessário, que por sua vez aumentam o custo do tratamento. Constatou-se ainda no estudo que em casos de excesso de alguns dos reagentes ocorre um desequilíbrio químico sendo que a reação é deslocada para a formação de compostos insolúveis como, o Fe^{3+} , além de promover a degradação acelerada do H_2O_2 .

Para Domènech *et al.* (2004), a relação molar entre o H_2O_2 :substrato poderá oscilar entre 2 e 10, entretanto devido às especificidades de cada matriz, essa relação pode chegar a 1000. A relação molar entre H_2O_2 : Fe^{2+} :matriz, pode ser definida no início da reação ou sofrer adição do H_2O_2 durante o processo.

2.3.3.1.4 Reatores químicos

Reatores químicos são dispositivos de processos no qual a transferência de massa, a quantidade de movimento e a energia ocorrem junto a uma reação química, devendo ser conduzidos de uma forma segura e controlável (PETROBRAS, 2008).

Dentre as formas de classificação dos reatores químicos estão o tipo de sistema e as suas configurações físicas. Na Figura 2.11 são apresentados os reatores químicos de acordo com o tipo de sistema: descontínuo e fluxo contínuo.

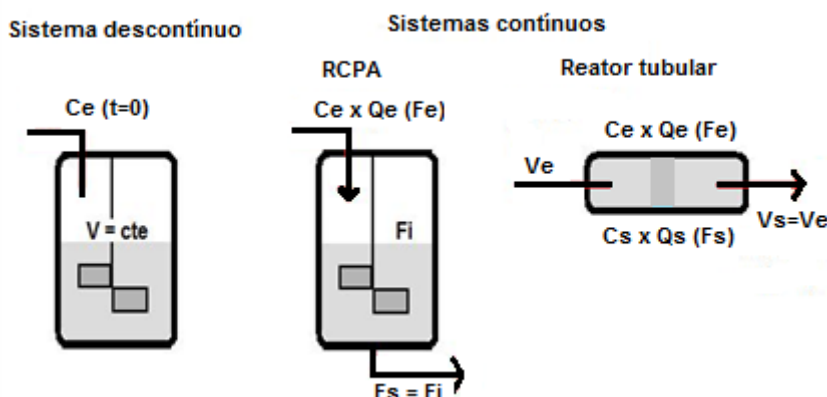


Figura 2.11 - Reatores químicos.

Notas: (C) concentração dos reagentes; (V) volume do reator; (Q) vazão; (F) condições do reator; (RCPR) reator contínuo perfeitamente agitado.

Fonte: Oppenländer (2003), adaptado.

Na classificação dos reatores químicos em termos de configurações físicas encontradas, existem basicamente dois tipos: o reator tanque e o reator tubular.

O reator tanque é um reator que pode ser operado numa variedade de formas: descontínuo, semi-descontínuo e fluxo contínuo.

A Figura 2.12 apresenta exemplo de reator descontínuo e semi-descontínuo, com a entrada e descarga dos reagentes, assim como, os produtos da reação.

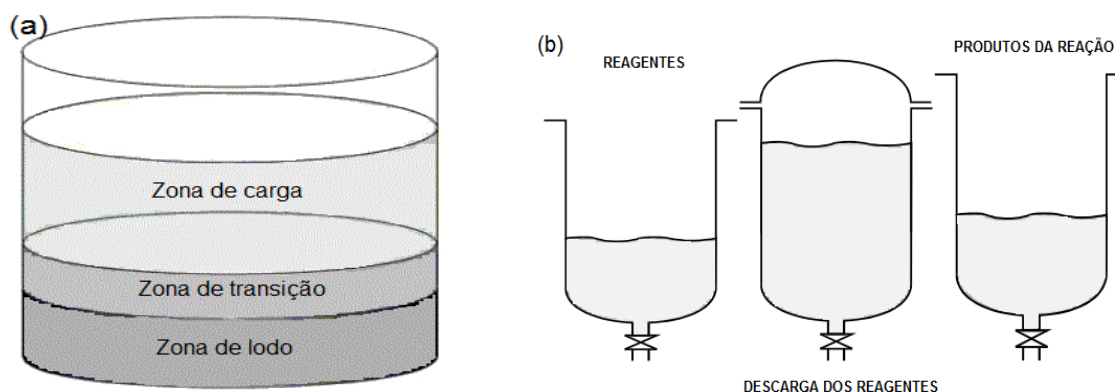


Figura 2.12 - Reator descontínuo (a) e reator semi-descontínuo (b).

Fonte: Santos *et al.*, 2006.

O segundo tipo de reator de acordo com as características físicas é o reator de fluxo contínuo (Figura 2.13). Estes quase que invariavelmente, são preferíveis aos reatores descontínuo, quando a capacidade de processamento requerida é grande.

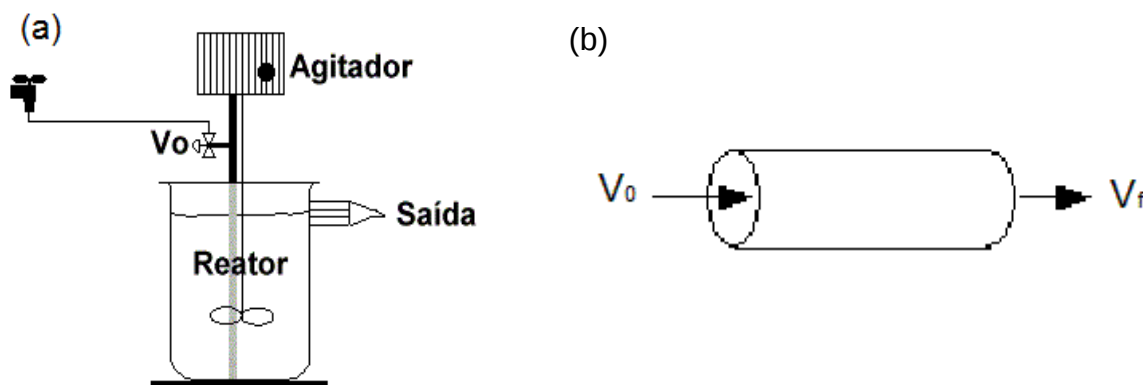


Figura 2.13 - Reator tanque agitado fluxo contínuo (a) e reator tubular pistão (b).

Contudo, a decisão para selecionar um modo de processamento descontínuo ou contínuo, envolve questões de ordem econômica, modo de operação e rendimento do produto a ser confeccionado ou o efluente a ser tratado.

2.4 Legislações ambientais e padrões de lançamentos

A criação de leis, decretos, portarias e normativas com intuito de preservar a qualidade da água no Brasil teve início em meados da década de 1930, através do Decreto das Águas 24.643 de 1934 que em seu artigo 109º determina que: “A ninguém é lícito conspurcar ou contaminar as águas, com prejuízo de terceiros” (BRASIL, 1934).

Em 1988 a Constituição Brasileira através do artigo 225 prevê que todos tenham o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações (BRASIL, 1988).

Com intuito de preservar a qualidade das águas no país, novas legislações foram criadas, estabelecendo padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos.

Estas novas regras de conduta auxiliam na gestão deste recurso por parte do poder público e prevê formas eficazes de atuação pelo setor privado, resultando na minimização da poluição hídrica.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357 de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Na Resolução 357 de 2005 do CONAMA em seu Art. 32º está previsto que nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.

Neste artigo em seu § 1º é determinado que nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente:

- I - atender às condições e padrões de lançamento de efluentes;
- II - não ultrapassar as condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência e;
- III - atender a outras exigências aplicáveis.

Entretanto, devido à necessidade de complementação da lei, foram realizadas as alterações previstas na Resolução 397 de 2008; 410 de 2009 e 430 de 2011 através do CONAMA (BRASIL, 2005).

O CONAMA por meio da Resolução 410 de 2009 prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no Art. 44º da Resolução 357 de 2005, e no Art. 3º da Resolução 397 de 2008 por mais seis meses a partir da data de publicação.

A Resolução 357 de 2005 do CONAMA foi alterada parcialmente e complementa através da Resolução 430 de 2011 deste mesmo órgão e está previsto em seu Art. 3º que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos hídricos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Na Tabela 2.9 estão descritas as novas alterações previstas em comparação a lei precursora, respectivo aos parâmetros usuais de caracterização de efluente têxtil, para lançamento em corpo hídrico de Classe II, costumeiramente o receptor destes efluentes na região Oeste do Paraná.

Tabela 2.9 - Padrões de lançamento de efluentes em corpo hídrico classe II segundo Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Parâmetros	Resoluções do CONAMA			Unidade
	357/2005	397/2008	430/2011	
Cor	75,0	n.a	n.a	Pt-Co
COT	SS	n.a	n.a	mg C L ⁻¹
DQO	-	n.a	n.a	mg O ₂ L ⁻¹
Ferro total	-	n.a	n.a	-
Ferro dissolvido	0,3	15,0	15,0	mg Fe L ⁻¹
Nitrato	10,0	n.a	n.a	mg Fe L ⁻¹
N. amoniacal	0,5 a 3,7*	20,0	20,0	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺
pH	6,0 a 9,0	n.a	5,0 a 9,0	-
Sulfato	250	n.a	n.a	mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻
Turbidez	100	n.a	n.a	NTU

Notas: (N) Nitrogênio; (DQO) Demanda química de oxigênio; (*) imprescindível considerar o valor do pH; (-) não especificado nestas Resoluções; (n.a) não alterado; (SS) valor máximo de 10 mg L⁻¹ previsto somente para águas classificadas como Salinas ou Salobras.

Considerando ainda a Resolução 430 de 2011 do CONAMA em seu Art. 3º, parágrafo único:

O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica:

I - acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou;

II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor. Este parágrafo único poderá também ser aplicado a padrões de lançamento não especificados por esta Resolução cujo órgão ambiental competente julgar pertinente existir.

Contudo, é fundamental que se desenvolva e aprimore constantemente os métodos de tratamento de efluentes para possibilitar o lançamento destes em corpos hídricos dentro dos padrões exigíveis pelas legislações.

CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos, assim como os procedimentos experimentais e analíticos utilizados para avaliar a eficiência das RF e RFM no tratamento de efluente têxtil.

Abaixo segue o fluxograma do processo de beneficiamento têxtil utilizado pela Lavanderia Industrial de beneficiamento têxtil aonde foi coletado o efluente para realização dos experimentos e análises através das RF e RFM.

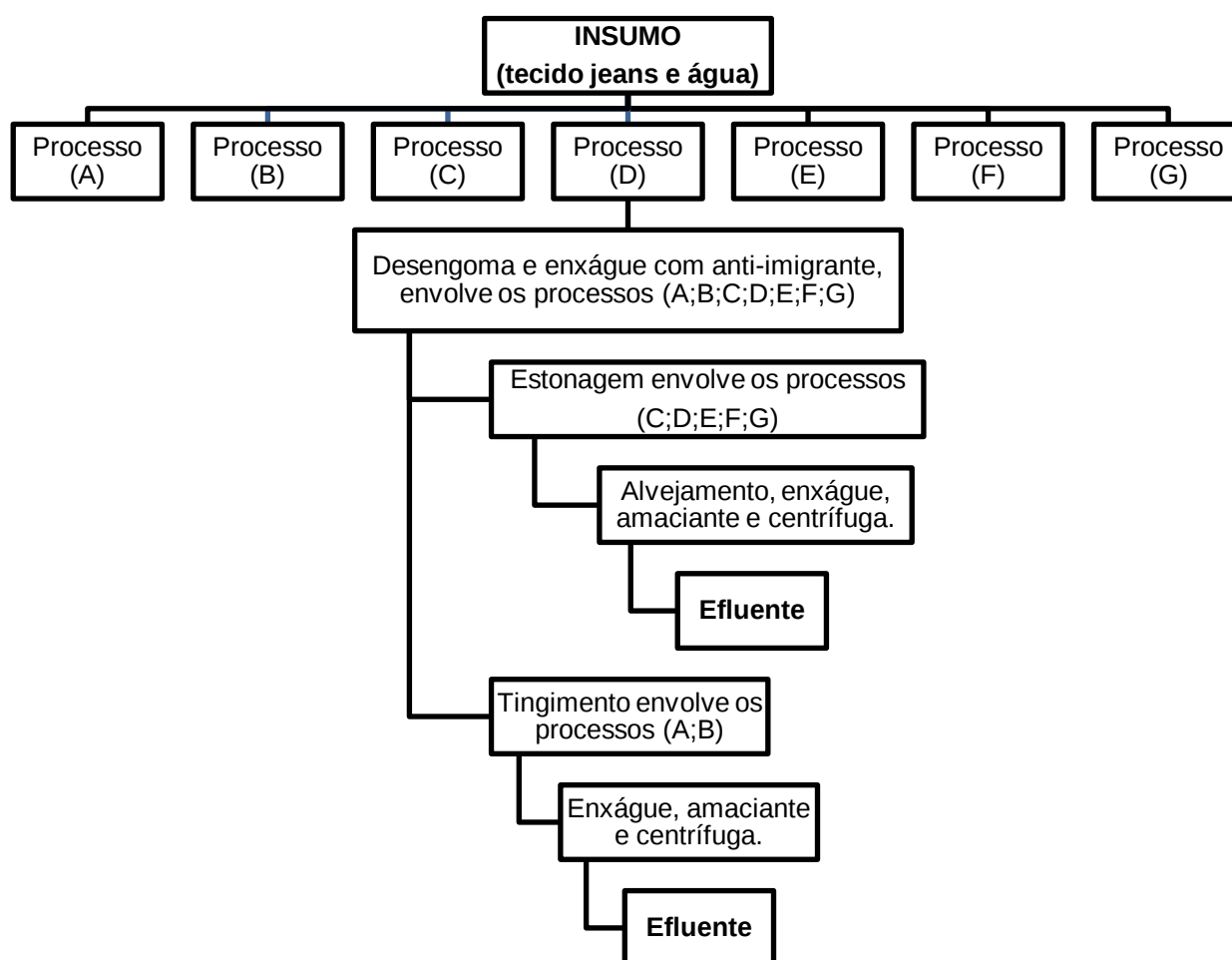


Figura 3.1 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.

Notas: (A) Processo tingimento; (B) Processo tingimento “sujinho”; (C) Processo amaciado; (D) Processo super Stone; (E) Processo clareamento; (F) e (G) Processo Jeans claro.

3.1 Efluente

O efluente têxtil real (ETR) não tratado foi fornecido por uma lavanderia industrial instalada no município de Céu Azul – Paraná, o qual possui alta carga de poluentes orgânicos e inorgânicos, além de elevada coloração, necessitando de tratamento para despejo final em corpo hídrico.

O efluente foi coletado na saída do processo sem qualquer tratamento, químico ou biológico num volume total de 250 L. Depois de homogeneizado o efluente foi encaminhado ao Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPA) aonde permaneceu acondicionado para posterior realização dos experimentos e análises.

3.2 Reagentes das reações de Fenton

O peróxido de hidrogênio (30% v/v, P.A.), os reagentes, os padrões e os solventes utilizados nas RF e RFM para o tratamento do efluente têxtil apresentaram grau de pureza analítica.

3.3 Reator

Foi utilizado reator em escala laboratorial em sistema descontínuo, aberto, sem agitação, sob temperatura ambiente. Para o tratamento do efluente nas RF e RFM, o reator era constituído por um béquero de borossilicato com volume máximo de 250 mL (9,3 cm de altura x 7,8 cm diâmetro).

3.4 Procedimento experimental

Com intuito de identificar a melhor relação molar e concentração dos reagentes envolvidos nas reações de Fenton, foi realizado testes preliminares através do tratamento do efluente têxtil sob variadas relações molares entre $[COT:Fe^{2+}:H_2O_2]$ e $[COT:Fe^{2+}:complexante:H_2O_2]$, respectivos as RF e RFM.

Nas RF, antes de cada descontínuo experimental, o valor do pH inicial do efluente era ajustado a 3,0 utilizando H_2SO_4 (3 mol L^{-1}), o procedimento consistiu em

adicionar 250 mL do efluente não tratado ao reator, seguido da adição do oxidante e do catalisador.

Para as RFM a matriz era submetida a tratamento com valores de pH inicial ajustado a 1,0; 4,0; 7,0; 10,0 e 13,0. O procedimento consistiu na adição de 250 mL do efluente têxtil ao reator, seguido do oxidante e uma solução contendo o catalisador e o complexante. O tratamento do efluente têxtil através das RF e RFM ocorreu durante 24 h sem agitação, em sistema aberto e sem aquecimento.

Na etapa de otimização das reações, foram utilizados nos experimentos a melhor relação molar definida nos testes preliminares para o $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$ nas RF e $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{complexante}:\text{H}_2\text{O}_2]$ para as RFM.

Especificamente a concentração molar de Fe^{2+} utilizada no processo é a soma do ferro contido no sulfato ferroso heptahidratado e o ferro disponibilizado pelo efluente não tratado.

Foram utilizadas as mesmas relações molares e concentração dos reagentes para as RF e RFM, entretanto nos testes preliminares fez-se o tratamento do efluente com os complexantes: AA; AC, EDTA; AG; AO e AT, individualmente em cada experimento, a fim de identificar o complexante de maior eficácia no processo.

Após a realização de cada experimento, alíquotas do efluente tratado através das RF e RFM tiveram suas reações cessadas com a adição da enzima catalase bovina. A concentração de catalase utilizada (2 mg L^{-1}) seguiu a metodologia descrita por Malato *et al.* (2002), o qual afirma ser esta à concentração suficiente para decompor até 20 mmol L^{-1} de H_2O_2 . As análises de COT, H_2O_2 residual, cor e turbidez precederam a adição da catalase bovina e posteriormente ao procedimento de decomposição do H_2O_2 foi realizada a análise do parâmetro físico-químico DQO.

Na otimização do tempo, alíquotas do efluente tratado através das RF e RFM eram retiradas em 0, 3; 6; 9; 12; 15; 18; 21 e 24 h, e realizado análises dos parâmetros físico-químicos avaliados neste estudo.

3.4.1 Testes preliminares

Com intuito de averiguar as relações molares de maior significância para a redução da cor, COT, DQO e turbidez, foram realizados testes preliminares sob diferentes concentrações molares dos reagentes, conforme descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Testes das diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton.

Tratamento	Relação molar		
	COT	Fe ²⁺	H ₂ O ₂
Reações de Fenton	1	1	1
	1	1	25
	1	1	100
	1	0,5	25
	1	2	25
	1	10	25
	0,5	1	25
	2	1	25
	10	1	25

Notas: (COT) carbono orgânico total; (Fe²⁺) ferro; (H₂O₂) peróxido de hidrogênio.

Os testes preliminares das RFM, sob diferentes concentrações molares dos reagentes, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Testes das diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas.

Tratamento	Relação molar			
	COT	Fe ²⁺	Complexante	H ₂ O ₂
Reações de Fenton modificadas	1	1	1	1
	1	1	1	25
	1	1	1	100
	1	1	0,5	25
	1	1	2	25
	1	1	10	25
	1	0,5	1	25
	1	2	1	25
	1	10	1	25

Notas: (COT) carbono orgânico total; (Fe²⁺) ferro; (H₂O₂) peróxido de hidrogênio.

3.5 Otimização das variáveis nas reações de Fenton e reações de Fenton modificadas

Para determinar as condições ótimas dos parâmetros operacionais do reator (POR) visando identificar a máxima eficiência das RF e RFM, foi proposto o delineamento experimental.

3.5.1 Delineamento experimental e análise estatística

O delineamento experimental determinado para as RF e RFM, seguiu a metodologia descrita por Barros Neto *et al.* (2007), e foi selecionado visando à minimização da realização de experimentos e análises de tal forma que a qualidade estatística fosse preservada.

No estudo foram realizados dois Delineamentos do Composto Central Rotacional (DCCR). O DCCR $2^2 + 4$ axiais com quadruplicata no ponto central para as RF totalizando 12 experimentos, e o DCCR $2^4 + 8$ axiais com quadruplicata no ponto central totalizando 28 experimentos utilizado nas RFM. Utilizou-se dos resultados obtidos para identificar as condições ideais de operação do reator.

Os níveis apresentados neste estudo são referentes à relação molar entre os reagentes envolvidos em cada reação. Na Tabela 3.3 encontram-se os níveis das variáveis estudadas nas RF, considerando o ponto central o melhor resultado obtido nos testes preliminares, estes valores de relação molar foram convertidos para concentração dos reagentes em g L^{-1} .

Tabela 3.3 - Níveis das variáveis das reações de Fenton.

