

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

THYARA CAMPOS MARTINS

**APLICAÇÃO DO PROCESSO *FENTON-LIKE* EM SISTEMA BATELADA E EM
FLUXO CONTÍNUO NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL**

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

THYARA CAMPOS MARTINS

**APLICAÇÃO DO PROCESSO *FENTON-LIKE* EM SISTEMA BATELADA E EM
FLUXO CONTÍNUO NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL**

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: Prof. Dr^a. Soraya Moreno
Palácio

Toledo – PR – Brasil

Fevereiro de 2013

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

M386a Martins, Thyara Campos
 Aplicação do processo Fenton-like em sistema batelada e
em fluxo contínuo na degradação de efluente têxtil / Thyara
Campos Martins. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013
 xvi; 81 f. : il. [algumas color.], grafs, tabs.

 Orientador: Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio
 Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

 1. Engenharia química - Dissertações 2. Efluentes –
Tratamento 3. .Efluentes têxteis - Tratamento 4. Fenton-like 5.
Planejamento experimental 6. Oxidação (Processos) I. Palácio,
Soraya Moreno, Orient. II. T

CDD 20. ed. 660.2953

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 Thyara Campos Martins perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 14 de Fevereiro de 2013.

COMISSÃO JULGADORA.

Prof. Dr^a. Soraya Moreno Palácio
Orientadora

Prof. Dr. Élvio Antonio de Campos
Membro

Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Membro

Aos meus pais Fátima Aparecida Campos Martins e Hédio Martins Filho, que ao longo dessa caminhada sempre estiveram me apoiando e incentivando, e pela compreensão na realização deste trabalho.

Dedico

A Deus que iluminou minha caminhada ao longo desta jornada e me deu forças para vencer os desafios.
Aos meus familiares que me impulsionaram e ajudaram a tornar realidade à concretização deste grande sonho, em especial a minha mãe Fátima Aparecida Campos Martins, por todo amor e compreensão.
Ao Dr. Fernando Henrique Borba, o maior incentivador na realização deste projeto.
A Prof. Dr^a. Soraya Moreno Palácio pela orientação.
A amiga e colega de mestrado Alcione Aparecida de Almeida.
Ao Me. Diego Ricieri Manenti.
Aos acadêmicos Henan José Michelim, Renata Vicentino e Bruno Gazzoni Jardim.
Ao Engenheiro Rafael de Medeiros Zabet.
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 Fundação Araucária pelo financiamento do projeto.
Ao CNPq pelo incentivo financeiro.
E a todos os envolvidos neste trabalho...

Meus Agradecimentos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
NOMENCLATURAS	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT	xv

CAPÍTULO 1 – Introdução.....	1
-------------------------------------	----------

CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura.....	3
--	----------

2.1. Indústria Têxtil.....	3
2.2. Efluente Têxtil	4
2.3. Corantes Têxteis.....	6
2.4. Legislações Ambientais	10
2.5. Tratamento de Efluentes Têxteis	11
2.5.1. Tratamentos Físicos e Físico-Químicos	12
2.5.2. Processos Biológicos	13
2.5.3. Processos Químicos.....	15
2.5.3.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	15
2.5.4. Processos Envolvendo Ferro	18
2.5.4.1. Sistema Fenton	18
2.5.4.2. Sistema foto-Fenton	20
2.5.5. Novas Tecnologias.....	21
2.5.5.1. Processo <i>Fenton-like</i>	21
2.5.5.1.1. Lã de Aço Como Fonte de Fe ⁰	25
2.5.6. Fatores que Interferem nas Reações de Fenton Convencional e <i>Fenton-like</i>	26
2.5.6.1. Influência do pH Inicial	26
2.5.6.2. Concentração de Íons Ferro.....	26
2.5.6.3. Concentração de Peróxido de Hidrogênio.....	27
2.5.6.4. Influência das Razões Molares	27

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos	28
3.1. Efluente Industrial Têxtil.....	28
3.2. Reagentes.....	28
3.3. Reatores	29
3.3.1. Reator em Batelada	29
3.3.2. Reator de Fluxo Contínuo	29
3.4. Procedimento Experimental	30
3.4.1. Testes Preliminares.....	31
3.4.1.1. Testes Preliminares da Relação Molar para o Processo FC.....	31
3.4.1.2. Testes Preliminares da Disponibilização de Ferro no Processo <i>Fenton-like</i>	32
3.5. Otimização das Variáveis dos Processos FC e FL	32
3.5.1. Planejamento Experimental do Processo Fenton Convencional em Batelada.....	33
3.5.2. Planejamento Experimental do Processo <i>Fenton-like</i> em Batelada	34
3.5.3. Análise Estatística	35
3.6. Monitoramento da Degradação do Efluente em Função do Tempo de Reação.....	35
3.7. Processos FC e FL em Sistema de Fluxo Contínuo	36
3.8. Determinações Analíticas	36
 CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões	 38
4.1. Caracterização do Efluente Não Tratado	38
4.2. Tratamento do Efluente pelo Processo Fenton Convencional em Batelada	39
4.2.1. Resultados dos Testes Preliminares da Razão Molar para o Processo FC	39
4.2.2. Planejamento Experimental e Análise Estatística dos Resultados do Processo FC	40
4.2.2.1. Análise Estatística Para a Redução do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	41
4.3. Tratamento do Efluente pelo Processo <i>Fenton-like</i> em Batelada	45

4.3.1. Resultados dos Testes Preliminares da Disponibilização de Ferro no Processo <i>Fenton-like</i>	45
4.3.2 Planejamento Experimental e Análise Estatística dos Resultados do Processo FL.....	46
4.3.2.1. Análise Estatística Para a Redução do Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Cor e Turbidez	47
4.4. Resultados do Monitoramento da Degradação do Efluente em Função do Tempo de Reação.....	52
4.4.1. COT, DQO, Cor e Turbidez	52
4.4.2. Redução da Absorvância	54
4.4.3. Espécies nitrogenadas	55
4.4.4. Sulfatos	57
4.4.5. pH.....	58
4.4.6. Ferro.....	58
4.4.7. Peróxido de Hidrogênio Residual	59
4.5. Resultados dos Processos FC e FL em Sistema de Fluxo Contínuo.....	60
4.6. Análise Comparativa Entre os Processos FC e FL em batelada e FC e FL em fluxo contínuo em função do tempo de reação	61
CAPÍTULO 5 – Conclusões.....	64
REFERÊNCIAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema representativo do reator de fluxo contínuo utilizado na degradação do efluente têxtil.	29
Figura 4.1 – Espectro UV/Vis de absorção molecular do efluente têxtil não tratado (diluição de 1:10).	38
Figura 4.2 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e da DQO (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente pelo processo FC.	41
Figura 4.3 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento para o processo FC no tratamento do efluente, em relação à redução do COT (a) e da DQO (b), em função da concentração de H_2O_2 (q_1) e concentração de Fe^{2+} (q_2).	45
Figura 4.4 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a), DQO (b) cor (c) e turbidez (d) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente pelo processo FL.	47
Figura 4.5 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento para o processo FL no tratamento do efluente, em relação à redução do COT (a), DQO (b), cor (c) e turbidez (d) em função da concentração de H_2O_2 (q_1) e concentração de Fe^0 (q_2).	51
Figura 4.6 – Redução dos parâmetros COT, DQO, cor e turbidez do efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).	53
Figura 4.7 – Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 320 e 600 nm em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).	54
Figura 4.8 – Concentração de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal e nitrato no efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).	56
Figura 4.9 – Concentração de sulfato no efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).	57

Figura 4.10 – Variação do pH em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$). 58

Figura 4.11 – Concentração de ferro dissolvido em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).59

Figura 4.12 – Redução da concentração do peróxido de hidrogênio residual em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).....60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Padrões de lançamento de efluentes em corpo hídrico segundo Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente.....	11
Tabela 2.2 - Principais sistemas de POAs.....	16
Tabela 2.3 - Potencial redox dos principais agentes oxidantes.	17
Tabela 2.4 – Caracterização de lã de aço comercial – Bombril® por espectrometria de fluorescência de raios X.	25
Tabela 3.1 - Testes das diferentes relações molares para estudo da redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez no tratamento do efluente pelo processo FC.	32
Tabela 3.2 – Níveis das variáveis (H_2O_2 e Fe^{2+}) do processo FC utilizados no DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais.	33
Tabela 3.3 – Matriz do planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais do processo FC.	34
Tabela 3.4 – Níveis das variáveis (H_2O_2 e Fe^0) do processo FL utilizados no DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais.	34
Tabela 3.5 – Matriz do planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais do processo FL.	35
Tabela 3.6 – Métodos analíticos utilizados para quantificar os parâmetros físico-químicos estudados.	37
Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente não tratado.....	39
Tabela 4.2 - Resultado dos testes com diferentes razões molares para redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez no tratamento do efluente pelo processo FC.	39
Tabela 4.3 – Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais, para a redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez do efluente utilizando o processo FC.	41
Tabela 4.4 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FC na redução do COT do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	42
Tabela 4.5 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FC na redução da DQO do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	42

Tabela 4.6 - Teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução do COT e da DQO do efluente pelo processo FC, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).	43
Tabela 4.7 – Valores ótimos para o processo FC.	45
Tabela 4.8 – Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial DCCR 2 ² com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais, para a redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez do efluente utilizando o processo FL.	47
Tabela 4.9 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução do COT do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	48
Tabela 4.10 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução da DQO do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	48
Tabela 4.11 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução da cor do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	48
Tabela 4.12 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução da turbidez do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).	49
Tabela 4.13 - Teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução do COT, DQO, cor e turbidez do efluente pelo processo FL, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).	49
Tabela 4.14 – Valores ótimos para o processo FL.	52
Tabela 4.15 – Resultados dos testes referentes às concentrações de lã de aço utilizadas no reator de fluxo contínuo para o processo FL.	61
Tabela 4.16 – Condições ótimas para os processos FC e FL em batelada.	62
Tabela 4.17 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil tratado pelos processos FC e FL em batelada comparados aos padrões de lançamentos finais de efluentes industriais segundo CONAMA 357/05, 397/05 e 430/11).	62

NOMENCLATURAS

[Fe ²⁺]	concentração molar de ferro (g L ⁻¹)
[H ₂ O ₂]	concentração molar de peróxido de hidrogênio (g L ⁻¹)
[Fe ⁰]	concentração molar de ferro metálico (g L ⁻¹)
COT	carbono orgânico total (mg L ⁻¹)
DBO	demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹ O ₂)
DQO	demanda química de oxigênio (mg L ⁻¹ O ₂)
FC	processo Fenton convencional
FL	processo <i>Fenton-like</i>
POA	processo oxidativo avançado
POR	parâmetros operacionais do reator
UV	radiação ultravioleta

MARTINS, Thyara Campos. Aplicação do Processo Fenton-like em Sistema Batelada e em Fluxo Contínuo na Degradação de Efluente Têxtil. 98p. 2013.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)

Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho do processo *Fenton-like*, utilizando lã de aço comercial como fonte de ferro metálico e íons ferrosos, no tratamento de efluente têxtil. Foram realizados experimentos preliminares para avaliar a eficiência do processo *Fenton-like* na mineralização e degradação dos poluentes orgânicos e inorgânicos. Os experimentos foram realizados em reatores de escala laboratorial. Os parâmetros operacionais dos reatores: concentração molar dos reagentes H_2O_2 e Fe^0 , foram otimizados baseados nos valores do carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), descoloração e turbidez a partir de um planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 com quadruplicata no ponto central e mais 4 pontos axiais. Obteve-se boa representação dos dados experimentais verificada pela análise de variância. A eficiência dos processos aplicados no tratamento do efluente têxtil foi avaliada baseada pelos parâmetros: redução dos valores do COT, DQO, cor e turbidez, além da análise do comportamento das concentrações de sulfato, nitrato, peróxido de hidrogênio, ferro dissolvido, nitrogênio orgânico e amoniacal e redução da absorvância nos comprimentos de onda de 320 e 600 nm. A razão molar que apresentou maior eficiência para o processo Fenton Convencional foi de 1:0,9:27,5 respectiva ao $\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Nessas condições, o processo apresentou redução de 91,06% do parâmetro COT, enquanto que a DQO apresentou redução de 94,51%, 99,02% de descoloração e 99,88% de redução da turbidez. O processo *Fenton-like* apresentou maiores reduções dos parâmetros estudados, quando submetido à razão molar de 1:1,7:27,5 respectivo ao $\text{COT}:\text{Fe}^0:\text{H}_2\text{O}_2$; nessas condições o processo apresentou 92,88% de redução do COT, 93,91% de redução de DQO, 98,11% de descoloração e 98,87% de redução de turbidez. Ambos os processos apresentaram estes resultados para um tempo de reação de 720 minutos. Utilizando o sistema de fluxo contínuo para os processos FC e FL, o sistema permitiu uma eficiente degradação do efluente,

em tempos de retenção da ordem de 720 minutos. Os processos apresentaram eficiências similares, o que demonstra que o processo *Fenton-like* é uma alternativa eficiente no tratamento de efluente têxtil. Atestando a capacidade da lã de aço como fonte de ferro metálico, passível de utilização em processos oxidativos de degradação.

Palavras-Chave: efluente têxtil, tratamento de efluentes, processo *Fenton-like*, planejamento experimental.