Reagentes	Variáveis	Níveis (g L^{-1})				
		-1,414	-1	0	1	+1,414
H_2O_2	q_1	0,117	0,20	0,40	0,60	0,683
Fe^{2+}	q_2	0,023	0,04	0,08	0,12	0,137

Notas: (COT) carbono orgânico total; (Fe^{2+}) ferro; (H_2O_2) peróxido de hidrogênio.

A Tabela 3.4 apresenta os níveis das variáveis das RFM com adição dos complexantes orgânicos que apresentaram a maior redução dos parâmetros físico-químicos cor, COT, DQO e turbidez, definidos nos testes preliminares.

Tabela 3.4 - Níveis das variáveis das reações de Fenton modificadas.

Variáveis das RFM	Variáveis	Níveis (g L ⁻¹)				
		-2	-1	0	1	+2
H ₂ O ₂	q_1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Fe ²⁺	q_2	0,02	0,05	0,08	0,11	0,14
Complexante (¹)	q_3	0,01	0,20	0,30	0,40	0,50
Complexante (²)	q_3	0,04	0,14	0,24	0,34	0,44
pH inicial	q_4	1	4	7	10	13

Notas: (RFM) reações de fenton modificadas; (¹) melhor complexante utilizado, (²) segundo melhor complexante.

Na Tabela 3.5 estão apresentados os valores do DCCR 2² + 4 axiais com quadruplicata no ponto central utilizados nas RF, com as respectivas condições experimentais.

Tabela 3.5 - Delineamento do composto central rotacional 2² + 4 axiais com quadruplicata no ponto central das reações de Fenton.

Experimento	Condições experimentais	
	q_1	q_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	-1,414	0
10	0	-1,414
11	1,414	0
12	0	1,414

Notas: (q_1) H₂O₂; (q_2) Fe²⁺.

Na Tabela 3.6 encontram-se os valores do DCCR 2⁴ + 8 axiais com quadruplicata no ponto central, utilizados para as RFM com adição dos complexantes orgânicos que apresentaram os melhores resultados de redução do parâmetro físico-químico definidos nos testes preliminares.

Tabela 3.6 - Delineamento do composto central $2^4 + 8$ axiais com quadruplicata no ponto central rotacional utilizado nas reações de Fenton modificadas.

Experimento	Condições experimentais			
	q_1	q_2	q_3	q_4
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0

Notas: (q_1) H_2O_2 ; (q_2) Fe^{2+} ; (q_3) complexante; (q_4) pH.

Os indicadores de eficiência dos experimentos realizados através do delineamento experimental foram às reduções do COT e DQO, pois os resultados de turbidez e cor apresentaram-se elevados e muito similares entre si, o que indica que estes parâmetros estão atrelados à redução do COT e da DQO.

Os resultados obtidos foram analisados através do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc) no modo *experimental design*, sendo realizadas análises dos principais efeitos de interação, análise de variância (ANOVA) e gráficos tridimensionais de superfícies de respostas.

3.6 Determinações analíticas

As metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado e não tratado, seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005). Em análises específicas foram utilizadas as metodologias descritas por (FREIRE *et al.*, 1998) e (OLIVEIRA *et al.*, 2001), conforme descrito na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Métodos analíticos utilizados para quantificar os parâmetros físico-químicos estudados.

Parâmetros	Unidade	Método	Metodologia
Cor	g L ⁻¹ Pt-Co	Colorimétrico	APHA, 2005
COT	mg C L ⁻¹	Oxidação catalítica por combustão a 680 °C	APHA, 2005
DQO	mg O L ⁻¹ O ₂	Espectroscopia Visível	Freire <i>et al.</i> , 1998
Ferro dissolvido	mg Fe L ⁻¹	Espectroscopia Visível	APHA, 2005
Ferro total	mg Fe L ⁻¹	Espectrometria de absorção atômica	APHA, 2005
Nitrato	mg L ⁻¹ N-NO ₃	Redução em coluna de cádmio	APHA, 2005
Nitrogênio amoniacal	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	Espectroscopia Visível	APHA, 2005
Nitrogênio total	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	Espectroscopia Visível	APHA, 2005
H ₂ O ₂ residual	mg L ⁻¹	Espectroscopia Visível	Oliveira <i>et al.</i> , 2001
pH	---	Potenciométrico	APHA, 2005
Sulfato	mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	Turbidimétrico	APHA, 2005
Turbidez	NTU	Nefelométrico	APHA, 2005

Notas: (APHA) American Public Health Association; (NTU) unidade nefelométrica de turbidez.

Neste estudo, foram realizadas triplicatas das análises do efluente não tratado e tratado (submetido a tratamento através das RF e RFM), sendo apresentados os resultados respectivos às médias obtidas.

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do efluente têxtil não tratado

Com intuito de averiguar a eficiência dos tratamentos propostos neste estudo, fez-se a caracterização físico-química e espectro de absorção molecular do efluente têxtil não tratado, os resultados podem ser averiguados respectivamente na Tabela 4.1 e Figura 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização físico-química do efluente não tratado.

Parâmetro / Elemento	Efluente têxtil Valor $\pm$ desvio padrão	Unidade
Cor	2950 $\pm$ 0,25	g L ⁻¹ Pt-Co
COT	74,11 $\pm$ 3,19	mg C L ⁻¹
DQO	1158,9 $\pm$ 12,62	mg O ₂ L ⁻¹
Ferro total	4,23 $\pm$ 0,05	mg L ⁻¹
Nitrato	n.a	mg L ⁻¹
N amoniacal	8,72 $\pm$ 0,11	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺
N kjedhal	n.a	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺
N orgânico	n.a	mg L ⁻¹
pH	6,71 $\pm$ 0,20	-
Sulfato	71,44 $\pm$ 0,40	mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻
Turbidez	686,9 $\pm$ 3,95	NTU

Notas: (COT) carbono orgânico total; (DQO) demanda química de oxigênio; (N) nitrogênio; (NTU) unidade nefelométrica de turbidez; (n.a) não avaliado devido à alta coloração do efluente.

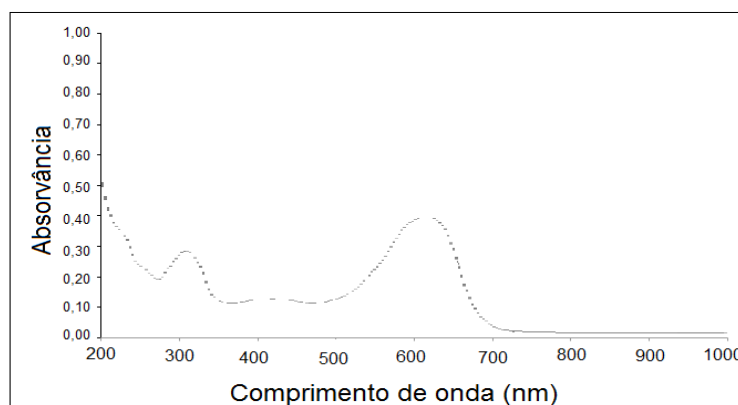


Figura 4.1 - Espectro de absorção molecular do efluente não tratado.

Os parâmetros nitrato, nitrogênio orgânico e kjedhal não foram avaliados devido a interferência da cor 2950 Pt-Co do efluente bruto na realização das análises.

4.2 Tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton

Os experimentos tiveram o objetivo de avaliar a eficiência das RF na redução da cor, COT, DQO e turbidez, considerando a relação molar entre o COT do efluente, o catalisador e o oxidante [COT:Fe²⁺:H₂O₂].

Com intuito de identificar os melhores resultados de redução dos parâmetros físico-químicos, fez-se o tratamento do efluente sob diferentes relações molares conforme descrito na Tabela 3.1. Ressalta-se que a relação molar do ferro é representada pela proporção deste contido no sulfato ferroso heptahidratado, acrescido da contribuição de Fe²⁺ pelo efluente não tratado, o qual apresentou quantidade significativa do mesmo, conforme apresentado na Tabela 4.1.

4.2.1 Testes preliminares da relação molar para as reações de Fenton

Foram realizados testes preliminares sob diferentes relações molares entre o [COT:Fe²⁺:H₂O₂], conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton.

Exp.	COT (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
				Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1 (0,07)	1 (0,08)	1 (0,016)	83,69	14,17	30,76	81,85
2	1 (0,07)	1 (0,08)	25 (0,4)	97,83	92,20	93,46	99,01
3	1 (0,07)	1 (0,08)	100 (1,6)	98,95	89,90	94,11	99,70
4	1 (0,07)	0,5 (0,04)	25 (0,4)	96,40	87,38	81,34	93,64
5	1 (0,07)	2 (0,16)	25 (0,4)	84,70	43,64	64,56	80,80
6	1 (0,07)	10 (0,8)	25 (0,4)	70,52	4,75	32,72	69,00
7	0,5 (0,07)	1 (0,08)	25 (0,4)	80,37	69,28	72,94	91,23
8	2 (0,07)	1 (0,08)	25 (0,4)	86,77	58,5	69,13	90,07
9	10 (0,07)	1 (0,08)	25 (0,4)	81,00	49,81	18,5	87,55

Notas: (Exp) experimento; (COT) carbono orgânico total; (DQO) demanda química de oxigênio.

Respectivo ao COT constatou-se que em médias concentrações ($0,4 \text{ g L}^{-1}$) ou elevadas ($1,6 \text{ g L}^{-1}$) de H_2O_2 obteve-se resultados próximos a 90% de redução deste parâmetro.

Em relação à DQO pode-se constatar que o tratamento do efluente considerando a relação molar [1:1:25] possibilitou a redução de 93,46% da DQO, com o acréscimo do oxidante [1:1:100] a redução deste parâmetro foi de 94,11%. Estes resultados próximos de redução da DQO com significativo aumento do oxidante permite a escolha da concentração do reagente visando minimizar a possibilidade de criação de sub-produtos tóxicos.

A menor redução do COT foi atingida quando submetido o efluente a tratamento sob relação molar [1:10:25] respectivo ao $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2]$

Os resultados de turbidez e cor não foram significativos para a definição da melhor relação molar, pois exceto a relação [1:10:25] todas as respostas experimentais apresentam reduções acima de 80% e próximas entre si.

A redução dos parâmetros físico-químicos cor, COT, DQO e turbidez apresentaram os melhores resultados quando se respeitou a relação molar [1:1] entre o COT contido no efluente e o catalisador, e quanto mais distante se apresentou esta relação menores foram os resultados obtidos.

Constatou-se ainda que o aumento do oxidante as RF de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ para $1,6 \text{ g L}^{-1}$ apresentou reduções similares dos parâmetros avaliados. No entanto, a fim de reduzir custos com reagentes e considerando redução de 92,2% do COT, a relação molar [1:1:25] foi definida como o nível central do DCCR $2^2 + 4$ axiais com quadruplicata utilizado nas RF.

4.2.2 Delineamento experimental e análise estatística dos resultados obtidos para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton

O DCCR $2^2 + 4$ axiais com quadruplicata no ponto central e os resultados obtidos na redução da cor, COT, DQO e turbidez através das RF utilizadas no tratamento de efluente têxtil estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados do DCCR $2^2 + 4$ axiais com quadruplicatas no ponto central, para a redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil submetido a tratamento através das reações de Fenton com valor fixo de pH (3,0).

Exp.	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
			Cor	COT	DQO	Turbidez
1	-1 (0,2)	-1 (0,04)	97,78	72,03	79,55	98,89
2	1 (0,6)	-1 (0,04)	97,36	76,91	81,29	99,91
3	-1 (0,2)	1 (0,12)	92,61	58,37	61,16	80,28
4	1 (0,6)	1 (0,12)	98,92	69,86	78,30	99,62
5	0 (0,4)	0 (0,08)	99,29	92,01	94,19	99,70
6	0 (0,4)	0 (0,08)	99,19	90,95	93,81	99,48
7	0 (0,4)	0 (0,08)	99,32	91,55	92,07	99,49
8	0 (0,4)	0 (0,08)	99,25	92,13	93,61	99,50
9	-1,414 (0,117)	0 (0,08)	98,81	66,17	71,08	96,64
10	0 (0,4)	-1,414 (0,023)	97,97	70,54	80,90	99,44
11	1,414 (0,683)	0 (0,08)	98,31	76,37	88,13	99,90
12	0 (0,4)	1,414 (0,137)	96,42	59,38	65,88	88,35

Notas: (Exp) experimento; (COT) carbono orgânico total; (DQO) demanda química de oxigênio.

Observa-se nos resultados apresentados na Tabela 4.3 que a redução média da DQO apresentou variações entre 61,16% e 94,19%, enquanto o COT apresentou reduções entre 58,37% e 92,13%.

Para as respostas de redução de cor e turbidez, nenhuma variável foi significativa, pois estas apresentaram resultados de redução acima de 80, indicando que as respostas estão atreladas a redução da DQO e do COT, principais resultados avaliados no estudo.

Os valores de redução do COT e DQO foram analisados estatisticamente combinando as ações entre as variáveis, utilizando o modelo estatístico apresentado na Equação 4.1.

$$R = B_0 + (B_1 * X_1) + (B_2 * X_2) + (B_{11} * X_1^2) + (B_{22} * X_2^2) + (B_{12} * X_1 * X_2) \quad (4.1)$$

Notas: R é a resposta experimental (COT e DQO g L⁻¹); B_0 é o intercepto; B_1 , B_2 , B_{11} , B_{22} e B_{12} são os coeficientes dos termos da equação; X_1 e X_2 são as variáveis ($[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$) como termos lineares da equação; X_{12} e X_{22} são as variáveis ou fatores como termos quadráticos da equação e $X_1.X_2$ é a interação entre os fatores.

Os resultados obtidos apresentaram excelente ajuste do modelo entre os valores previstos e observados para a redução do COT ($r^2=0,996$) e da DQO ($r^2=0,992$), conforme pode ser visualizado na Figura 4.2.

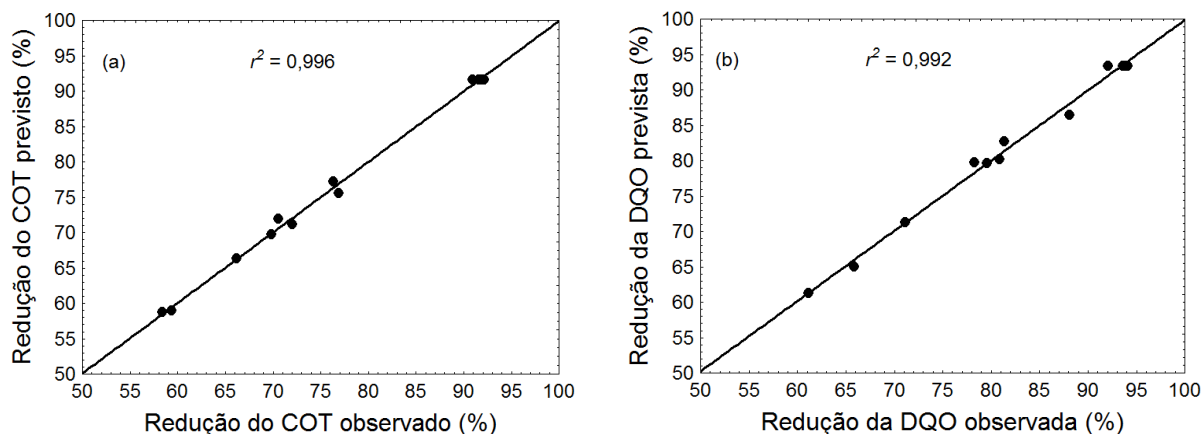


Figura 4.2 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e DQO (b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton.

O efeito das interações, com nível de significância de 95% ($p<0,05$) respectivo a redução do COT estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1); (Fe^{2+} (a_2); para a redução do COT nas reações de Fenton com nível de significância de 95% ($p<0,05$).

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	t_{est}	p -valor
q_0	a_0	91,67	0,52	177,21	<0,05
q_1	a_1	7,60	0,73	10,52	<0,05
$(q_1)^2$	b_{11}	-19,89	0,82	-24,31	<0,05
q_2	a_2	-9,08	0,73	-12,47	<0,05
$(q_2)^2$	b_{22}	-25,83	0,81	-31,95	<0,05
$q_1 \times q_2$	b_{12}	3,31	1,03	3,19	<0,05

Notas: (t_{est}) t-estatístico; $r^2 = 0,996$.

De acordo com o efeito das interações, pode-se identificar que o resultado do t -estatístico de cada coeficiente é superior a 2 em valor absoluto, confirmando que

as variáveis (a_1) e (a_2) das RF tem significância estatística e que todos os coeficientes são expressivos ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

O efeito positivo ($a_1 > 0$) em termos lineares sugere que o aumento das $[H_2O_2]$, resultará na maior redução do COT contido no efluente. Assim como o efeito negativo ($(a_2 < 0)$; $(b_{22} < 0)$) em termos lineares e quadráticos da $[Fe^{2+}]$ indica que a redução do catalisador na reação proporcionará a maior eficiência das RF em relação à redução do COT.

Constatou-se que a relação molar entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 apresentado no coeficiente ($b_{12} < 0,05$) é significativa, e que o aumento ou a redução de um dos reagentes está diretamente relacionado ao resultado do parâmetro físico-químico avaliado.

O efeito das interações, com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) respectivo à redução da DQO pode ser observado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1); (Fe^{2+} (a_2); para a redução da DQO nas reações de Fenton com nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	t_{es}	p -valor
q_0	a_0	93,45	0,68	137,59	<0,05
q_1	a_1	10,76	0,96	11,15	<0,05
$(q_1)^2$	b_{11}	-14,59	1,08	-13,53	<0,05
q_2	a_2	-10,63	0,96	-11,06	<0,05
$(q_2)^2$	b_{22}	-20,56	1,07	-19,29	<0,05
$q_1 \times q_2$	b_{12}	7,72	1,36	5,66	<0,05

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

Verificou-se que os coeficientes e suas interações em termos lineares e quadráticos ((a_1) ; (b_{11}) ; (a_2) ; (b_{22}) e (b_{12})) são significativos ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$) e possuem t -estatístico superior em valor absoluto a 2.

O efeito positivo ($a_1 > 0$) em termos lineares sugere que o aumento da $[H_2O_2]$ proporcionará a maior eficiência do processo em relação à redução da DQO. O efeito negativo ($(a_2 < 0)$; $(b_{22} < 0)$) indica que a redução das concentrações de $[Fe^{2+}]$ proporcionará a maior eficiência das RF em relação à redução da DQO.

Tanto a ação do H_2O_2 e Fe^{2+} isoladamente, quanto à interação ($b_{12} < 0,05$) têm influência significativa nas RF para a redução do parâmetro físico-químico DQO.

A alta eficiência deste processo corrobora com o descrito por diversos autores (NEYENS & BAEYENS, 2003; KUO, 1992), os quais afirmam que as reações de Fenton apresentam alta eficiência quando submetido à matriz a tratamento sob valor de pH em inferior a 4, o qual mantém a eficiência da oxidação evitando a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e a rápida decomposição do H_2O_2 .

A maior redução da DQO conforme descrito na Tabela 4.3, é similar aos resultados obtidos por Manenti *et al.* (2009), os quais submeteram efluente têxtil sintético a tratamento através das RF resultando na redução de 92% da DQO.

A considerável redução da cor (>90%) do efluente tratado é semelhante aos estudos realizados por (NÚÑEZ *et al.*, 2007) e (SERRA *et al.*, 2009), os quais obtiveram excelentes resultados de descoloração e degradação de corantes têxteis através das reações de Fenton.

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, à significância dos efeitos entre os POR e suas interações foram verificadas pela ANOVA. Os resultados foram obtidos através do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc) e podem ser observados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução do COT e da DQO nas reações de Fenton ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$)

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Est.	
COT	Regressão	1741,77	5	348,35	325,56	4,39	<0,01
	Resíduos	6,42	6	1,07			
	Total	1748,19	11				
DQO	Regressão	1389,3	5	277,86	149,39	4,39	<0,01
	Resíduos	11,16	6	1,86			
	Total	1400,46	11				

Notas: (cal.) calculado; (est.) estatístico ou tabelado.

A ANOVA dos resultados obtidos respectivo ao COT e a DQO demonstrou que o modelo previsto (Equação 4.1) é válido no intervalo de confiança de 95%, resultando em excelente reprodução das respostas experimentais.

Conforme pode ser averiguado na Tabela 4.6 o $F_{\text{calculado}} (325,56) > F_{\text{tabelado}} (4,39)$, assim como o $F_{\text{calculado}} (149,39) > F_{\text{tabelado}} (4,39)$ respectivamente ao COT e a DQO, sendo possível identificar os valores do POR que possuem influência significativa na redução destes parâmetros. Os valores de máxima eficiência do POR estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores de máxima eficiência dos POR das reações de Fenton

Parâmetros	[H ₂ O ₂]	[Fe ²⁺]	UND.
COT	0,44	0,07	(mg C L ⁻¹)
DQO	0,46	0,07	(mg O ₂ L ⁻¹)

Notas: (COT) carbono orgânico total; (DQO) demanda química de oxigênio.