MARTINS, Thyara Campos. *Application Process Fenton-like System in Batch and Continuous Flow in Degradation of Textile Effluent.* 98p. 2013.

Master dissertation in Chemical Engineering
Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the performance of *Fenton-like* process using steel wool trade as a source of metallic iron and ferrous ions in the treatment of textile effluent. Preliminary experiments were conducted to evaluate the efficiency of the *Fenton-like* degradation and mineralization of organic and inorganic pollutants. The experiments were conducted in laboratory scale reactors. The operational parameters of the reactor: H_2O_2 molar concentration of reactants and Fe^0 were optimized based on the values of total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD), turbidity and discoloration from an experimental design Delineation Central Composite Rotational (DCCR) 2^2 quadruplicate with the center point and another 4 axial points. Obtained good representation of the experimental data verified by analysis of variance. The efficiency of the processes used in the treatment of textile effluent was evaluated based on the parameters: decreased levels of TOC, COD, color and turbidity, as well as analysis of the behavior of the concentrations of sulfate, nitrate, hydrogen peroxide, dissolved iron, ammonia and organic nitrogen and reduced absorbance in the lengths where 320 and 600 nm. The molar ratio of the highest efficiency for conventional Fenton process was 1:0,9:27,5 to their $\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Under these conditions, the process decreased by 91.06% of the TOC parameter, whereas the COD was reduced by 94.51%, 99.02% of discoloration and 99.88% of reduced turbidity. The *Fenton-like* process showed greater reductions of the parameters studied when subjected to 1:1,7:27,5 molar ratio of the respective $\text{TOC}:\text{Fe}^0:\text{H}_2\text{O}_2$; these conditions the process showed 92.88% reduction of TOC, 93.91% reduction of COD, 98.11% of discoloration and 98.87% reducing turbidity. Both procedures showed these results to a reaction time of 720 minutes. Using the continuous flow system for the FL and FC process, the system allowed an efficient degradation of the effluent at retention times of about 720 minutes. The processes presented similar efficiencies, which demonstrates that the *Fenton-like* process is an effective

alternative for the treatment of textile effluents. Confirming the ability of steel wool as the source of metallic iron, capable of use in oxidation processes of degradation.

Key-words: textile effluent, treatment of effluent, Fenton-like process, experimental design.

CAPÍTULO 1 – Introdução

A contaminação dos recursos hídricos é um grande problema enfrentado atualmente. Dentre as várias fontes poluidoras destacam-se as indústrias têxteis, por serem fontes geradoras de grandes volumes de efluentes, muitas vezes, tratados de maneira ineficiente. O maior impacto ambiental relacionado com estas indústrias consiste no elevado consumo de água e o baixo aproveitamento dos insumos, gerando grandes volumes de efluente com elevada carga orgânica e forte coloração.

Os corantes têxteis são altamente poluidores dos corpos hídricos, provocando alteração da coloração da água e dificultando o processo da fotossíntese realizado pelas algas e desta forma prejudicando as espécies aquáticas. Além disso, os corantes do tipo azo são potencialmente carcinogênicos e mutagênicos, o que torna imprescindível sua eliminação.

Vários processos de tratamento vêm sendo utilizados no tratamento de efluentes têxteis. O processo convencional de tratamento utilizado na maioria das indústrias localizadas na região Oeste do Paraná consiste na coagulação química utilizando principalmente sulfato de alumínio. Novos processos como os chamados processos oxidativos avançados (POAs) se destacam por promoverem a mineralização das moléculas de corante. Os POAs são definidos como processo de oxidação em que radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são gerados para atuar como principal agente oxidante. Devido à alta reatividade destes radicais, os processos são não seletivos, permitindo a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Uma das suas principais vantagens está representada pela possibilidade de permitir a completa mineralização dos substratos de interesse, com formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (LIMA, 2002).

Palácio (2009) estudou a aplicação do processo de foto catálise heterogênea associada a eletro coagulação no tratamento de efluente têxtil e os resultados mostraram grandes reduções nos parâmetros físico-químicos estudados, apesar disso não houve uma elevada redução da toxicidade,

determinada com as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*, os espectros de RMN ^1H evidenciaram a presença de aminas aromáticas nos efluentes tratados.

Dentre as novas tecnologias aplicadas ao tratamento de resíduos contendo corantes têxteis, principalmente do grupo azo, destaca-se o processo redutivo fundamentado no uso de ferro metálico, processo esse que apresenta elevada eficiência para a degradação parcial de corantes azo e os processos oxidativos avançados, sendo que um dos mais promissores é o baseado na reação de Fenton que consiste na geração de radical hidroxila, a partir da reação entre íons ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Neyens & Baeyens, 2003). O radical hidroxila promove a oxidação química do poluente orgânico promovendo sua mineralização.

A técnica de tratamento derivada da associação destes dois processos (redutivo e Fenton) pelo uso das espécies ferrosas geradas durante o processo redutivo juntamente com um oxidante é denominada de *Fenton-like*. Essa associação maximiza a eficiência de degradação quando comparada aos processos redutivos e Fenton isoladamente (SAMUNI *et al.*, 1972; KAKARLA & WATTS, 1997; WATTS *et al.*, 1999; WATTS *et al.*, 2000; AMBROZ *et al.*, 2001; PÉREZ *et al.*, 2002; GHISELLI *et al.*, 2004; PARRA *et al.*, 2004).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do processo *Fenton-like* no tratamento de efluente têxtil. Fazendo com que o efluente tratado possa ser descartado em corpos hídricos receptores, atendendo a legislação do CONAMA 357/05 e suas alterações.

CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura

2.1. Indústria Têxtil

A consolidação da indústria têxtil no Brasil ocorreu durante a primeira guerra, pelo fato do país ter dificuldades em importar produtos (ALBUQUERQUE, 2003; ABIT, 2009). Após modernização com máquinas e equipamentos, atualmente a indústria têxtil encontra-se entre as oito maiores atividades industriais, desempenhando um importante papel no aspecto socioeconômico do país (SOTTORIVA, 2002).

O caráter consumista da população mundial favorece o aumento da produção. A indústria têxtil acompanha esse aumento, com a presença de vários tecidos em diferentes cores e estampas, suprimindo um mercado em expansão. Sendo assim, o processo produtivo têxtil, devido à grande demanda por seus produtos gera resíduos em grande escala, os quais têm grande impacto sobre o meio ambiente, principalmente, sobre os recursos hídricos, que são os principais receptores dos resíduos gerados (VIEIRA, 2008).

Existem, no Brasil, cerca de 5000 indústrias têxteis. Dentro da cadeia produtiva nacional, os Estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores polos têxteis em volume de produção no país, estando este entre os 24 setores de maior importância da atividade industrial (HASSEMER, 2006; HASSEMER *et al.*, 2005).

O consumo anual de fibras têxteis é de 8 quilos por habitante, sendo que para 2020 a projeção é de 9 quilos por habitante/ano. Nos países desenvolvidos o consumo é de 20 quilos por ano (TOLEDO, 2003).

A indústria têxtil caracteriza-se por um alto consumo de água em seus processos, atingindo valores de 50 litros de água por quilograma de tecido beneficiado, e também pelo baixo aproveitamento de insumos utilizados (SOUZA *et al.*, 2004).

O Brasil se destaca mundialmente, no que diz respeito aos processos industriais têxteis, aparecendo como um dos maiores consumidores de corantes, que são utilizados na etapa de tingimento dos tecidos, sendo responsável por 2,6

% da demanda mundial, (VALNICE & CARNEIRO, 2001). A etapa de tingimento dos tecidos é determinante no processo têxtil, já que o processo de tingimento é fundamental para o sucesso comercial dos produtos têxteis, pois o consumidor exige padronagem e beleza da cor, características que dependem do tipo de corante utilizado (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Apesar da grande demanda de corantes, a participação nacional é muito pequena, estando, apenas, entre os 20 maiores comerciantes de produtos têxteis no mundo (MONTEIRO & SANTOS, 2002).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2009), o setor têxtil e de confecção nacional, compreende mais de 30 mil empresas e gera 1,65 milhões de empregos em toda a sua extensa cadeia, que inclui fios, fibras, tecelagens e confecções.

2.2. Efluente Têxtil

Nos últimos anos, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais frequentes e com maior magnitude, devido ao elevado crescimento demográfico, e aumento da atividade industrial. O setor têxtil apresenta um grande destaque nesse contexto, já que seu parque industrial gera grandes volumes de efluentes, que se não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002).

Os resíduos referentes a essa atividade industrial são, geralmente, de elevada complexidade devido à alta concentração de matéria orgânica, presença de materiais não biodegradáveis, substâncias tóxicas, detergentes, soda, óleos e graxas (RODRIGUEZ *et al.*, 2002).

O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes. A indústria têxtil pode consumir de 25 a 250 m³ de água por tonelada de fibra processada, sendo que o consumo depende do tipo de processo, do equipamento utilizado, da qualidade do produto final e do tipo de fibra beneficiada (SOUZA *et al.*, 2008).

A indústria têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais devido aos seus processos consumirem grandes quantidades de água, que posteriormente são convertidas em efluentes. Estes despejos são

caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associada à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (CISNEROS *et al.*, 2002).

As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies; além disso, apresentam-se como recalcitrantes e potencialmente cancerígenas (PETERNEL, KOPRIVANAC, KUSIC, 2006).

Os corantes utilizados na etapa de tingimento são os grandes responsáveis pelo alto potencial poluidor das indústrias têxteis, associados também, ao consumo de aditivos (ligantes, fixadores, antiespumantes, entre outros) utilizados nas etapas de pré-tingimento e armazenagem. Ressalta-se ainda que os efluentes liberados na indústria têxtil possuam elevados níveis de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (LIMA, 2004). Estes compostos podem conferir altos padrões de coloração aos corpos d'água onde são lançados (SANTOS *et al.*, 2003).

Os principais problemas ambientais relacionados com as indústrias têxteis e de tingimento devem-se à utilização de corantes reativos, principalmente os azo-corantes. Trata-se de uma numerosa família de corantes sintéticos, bastante resistentes à degradação natural e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico (SOUZA *et al.*, 2008; BROWN *et al.*, 1993).

Corantes azoicos compreendem uma importante classe de compostos orgânicos sintéticos, que são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo ($-N=N-$). Representam cerca de 50% da produção mundial de corantes e são amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil o maior consumidor (SLEIMAN *et al.*, 2007).

Além da influência na atividade fotossintética dos corpos d'água, o corante têxtil possui baixa biodegradabilidade, dificultando atingir os padrões de tratamento convencional biológico e resultando em altos níveis de contaminação ambiental (SHU & SHANG, 2004). Sendo assim, as tecnologias de tratamento desses efluentes vêm se tornando um grande desafio e ganhando grande importância mundial.

2.3. Corantes Têxteis

Segundo Chagas & Durrant (1998), corantes são substâncias geralmente orgânicas capazes de absorver luz visível e desse modo, podem conferir cor a tecidos, cosméticos, couro, papel, alimentos, etc. Eles costumam ser resistentes ao tratamento biológico, implicando em efluentes com alta coloração lançados nos corpos d'água (SOUZA & ZAMORA, 2004).

A demanda mundial de corantes é de 750.000 a 800.000 toneladas por ano. O Brasil também possui uma grande demanda de produtos têxteis e, destaca-se também na utilização de corantes, consumindo cerca de 26.500 toneladas por ano (CATANHO *et al.*, 2005).

Dessa quantidade, aproximadamente 12% dos corantes orgânicos são perdidos durante as etapas de produção e processamento. Essa perda é pequena quando comparada com outros poluentes, como pesticidas, solventes e detergentes; porém, é importante enfatizar que a aplicação desses materiais geralmente envolve diluição, gerando um grande volume de efluente líquido (MOTHEO; MALPASS; CATANHO, 2006).

Além da indústria têxtil, os corantes são muito utilizados também como aditivos em alimentos, na indústria farmacêutica, de cosméticos e artefatos de couro e plástico. Alguns deles, como é o caso do corante *Butter Yellow*, apresenta atividade carcinogênica em animais, e, portanto, o uso deste para fim alimentício foi proibido (SASAKI *et al.*, 2002).

Segundo Catanho *et al.*, (2005), a classificação dos corantes têxteis pode ser feita pelo tipo da fibra, pela maneira como são fixados à fibra e de acordo com a sua estrutura química. Cerca de 60% dos corantes utilizados na indústria têxtil, com relação à estrutura química são do tipo azo, e muitos deles são cancerígenos.

Devido a grande variedade produzida atualmente, os corantes foram classificados de acordo com o tipo de interação com as fibras têxteis (SOBRINHO, 1966), destacando os tipos apresentados a seguir:

1) Corantes Ácidos: não têm afinidade com a fibra de algodão. Geralmente são utilizados em banhos ácidos diluídos, para serem absorvidos pelas fibras proteicas (de animais), como a lã. São corantes aniônicos portadores

de um a três grupos sulfônicos, os quais, sendo ionizáveis, tornam o coerante solúvel em água.

2) Corantes com Mordentes: São corantes que se fixam sobre as fibras com o auxílio de certos sais metálicos, chamados mordentes. São aplicados principalmente na lã, proporcionando resistência à luz e à lavagem.

3) Corantes Básicos: São empregados na forma de sais, os quais são dissolvidos no banho, dissociando-se na anilina básica e no ácido correspondente.

4) Corantes derivados do Anidrido Ftálico: São rodaminas que são aplicadas em banhos neutros.