De acordo com os resultados obtidos através do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc), os valores de máxima eficiência do POR apresentaram-se próximos ao nível central do delineamento experimental cuja relação molar era de [1:1:25], mais precisamente esta relação apresentada na análise estatística corresponde a [1:0,9:27,5] e [1:0,9:28,75] respectivo a redução do COT e da DQO.

Os resultados podem ser visualizados no gráfico tridimensional construído com auxílio do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc) apresentados na Figura 4.3.

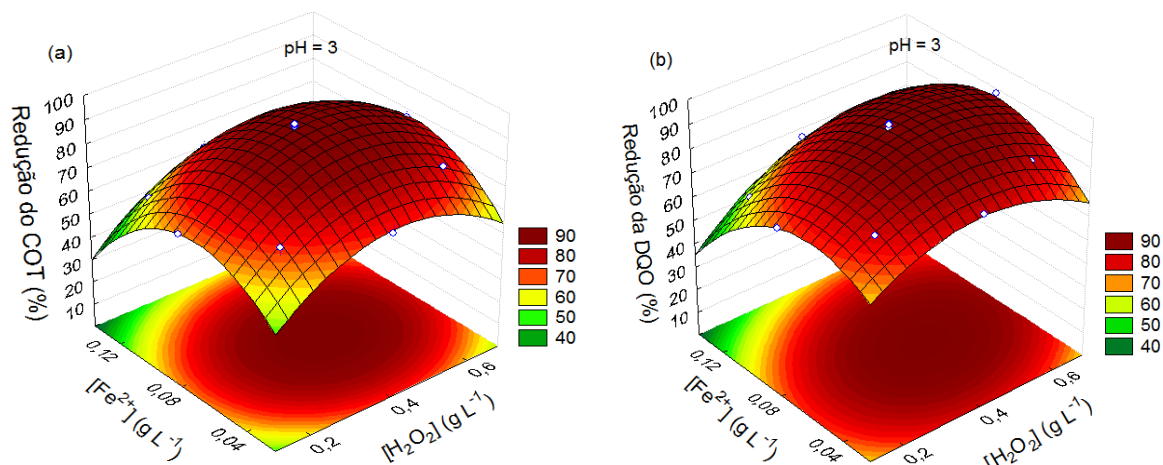


Figura 4.3 - Superfície de resposta em relação à redução do COT (a) e DQO (b), através das reações de Fenton em 24 h de tratamento, manteve-se como constante o valor do pH 3,0.

De acordo com a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência das RF é alcançada quando submetido o efluente a tratamento

sob valor de pH inicial 3,0 respeitando-se a relação molar [1:0,9:27,5] respectivo ao [COT:Fe²⁺:H₂O₂]. Optou-se pela relação molar que considera o COT, pois este parâmetro expressa melhor a mineralização da matéria orgânica contida no efluente.

4.2.3 Monitoramento da degradação do efluente através das reações de Fenton em função do tempo

Com o reator das RF operando nas condições ótimas: pH inicial 3,0 e as concentrações dos reagentes H₂O₂ = 0,44 g L⁻¹ e Fe²⁺ = 0,07 g L⁻¹; foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de tratamento, sendo estes: 0, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h e 24 h. Nestas condições, as RF apresentaram resultados satisfatórios na degradação do efluente têxtil.

Os resultados de redução da DQO, cor, turbidez e COT estão apresentados na Figura 4.4.

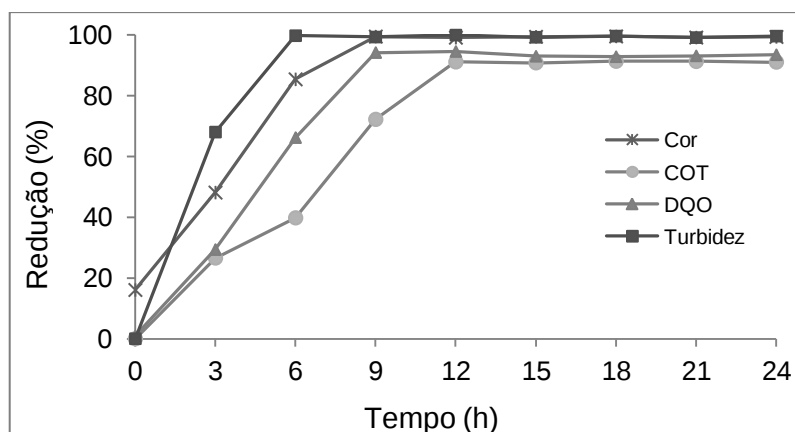


Figura 4.4 - Redução da cor, COT, DQO e turbidez em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes [Fe²⁺:0,07 g L⁻¹]; [H₂O₂: 0,44 g L⁻¹] e pH 3,0.

Em 6 h de tratamento do efluente através das RF, se obteve redução de 99,68% da turbidez, para a máxima redução da cor 99,39% foram necessários 9 h. Os parâmetros COT e DQO obtiveram a máxima redução 91,06% e 94,51%, respectivamente em 12 h de reação.

Os resultados das análises das espécies nitrogenadas podem ser averiguados na Figura 4.5.

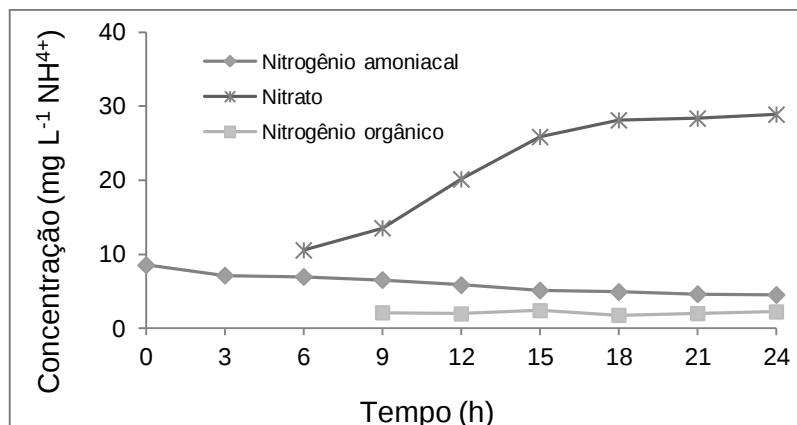


Figura 4.5 - Concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrogênio orgânico em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.

Houve redução do nitrogênio amoniacal e aumento das concentrações de nitrato durante as RF enquanto o nitrogênio orgânico se manteve praticamente estável. Os parâmetros nitrato identificado após 6 h de reação e nitrogênio orgânico após 9 h, sofreram interferência da cor do efluente não sendo possível quantificá-los no início das reações.

Segundo Mello (1984), o nitrato é designado como a fase oxidada no ciclo do nitrogênio, sendo responsável pelo último estágio da oxidação (PINTO, 2006). Segundo o mesmo autor, resultados de análise com altas concentrações de nitratos indicam que a matéria orgânica que entrou em contato com a água encontra-se ou totalmente decomposta ou próxima a máxima mineralização.

Os resultados respectivos ao sulfato podem ser averiguados na Figura 4.6.

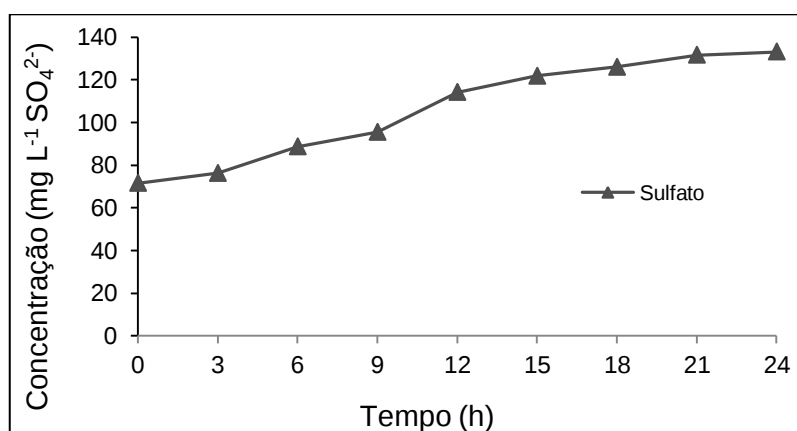


Figura 4.6 - Concentração de sulfato em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.

A concentração de sulfato apresentou aumento durante o tratamento do efluente através das RF, estes resultados podem estar relacionados a degradação dos corantes sulforosos utilizados na indústria têxtil doadora do efluente.

A redução da absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ observados no efluente tratado através das RF está apresentada na Figura 4.7.

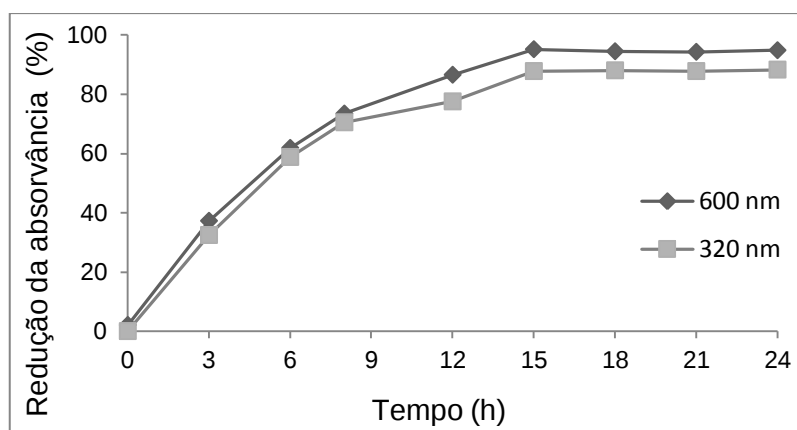


Figura 4.7 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil em função do tempo de tratamento através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}: 0,07 \text{ g L}^{-1}]$; $[\text{H}_2\text{O}_2: 0,44 \text{ g L}^{-1}]$ e pH 3,0.

Os comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) (600 nm e 320 nm) do efluente têxtil apresentaram reduções de 95,17% e 87,80% respectivamente, em 15 h de tratamento. Não foram observadas formações de novas bandas nos espectros de absorção molecular do efluente após o tratamento através das RF.

O monitoramento do comportamento da variação das concentrações de ferro dissolvido está apresentado na Figura 4.8.

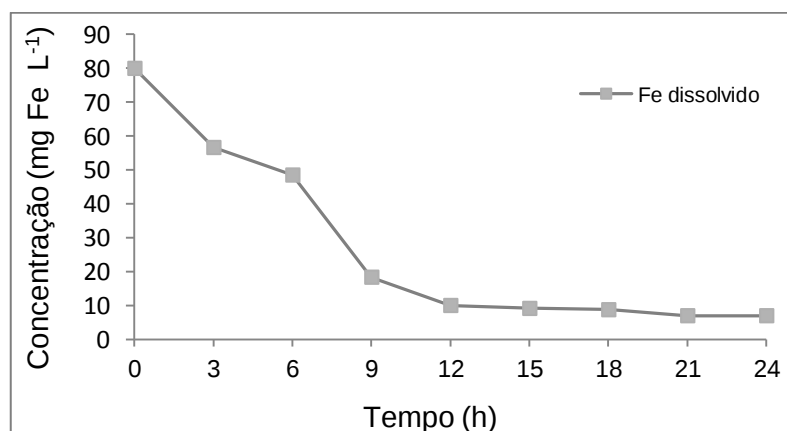


Figura 4.8 - Redução do ferro dissolvido em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}: 0,07 \text{ g L}^{-1}]$; $[\text{H}_2\text{O}_2: 0,44 \text{ g L}^{-1}]$ e pH 3,0.

Houve a redução do ferro dissolvido no decorrer do processo, sendo o ferro dissolvido utilizado primeiramente nas reações de Fenton. A redução do catalisador pode estar também relacionada à formação de outras espécies oxidantes durante as reações, como intermediários de ferro de alta valência como FeO^{3+} e o íon férril FeO^{2+} (SAWYER *et al.*, 1996; BOSSMANN *et al.*, 1998; PARSONS, 2004).

A redução do peróxido de hidrogênio no tratamento do efluente têxtil através das RF está apresentada na Figura 4.9.

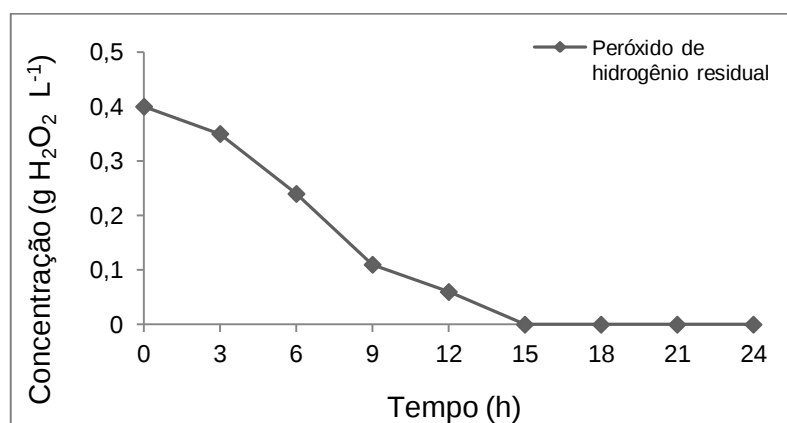


Figura 4.9 - Redução do peróxido de hidrogênio em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.

A redução do H_2O_2 nas RF está diretamente relacionada ao consumo deste oxidante na mineralização da matéria orgânica presente no meio reacional. Constatou-se que em 15 h de reação o peróxido de hidrogênio havia sido totalmente consumido.

Este resultado pode estar relacionado às maiores redução do COT e da DQO, as quais ocorreram enquanto havia oxidante disponível no tratamento do efluente têxtil através das RF.

Outros fatores relacionados à redução do H_2O_2 estão relacionadas as reações indesejadas de decomposição ou intermediários que competem com a reação principal.

A influência do pH nas RF em relação a redução do COT pode ser visualizado na figura 4.10.

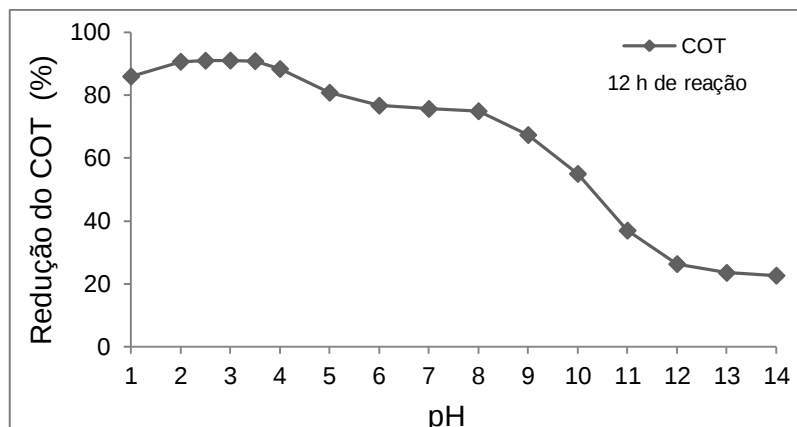


Figura 4.10 - Redução do carbono orgânico total em relação ao pH inicial do efluente através das reações de Fenton, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,07 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e pH 3,0.

Conforme apresentado na Figura 4.10 as RF apresentam resultados satisfatório em relação à redução do COT quando submetido o efluente a tratamento sob valores de pH 2,5; 3,0 e 3,5 atestando que a máxima mineralização de compostos orgânicos ocorre em pH ácido (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Embora os tempos ótimos apresentassem resultados discrepantes entre si, os quais oscilaram entre 6 h e 12 h de reações em relação aos parâmetros avaliados, estes não condizem com os resultados obtidos em estudos realizados por Manenti *et al.* (2009) e Borba (2010), pois ambos atingiram a máxima eficiência do processo em tempo inferior à 1 h.

4.3 Tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas

Estes experimentos tiveram o objetivo de avaliar a eficiência das RFM com a adição de seis complexantes orgânicos isoladamente.

Com intuito de identificar entre os complexantes (ácido cítrico, ácido ascórbico, EDTA, ácido glucônico, ácido oxálico e ácido tartárico) quais apresentavam os melhores resultados de redução dos parâmetros de cor, COT, DQO, e turbidez fez-se o tratamento do efluente sob diferentes relações molares entre o $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{complexante}:\text{H}_2\text{O}_2]$, esta relação molar considerava a contribuição da $[\text{Fe}^{2+}]$ pelo efluente não tratado.

4.3.1 Testes preliminares da relação molar para as reações de Fenton modificadas

Os testes foram realizados sem alteração do valor do pH inicial (6,71), sendo este o pH do efluente não tratado e submetidos a tratamento por período de 24 h. Este tempo foi suficiente para se obter os valores de maior eficiência das RFM. A Tabela 4.8 apresenta os resultados respectivos à redução da cor, COT, DQO e turbidez quando submetido o efluente a tratamento através das RFM com adição do complexante AA.

Tabela 4.8 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez no tratamento de efluente têxtil através das RFM com adição do complexante ácido ascórbico.

Exp.	COT	Fe ²⁺	AA	H ₂ O ₂	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1	1	1	1	80,56	36,99	19,06	91,82
2	1	1	1	25	95,83	59,15	63,79	97,14
3	1	1	1	100	97,65	60,66	71,86	96,72
4	1	1	0,5	25	93,41	53,03	39,05	95,35
5	1	1	2	25	94,06	52,01	35,68	93,00
6	1	1	10	25	95,82	36,48	29,00	97,94
7	1	0,5	1	25	90,12	43,46	42,43	96,66
8	1	2	1	25	87,44	48,64	45,31	91,19
9	1	10	1	25	80,27	31,77	39,92	86,01

Notas: (Exp) experimento; (COT) carbono orgânico total; (AA) ácido ascórbico; (DQO) demanda química de oxigênio.

A melhor relação molar para um período de 24 h de tratamento da matriz através da RFM com adição com complexante AA foi [1:1:1:100].

Constata-se que a relação molar entre o complexante e o catalisador é fundamental para a obtenção da maior redução do COT (60,66%) e da DQO (71,86%), resultados próximos de redução destes parâmetros foram encontrados na relação [1:1:1:25]. Tanto a cor quanto a turbidez apresentaram resultados de redução acima de 80% nas diversas relações molares estudadas.

Observa-se ainda que elevadas ou reduzidas concentrações molares do catalisador em relação ao complexante AA reduzem significativamente a eficácia do

tratamento, entretanto quanto mais se aproxima da relação molar [1:1] maior é a redução do COT.

Apesar do AA possuir a capacidade de reduzir o ferro à forma ferrosa, evitando a formação de complexo insolúvel de hidróxido férrico (BENITO & MILLER, 1996), assim com a formação de radicais hidroxilas (ARUOMA, 1996), sendo responsável ainda pela degradação do contaminantes em pH neutro (FUKUSHIMA *et al.*, 2002) e provedor da descoloração de corantes (VERMA *et al.*, 2003) este complexante não apresentou o melhor resultado de redução do COT para o tratamento de efluente têxtil através das RFM.

O complexante AC apresentou resultados inferiores conforme por ser visualizado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido cítrico.

Exp.	COT	Fe ²⁺	AC	H ₂ O ₂	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1	1	1	1	76,12	11,40	6,08	88,64
2	1	1	1	25	84,09	49,18	62,13	90,33
3	1	1	1	100	88,34	44,78	69,46	89,00
4	1	1	0,5	25	82,52	36,98	55,17	91,46
5	1	1	2	25	84,65	38,06	52,04	85,82
6	1	1	10	25	88,48	22,81	47,22	82,81
7	1	0,5	1	25	87,10	39,00	50,13	86,97
8	1	2	1	25	79,96	23,25	49,03	80,36
9	1	10	1	25	63,34	5,10	19,00	77,76

Notas: (Exp) experimento; (COT) carbono orgânico total; (AC) ácido cítrico; (DQO) demanda química de oxigênio.

O AC não apresentou bons resultados de redução do COT, mesmo quando submetido a diferentes concentrações molares. Observa-se que a maiores reduções do COT foram 49,18 % e 44,78% para as relações molares [1:1:1:25] e [1:1:1:100] respectivamente, enquanto a DQO apresentou reduções acima de 60% nas mesmas condições.

A máxima descoloração foi de 88,48% e a redução da turbidez atingiu valores superiores a 90%.

A baixa mineralização dos compostos orgânicos difere dos resultados obtidos nos estudos realizados por Seol & Javandel (2008), os quais através das RF com o complexante AC obtiveram reduções superiores a 90% do contaminante etileno.