5) Corantes ao Enxofre (Sulfurosos): Pertencem ao grupo dos corantes substantivos para o algodão. Trata-se de uma mistura de compostos orgânicos, nos quais o enxofre é constituinte. São altamente insolúveis em água. Entretanto, estes corantes apresentam efluentes solúveis altamente tóxicos (GUARATINI & ZANONI, 2000).

6) Corantes Diretos: Tem afinidade direta com o algodão, sendo constituídos principalmente por corantes contendo um grupo azo (diazó ou triazo). A sua vantagem é o alto grau de exaustão durante a aplicação.

7) Azo Corantes Insolúveis: São corantes que se formam diretamente sobre as fibras com o auxílio de um agente de revelação, que geralmente é o bnaftol. Normalmente trata-se de uma solução diazotizada de uma base, como a p-nitro anilina.

8) Corantes a Cuba: São caracterizados pela sua alta resistência à ação da luz e lavagem. O mais utilizado é o índigo, também utilizado para corantes baseados em tioindigóides e antraquinóides. São insolúveis em água. Durante o processo de tingimento são reduzidos com ditionito em solução alcalina, transformando-se em compostos solúveis.

9) Corantes Dispersos: São insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e fibras hidrofóbicas, através de dispersão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma inicialmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa. Usualmente esse processo ocorre na presença de agentes dispersantes que estabilizam a suspensão do corante, facilitando a fixação do corante à fibra hidrofóbica. São aplicados principalmente em acetato celulose, Nylon, polyester e poliacrilonitrila.

10) Corantes Branqueadores: São corantes brancos também denominados de branqueadores óticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. São corantes que apresentam grupos carboxílicos, azometino e etilênicos, juntamente com sistemas benzênicos, naftalênicos e pirênicos e que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm, quando excitados por luz visível.

11) Corantes Reativos: Foram descobertos em 1956 pela fabricante ICI e obtidos a partir de cloreto cianúrico. Os grupos reativos desses corantes eram a dicloro triazina e a monocloro triazina.

O corante reativo contém três tipos de grupos funcionais na sua estrutura. Um grupo cromóforo, responsável pela manifestação da cor, um grupo de solubilização (normalmente sulfônico), que contribui à solubilidade e modifica características como migração e lavabilidade das fibras, e grupo reativo, do qual depende a reatividade do corante frente à fibra.

Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas. Este grupo de corante apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre corante e fibra, cuja ligação determina maior estabilidade à cor da malha tingida, quando em comparação com outros corantes, (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A fixação do corante na fibra pode se dar por: ligações físicas (Forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio), como no caso de corantes diretos com fibras celulósicas, ligações químicas, como no caso de corantes reativos e fibras celulósicas, corantes ácidos e fibras poliamídicas e corantes catiônicos com fibras acrílicas, e insolubilização do corante na fibra mediante oxidação do grupo temporariamente solúvel (corantes sulfurosos com fibras celulósicas).

Ligações de van der Waals

São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é

especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.

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.

Ligações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra.

Ligações Iônicas

São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo de grupos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa.

A fixação ocorre por meio de um grupo presente nas moléculas dos corantes denominado de grupo funcional; e a coloração ocorre pela presença de um grupo cromóforo.

Entre os 12 grupos cromóforos existentes, mais de 50% dos corantes utilizados na indústria pertencem à classe dos azo-corantes (WANG *et al.*, 2002), pois estes possuem uma alta aderência aos tecidos, resistência à luz solar e aos vários processos químicos (WOJNÁROVITS *et al.*, 2008).

Como principal característica, observa-se 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). De acordo com o número destes grupos, os corantes são denominados monoazo, diazo, triazo, etc.

2.4. Legislações Ambientais

Quanto aos recursos hídricos, o Decreto das Águas nº 24.643 de 1934 foi o primeiro documento legal a tratar deste caso, quando estabeleceu regras para o aproveitamento destes com fins energéticos, ainda vigente no país. Logo surgem algumas imposições dos órgãos competentes no que diz respeito ao controle das cargas poluidoras dos efluentes industriais. Este fato, fez com que parâmetros ambientais passassem a ser fatores relevantes para o controle e fiscalização, que logo pode ser observado na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20/86, que foi substituída pela Resolução CONAMA nº 357/05, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros.

Condições e padrões de lançamento de efluentes segundo a Resolução nº 357 do CONAMA de 2005, que se pode relacionar aos efluentes têxteis são:

- Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis;
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente: atender as condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes;
- Para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50%): na classe II não será permitida a presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional; nas classes II e III a cor deve ser menor ou igual a $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$.

Uma das características mais notória do efluente têxtil, o parâmetro cor, não aparece com valores máximos fixos nas Legislações Brasileiras. A Resolução CONAMA nº 357/05 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, mas não fixa valores máximos para o parâmetro cor. Entretanto, estabelece que o lançamento do efluente não poderá alterar as características

originais do corpo receptor, ou seja, não será permitido o despejo de efluentes que ocasionem alterações visíveis.

Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando as fiscalizações são feitas, como no caso do Paraná, exclusivamente em função das características do efluente.

Alguns padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos segundo as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Parâmetros	Resolução CONAMA 357/2005	Resolução CONAMA 397/2005	Resolução CONAMA 430/2011
Cor	*	n.a	n.a
COT	-	n.a	n.a
DQO	-	n.a	n.a
Turbidez	40 NTU	n.a	n.a
Ph	6,0 a 9,0	n.a	5,0 a 9,0
Sulfato	250 mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	n.a	n.a
Nitrito	1,0 mg L ⁻¹ N-NO ₂	n.a	n.a
Nitrato	10 mg L ⁻¹	n.a	n.a
Nitrogênio amoniacal	0,5 à 3,7**	20 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺	n.a
Ferro dissolvido	0,3 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	n.a

Fonte: Brasil, 2011.

(*) nível de cor natural do corpo de água em g L⁻¹ Pt-Co; (**) imprescindível considerar pH; (-) não especificado; (n.a) não alterado.

2.5. Tratamento de Efluentes Têxteis

Para poder avaliar o desempenho de um tratamento de efluente têxtil, é preciso primeiramente entender a diferença que existe entre os termos descolorimento e degradação de corantes.

Alguns processos são capazes de degradar determinado efluente quebrando as ligações da molécula dos corantes, porém, pode não haver alteração da cor. Quando a degradação ocorre no grupo cromóforo ocorre o descolorimento do efluente. Porém, em ambos os casos, a toxicidade pode ser ainda maior no efluente tratado do que no efluente inicial, podendo não ocorrer alteração na concentração da matéria orgânica. Quando existe a degradação

completa da matéria orgânica produzindo CO₂, H₂O e outras moléculas oxidadas, pode-se dizer que houve a mineralização do efluente (HAO *et al.*, 2000).

No geral, os processos existentes não possuem a mesma eficiência para o tratamento de todos os tipos de corantes, devido a grande diversidade molecular que estes apresentam.

Na indústria têxtil, o processo convencional para tratamento de efluentes líquidos é fundamentado em sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamentos biológicos, principalmente por sistema de lodos ativados. Este último processo consiste, basicamente, na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e incorporação de ar difuso, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. As bactérias oxidam a matéria orgânica, a fim de suprir a energia necessária para a produção de novas células. Uma forma de controle desse processo consiste em manter a relação alimento/microrganismos em valores predeterminados (MANCUSO & DOS SANTOS, 2003; DE MORAIS *et al.*, 2005 e 2006).

Nesse contexto, o sistema apresenta uma eficiência de redução de corantes da ordem de 80% (KUNZ *et al.*, 2002; GHOREISHI & HAGHIGHI, 2003). Entretanto, a cor não é destruída durante o tratamento biológico, mas apenas transferida para o lodo, em razão da elevada capacidade de adsorção da biomassa (COOPER, 1995; NIGAM *et al.*, 2002; ARAÚJO & YOKOYANA, 2006; CLAUSEN & TAKASHIMA, 2007).

2.5.1. Tratamentos Físicos e Físico-Químicos

Os processos físicos são caracterizados por sistemas ou dispositivos que permitem a redução de substâncias fisicamente separáveis da forma líquida. Em geral, os principais tratamentos físicos são os processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção), e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (BARRETO, 2001). Em geral, os processos físico-químicos utilizados para o tratamento de efluentes têxteis são:

- Gradeamento: separação dos sobrenadantes e resíduos grosseiros;
- Peneiramento: espécie de peneira mecânica atuando como filtro;

- Homogeneização: mecanismos de agitação utilizados para misturas;
- Coagulação e precipitação: ataque químico, utilizando coagulantes como o sulfato de alumínio e cloreto férrico, controlando o pH ideal que depende de uma combinação intimamente relacionada a quantidade de coagulante com o efluente a ser tratado, e
- Floculação: adição de moléculas de cadeia longa, como polímeros, produzindo a união de partículas por adsorção, tornando-as maiores e mais pesadas.

Entretanto, a redução dos compostos contaminantes por estes sistemas, caracteriza uma simples transferência de fases, geralmente proporcionando quantidades elevadas de lodo com potencial ainda poluidor. E nesta nova fase, embora o volume seja drasticamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (FREIRE *et al.*, 2005).

O processo de coagulação/floculação/sedimentação possui aplicabilidade para vários tipos de efluentes industriais, mas na redução de corantes solúveis a eficiência é baixa, sendo utilizados somente como pré-tratamento para outras técnicas (FRANCO, 2010).

Alguns tratamentos físico-químicos também são responsáveis pela formação de subprodutos altamente carcinogênicos, como ocorre no caso do descoramento a partir de oxidação química com hipoclorito de sódio, o qual é responsável pela formação de aminas aromáticas.

Hassemer e Sens (2001) realizaram o tratamento de efluentes têxteis por processos físico-químicos com floculação em meio granular expandido e em termos de cor e turbidez, a eficiência de remoção foi de 98 e 97%, respectivamente. Os melhores resultados em termos de redução de COT e DQO foram de 75 e 80%, respectivamente.

2.5.2. Processos Biológicos

Os processos biológicos são os mais utilizados pelas indústrias, pela sua eficiência e a possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes e são processos baseados na nutrição de microrganismos pelo substrato a ser tratado.

Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes (FREIRE *et al.*, 2005).

O tratamento biológico apresenta algumas vantagens sobre as outras técnicas, como a capacidade de mineralização dos compostos orgânicos, transformando-os em CO₂ e H₂O (tratamento aeróbio) e em CO₂ e CH₄ (tratamento anaeróbio), com baixos custos de implementação, manutenção e operação dos sistemas (DUTTA *et al.*, 2001).

Para os vários tipos de poluentes que existem, esses tratamentos respondem de maneiras distintas, necessitando de um controle rigoroso para as condições ótimas de temperatura, pH e nutrientes, além de ocupar grandes áreas.

Mesmo com a existência de muitos microrganismos capazes de clivar as ligações dos grupos cromóforos de alguns corantes, poucos conseguem a sua completa mineralização.

Normalmente, a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente sistema de lodos ativados. Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistente ao tratamento biológico, o que necessariamente implica a liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos (KANG *et al.*, 2000).

Os azo-corantes, por exemplo, são pouco biodegradáveis em condições aeróbicas, e quando submetidos à degradação anaeróbica, a possibilidade de degradação de corantes reativos que contenham o grupo azo é maior. Este processo leva à formação de aminas intermediárias, as quais são altamente carcinogênicas (CHEN; ZHU, 2007).

Os lodos ativados, sistema aeróbio de tratamento de resíduos largamente usados, promovem baixa remoção de corantes azoicos (10 – 30%) a qual é associada, principalmente, à adsorção do corante no lodo ativo (SILVA, 2005).

Sharma *et al.*, (2004) investigaram a descoloração/degradação do corante ácido azul-15, utilizado na indústria têxtil. Foi verificado uma descoloração de 94%, utilizando um consórcio formado por *Bacillus sp.*, *Alcaligenes sp.* e *Aeromonas sp.* imobilizados.

2.5.3. Processos Químicos

Os processos químicos são caracterizados predominantemente pela utilização de produtos químicos. Geralmente é utilizado associado a um outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico (KARRER *et al.*, 1997).

Dentre os processos químicos de tratamento podemos citar a incineração e a precipitação, que são bem discutíveis, visto que a precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase do composto, não eliminando completamente o problema ambiental. A incineração, além de ser cara, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE *et al.*, 2000).

Estes tipos de processos são muito empregados em tratamentos de sistemas ambientais como purificação do ar, desinfecção e purificação da água e efluentes das mais variadas indústrias. Dentre os existentes, destacam-se a floculação, a precipitação química, a oxidação química, cloração, correção de pH e incineração.

2.5.3.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgiram da necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes. A possibilidade da completa transformação dos corantes a dióxido de carbono, água e alguns íons inorgânicos é responsável pelo grande número de estudos realizados na área dos processos oxidativos (LIMA, 2002).

Esses processos têm sido descritos como alternativa para a redução de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária.

Os Processos Oxidativos Avançados estão baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este radical apresenta elevado poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (MALATO *et al.*, 2002; KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002).

Existem várias formas de se gerar radicais hidroxilas, tanto em fase homogênea como heterogênea, com ou sem assistência de sistemas de

irradiação. As principais utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (Neyens *et al.*, 2003). A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos processos mais importantes.

Tabela 2.2 - Principais sistemas de POAs.

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	Fenton-like (Fe ⁰ /H ₂ O ₂)

Fonte: Moraes, 2005.