Mesmo com a capacidade de solubilizar componentes minerais, tais como as espécies metálicas (Wasay *et al.*, 1998), o AC não apresentou significativa relevância se comparado aos demais complexantes utilizados neste estudo, quando empregado como complexante nas RFM para o tratamento de efluente têxtil. Entretanto, no tratamento de efluente através dos POA, entende-se que as especificidades das matrizes submetidas a tratamento, podem resultar em diferentes valores de redução dos parâmetros avaliados, ou seja, este complexante poderá apresentar bons resultados através das RFM no tratamento de efluente oriundo de outra matriz.

A Tabela 4.10 apresenta os valores de redução dos parâmetros avaliados quando submetido o efluente têxtil a tratamento através das RFM com adição complexante EDTA.

Tabela 4.10 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido etilenodiaminotetracético.

Exp.	COT	Fe ²⁺	EDTA	H ₂ O ₂	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1	1	1	1	97,56	20,62	6,71	96,62
2	1	1	1	25	95,16	33,32	14,20	96,90
3	1	1	1	100	91,78	35,46	39,46	98,46
4	1	1	0,5	25	92,20	32,10	33,75	97,31
5	1	1	2	25	97,54	26,42	25,30	98,46
6	1	1	10	25	90,39	39,05	42,89	97,84
7	1	0,5	1	25	89,82	22,77	28,71	98,25
8	1	2	1	25	88,95	19,92	20,64	83,60
9	1	10	1	25	87,55	17,81	8,92	77,29

Notas: (Exp) experimento; (COT) carbono orgânico total; (EDTA) ácido etilenodiaminotetracético; (DQO) demanda química de oxigênio.

O complexante EDTA apresentou a menor redução dos parâmetros COT e DQO se comparado aos demais complexantes utilizados isoladamente neste estudo. Obteve-se a maior redução 42,89% da DQO e 39,05 do COT para a relação molar [1:1:10:25], distante das reduções 97,56% da cor e 98,46% da turbidez respectivo a relação molar [1:1:2:25].

Mesmo com a capacidade de quelar íons metálicos dentre eles o ferro conforme descrito por Vogel (1981), em efluente têxtil o EDTA não apresentou significativa degradação dos compostos orgânicos.

Houve discrepância de resultados se considerado a melhor relação molar [1:1:10:25] em comparação aos demais complexantes, os quais apresentaram a relação [1:1] entre o complexante e o catalisador. Melhores resultados foram obtidos com a utilização do ácido glucônico.

As variadas concentrações molares entre [COT:Fe²⁺:AG:H₂O₂] e os resultados dos parâmetros físico-químicos cor, COT, DQO e turbidez estão descritos na Tabela 4.11

Tabela 4.11 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico.

Exp.	COT	Fe ²⁺	AG	H ₂ O ₂	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1	1	1	1	98,16	26,86	40,40	98,64
2	1	1	1	25	98,54	78,96	90,35	98,53
3	1	1	1	100	98,83	76,07	90,00	98,25
4	1	1	0,5	25	96,62	72,26	83,91	98,85
5	1	1	2	25	97,97	59,64	64,38	96,33
6	1	1	10	25	98,50	36,15	55,49	92,10
7	1	0,5	1	25	94,62	74,65	70,62	97,00
8	1	2	1	25	91,87	61,76	62,53	95,15
9	1	10	1	25	86,56	32,58	40,88	91,77

Notas: (EXP) experimento; (COT) carbono orgânico total; (AG) ácido glucônico; (DQO) demanda química de oxigênio.

Dos resultados obtidos em relação ao do COT no efluente, pode-se observar redução máxima de 78,96%, observou-se ainda que o aumento das [H₂O₂] de

[1:1:1:25] para [1:1:1:100] resultaram na diminuição da eficiência destas reações. Segundo estudo realizado por Borba (2010), em concentrações elevadas do reagente peróxido de hidrogênio, em meio aquoso, ocorre perda na eficiência do processo.

Parra *et al.* (2000) sugerem que esta perda de eficiência pode ocorrer devido à auto-decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, ou que o excesso de peróxido poderia reagir com os radicais ($\cdot\text{OH}$), competindo com o poluente orgânico e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do tratamento.

Em comparação aos demais complexantes, o complexante AG apresentou a melhor redução do COT e a segunda melhor redução da DQO, sendo este um dos complexantes analisados estatisticamente a fim de identificar a melhor relação molar respectiva ao $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{AG}:\text{H}_2\text{O}_2]$ para a degradação dos contaminantes encontrados no efluente têxtil.

Obteve-se 90,35% de redução da DQO quando o efluente têxtil foi submetido a tratamento respeitando a relação molar de [1:1:1:25]. Esta considerável redução da DQO ocorreu quando a relação molar entre o complexante e o catalisador foi de [1:1] e quanto mais próxima esta relação se apresenta melhores são os resultados de redução, assim como quando mais distante esta relação está, menos significativo é o tratamento com o AG.

Estes valores corroboram com o descrito por Blair e Zienty (1979), os quais afirmam que muitos quelatos metálicos, fundamentais para obtenção de resultados significativos das reduções dos parâmetros físico-químicos nas RFM, se formam em uma relação molar [1:1] entre o íon metálico e o complexante.

Resultados superiores a 98% foram constatados em relação a descoloração e a redução da turbidez do efluente têxtil tratado através das RFM com adição do complexante AG.

Posteriormente, realizou-se estudo com a utilização do complexante AO nas RFM, sob variadas concentrações molares entre $[\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{AO}:\text{H}_2\text{O}_2]$. Os resultados dos parâmetros físico-químicos cor, COT, DQO e turbidez estão descritos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido oxálico.

Exp.	COT	Fe ²⁺	AO	H ₂ O ₂	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1	1	1	1	83,01	22,98	32,51	98,43
2	1	1	1	25	93,63	51,76	70,76	98,10
3	1	1	1	100	92,25	50,27	74,42	94,72
4	1	1	0,5	25	93,11	38,14	61,85	92,44
5	1	1	2	25	90,50	36,53	62,00	97,08
6	1	1	10	25	89,86	41,44	52,36	96,31
7	1	0,5	1	25	81,19	43,35	49,36	93,00
8	1	2	1	25	80,37	31,00	53,55	92,15
9	1	10	1	25	63,06	29,82	18,23	95,15

Notas: (Exp) experimento; (COT) carbono orgânico total; (AO) ácido oxálico; (DQO) demanda química de oxigênio.

O AO apresentou boas reduções dos parâmetros avaliados, entretanto estes resultados não conseguiram superar os valores obtidos com o tratamento através RFM com adição do AG.

De acordo com os resultados apresentados obteve-se a maior redução da DQO (74,42%) quando submetido à matriz a tratamento na relação molar [1:1:1:100] referente às variáveis envolvidas no processo, porém, a maior redução do COT (51,76%) ocorreu quando submetido o efluente a tratamento sob relação molar [1:1:1:25].

Este complexante apresentou resultados inferiores ao AA e AG se comparado os parâmetros COT e DQO e resultados superiores em relação ao EDTA e ao AC, a redução da cor e turbidez apresentou resultados semelhantes aos demais complexantes em estudo.

Por fim, utilizou-se o complexante AT no tratamento do efluente têxtil, diferentes concentrações molares utilizadas para averiguação da redução dos parâmetros físico-químicos cor, COT, DQO e turbidez estão descritos na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Resultado dos testes com diferentes relações molares para averiguação da redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez, no tratamento de efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico.

Exp.	COT	Fe ²⁺	AT	H ₂ O ₂	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	1	1	1	1	91,98	30,56	30,28	95,87
2	1	1	1	25	98,44	74,85	91,74	96,43
3	1	1	1	100	98,02	75,21	95,50	96,90
4	1	1	0,5	25	98,50	66,28	72,86	92,71
5	1	1	2	25	97,16	53,99	66,49	95,35
6	1	1	10	25	95,28	49,32	65,72	95,66
7	1	0,5	1	25	96,09	70,02	68,24	94,52
8	1	2	1	25	94,32	61,13	70,92	91,10
9	1	10	1	25	89,71	41,17	50,74	88,24

Notas: (Exp.) experimento; (COT) carbono orgânico total; (AT) ácido tartárico; (DQO) demanda química de oxigênio.

Com a adição do AT as RFM, o melhor resultado de redução da DQO foi de 95,50%, respectivo a 100 vezes a relação molar entre o H₂O₂ e o COT do efluente não tratado, sendo mais eficiente que os demais complexantes deste estudo.

Conforme pode ser averiguado na Tabela 4.13 as melhores relações molares foram [1:1:1:25] e [1:1:1:100], e por apresentarem resultados semelhantes entre si optou-se pela relação na qual a utilização do oxidante é melhor.

Contudo, os complexantes que apresentaram maior redução do COT foram o AG e AT, sendo realizado o DCCR 2⁴ + 8 axiais com quadruplicata no ponto central, com a melhor relação molar [1:1:1:25] respectivo ao [COT:Fe²⁺:complexante:H₂O₂], a fim de identificar as variáveis significativas e a real redução dos parâmetros avaliados.

4.3.2 Delineamento experimental e análise estatística dos resultados obtidos para o tratamento do efluente têxtil com o complexante ácido glucônico

O DCCR 2⁴ + 8 axiais com quadruplicata no ponto central, e os resultados obtidos na redução da cor, COT, DQO e turbidez através das RFM - AG estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Condições experimentais e resultados do DCCR 2⁴ + 8 axiais com quadruplicata no ponto central, para a redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil utilizando o complexante ácido glucônico nas RFM.

Exp.	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	AG (g L ⁻¹)	pH inicial	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	-1 (0,3)	-1 (0,05)	-1 (0,2)	-1 (4)	96,16	80,91	78,59	98,89
2	1 (0,5)	-1 (0,05)	-1 (0,2)	-1 (4)	95,18	63,91	80,03	97,46
3	-1 (0,3)	1 (0,11)	-1 (0,2)	-1 (4)	96,98	60,25	52,13	97,73
4	1 (0,5)	1 (0,11)	-1 (0,2)	-1 (4)	95,01	68,48	63,25	98,01
5	-1 (0,3)	-1 (0,05)	1 (0,4)	-1 (4)	96,58	69,75	61,33	97,56
6	1 (0,5)	-1 (0,05)	1 (0,4)	-1 (4)	97,08	59,03	64,31	96,12
7	-1 (0,3)	1 (0,11)	1 (0,4)	-1 (4)	92,56	65,92	60,18	96,67
8	1 (0,5)	1 (0,11)	1 (0,4)	-1 (4)	91,86	71,33	75,91	98,16
9	-1 (0,3)	-1 (0,05)	-1 (0,2)	1 (10)	97,89	80,50	80,99	96,26
10	1 (0,5)	-1 (0,05)	-1 (0,2)	1 (10)	98,77	64,98	78,59	97,85
11	-1 (0,3)	1 (0,11)	-1 (0,2)	1 (10)	90,22	65,09	49,44	98,24
12	1 (0,5)	1 (0,11)	-1 (0,2)	1 (10)	95,0	61,00	61,52	97,86
13	-1 (0,3)	-1 (0,05)	1 (0,4)	1 (10)	96,14	70,45	60,28	98,26
14	1 (0,5)	-1 (0,05)	1 (0,4)	1 (10)	98,25	60,57	63,44	97,96
15	-1 (0,3)	1 (0,11)	1 (0,4)	1 (10)	94,93	64,63	54,72	95,56
16	1 (0,5)	1 (0,11)	1 (0,4)	1 (10)	97,31	68,52	74,28	97,64
17	-2 (0,1)	0 (0,08)	0 (0,3)	0 (7)	90,01	74,43	57,11	94,5
18	2 (0,6)	0 (0,08)	0 (0,3)	0 (7)	98,99	64,19	72,07	98,31
19	0 (0,4)	-2 (0,02)	0 (0,3)	0 (7)	98,01	72,55	73,03	98,08
20	0 (0,4)	2 (0,14)	0 (0,3)	0 (7)	91,16	70,50	62,77	97,32
21	0 (0,4)	0 (0,08)	-2 (0,1)	0 (7)	93,58	66,85	68,81	95,01
22	0 (0,4)	0 (0,08)	2 (0,5)	0 (7)	96,47	62,70	63,25	98,19
23	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,3)	-2 (1)	98,12	65,44	71,69	98,08
24	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,3)	2(13)	92,55	63,81	68,72	97,77
25	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,3)	0 (7)	99,19	76,39	93,26	98,05
26	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,3)	0 (7)	99,25	75,54	92,97	98,02
27	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,3)	0 (7)	99,31	75,06	93,55	97,04
28	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,3)	0 (7)	99,48	76,00	93,07	97,7

Notas: (Exp.) experimento; (RFM) reações de Fenton modificados; (COT) carbono orgânico total; (AG) ácido glucônico; (DQO) demanda química de oxigênio.

A redução da DQO apresentou variações entre 49,44% e 93,21% (média da quadruplicata), enquanto a redução do COT oscilou entre 59,03% a 80,91%. Notou-se alta eficiência deste processo quando à matriz foi submetida a tratamento sob diferentes valores de pH e mantido relação molar próxima a [1:1] entre o complexante e o catalisador.

Para as respostas de redução de cor e turbidez, nenhuma variável foi significativa estatisticamente, pois apresentaram resultados acima de 90% e muito próximas entre si, indicando que os resultados destes parâmetros estão atrelados à redução do COT e da DQO, principais respostas avaliadas nesta análise estatística.

Os resultados de redução do COT e da DQO foram analisados estatisticamente combinando as ações entre as variáveis, utilizando um modelo de ordem quadrática apresentado na Equação 4.2.

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (4.2)$$

Notas: (*R*) resposta experimental, (*q*) valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado (*POR*), (β_0) constante, (β_i) coeficiente dos termos lineares ajustados, (*K*) número do *POR*, (β_{ij}) coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos *POR* ajustados.

Os resultados obtidos apresentaram em um bom ajuste do modelo entre os valores previstos e observados para a redução do COT ($r^2=0,958$) e DQO ($r^2=0,990$) conforme pode ser visualizado na figura 4.11.

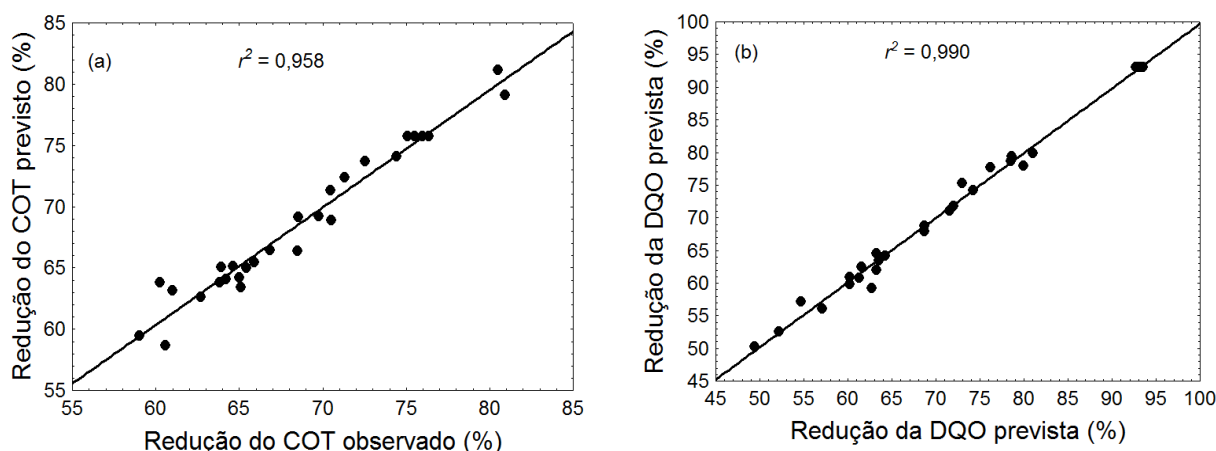


Figura 4.11 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e DQO (b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido glucônico.

Os valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência das RFM com adição do complexante AG na redução do COT, com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), estão descritos na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AG (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) do COT com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido glucônico.

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro padrão	t_{est}	p -valor
q_0	a_0	75,74	0,89	84,20	<0,05
q_1	a_1	-5,01	0,73	-6,82	<0,05
$(q_1)^2$	b_{11}	-3,33	0,73	-4,54	<0,05
q_2	a_2	-2,41	0,73	-3,28	<0,05
$(q_2)^2$	b_{22}	-2,22	0,73	-3,03	<0,05
q_3	a_3	-1,93	0,73	-2,63	<0,05
$(q_3)^2$	b_{33}	-5,60	0,73	-7,62	<0,05
q_4	a_4	-0,58	0,73	-0,80	0,43
$(q_4)^2$	b_{44}	-5,67	0,73	-7,72	<0,05
$q_1 \times q_2$	b_{12}	8,31	0,89	9,24	<0,05
$q_1 \times q_3$	b_{13}	2,13	0,89	2,37	<0,05
$q_1 \times q_4$	b_{14}	-1,44	0,89	-1,60	0,13
$q_2 \times q_3$	b_{23}	5,75	0,89	6,40	<0,05
$q_2 \times q_4$	b_{24}	-1,20	0,89	-1,33	0,20
$q_3 \times q_4$	b_{34}	0,01	0,89	0,01	0,98

Notas: (t_{est}) t -estatístico $r^2 = 0,958$.

Os coeficientes ((a_1) ; (b_{11}); (b_{22}); (a_3); (a_{33}); (a_{44}); (b_{12}); (b_{13}) e (b_{23})) são significativos ao nível significância de 95% ($p < 0,05$). De acordo com o efeito das interações, pode-se identificar que o resultado do t -estatístico dos coeficientes ((a_4) ; (b_{14}); (b_{24}); (b_{34})) é inferior a 2 em valor absoluto, confirmando que estes não apresentam significância estatística.

O efeito positivo ($(b_{12} < 0)$; ($b_{13} < 0$) e ($b_{23} < 0$)) sugere que o aumento das interações: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{AG}]$; e $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{AG}]$ proporcionará a maior eficiência do processo em relação à redução do COT. Notas-se que estas interações são expressivas ($p < 0,05$) atestando que as relações molares destes reagentes

envolvidos nas RFM são fundamentais para obtenção das maiores reduções do COT contido no efluente.

O efeito negativo das demais interações, significativas a 95%, sugere que a redução das concentrações e valores dos reagentes envolvidos nas RFM resultará na maior redução do COT. A variável ($a_4 > 0,05$) não significativa demonstra que as RFM com adição AG são eficazes sob diferentes valores de pH inicial.

Resultados similares foram encontrados em estudos realizados por Andrade (2005), o qual através das RFM com AG obteve redução próxima a 80% do COT em 24 h de tratamento, entretanto o pesquisador atingiu melhores resultados quando submetido o efluente contendo derivados de petróleo na relação molar [1:1:1:100].

Os valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência das RFM com adição do complexante AG na redução da DQO, com nível de significância de 95% ($p < 0,05\%$), podem ser observados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AG (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) da DQO com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido glucônico.

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro padrão	t_{est}	p -valor
q_0	a_0	93,21	0,89	103,97	<0,05
q_1	a_1	7,79	0,73	10,65	<0,05
$(q_1)^2$	b_{11}	-14,64	0,73	-20,00	<0,05
q_2	a_2	-8,05	0,73	-11,00	<0,05
$(q_2)^2$	b_{22}	-12,98	0,73	-17,74	<0,05
q_3	a_3	-3,43	0,73	-4,69	<0,05
$(q_3)^2$	b_{33}	-13,92	0,73	-19,02	<0,05
q_4	a_4	-1,53	0,73	-2,09	0,05
$(q_4)^2$	b_{44}	-11,83	0,73	-16,16	<0,05
$q_1 \times q_2$	b_{12}	6,66	0,89	7,43	<0,05
$q_1 \times q_3$	b_{13}	2,39	0,89	2,67	<0,05
$q_1 \times q_4$	b_{14}	0,14	0,89	0,15	0,87
$q_2 \times q_3$	b_{23}	13,44	0,89	15,00	<0,05
$q_2 \times q_4$	b_{24}	-1,31	0,89	-1,47	0,16
$q_3 \times q_4$	b_{34}	-0,69	0,89	-0,77	0,45

Notas: (t_{est}) t-estatístico $r^2 = 0,990$.

Pode-se identificar que o resultado do t -estático dos coeficientes $((a_4); (b_{14}); (b_{24}); (b_{34}))$ é inferior a 2 em valor absoluto, confirmando que estes não apresentam significância estatística.

Os coeficientes $((a_1); (b_{11}); (a_2); (b_{22}); (a_3); (a_{33}); (b_{12}); (b_{13}) \text{ e } (b_{23}))$ são significativos ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

O efeito negativo constatado em $((a_1 < 0); (a_2 < 0) \text{ e } (a_3 < 0))$ em termos lineares e quadráticos determinam que o decréscimo das concentrações do complexante, catalisador e oxidantes quando submetido o efluente a tratamento, resultam na maior redução da DQO. Estes resultados demonstram que tanto isoladamente quanto combinados entre si, estes reagentes são significativos para o tratamento através das RFM com adição do complexante AG.

O efeito positivo $((b_{12} > 0); (b_{13} > 0); (b_{23} > 0) \text{ e } (b_{23} > 0))$ confirma que o aumento das concentrações dos reagentes envolvidos na reação promovem a maior redução da DQO.

A interação entre o Fe^{2+} e o AG ($b_{23} > 0,05$) sugere que as RFM, estão diretamente relacionadas à relação molar entre o catalisador e o complexante utilizados na matriz tratada.

A variável ($a_4 > 0,05$) não apresentou efeito significativo no processo, sendo, portanto as RFM com adição do AG eficazes sob diferentes valores de pH inicial, não necessitando de restrita faixa operacional (próximo a 3,0), para que o tratamento apresente consideráveis reduções da DQO.

Estes resultados demonstram novas possibilidades de tratamento de efluente têxtil, uma vez que a matriz poderá ser tratada em pH próximo da neutralidade ou tendendo a básico.

Conforme descrito por Andrade (2005), as RFM quando submetidas à adição de complexantes conseguem degradar uma série de contaminantes, promovendo a mineralização da matéria orgânica, sem a necessidade de ajuste do valor do pH inicial.

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, à significância dos efeitos do POR e suas possíveis ações combinadas foram averiguadas através da ANOVA com auxílio do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc). Os resultados podem ser observados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução (%) do COT e da DQO na reações de Fenton ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$) utilizando o complexante ácido glucônico.

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Est.	
COT	Regressão	965,51	14	68,96	21,22	2,53	<0,05
	Resíduo	42,07	13	3,23			
	Total	1007,58	27				
DQO	Regressão	4250,67	14	303,61	94,58	2,53	<0,05
	Resíduo	41,78	13	3,21			
	Total	4292,45	27				

Notas: (cal) calculado; (est) estatístico ou tabelado.

A ANOVA demonstrou que o modelo previsto (Equação 4.2) é válido no intervalo de confiança de 95%, resultando em uma boa reprodução das respostas experimentais conforme apresentado na Tabela 4.14, observou-se ainda que a redução dos parâmetros da DQO e do COT são diretamente afetados pelos valores do POR.

Constatou-se o $F_{\text{calculado}}$ (21,22) > F_{tabelado} (2,53), assim como o $F_{\text{calculado}}$ (94,58) > F_{tabelado} (2,53) respectivamente ao COT e DQO, sendo possível identificar os valores do POR que possuem influência significativa na redução destes parâmetros, conforme descrito na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Valores de máxima eficiência dos parâmetros operacionais do reator para as reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico.

Parâmetros	[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	AG (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	pH inicial
COT	0,105	0,335	0,447	6,39
DQO	0,066	0,267	0,413	6,91

Notas: (DQO) demanda química de oxigênio; (COT) carbono orgânico total; (AG) ácido glucônico.

Os resultados obtidos apresentaram diferentes relações molares entre os reagentes envolvidos nas RFM para a redução do COT e da DQO.

Para a maior redução do COT e da DQO a melhor relação molar foi de [1:1,31:1,12:27,94] e [1:0,83:0,89:25,81] respectivamente. Estes valores são referente à relação molar entre [COT:Fe²⁺:AG:H₂O₂].

Estes resultados corroboram com o descrito por Blair & Zienty (1979) os quais afirmam que muitos quelatos são formados quando considerado a relação molar [1:1] entre o complexante e o catalisador, e sob condições específicas pode-se formar complexos estáveis com uma proporção maior de íon metálico em relação ao complexante, porém estas proporções podem sofrer alterações dependendo das condições do meio reacional.

Os resultados podem ser visualizados no gráfico tridimensional construído com auxílio do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc) apresentados na Figura 4.12.

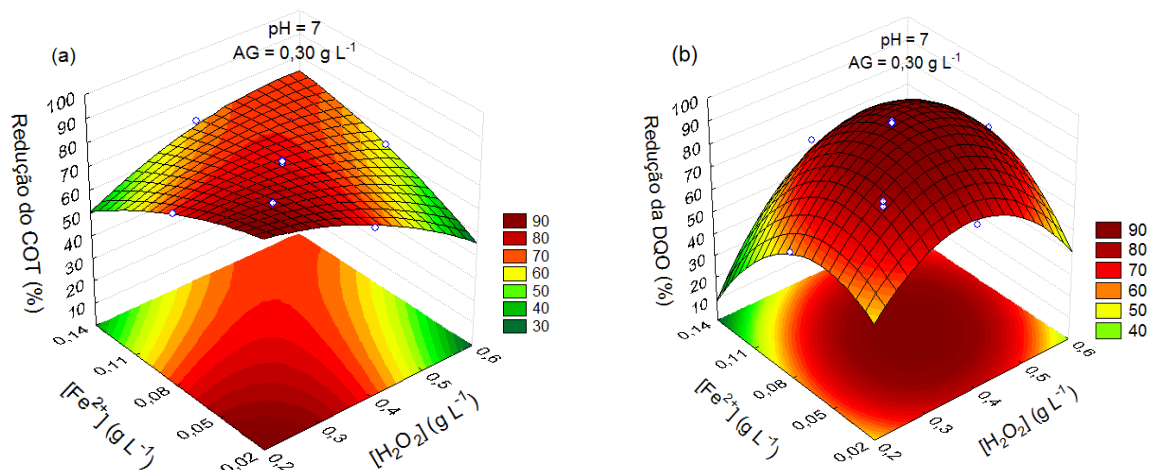


Figura 4.12 - Superfície de resposta em relação à redução do COT (a) e DQO (b), através das reações de Fenton modificadas em 24 h de tratamento, manteve-se como constante o valor do pH 7,0 e a concentração do complexante ácido glucônico em 0,30 g L⁻¹.

De acordo com a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência das RFM com adição do complexante AG é alcançada quando submetido o efluente a tratamento em diferentes valores de pH respeitando-se a relação molar [1:1,31:1,12:27,94] respectivo [COT:Fe²⁺:AG:H₂O₂].

Optou-se pela relação molar que considera o COT, pois este parâmetro expressa melhor a mineralização da matéria orgânica contida no efluente.

4.3.2.1 Monitoramento da degradação do efluente através das RFM com adição do complexante ácido glucônico em função do tempo

No monitoramento da degradação do efluente têxtil através das RFM, foram realizadas análises de diferentes parâmetros com o reator operando nas condições ótimas descritas na Tabela 4.18 respectivo ao COT. Foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de tratamento, sendo estes: 0, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h e 24 h. Nestas condições, as RFM apresentaram resultados satisfatórios na degradação do efluente têxtil.

Os resultados de redução da DQO, cor, turbidez e COT estão apresentados na Figura 4.13.

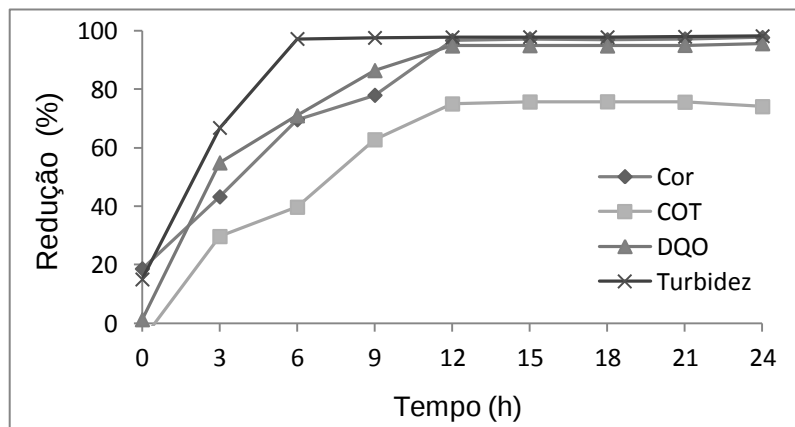


Figura 4.13 - Redução da cor, COT, DQO e turbidez em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[Fe^{2+}: 0,105 \text{ g L}^{-1}]$; $[H_2O_2: 0,447 \text{ g L}^{-1}]$; $[AG: 0,335 \text{ g L}^{-1}]$ e pH 6,39.

Os parâmetros cor, DQO e COT apresentaram a máxima eficiência em 12 h de tratamento 96,75%, 94,89% e 75,05% respectivamente. A turbidez apresentou redução de 97,28% em 6 h tratamento através das RFM com adição do complexante AG.

Apesar das condições ótimas serem respectivas ao COT, observou-se resultados próximos as condições ótimas encontradas na redução da DQO.

Os resultados das análises das espécies nitrogenadas podem ser averiguados na Figura 4.14.

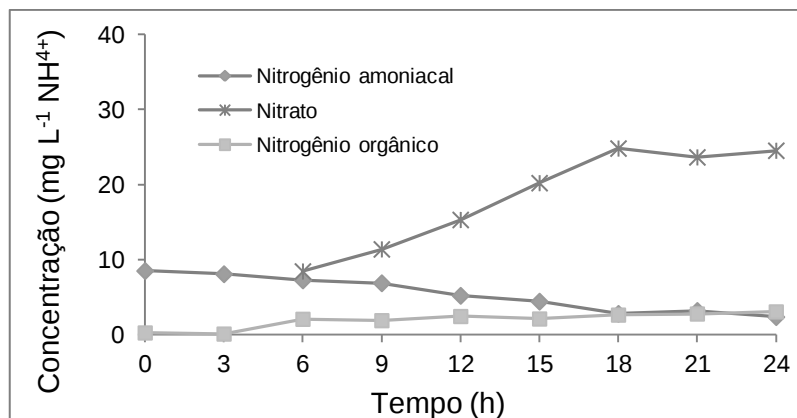


Figura 4.14 - Concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrogênio orgânico em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.

O nitrogênio orgânico se praticamente manteve estável, enquanto o nitrogênio amoniacal foi reduzido próximo a eliminação total. O parâmetro nitrato identificado após 6 h de reação sofreu interferência da cor do efluente não sendo possível quantificá-lo no início das reações. Segundo Pinto (2006), o nitrato é o último estágio da oxidação do nitrogênio, estando relacionado à redução do nitrogênio amoniacal.

O resultado do sulfato pode ser averiguado na Figura 4.15.

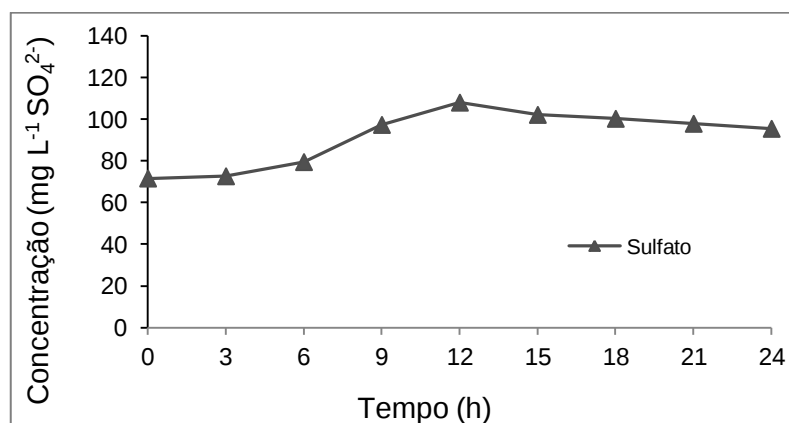


Figura 4.15 - Concentração de sulfato em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.

A concentração de sulfato atingiu o valor máximo de $107,95 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ em 12 h, após iniciou-se a redução das concentrações deste parâmetro, este

decaimento pode estar relacionado à formação de sais de sulfato de ferro, os quais são altamente solúveis em água e provavelmente removidos pela adsorção nos óxidos e/ou hidróxidos de ferros metálicos (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004).

A redução da absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ do efluente não tratado está apresentada na Figura 4.16.

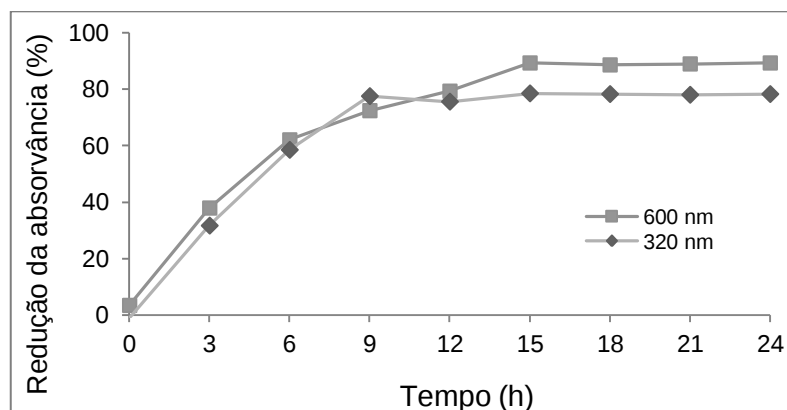


Figura 4.16 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil em função do tempo de tratamento através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.

A redução dos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil apresentou os melhores resultados em 15 h. As maiores reduções dos comprimentos de onda foram de 78,54% (320 nm) e 89,31% (600 nm).

O resultado de ferro dissolvido está apresentado na Figura 4.17.

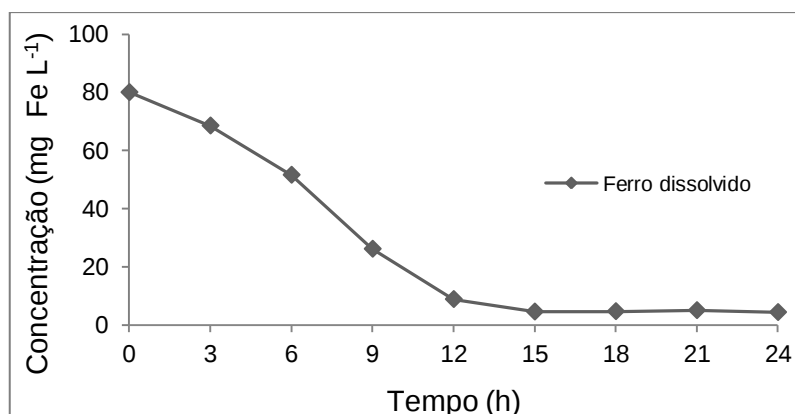


Figura 4.17 - Redução do ferro dissolvido em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,39.

O decréscimo de ferro dissolvido ocorreu principalmente devido as reações ocorridas entre o catalisador e os demais reagentes envolvidos nas RFM, resultando em significativas reduções dos parâmetros físico-químicos avaliados. A redução do ferro pode estar diretamente relacionadas à redução do ferro dissolvido ou ainda à formação de outras espécies oxidantes, como intermediários de ferro de alta valência como FeO^{3+} e o íon férril FeO^{2+} (SAWYER *et al.*, 1996; BOSSMANN *et al.*, 1998; PARSONS, 2004).

A redução da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no tratamento do efluente têxtil através das RFM com adição do complexante AG está apresentada na Figura 4.18.

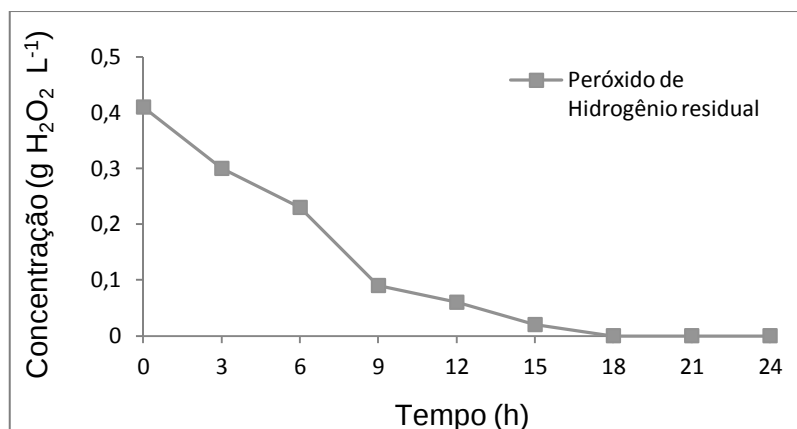


Figura 4.18 - Redução do peróxido de hidrogênio em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]$: 0,105 g L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,447 g L^{-1} ; $[\text{AG}]$: 0,335 g L^{-1} e pH 6,39.

A redução do peróxido de hidrogênio nas RFM está diretamente ligada ao consumo deste oxidante na mineralização da matéria orgânica presente no meio reacional.

Constatou-se que em 15 h de tratamento do efluente têxtil o peróxido de hidrogênio havia sido totalmente consumido pelas reações. Este resultado pode estar relacionado às maiores reduções do COT e da DQO, as quais ocorreram enquanto havia oxidante disponível e se mantiveram sem variações significativas após este período de tratamento do efluente têxtil através das RFM com adição do complexante AG.

Outros fatores que podem estar relacionados à redução do H_2O_2 são as reações indesejadas de decomposição do oxidante ou intermediários que competem com a reação principal, sendo ambas passíveis de ocorrerem nas RFM.

A influência do pH em relação à redução do COT foi averiguada no tempo ótimo de redução deste parâmetro conforme pode ser visualizado na Figura 4.19.

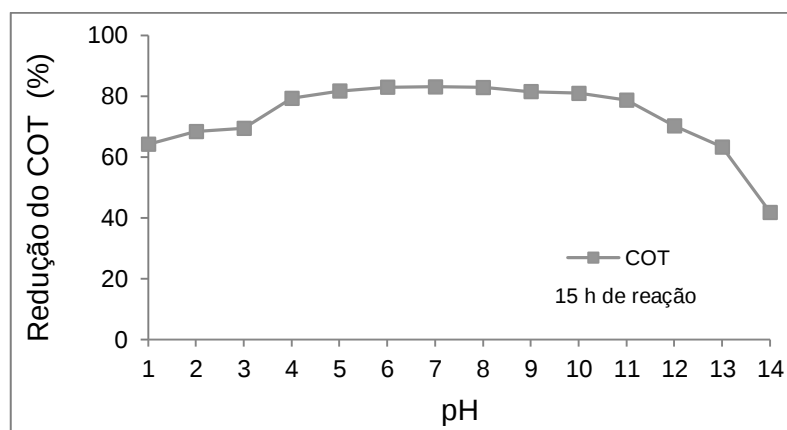


Figura 4.19 - Redução do carbono orgânico total em relação ao pH inicial do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido glucônico manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,105 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,335 \text{ g L}^{-1}$.

Conforme apresentado na Figura 4.19 as RFM apresentam resultados satisfatório em relação à redução do COT em ampla faixa operacional, não necessitando de pH ácido para a degradação do efluente têxtil através das RFM com adição do complexante AG. Diferentemente das RF as quais sofrem forte influência do pH do meio reacional (NEYENS & BAEYENS, 2003).

De acordo com Andrade (2005), nas RFM com adição de complexantes orgânicos não se faz necessário que o valor do pH inicial da reação seja ácido, sendo possível a obtenção de reduções significativas de contaminantes sob pH neutro ou básico.

4.3.3 Delineamento experimental e análise estatística dos resultados obtidos para o tratamento do efluente têxtil com o complexante ácido tartárico.

Os resultados obtidos referente à redução da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil através das RFM com a adição do complexante ácido tartárico estão apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Condições experimentais e resultados do DCCR 2⁴ + 8 axiais com quadruplicata no ponto central, para a redução (%) da cor, COT, DQO e turbidez do efluente têxtil utilizando o complexante ácido tartárico nas RFM.