Os sistemas homogêneos são aqueles onde não existe a presença de catalisadores na forma sólida. A degradação dos poluentes orgânicos pode ser efetuada pelos mecanismos da fotólise direta com irradiação ultravioleta (UV) e geração do radical hidroxila ([•]OH). Os sistemas heterogêneos são aqueles em que existe a presença dos catalisadores semicondutores, aumentando assim a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química (CIOLA, 1981).

Segundo Silva (2009), a oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação convencional de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética lenta.

A elevada eficiência dos POAs pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de oxidação do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares (SILVA, 2009).

Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) e não haver transferência de fase do poluente (como adsorção em carvão ativo, por exemplo). Os produtos finais são o gás carbônico (CO₂), a água (H₂O) e íons inorgânicos, quando ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos, através de uma série de reações químicas de degradação que envolve poderosos agentes oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ([•]OH) (E° = 2,80 V). Este radical é não seletivo e promove a degradação dos compostos orgânicos de diversas matrizes ambientais, reagindo de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (PERALTA-ZAMORA *et al.*,

1999(a); DOMÈNECH *et al.*, 2001; MALATO, 2002; KNITTEL & SCHOLLMEYER, 2008, RIVAS *et al.*, 2008).

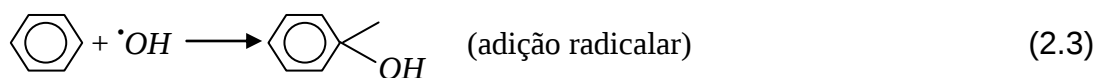
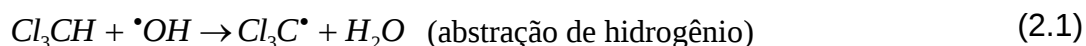
A Tabela 2.3 apresenta o potencial redox de várias espécies, sendo o radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ o oxidante que possui o segundo maior potencial de oxidação.

Tabela 2.3 - Potencial redox dos principais agentes oxidantes.

Espécie	Potencial redox E° (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
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.

O radical hidroxila pode reagir com a matéria orgânica como nos três mecanismos mais freqüentes que são exemplificados nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar (CHAMARRO *et al.*, 1996).



Os POAs apresentam uma série de vantagens como:

- A mineralização do poluente e não apenas uma simples transferência de fase;
- Úteis para compostos refratários persistentes a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
- Usualmente geram lodo em menor quantidade;
- Forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Fácil integração a outros processos;

- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Se corretamente otimizado, podem possibilitar a mineralização do contaminante sem a formação de subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consome menos energia;
- Requer menor área para a implantação, e
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.5.4. Processos Envolvendo Ferro

2.5.4.1. Sistema Fenton

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} (FENTON, 1876 *apud* CASTRO *et al.*, 2001). Utilizando este reagente muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos.

Dentre os processos oxidativos avançados, o sistema Fenton destaca-se como uma alternativa bastante promissora. Inicialmente descrito em 1894, o processo consiste na geração de radical hidroxila pela reação entre íons ferrosos (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equação 2.4).



O radical hidroxila pode atuar sob vários mecanismos diferentes como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), produzindo compostos oxidados, inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (SILVA, 2009).

O ferro e peróxido de hidrogênio são as duas substâncias químicas principais que determinam as condições de operação do processo e também sua eficiência (DOMÈNECH *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2005).

A reação de Fenton é 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 o sistema do tipo Fenton, uma vez que valores de pH mais alto podem diminuir a eficiência de oxidação do reagente de Fenton, devido à formação de hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), que tem baixa atividade e praticamente não reagirá com peróxido de hidrogênio (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Segundo Kuo (1992), o pH ácido é muito importante devido principalmente a estabilidade dos reagentes, pois quando o H_2O_2 é submetido a pH alcalino, é decomposto em oxigênio e água e seu potencial de oxidação é reduzido.

Atualmente, o sistema Fenton é utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não são passíveis de tratamentos biológicos. Podem ser aplicados para tratar águas residuais, lodos ou mesmo na remediação de solos contaminados (FENTON'S REAGENT, 2003; MILLIOLI, *et al.*, 2002; BIGDA, 1995 *apud* CASTRO, *et al.*, 2001).

Huang *et al.* (2008) estudaram a oxidação do corante *Reactive Black B* (RBB) pelo processo Fenton. Em um reator de forma cilíndrica ($d = 6 \text{ cm}$, $h = 120 \text{ cm}$), adicionaram 1,5 L da solução (RBB = 10000 mg L^{-1}) com pH inicial variando entre 2,0 – 2,3. Optaram variar a concentração de Fe^{2+} em 500 mg L^{-1} ou 200 mg L^{-1} para a concentração fixa de 22000 mg L^{-1} de H_2O_2 . De um modo geral, os resultados apresentaram reduções do COT, da DQO e da cor em cerca de 70%, 75% e 90%, respectivamente.

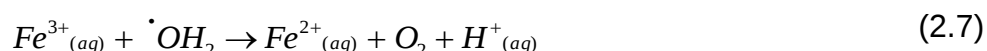
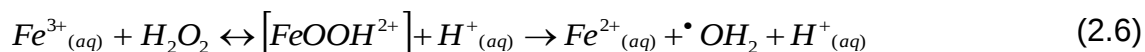
Sevimli & Kinaci (2002), avaliaram o uso do reagente Fenton e da ozonização para a descoloração de efluentes de indústrias têxteis. Através de uma otimização nos parâmetros do processo, em especial a relação $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, foram obtidas remoções de 99% da coloração e 82% da DQO.

Vários são os estudos utilizando o processo Fenton, como por exemplo: no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário (SANTOS & COELHO, 2003; GOTVAJNA *et al.*, 2008), efluentes químicos de laboratórios (BENATTI *et al.*, 2006) e efluente da indústria de curtume (DANTAS *et al.*, 2003; SCHRANK *et al.*, 2005).

2.5.4.2. Sistema foto-Fenton

O processo que combina a aplicação de irradiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamado foto-Fenton podendo produzir uma maior eficiência na degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Ao reagente Fenton, é atribuído o poder resultante da decomposição catalítica do peróxido em meio ácido (pH $\approx$ 3). Segundo este mecanismo, o ciclo óxido-redutor de catálise, regenera ferro (II) por reação com o peróxido de hidrogênio em excesso, e quando submetido a condições de irradiação UV-Vis, aumenta o poder oxidante. Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres, decorre da foto-redução do ferro (III) a íon ferroso, da fotólise de quelatos de ferro (III) com ligantes orgânicos intermediários (L^-), e da fotólise do peróxido de hidrogênio. As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação. Este mecanismo é apresentado nas Equações 2.5 a 2.10 (HASSEMER, 2006).