Exp.	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	AT (g L ⁻¹)	pH inicial	Redução dos parâmetros avaliados (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
1	-1 (0,3)	-1 (0,05)	-1 (0,14)	-1 (4)	89,59	63,31	82,14	96,80
2	1 (0,5)	-1 (0,05)	-1 (0,14)	-1 (4)	94,16	72,32	89,86	92,27
3	-1 (0,3)	1 (0,11)	-1 (0,14)	-1 (4)	91,37	53,47	73,68	91,37
4	1 (0,5)	1 (0,11)	-1 (0,14)	-1 (4)	93,41	58,87	78,64	89,19
5	-1 (0,3)	-1 (0,05)	1 (0,34)	-1 (4)	83,58	49,74	76,04	92,82
6	1 (0,5)	-1 (0,05)	1 (0,34)	-1 (4)	86,77	68,60	81,53	94,43
7	-1 (0,3)	1 (0,11)	1 (0,34)	-1 (4)	80,92	51,95	70,83	90,68
8	1 (0,5)	1 (0,11)	1 (0,34)	-1 (4)	85,00	61,35	77,00	95,04
9	-1 (0,3)	-1 (0,05)	-1 (0,14)	1 (10)	92,84	59,09	77,96	94,75
10	1 (0,5)	-1 (0,05)	-1 (0,14)	1 (10)	96,88	68,17	86,92	93,76
11	-1 (0,3)	1 (0,11)	-1 (0,14)	1 (10)	82,50	54,30	69,10	95,28
12	1 (0,5)	1 (0,11)	-1 (0,14)	1 (10)	93,45	62,65	77,09	96,97
13	-1 (0,3)	-1 (0,05)	1 (0,34)	1 (10)	83,67	50,40	70,74	93,50
14	1 (0,5)	-1 (0,05)	1 (0,34)	1 (10)	87,98	63,55	85,28	91,88
15	-1 (0,3)	1 (0,11)	1 (0,34)	1 (10)	81,38	56,02	71,89	95,37
16	1 (0,5)	1 (0,11)	1 (0,34)	1 (10)	83,86	67,56	84,99	97,89
17	-2 (0,1)	0 (0,08)	0 (0,24)	0 (7)	80,31	51,88	76,61	90,09
18	2 (0,6)	0 (0,08)	0 (0,24)	0 (7)	97,96	76,72	89,42	98,02
19	0 (0,4)	-2 (0,02)	0 (0,24)	0 (7)	91,72	68,55	90,96	92,48
20	0 (0,4)	2 (0,14)	0 (0,24)	0 (7)	90,28	61,27	82,20	93,24
21	0 (0,4)	0 (0,08)	-2 (0,04)	0 (7)	97,96	56,11	78,44	91,57
22	0 (0,4)	0 (0,08)	2 (0,44)	0 (7)	81,49	50,74	69,58	94,12
23	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,24)	-2 (1)	94,00	60,10	77,77	98,15
24	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,24)	2 (13)	89,65	66,16	72,95	97,26
25	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,24)	0 (7)	93,59	73,24	96,16	97,27
26	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,24)	0 (7)	92,58	74,01	95,88	98,00
27	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,24)	0 (7)	91,96	74,32	95,39	96,94
28	0 (0,4)	0 (0,08)	0 (0,24)	0 (7)	91,46	74,67	96,26	97,85

Notas: (Exp.) experimento; (COT) carbono orgânico total; (AT) ácido tartárico; (DQO) demanda química de oxigênio.

De acordo com os resultados constatou-se que há variação entre 49,74% e 76,72% para o COT e entre 69,10 e 95,92% para a DQO (média da quadruplicata).

Notas-se alta eficiência deste processo quando a matriz é submetida a tratamento sob diferentes valores de pH e mantido relação molar próxima, entre o complexante e o catalisador.

Para as respostas de redução de cor e turbidez, nenhuma variável foi significativa uma vez que as mesmas apresentaram resultados de redução acima de 90% e próximos entre si, indicando que estas respostas estão atreladas a redução do COT e da DQO, principais respostas avaliadas nesta análise estatística.

Os resultados de redução da DQO foram analisados estatisticamente combinando as ações entre as variáveis, utilizando um modelo de ordem quadrática apresentado na Equação 4.3.

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (4.2)$$

Notas: (*R*) resposta experimental, (*q*) valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado (POR), (β_0) constante, (β_i) coeficiente dos termos lineares ajustados, (*K*) número do POR, (β_{ij}) coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados.

Os resultados obtidos resultaram em um bom ajuste do modelo entre os valores previstos e observados para a redução do COT ($r^2 = 0,979$) DQO ($r^2 = 0,976$) conforme pode ser visualizados na Figura 4.20.

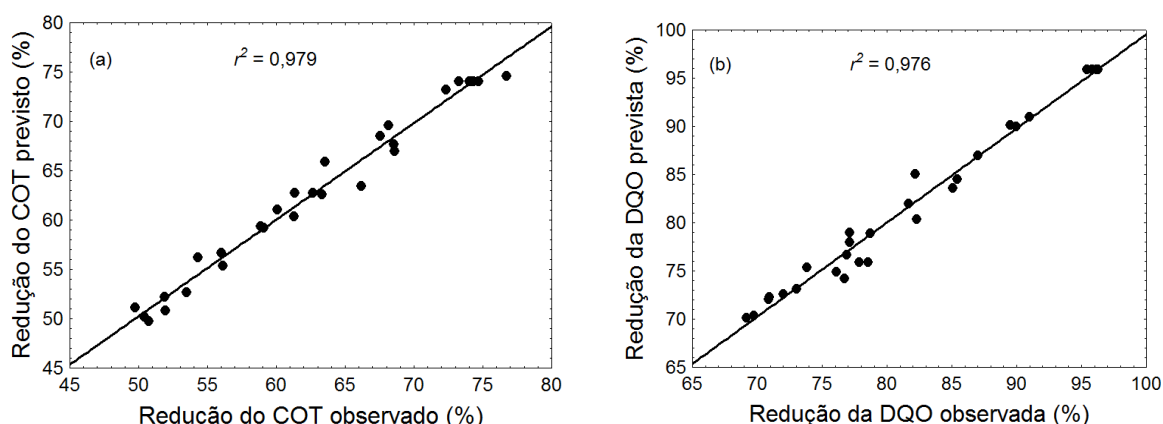


Figura 4.20 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e DQO (b) e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.

Os valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência das RFM na redução do COT, com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), estão descritos na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AT (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) do COT com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.

Ações dos Parâmetros	Coeficientes	Valor	Erro Padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	a_0	74,06	0,87	84,38	<0,05
q_1	a_1	11,20	0,71	15,63	<0,05
$(q_1)^2$	b_{11}	-5,33	0,71	-7,44	<0,05
q_2	a_2	-3,63	0,71	-5,06	<0,05
$(q_2)^2$	b_{22}	-5,02	0,71	-7,01	<0,05
q_3	a_3	-2,81	0,71	-3,92	<0,05
$(q_3)^2$	b_{33}	-10,76	0,71	-15,02	<0,05
q_4	a_4	1,18	0,71	1,65	0,12
$(q_4)^2$	b_{44}	-5,91	0,71	-8,25	<0,05
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-1,92	0,87	-2,19	0,04
$q_1 \times q_3$	b_{13}	2,63	0,87	3,00	<0,05
$q_1 \times q_4$	b_{14}	-0,06	0,87	-0,07	0,93
$q_2 \times q_3$	b_{23}	4,77	0,87	5,44	<0,05
$q_2 \times q_4$	b_{24}	3,45	0,87	3,93	<0,05
$q_3 \times q_4$	b_{34}	1,20	0,87	1,37	0,19

Notas: (t_{est}) t-estatístico; $r^2 = 0,979$.

Os coeficientes ((a_1) ; (b_{11}); (a_2); (b_{22}); (a_3); (a_{33}); (b_{44}); (b_{13}); (b_{23}) e (b_{24});) são significativos ao nível significância de 95% ($p < 0,05$).

O resultado do t -estatístico dos coeficientes ((a_4) ; (b_{12}); (b_{14}); (b_{34})) é inferior a 2 em valor absoluto, confirmando que estes não apresentam significância estatística.

O efeito positivo ($(a_1 > 0)$) em termos lineares sugere que o aumento das $[\text{H}_2\text{O}_2]$ proporcionará a maior redução do COT. As interação ($b_{13} > 0$) prediz que as RFM apresentarão mais eficácia com o aumento linear das $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e AT.

Melhores resultados também serão obtidos ($b_{23}>0$) no aumento em termos lineares da interação entre as $[\text{Fe}^{2+}]$ e AT e a significância desta interação demonstra a importância da relação molar entre o catalisador e o complexante.

O efeito negativo ($(a_2<0)$; ($b_{22}<0$); (a_3) e ($b_{33}<0$)) evidenciam que a redução das $[\text{Fe}^{2+}]$ e AT em termos linear e quadrático resultarão na maior redução do COT.

A variável ($a_4>0,05$) linear não apresentou efeito significativo no processo, sendo, portanto as RFM com adição do AT eficazes em diferentes valores de pH inicial, não necessitando de pH ácido para que o tratamento seja eficiente.

Os valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência das RFM na redução da DQO, com nível de significância de 95% ($p<0,05$), podem ser observados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Efeito das interações entre as variáveis do processo (H_2O_2 (a_1)); (Fe^{2+} (a_2)); (AT (a_3)) e (pH inicial (a_4)) para a redução (%) da DQO com nível de significância de 95% ($p<0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	t_{est}	$p\text{-valor}$
q_0	a_0	95,92	0,95	100,88	<0,05
q_1	a_1	7,87	0,77	10,14	<0,05
$(q_1)^2$	b_{11}	-6,91	0,77	-8,90	<0,05
q_2	a_2	-5,39	0,77	-6,95	<0,05
$(q_2)^2$	b_{22}	-5,13	0,77	-6,61	<0,05
q_3	a_3	-2,90	0,77	-3,73	<0,05
$(q_3)^2$	b_{33}	-11,41	0,77	-14,70	<0,05
q_4	a_4	-1,27	0,77	-1,64	0,12
$(q_4)^2$	b_{44}	-10,74	0,77	-13,83	<0,05
$q_1 \times q_2$	b_{12}	-0,56	0,95	-0,59	0,56
$q_1 \times q_3$	b_{13}	1,20	0,95	1,27	0,22
$q_1 \times q_4$	b_{14}	2,53	0,95	2,66	<0,05
$q_2 \times q_3$	b_{23}	3,68	0,95	3,87	<0,05
$q_2 \times q_4$	b_{24}	1,44	0,95	1,52	0,15
$q_3 \times q_4$	b_{34}	2,59	0,95	2,72	<0,05

Notas: (t_{est}) t-estatístico; $r^2 = 0,976$.

Os coeficientes $((a_1); (b_{11}); (a_2); (b_{22}); (a_3); (b_{33}); (b_{44}); (b_{14}); (b_{23})$ e $(b_{34}))$ foram significativos ao nível significância de 95% ($p < 0,05$).

Conforme apresentado na Tabela 4.21 o resultado do t -estático dos coeficientes $((a_4); (b_{12}); (b_{13}); (b_{24}))$ é inferior a 2 em valor absoluto, confirmando que estes não apresentam significância estatística.

O efeito negativo $((a_2 < 0); (b_{22} < 0); (a_3 < 0)$ e $(a_{33} < 0))$ em termos lineares e quadráticos sugere que a redução das $[\text{Fe}^{2+}]$ e do ácido tartárico, proporcionará a maior eficiência do processo em relação à redução a DQO.

O efeito positivo $((a_1 > 0); (b_{14} > 0); (b_{23} > 0)$ e $(b_{34} > 0))$ sugere que o acréscimo das $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em termos lineares e as interações entre H_2O_2 e AT; H_2O_2 e pH; Fe^{2+} e AT e Fe^{2+} e pH resultará na maior eficiência do tratamento do efluente têxtil através das RFM.

A variável $(a_4 > 0,05)$ linear não apresentou efeito significativo no processo, não se fazendo necessário que o valor do pH seja ácido para que o tratamento apresente consideráveis reduções da DQO.

Assim como no tratamento do efluente através das RFM com adição do ácido glucônico, nesta análise estatística observa-se que o complexante AT apresentou o mesmo comportamento referente à significância do Fe^{2+} e do complexante.

O resultado obtido através da análise estatística para o complexante AT, reafirma o descrito no item 4.2.1 quanto à possibilidade de utilização das RFM em efluentes com pH neutro e tendendo a básico, não necessitando de restrita faixa operacional de pH (valor próximo a 3,0), em especial para os efluentes têxteis os quais apresentam normalmente pH neutro ou básico.

A aplicação das RFM com adição do complexante AG em efluentes têxteis torna-se possível se considerado a redução dos parâmetros físico-químicos avaliados neste estudo.

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, à significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas foram averiguadas através da análise de variância com auxílio do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc), conforme pode ser averiguado na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução (%) do COT e da DQO ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$) nas reações de Fenton modificadas utilizando o complexante ácido tartárico.

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Est.	
COT	Regressão	1877,57	14	134,11	43,54	2,53	<0,05
	Resíduo	40,05	13	3,08			
	Total	1917,62	27				
DQO	Regressão	1952,08	14	139,43	38,62	2,53	<0,05
	Resíduo	47,01	13	3,61			
	Total	1999,09	27				

Notas: (cal) calculado; (est) estatístico ou tabelado.

A ANOVA demonstrou que o modelo previsto (Equação 4.3) é válido no intervalo de confiança de 95%, resultando na boa reprodução das respostas experimentais conforme apresentado na Tabela 4.22, constata-se ainda que a redução dos parâmetros da DQO e do COT são diretamente afetados pelos valores do POR.

Constatou-se o $F_{\text{calculado}}$ (43,54) > F_{tabelado} (2,53), assim como o $F_{\text{calculado}}$ (38,62) > F_{tabelado} (2,53) respectivamente ao COT e DQO, sendo possível identificar os valores do POR que possuem influência significativa na redução destes parâmetros, conforme descrito na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 - Valores de máxima eficiência dos parâmetros operacionais do reator para as reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico.

Parâmetros	[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	AT (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	pH inicial
COT	0,059	0,225	0,514	6,62
DQO	0,061	0,219	0,457	6,81

Notas: (DQO) demanda química de oxigênio; (COT) carbono orgânico total; (AT) ácido tartárico.

Constataram-se diferentes relações molares entre os reagentes envolvidos nas RFM para a redução do COT e da DQO. Para o COT a melhor relação molar foi de [1:0,74:0,94:32,13], em contrapartida a maior redução da DQO em relação à

melhor relação molar foi de [1:0,76:0,91:28,56] respectivamente ao (COT:Fe²⁺:AT:H₂O₂)

Os resultados podem ser melhores visualizados no gráfico tridimensional construído com auxílio do Software Statistica® (Copyright 1984-2007 by statsoft, Inc) apresentados na Figura 4.21.

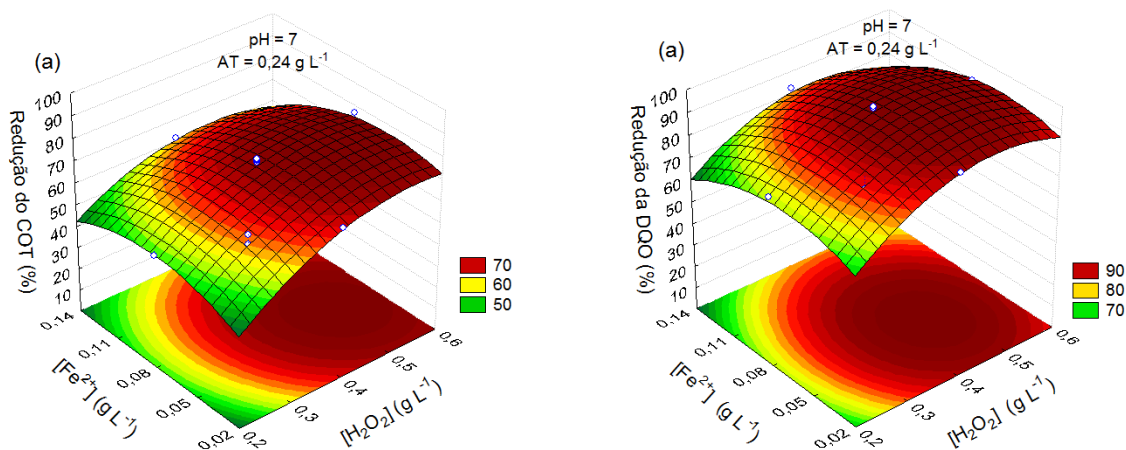


Figura 4.21 - Superfície de resposta em relação à redução do COT (a) e DQO (b), através das reações de Fenton modificadas em 24 h de tratamento, manteve-se como constante o valor do pH 7,0 e a concentração do complexante ácido tartárico em 0,24 g L⁻¹..

De acordo com a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência das RFM com adição do complexante AT é alcançada quando submetido o efluente a tratamento em diferentes valores de pH respeitando-se a relação molar [1:0,74:0,93:32,13] respectivo [COT:Fe²⁺:AG:H₂O₂].

Optou-se pela relação molar que considera o COT, pois este parâmetro expressa melhor a mineralização da matéria orgânica contida no efluente.

4.3.3.1 Monitoramento da degradação do efluente através das RFM com adição do complexante ácido tartárico em função do tempo

Com o reator das RFM operando nas condições ótimas: pH inicial em 6,62 e as concentrações dos reagentes H₂O₂ = 0,514 g L⁻¹ e Fe²⁺ = 0,059 g L⁻¹ e AT = 0,224 g L⁻¹ foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de tratamento, sendo estes : 0, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h, 18 h, 21 h e 24 h. Os resultados de redução da DQO, cor, turbidez e COT estão apresentados na Figura 4.22.

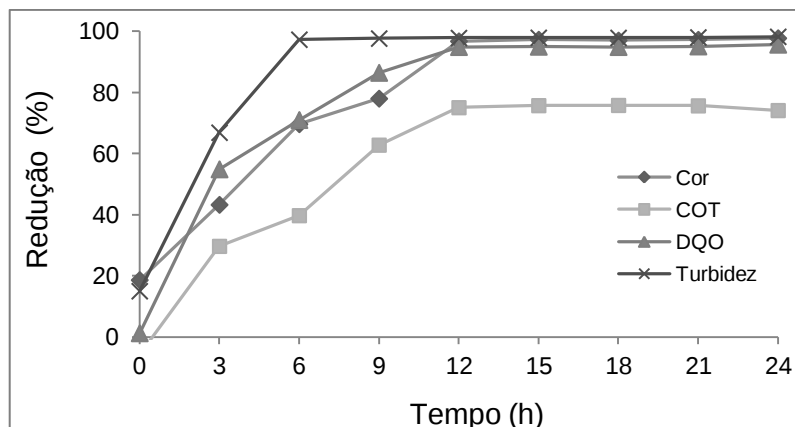


Figura 4.22 - Redução da cor, COT, DQO e turbidez em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.

Os resultados parâmetros DQO, COT e cor apresentaram máxima redução 94,89%, 75,05% e 96,75%, respectivamente em 720 min de reação, a turbidez 97,28% em 360 min. Diferentemente do observado nas RFM com adição do ácido glucônico, nestas reações foram necessárias 15 h para a descoloração do efluente, e o COT necessitou de 12 h de tratamento para apresentar os melhores resultados.

Os resultados das análises das espécies nitrogenadas podem ser averiguados na Figura 4.23.

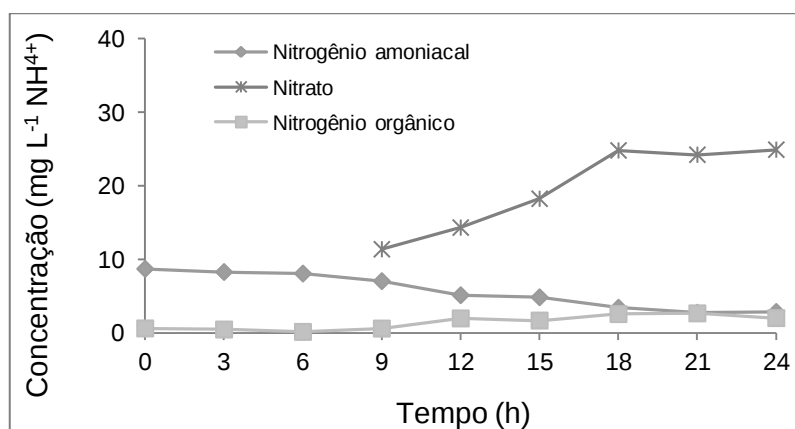


Figura 4.23 - Concentração de nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrogênio orgânico em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.

O nitrogênio orgânico se manteve praticamente constante e o nitrogênio amoniacal reduziu durante as RFM com AG, resultando no aumento do nitrato, este

parâmetro foi avaliado após 9 h de reação, pois sofreu interferência da cor do efluente não sendo possível quantificá-los no início das reações.

Os resultados de redução do sulfato podem ser averiguados na Figura 4.24.

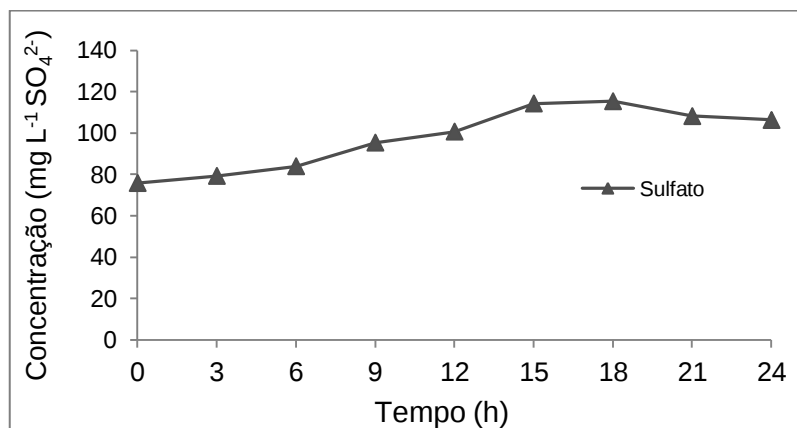


Figura 4.24 - Concentração de sulfato em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.

A maior concentração de sulfato $115,41 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ ocorreu em 18 h de reações, após iniciou-se a redução das concentrações de sulfato, este decaimento pode estar relacionado à formação de sais de sulfato de ferro (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004).

A redução da absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ relativo ao observado no efluente tratado através das RFM com adição do AT está apresentada na Figura 4.25.

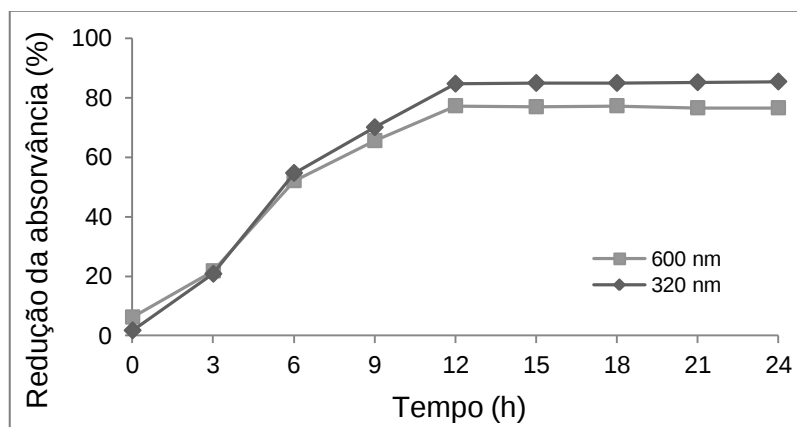


Figura 4.25 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil em função do tempo de tratamento através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]: 0,059 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]: 0,447 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AG}]: 0,514 \text{ g L}^{-1}$ e pH 6,62.

A redução dos comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do efluente têxtil apresentou os melhores resultados em 12 h de tratamento através das RFM com adição do complexante AT. Neste tempo a maior redução dos comprimentos de onda de 320 nm e 600 nm foi de 84,63% e 77,24%, respectivamente.

O monitoramento do comportamento da variação das concentrações de ferro dissolvido utilizado nas RFM com adição do complexante AT está apresentado na Figura 4.26.

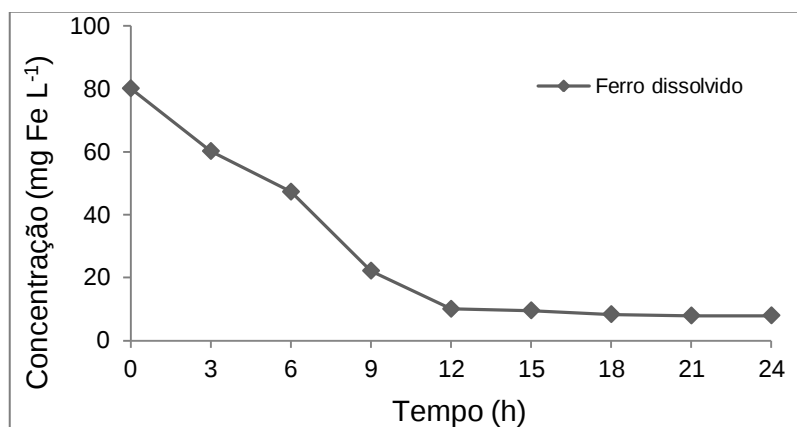


Figura 4.26 - Redução do ferro em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[\text{Fe}^{2+}]$: 0,059 g L⁻¹; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 0,447 g L⁻¹; $[\text{AG}]$: 0,514 g L⁻¹ e pH 6,62.

Houve a redução do ferro dissolvido no decorrer do processo, sendo este utilizado primeiramente nas RFM. Porém, não somente o radical hidroxila participa das RFM, podendo a redução do ferro estar também relacionado à formação de outras espécies oxidantes, como intermediários de ferro de alta valência como FeO^{3+} e o íon férril FeO^{2+} (SAWYER *et al.*, 1996; BOSSMANN *et al.*, 1998; PARSONS, 2004).

A redução do peróxido de hidrogênio no tratamento do efluente têxtil através das RFM com adição do complexante ácido tartárico está apresentado na Figura 4.27.

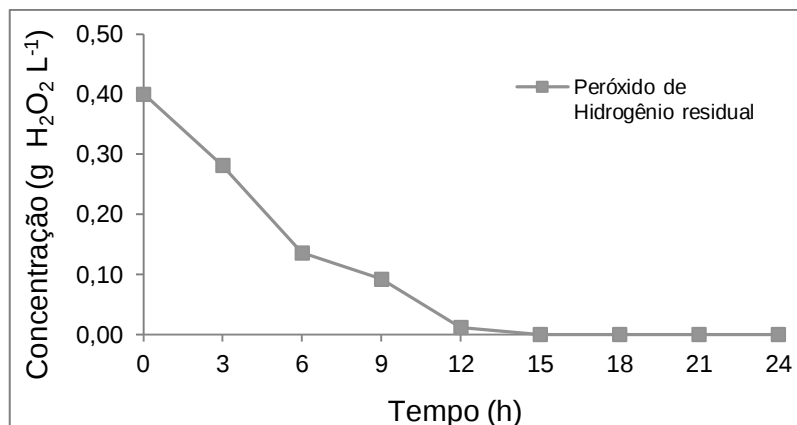


Figura 4.27 - Redução do peróxido de hidrogênio em função do tempo de tratamento do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[Fe^{2+}: 0,059 \text{ g L}^{-1}]$; $[H_2O_2: 0,447 \text{ g L}^{-1}]$; $[AG: 0,514 \text{ g L}^{-1}]$ e pH 6,62.

A partir de 12 h de reação não foi encontrado valor significativo de peróxido de hidrogênio, esta redução do oxidante nas RFM está diretamente ligada ao consumo deste oxidante na mineralização da matéria orgânica presente no meio reacional.

A influência do pH para as RFM com adição do complexante AT em relação a redução do COT foi averiguada no tempo ótimo de redução deste parâmetro conforme pode ser visualizado na figura 4.28.

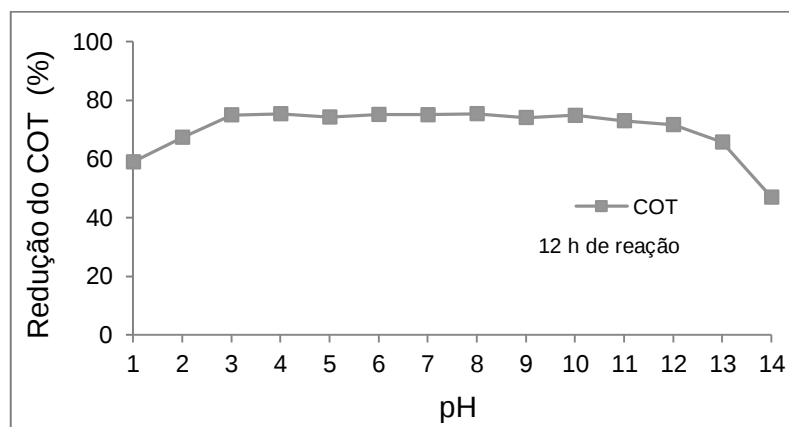


Figura 4.28 - Redução do carbono orgânico total em relação ao pH inicial do efluente através das reações de Fenton modificadas com adição do complexante ácido tartárico, manteve-se como constantes $[Fe^{2+}: 0,059 \text{ g L}^{-1}]$; $[H_2O_2: 0,447 \text{ g L}^{-1}]$; $[AG: 0,514 \text{ g L}^{-1}]$.

Conforme apresentado na Figura 4.28 as RFM apresentam resultados satisfatório em relação a redução do COT em ampla faixa operacional com a

utilização do complexante AG, não sendo necessário pH ácido para a degradação do efluente têxtil através das RFM com adição do complexante AT.

Estes resultados corroboram com o descrito por Andrade (2005), o qual obteve resultados significativos de redução dos parâmetros avaliados sob diferentes valores de pH, incluindo neutro e básico.

Diferentemente dos resultados obtidos através das RF as quais apresentaram excelentes resultados de redução do COT quando submetido o efluente a tratamento sob pH ácido (3,0).

4.4 Análise comparativa entre as reações de Fenton e as reações de Fenton modificadas

Os resultados da análise comparativa em função do tempo ótimo entre as RF e RFM com adição do complexante AG e AT em cada processo encontram-se descritos na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Análise comparativa do tempo ótimo entre as reações de Fenton e Fenton modificadas utilizando os complexantes ácido glucônico e ácido tartárico.

Processo	Relação molar COT	pH inicial	pH final	TR	Maior redução dos parâmetros (%)			
					Cor	COT	DQO	Turbidez
RF	[1:0,9:27,5]	3,0	3,24	12 h	99,02	91,06	94,51	99,88
RFM – AG	[1:1,31:1,12:27,94]	6,39	6,10	15 h	99,19	82,30	90,53	99,27
RFM – AT	[1:0,76:0,94:32,13]	6,62	6,37	12 h	96,75	75,05	94,89	97,84

Notas: (RF) reação de Fenton; (RFM) reação de Fenton modificada; (AG) ácido glucônico; (AT) ácido tartárico; (TR) tempo de reação; (COT) carbono orgânico total; (DQO) demanda química de oxigênio.

A comparação entre os resultados obtidos através das RF e RFM com adição dos complexantes orgânicos (ácidos glucônico e ácido tartárico) isoladamente, é fundamental para comprovar a eficiência das RFM, pois as RF comumente apresentam resultados excelentes de redução dos parâmetros cor, DQO e turbidez.

Notas-se que as RF apresentam os melhores resultados de redução do COT, da cor e da turbidez muito semelhante aos resultados obtidos nas RFM, porém a DQO apresentou redução inferior as RFM com adição do complexante ácido glucônico.

O valor do pH 3,0 nas RF é significativo para a redução dos parâmetros físico-químicos estudados, demonstrando ser o processo dependente do valor de pH inicial para obtenção da degradação do efluente têxtil.

Este fato difere do observado nas RFM analisadas estatisticamente, pois os complexantes AG e AT apresentam ampla faixa operacional para o valor do pH (1 a 13) o que possibilita o uso do processo no tratamento de efluente oriundo do beneficiamento têxtil.

O complexante AG apresentou a maior redução do COT se comparado ao AT, entretanto o AT apresentou resultados superiores de redução da DQO se comparado as RFM com adição de AG, observa-se que em ambos os processos o ponto ótimo da reação é atingido em pH neutro, porém foram obtidos bons resultados de redução da cor, COT, DQO e turbidez em diferentes valores de pH.

As RFM com adição do complexante AG e RFM com AT apresentaram relação molar próxima a [1:1] entre o catalisador e o complexante.

O oxidante exerceu papel significativo nas RFM, sendo necessárias 27,94 vezes o H_2O_2 em relação ao COT do efluente tratado com o complexante AG e 32,13 vezes o H_2O_2 em relação ao COT do efluente tratado através das RFM com adição do complexante AT para se obter os melhores resultados de redução do COT.

4.5 Análise comparativa entre os resultados obtidos no tempo ótimo de tratamento através das RF e RFM e os padrões de lançamento das resoluções 357/2005; 397/2009 e 430/2011 do CONAMA

Com intuito de identificar se as RF e RFM apresentam resultados permitidos pelas resoluções do CONAMA para lançamento em corpo hídrico de Classe II, os quais usualmente são receptores de efluentes na região Oeste do Paraná, realizou-se análise comparativa entre os resultados obtidos em cada processo e os padrões de lançamento.

A comparação dos valores físico-químicos do efluente tratado através das RF e RFM com adição dos complexantes AG e AT isoladamente segue descrita na tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil tratado através das RF e RFM com ácido glucônico e ácido tartárico comparados aos padrões de despejos finais de efluentes industriais em corpo hídrico classe II segundo as Resoluções 357/2005 e 430/2011 do CONAMA.

Parâmetros	Efluente não tratado	RF 12 h	RFM (AG) 15 h	RFM (AT) 12 h	Padrões de lançamento	Unidade
Cor	2950	28,91	23,9	95,75	75,0 ⁽¹⁾	Pt-Co
COT	74,11	6,63	13,12	18,49	SS ⁽¹⁾	mg L ⁻¹
DQO	1153,3	63,67	109,22	59,22	-	mg L ⁻¹
Ferro total	4,23	13,85	7,19	14,86	-	mg L ⁻¹
Ferro dissolvido	3,38	10,07	4,60	10,00	15,0 ⁽²⁾	mg L ⁻¹ Fe
H ₂ O ₂ residual	n.a	0,06	0,02	0,01		
Nitrato	n.a	20,12	20,22	14,33	10,0 ⁽¹⁾	mg L ⁻¹
N amoniacal	8,72	5,89	4,43	5,14	20,0 ⁽²⁾	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺
N orgânico	n.a	1,78	2,13	1,99	-	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺
N Kjeldhal	n.a	7,67	6,56	7,13	-	mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺
pH	6,71	3,24	6,10	6,37	6,0 a 9,0 ⁽¹⁾	-
Sulfato	71,44	114,35	102,08	100,75	250 ⁽¹⁾	mg L ⁻¹
Turbidez	686,9	0,82	5,01	14,87	100,0 ⁽¹⁾	NTU

Notas: (n.a) não avaliado; (-) não previsto nestas Resoluções; (1) Resolução 357/2005 do CONAMA; (2) Resolução 430/2011 do CONAMA; (SS) valor máximo 10 mg L⁻¹ previsto somente para águas classificadas como Salinas ou Salobras.

Os parâmetros H₂O₂ residual, nitrato, nitrogênio orgânico e kjedhal não foram avaliados no efluente bruto devido a interferência da cor 2950 Pt-Co na realização das análises.

As RF apresentaram resultados dentro dos padrões de lançamento previsto pelo CONAMA, exceto os parâmetros pH (abaixo dos valores permitidos) e nitrato (acima dos valores permitidos).

Como solução para adequação do pH é possível realizar a neutralização do efluente com solução alcalina antes do lançamento em corpo hídrico, porém neste processo poderá ocorrer a maior formação de lodo.

A redução do nitrato se faz possível com a realização das técnicas de permuta iônica, osmose reversa ou, novas técnicas que façam capazes de promover a redução do nitrato sem influência nos demais parâmetros que se encontram em conformidade com a legislação, estas técnicas deverão ainda passar por análise de viabilidade econômica poderão estar inseridas como tratamento posterior as RF.

Na utilização do complexante AG para as RFM constatou-se que o nitrato estava em desconformidade com a legislação apresentando valores acima do permitido. Os demais parâmetros encontram-se em conformidade com as Resoluções do CONAMA.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos da cor e nitrato encontraram-se acima do permitido pela Resolução 357 de 2005 do CONAMA, quando utilizado o complexante AT as RFM. Para a variável cor nestas reações é possível obter resultados abaixo dos padrões de lançamento previsto nesta Resolução se o efluente permanecer sob tratamento por 15 h.

Nas RFM para adequação dos valores máximos permitidos de nitrato assim como nas RF poderá ser avaliado a possibilidade de utilização das técnicas de osmose reversa ou permuta iônica.

Constatou-se que o valor do pH final das RFM encontrava-se em conformidade com as Resoluções do CONAMA, este fato permite o lançamento do efluente em corpo hídrico sem a necessidade de neutralização, evitando ainda a maior formação de lodo.

CAPÍTULO 5 – Conclusão e sugestões

5.1 Conclusão

Considerando os objetivos propostos neste trabalho e os resultados obtidos pode-se concluir que:

O DCCR utilizado nas RF e RFM, assim como a análise estatística foram significativas para a tomada de decisões, sendo possível através destes afirmar com confiabilidade estatística a significância de cada parâmetro envolvido no processo.

O tratamento do efluente têxtil através das reações de Fenton pôde comprovar a eficiência do processo quando o reator encontrava-se operando nas condições ótimas: pH (3,0), 0,44 g L⁻¹ de H₂O₂ e 0,07 g L⁻¹ de Fe²⁺, respectivo a relação mola [1:0,9:27,5] condizente ao [COT:Fe²⁺:H₂O₂].

Nas RFM, dentre os seis complexantes estudados: AA, AC, EDTA, AG, AO e AT, o ácido glucônico e o tartárico foram os complexantes que apresentaram a maior redução do COT e da DQO, os resultados de turbidez e descoloração não foram significativos estatisticamente.

O complexante AG apresentou a maior redução dos parâmetros estudados quando submetido à relação molar de [1:1,31:1,2:27,94] respectivo ao [COT:Fe²⁺:AG H₂O₂], constatou-se a eficiência do processo sob diferentes valores de pH, inclusive neutro e básico. Este complexante apresentou melhor resultado de redução do COT se comparado ao AG.

No tratamento do efluente têxtil através das RFM com adição do complexante AT observou-se as maiores reduções dos parâmetros estudados quando submetido à relação molar [1:0,74:0,94:32,13]. O AT apresentou melhor resultado de redução da DQO se comparado as RFM com adição do AG e as RF.

A variável pH mostrou-se eficiente em ampla faixa operacional, possibilitando o tratamento do efluente através das RFM com os complexantes AG e AT em pH neutro e básico.

Ambos os processos de mostraram eficientes, entretanto a possibilidade de tratamento do efluente em pH neutro e básico através das reações de RFM

apresentam a indústria têxtil uma nova possibilidade, um novo método que proporciona a não acidificação do meio reacional antes da realização do tratamento.

5.2 Sugestões

Para a realização de trabalhos futuros os quais envolvam as RF e suas modificações sugere-se:

a) Estudar a possível integração entre os complexantes orgânicos: ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético, ácido glucônico, ácido oxálico e ácido tartárico de forma conjunta, em especial o AG e AT que apresentaram as maiores reduções do COT com o AA o qual possui a capacidade de reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} , fundamental nestas reações.

b) Realizar o tratamento de efluente têxtil com adição de complexantes inorgânicos nas RFM em comparação aos complexantes orgânicos utilizados neste estudo.

c) Caracterizar o efluente tratado, para averiguação da formação de subprodutos tóxicos à fauna e flora aquática.

d) Monitorar a toxicidade do efluente tratado através do teste de ecotoxicidade previsto na resolução 430/2011 do CONAMA.

e) Análise pré e pós tratamento dos metais pesados Cr, Co e Ni, comumente encontrado em corantes.

f) Determinar os mecanismos de reação entre os contaminantes e os reagentes utilizados nas RF e RFM.

REFERÊNCIAS

- ALATON, I. A. ; TEKSOY, S. **Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity.** *Dyes and Pigments*. v. 73, n.1, 31-39, 2007.
- ALVARENGA, R. N. **Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membranas combinados.** Lorena: Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 2009. Dissertação (Mestrado).
- ALVES, G.J.S.; RAPHAELLI, N.; FANGUEIRO, R. **Desenvolvimento sustentável na indústria têxtil: Estudo de propriedades e características de malhas produzidas com fibras biodegradáveis.** XXII CNTT – Congresso Nacional de Técnicos Têxteis, Pernambuco, 2006.
- ANDRADE, F. **Redução de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico.** Florianópolis: Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 106, 2005. Dissertação (Mestrado).
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. **Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide.** *Water Research*, v.36, 4691-4698, 2002.
- APHA.; (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis.** 2002. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UNICAMP, Campinas, SP.
- ARUOMA, O. I. **Assessment of potential prooxidant and oxidant actions.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.73, n.12, p.1617-1625, 1996.

- AYALA, P. C.; DIN, M. G.EL.; SMITH, D. W.; ADAMS, C. D. **Oxidation kinetics of two pesticides in natural Waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide.** *Science Direct*, v.45, p. 2517-2526, 2011.
- BAIRD, C. **Química Ambiental.** Bookman, 2º edição, p 483-489, 2002.
- BARROS NETO, BENÍCIO, SCARMINIO, IEDA SPACINO, BRUNS, ROY EDWARD. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 3º ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.
- BASTIAN, E.Y.O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.
- BAUTITZ, I. R.; PUPO NOGUEIRA, R. F. **Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.187, 33–39, 2007.
- BENITO, P.; MILLER, D. M. **Iron absorption and 5. bioavailability: an update review.** *Nutr. Rev.*, v. 54, n.10, p. 295-317, 1996.
- BENNEDSENA, L. R.; KRISCHKERC, A.; JØRGENSENB, T. H.; SØGAARDA, E. G.; **Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents.** *Journal of Hazardous Materials* 199-200 (2012) 128-134.
- BESSA, E.; SANT'ANNAJR, G. J.; DEZOTTI, M. **Photocatalytic / H₂O₂ treatment of oil field produced waters.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29, n.2, 125-134, 2001.
- BIGDA, R. J. **Consider Fenton chemistry for wastewater treatment.** *Chemical Engineering progress*, v.91, n.12, 62-66, 1995.
- BLAIR, G. T.; ZIENTY, M. F. **Citric Acid: Properties and Reactions.** Citro-tech Division, Miles Laboratories, Inc. Elkhart, Indiana, 1979.

- BOBBIO, F. O. BOBBIO, P. A. **Introdução a química de alimentos**. 2.ed. São Paulo: Varela, 1995. 223p.
- BORBA, F. H. **Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. Toledo: Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 161, 2010. Dissertação (Mestrado).
- BOSSMANN, S.H., OLIVEROS E., GÖB S., SIEGWART S., DAHLEN E.P., PAYAWAN L. Jr., STRAUB M., WÖRNER M.; BRAUN A.M. **Heterogeneous UV/Fenton catalytic degradation of wastewater containing phenol with Fe-Cu-Mn-Y catalyst**. *Journal Phys. Chem*, 1998, v.102, p. 5542-5550.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. **Decreto de lei 24.643, de 10 de julho de 1934**.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 397, de 07 de abril de 2008**. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34º da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 410, de 05 de maio de 2009**. Altera o art. 44 da Resolução nº 357/2005 e o art. 3º da Resolução nº 397 de 2008 e prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44º da Resolução nº 357 de 2005, e no art. 3º da Resolução nº 397 de 2008.

- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 410, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- BRITO, N. M.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; NETO, A. L. O. N.; BATTISTI, A.; PATERNIANI, J. E. S.; PALEGRINI, R. T. **Utilização de fungos na biorremediação de efluentes industriais.** IV Fórum de Ciências Contábeis, 2004.
- CAMPOS, A. C. DE.; PAULA, N. M. De. **A indústria têxtil brasileira em um contexto de transformações mundiais.** *Revista Econômica do Nordeste*, v.37, n.4, p. 593-608, 2006.
- CARREIRA, M. F. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica.** Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2006).
- CASTANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** *Química Nova*, 29 (5) p. 983-989, 2006.
- CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo.** 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; PRADO, J.; ESPLUGAS, S. **Tratamiento d águas y águas residuales mediante utilización de processos de oxidación avanzada.** *Química Industrial*, p.28-32, 1996.
- CHEN, W. R.; WU, C.; ELOVITZ, M. **Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List**

- with ozone and with hydroxyl radicals.** *Water Research*, v. 42, n. 1-2, 137-144, 2007.
- CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** *Separation and purification Technology*, v. 38, p.11-41, 2009.
- COOKSON, J.T. **Bioremediation engineering: design and application.** McGraw-Hill, Inc. p.525, 1995.
- COSTA, R.C, C. MOURA F. C.C. ARDISSON J.D. Fabris, J.D, LAGO, R.M. **Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by controlled reduction of iron oxides.** *Science Direct*, 2008.
- COULTATE, V. R. **Ácido Ascórbico – características, mecanismos de atuação e aplicações na indústria de alimentos.** Universidade Estadual de Maringá, 2004. Dissertação (Mestrado).
- CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.** *Química Nova*, v. 27, Nº. 3, 387-392, 2004.
- CRUZ, R.M. **Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade.** 2000. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.
- CUNHA, R. T.; PEREIRA JR., N.; ANDRADE, C. M. M. C. **Aplicação de enzimas em processos industriais têxteis.** *Química têxtil* – nº 82 p.44-56, 2006.
- DAHLMAN, C.; FRISCHTAK, C. **Tendências da indústria mundial: desafios para o Brasil.** Brasília: CNI/DIREX, p. 15, 2005.
- DANESHVAR, N.; ABER, S.; VATANPOUR, V.; RASOULIFARD, M.H. **Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters.** *Science Direct*, v.615 p.165-174, 2008.

- DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. Pós Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. P.106, 2005. Dissertação (Mestrado).
- DAUDT, C. E.; FOGAÇA, A. O. DE. **Efeito do ácido tartárico nos valores de potássio, acidez titulável e pH durante a vinificação de uvas Cabernet Sauvignon**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.28, n.8, p. 2345-2350, 2008.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: **Eliminiación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, cap. 1, *Rede CYTED*, La Plata, 2001.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**, cap.1. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Editorial Ciemat: Madrid, 388 p., 2004.
- DUTTA , K.; MUKHOPADHYAYA, S.; BHATTACHARJEE, S. **Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction**. *Journal of Hazardous Materials*, v. B84, 57–71, 2001.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Manual – Best Manegement Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry**. Office of Research and Development; National Risk Management Research Laboratory; Center for Environmental Research Information; Cincinnati, Ohio, 1996.
- www.p2pays.org/ref/02/01099.htm. Acessado em:
- FEITZ, A. **Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects*, v. 25, p. 88-94, 2005.
- FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron**. *J. Chem. Soc.*, v. 65, p. 899-910, (1894).

- FIGAWA – **Associação Federal das Empresas do Setor de Gás e Água da Alemanha**. Grupo de trabalho oxidação por via úmida. Comunicado Técnico nº19, 1997.
- FIGUEROA, J. D, FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCLLURIED, H., SRIVASTAVA, R. D. **Advances in CO₂ Capture Technology – The U.S Department of Energi's Carbon Sequestration Program**. *Internation Journal of Greenhouse Gases control* 2, 2008.
- FILIZ, A.; CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. **A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct**. *Science Direct*, v.162, p. 230-236, 2009.
- FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. **Mineralization of herbicid emecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light**. *Science Direct*, v.95, p. 39-50, 2006.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÀN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **G. Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Química Nova*, v.23, p.504-511, 2000.
- 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.
- GRANERO, C., LONGHI, M. **Study of ascorbic acid interaction with hydroxypropyl- β -cyclodextrin and triethanolamine, separately and in combination**. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 45, 536-545 (2007).
- GROMBONI C. F; FERREIRA A. G; KAMOGAWA M. Y; NOGUEIRA A. R de A. (2007). **Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida**. *Química Nova*, São Paulo , v.30 nº 2, 2007.

- GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. **Corantes têxteis**. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.
- HABER, F.; WEISS, J. J. **The catalytic decomposition of H_2O_2 by iron salts**. *Proc. Roy. Soc. London [Biol.]*, v. A147, p. 332-351, (1934).
- HASSAMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica - UV/ H_2O_2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis: Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. Tese (Doutorado).
- HERRERA, F.; LOPEZ, A.; MASCOLO, G. et al. **Catalytic decomposition of the reactive dye uniblue A on hematite. Modeling of the reactive surface**. *Water Research*, v. 35, 750-760, 2001.
- HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. **Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments**. *Science of the Total Environment*. v. 408, p. 6272–6280, 2010.
- HSING, H.; PEN-CHI CHIANG P.; CHAN, E. **The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, 8–16, 2007.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: Its Present role and Potential future in hazardous waste treatment**. *Waste Management*, v. 13, p.361-377, 1993.
- HUANG, H-H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides**. *Water Research*, v. 35, 2291-2299, 2001.
- HUANG, Y. H.; HUANG, Y. F.; CHANG, P. S.; CHEN, C. Y. **Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p.655-662, 2008.

- JIMÉNEZ, M.; OLLER, I.; MALDONADO, M.I.; RAMIREZ, A.H.; ZAPATA, A. PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. **Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water.** *Science Direct*, v.161, p. 214-220, 2011.
- JING G.; YANYAN D.; YE QING L.; JINGDONG M. **Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe (III).** *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 2083-2088.
- KANNAN, N.; KARTHIKEYAN G.; TAMILSELVAN N. **Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated *Areca catechu* nut carbon.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p.1803-1809, 2006.
- KITAWA, M.; TOKIWA, Y. **Polymerization of vinyl sugar ester using ascorbic acid and hydrogen peroxide as a redox reagent.** *Science Direct, Carbohydrate Polymers* 64 (2006) 218–223.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis.** *Química Nova*, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.
- KUO, W. G. **Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent.** *Water Research*, Madison, v. 26, n. 7, p. 881 – 886, 1992.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. **Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems.** *Environ. Sci. Technol.* v. 37, 1150-1158, 2003.
- LIN, W. O.; N. J, T. X. **Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura.** Departamento de Química - Instituto Militar de Engenharia - Praia Vermelha - URCA - 22290-270 - Rio de Janeiro – RJ.
- LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, Y. T. **Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes.** *Dyes and Pigments*, v. 73, p.1-6, 2007.

- MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 168f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFSC. Florianópolis.
- MAKHOTKINA, O. S.; PREIST S.V.; PARKHOMCHUK, E. V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions**. *Applied. Catalysis. B: Environmental*, 74, 134. 2008.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. **Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.37, p.1-15, 2002.
- MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; JÚNIOR, M. M.; PAGLIARI, J. H.; PALÁCIO, S. M.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MORA, N. D. **Tratamento de Efluente Têxtil Sintético Via Processos Fenton e Foto-Fenton Artificial e Solar**. LAMAT, Unioeste, Eng. Química, 2009.
- MANENTI, D. R. **Tratamento de Efluente Têxtil utilizando processo foto-Fenton**. Toledo: Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011. Dissertação (Mestrado).
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. **Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals**. *Science of the Total Environment*. V.385, 242-251, 2007.
- FUKUSHIMA, M.; KAWASAKI, M.; SAWADA, A.; ICHIKAWA, H.; MORIMOTO, K.; TATSUMI, K.; TANAKA, S. **Facilitation of pentachlorophenol degradation by the addition of ascorbic acid to aqueous mixtures of tetrakis (sulfonatophenyl) porphyrin and iron (II)**. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*187 (2002) 201–213.
- MATTOS, I. L; SHIRAISHI, K. A; BRAZ, A. D; FERNANDES, J. R. **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação**. *Química Nova*, São Paulo, v.26, n.3, 2003.

- MELLO, F. A. F.; BRASIL, SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; NETTO, A.C.; KIEHL, J. **Fertilidade do Solo**. São Paulo: Ed. Distribuidora, 1984.
- MELO, E. D. C.; NASCIMENTO, C. W. A. DO.; SANTOS, A. C. Q. **Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes**. *Revista Brasileira de Ciência dos Solos*, v.30, p., 1051-1060, 2006.
- MELO, M. O. B. C. **Inovações tecnológicas na cadeia produtiva têxtil: análise e estudo de caso em indústria no nordeste do Brasil**, 2007.
- MENEZES, J.C.S.S.; PIZZOLATO, T.M.; SCHNEIDER, I.A.H. **Avaliação dos processos de coagulação/floculação, adsorção e Reação de Fenton no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. *Revista Química Têxtil* n.79, jun. 2005. 36-48.
- MIERZWA, J. C. & HESPANHOL I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. São Paulo: Oficina de Textos. 2005. 143 p.
- MOMANI, A.; SHAWAQFEH, A.T.; SHAWAQFEH, M. **Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide fares**. *Solar Energy* v.81,n.10, 1213-1218, 2007.
- MORAES, S. G. **Processo Fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. Campinas. Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).
- MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de Processo de Oxidação Avançada, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Curitiba: Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 227 p., 2005. Tese (Doutorado).
- MURUGANANTHAN, M.; BHASKAR, R. G.; PRABHAKAR, S. **Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 109, p.37-44. 2004.

- NAKAGAWA, H.; YAMAGUCHI, E. **Influence of oxalic acid formed on the degradation of phenol by Fenton reagent.** *Chemosphere* 88 (2012) 183 - 187.
- NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes and processes. A concise guide.** Davis: University of California, 1986.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003) 33-50. OECD, Guideline for testing of chemicals.
- NIEBISCH, C.H. **Biodegradação do corante têxtil Remazol Azul por *Lentinus Crinitus*, *Lepista Sordida* e *Hydnopolyporus Frimbriatus*.** Dissertação (Mestrado em Ciência-Bioquímica). Universidade Federal do Paraná-UFPR. Curitiba - PR, 2009.
- NÚÑEZ, L.; HORTAL, J. A. G.; TORRADES, F. **Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dye incusing Fenton and photo-Fenton processes.** *Science Direct*, 647-652, 2007.
- OLIVEIRA, E. C. M. **Desinfecção de Efluentes Sanitários Tratados Através da Radiação Ultravioleta.** Florianópolis: Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado).
- OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES-NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 24, p.188-193, 2001.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air.** Weinheim: Wiley-VchVerlag, 2003.
- PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 no tratamento de efluente têxtil.** Universidade Estadual de Maringá, 2009. Tese (Doutorado).

- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. **Electro-Fenton degradation of synthetic dyes.** *Science Direct*, v.43, p. 339-344, 2009.
- PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. **Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metribromuron and isoproturon.** *Applied Catalysis B. V.* 27, 2000.
- PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for waster and wastewater treatment.** Tumbridge Well: IWA Publishing, p.356, 2004.
- PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. **Aplicação da Tecnologia de Eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais.** *Química Nova*. Vol. 28 n. 5, 2005. 766-772.
- PERALTA-ZAMORA, P. G.; JACOBS, L. C. V. **Degradação fotoeletroquímica do corante Azul QR 19 em solução aquosa.** *Química Nova*, v.35 nº5, p. 895-899, 2012.
- PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. **Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais das Indústrias Têxteis.** IPT - São Paulo. Revista Química Têxtil. 1998.
- PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater.** *Dyes pigments*. p. 121-139, 2004.
- POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso.** Campinas, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas.
- RAMOS, I. R. A. **Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal (2002).

- RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites.** *Journal of Hazardous Materials*. 15, 407, 2008.
- ROBINSON, T; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247-255, 2001.
- ROSOLEN, L. A.; MONTEIRO, R.T.R.; DELLAMATRICE, P.M.; KAMIDA, H.M. **Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos.** *Química Têxtil*. n. 76, 2004.44-52.
- SANTOS, R. C, O.; FILHO, O. B.; GIORDANO, G. **Proposta de um método racional para o dimensionamento de reatores de tratamento de esgotos por lodos ativados em descontínuos para remoção de carga orgânica.** *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.11 n.2. Rio de Janeiro abr./jun. 2006.
- SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. **Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater.** *Environmental Chemistry*, p.45-50. 2003.
- SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; MATSUSHITA, T., "Metal [ML_x; M=Fe, Cu, Co, Mn]/ Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxygen for the Oxygenation of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry" *Chem. Res.* 1996, 29, 409-416.
- SENGIL, I. A.; KULAÇ, S.; OZACAR, M. **Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, Article in press, (2006).
- SEOL, Y.; JAVANDEL, I. **Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems.** *Journal of Hazardous Materials*. 72 (2008) 537-542.
- SERRA, A. DOMÈNECH, X.; ARIAS, C.; BRILLAS, PERAL, J. **Oxidation of a-methylphenylglycine under Fenton and electro-Fenton conditions in the**

- dark and in the presence of solar light.** *Applied catalysis B: Environmental*. v. 89, p.12-21, 2009.
- SHAWAQFEH, A. T.; MOMANI, F. A. AL. **Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy.** *Science Direct*, v.84, p. 1157-1165, 2010.
- SKOUMAL, M.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. **Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes.** *Electrochimica Acta*, v.54, p. 2077-2085, 2009.
- SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por Processo de Oxidação Avançada integrados a lodos ativados.** São Paulo: Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade, 2006. Tese (Doutorado).
- SOUZA, K. V.; TIBURTIUS, E.L.; WYPYCH, F.; MORAES, S.G.; CAMARGO, F.A.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de soluções aquosas de corantes reativos utilizando-se processo de co-precipitação seguido de fotocatalise heterogênea.** *Química Têxtil*. n. 76, Set. 2004. 58-63.
- SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton.** *Química Nova* 2008, 31, 1145.
- SUN, J.H., SHI, S.H.; LEE, Y.F.; SUN, S.P. **Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution.** *Chemical Engineering Journal* (2008), doi:10.1016/j.cej.2009.08.027.
- SUN, J. H.; SUN, S.P.; WANG, G. L. **Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process.** *Dyes and Pigments*. v.74, 647-652, 2007.

- SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. **Photo-Assisted Mineralization of Herbicide Wastes by Ferric Ion Catalyzed Hydrogen Peroxide**. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 304.
- TANAKA, D.L. **Influência da desidratação por spray drying sobre o teor ácido ascórbico no suco de acerola**. Dissertação de pós-graduação em alimentos e nutrição, faculdade de ciência farmacêuticas (UNESP), Universidade Estadual Paulista (2007).
- TANG, W.; TASSOS, S. **Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent**. *Water Research*, v. 31, 1117-1125, 1997.
- TELÊMACO, E. P.; FILHO, O. C.; WILL, I. B.S.; NASCIMENTO, C. A.O.; GUARDANI, R. **Fotodegradação através do processo oxidativo avançado de um efluente industrial contendo polímeros**. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2005.
- THORIUM and Thorium compounds to vitamins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wolfgang Gerhartz et al. (Edts.), 5th rev.ed., vol. A 27, VCH, Weinheim, 1995.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. **Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes**. *Journal of Hazardous Materials*, v.126, n. 1-3, 86-90, 2005.
- TIGINI, V.; GIANANTI, P.; MANGIAVILLANO, A; PANNOCCHIA, A.; VARESE, G. C. **Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests**. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2010), doi: 10.1016/j.ecoenv.2010.12.001.
- TING, P. W.; LU, C. M.; HUANG, Y.H. **Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p.1484-1490, 2009.

- UEDA, A. C; Takeshita, E. V; Silva, G. I, da; Freitas, K. R; Esposito, M. **Biotecnologia aplicada a indústria têxtil**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- VERMA, P.; BALDRIAN, P.; NERUD, F. **Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt (II) / ascorbic acid / hydrogen peroxide system**. *Chemosphere* 50 (2003) 975–979.
- VIEIRA, M. F. L. **Aplicação de Fenton seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil**. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes. Aracaju: UNIT, 2008. Dissertação (Mestrado).
- VILVE, M.; HIRVONEN, A.; SILLANPAA, M. **Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process**. *Journal Hazardous Materials*. 164: 1468 -1473. 2009.
- VOGEL, A. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1981, p.197-8.
- WALLING, C.; JOHNSON, R.A. (1975). Fenton's reagent. V. **Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, n. 2, p. 363-367.
- WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. **Ozonization of an azo dye C.I. Remazol Black and toxicological assessment of its oxidation products**. *Chemosphere*, v. 52, n. 7, p. 1225-1232, 2003.
- WASAY, S.A.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. **Retention form of heavy metals in three polluted soils**. *J. Soil. Contam.*, v.7, p. 103–119, 1998.
- XIE, Y. B.; LI, X. Z. **Interactive oxidation of photoelectrocatalysis and electro-Fenton for azo dye degradation using TiO₂-Ti mesh and reticulated vitreous carbon electrodes**. *Science Direct*, v.95, p. 39-50, 2006.

YU, Z. L.; SHI, Z.X.; CHEN, Y. M.; NIU, Y. J.; WANG, Y. X.; WAN, P.Y. **Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 456 - 460.

SÍTIOS ACESSADOS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS (ABIQUM). **Relatório de produção de corantes em 2001 no Brasil**. São Paulo -SP, 2003. Disponível em: <www.abiquim.org.br/revista/qd398/corantes2.htm>. Acesso em: 06 de dezembro de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E COLORISTAS TÊXTEIS. **Tecnologia Têxtil II**. Disponível em: <www.abqct.com.br/artigost/tecnologia_textil_Basica.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2012.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores da Indústria**. Disponível em: <www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/industria/pimes/notas_metodologicas.shtm>. Acesso em: 14 de outubro de 2011.

MONTEIRO FILHA, D. C.; CORRÊA, A. **BNDES 50 anos-Histórias Setoriais: O Complexo Têxtil**. Banco Nacional de Desenvolvimento. 2002. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>. Acessado em: 20 de setembro 2012.

PETROBRAS. PETRÓLEO BRASIL S.A. **Curso de Formação de Técnicos de Operação do Abastecimento**. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/49788844/13/d-Reatores-quimicos#page=76>>. Acesso em 05 de junho de 2012.

PERÓXIDOS DO BRASIL. **Peróxidos do Brasil Ltda**. Disponível em: <<http://www.peroxidos.com.br>>. Acesso em: 05 de Julho de 2011.

STATSOFT, Inc. (2001). *STATISTICA*. **Data analysis software system, version 6**. Disponível em: <<http://www.statsoft.com>> Acesso em: 05 de Maio de 2012.