Uma das principais vantagens do sistema Fenton foto-assistido está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Na geração de radical hidroxila através do H_2O_2 uma maior energia é requerida, sendo empregado o comprimento de onda da ordem de 254 nm, enquanto que no sistema foto-Fenton a reação pode se processar com radiação visível (TIBURTIUS *et al.*, 2004 e 2005).

Em estudo realizado por Zawadzki *et al.* (2008), sobre a degradação do corante azul reativo 19 por processo foto-Fenton, obtiveram resultados da redução no teor de COT na ordem de 70% em 45 minutos de reação aplicados em pH 3 e 5.

Vários são os estudos utilizando o processo foto-Fenton apresentando elevada eficiência, como por exemplo: no tratamento de lixiviado de aterros industriais (PRIMO *et al.*, 2008) e efluentes da indústria de curtume (DANTAS *et al.*, 2003; BORBA, 2010), na redução de ácidos pirúvicos (RIVAS *et al.*, 2008) e ácidos cítricos (QUICI *et al.*, 2007) e no tratamento de efluentes têxteis (MANENTI, 2011).

2.5.5. Novas Tecnologias

2.5.5.1. Processo *Fenton-like*

Dentre as várias tecnologias desenvolvidas para a degradação de corantes têxteis, destaque deve ser dado aos processos redutivos, os quais podem transformar espécies pouco biodegradáveis, em espécies de maior biodegradabilidade.

Dentre os vários agentes redutores disponíveis, o ferro metálico se destaca com um maior número de aplicações, na forma de ferro granular (BELL *et al.*, 2003), palha de aço (DE SOUZA, 2005), ferro coloidal (FEITZ, 2005) e ferro em pó (LAVINE, 2001). Tem sido recentemente reportado em vários estudos relacionados com a degradação de compostos orgânicos de relevância, principalmente corantes do tipo azo (NAM & TRATNYEK, 2000; FENG *et al.*, 2000). Nesses processos, o ferro zero-valente reduz substratos orgânicos por transferência de elétrons com formação concomitante de Fe^{2+} .

Zinco, estanho e platina também podem ser utilizados com este propósito. Entretanto, o ferro é o mais empregado, em função da sua elevada eficiência de degradação de compostos recalcitrantes, a sua grande abundância, facilidade de obtenção, baixo custo e compatibilidade ambiental (PEREIRA, 2005).

O potencial padrão de redução do ferro é de -0,44 V (GENTIL, 1996), com a geração de dois elétrons capazes de deslocar o halogênio de um composto halogenado (PEREIRA, 2005), romper a ligação dupla do grupo azo (DE SOUZA,

2005) e transformar o grupo nitro em anilina (KEUM *et al.*, 2004; KLAUSEN *et al.*, 2001).

Este valor mostra que o Fe^0 é um agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio e muitos compostos orgânicos (principalmente organoclorados e nitro aromáticos) (PEREIRA, 2005).

No sistema fundamentado no uso do ferro metálico, reações de redução são viabilizadas pelos elétrons liberados na oxidação do ferro a íons ferrosos, pela oxidação do íon ferroso a férrico e pelo hidrogênio que resulta da corrosão do ferro pela água (DOONG & CHANG, 1998; WESTERHOFF & JAMES, 2003; CHOE *et al.*, 2004).

O processo envolvendo ferro metálico pode ser empregado tanto para a redução *in situ* de poluentes de águas subterrâneas (sistema de barreiras reativas), como para o tratamento de efluentes contaminados (WESTERHOFF & JAMES, 2003).

O processo redutivo apresenta-se mais eficiente em meio ácido, pois em meio básico ocorre a formação de óxidos e hidróxidos de ferro, passivantes da camada reativa do ferro metálico, o que reduz a sua reatividade (PEREIRA, 2005). Alguns subprodutos, em pH básico, têm a tendência de adsorver na superfície do ferro metálico, também afetando a eficiência (LAVINE, 2001).

O processo redutivo isolado não consegue mineralizar a matéria orgânica (De SOUZA, 2005). Uma alternativa viabilizada pelo uso de ferro metálico consiste na utilização de processos redutivos e oxidativos concomitantes, este último favorecido pela adição de H_2O_2 . De maneira geral, o sistema permite um significativo aumento na concentração de Fe^{2+} , em função do favorecimento do processo de corrosão (BREMER *et al.*, 2005), promovendo uma completa degradação dos substratos.

Dessa forma, os substratos reduzidos poderão ser subsequentemente oxidados por processos Fenton, foto-Fenton e *Fenton-like* (Equações 2.11 e 2.12), mediados por íon ferroso, íon férrico e óxidos férricos, espécies produzidas durante o processo redutivo preliminar (CAVALOTTI, 2008).



A interação entre H_2O_2 e os íons de Fe^{2+} (oriundos da oxidação do Fe^0) pode levar à formação de radicais hidroxila (caracterizando a clássica reação de Fenton), que são espécies com grande potencial de oxidação, capazes de degradar eficientemente muitos compostos orgânicos recalcitrantes.

Com a combinação entre o processo redutivo com Fe^0 e o processo oxidativo de Fenton (*Fenton-like*) pode-se obter uma excelente sinergia, onde um tipo de processo pode vir a suprir deficiências do outro, permitindo atingir níveis muito significativos de degradação e mineralização de uma série de espécies poluentes recalcitrantes.

Trabalhos recentes têm demonstrado que a geração de radicais livres e a oxidação dos contaminantes podem ser promovidas sem a adição de ácido usando catalisadores modificados de Fenton que são eficientes quelantes na faixa de pH de 5 a 7, que é mais viável do ponto de vista de uma aplicação *in situ*. Neste método, patenteado pela empresa norte-americana “*In-situ Oxidative Technologies, Incorporation*” (ISOTEC, 2005), é usado um reagente para tratar contaminantes de solo e água subterrânea compreendendo de um catalisador metálico e um agente modificante de pH (água ou hidróxido de sódio). O agente oxidante é estabilizado com ácido fosfórico e/ou fosfato monopotássio. Vários íons metálicos e seus complexos, em seus baixos estados de oxidação (por exemplo, Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} e V^{4+}), em conjunto com um oxidante, possuem características oxidativas parecidas com a reação de Fenton e, assim, as misturas desses compostos metálicos com o H_2O_2 foram nomeadas como reações “tipo-Fenton” ou, do inglês, “*Fenton-like*” (SAMUNI *et al.*, 1972; KAKARLA & WATTS, 1997; WATTS *et al.*, 1999; WATTS *et al.*, 2000; AMBROZ *et al.*, 2001; PÉREZ *et al.*, 2002; GHISELLI *et al.*, 2004; PARRA *et al.*, 2004).

Nam & Tratnyek (2000), estudaram a redução de diversos azo corantes empregando Fe^0 sob condições anaeróbias e pH neutro. Esses experimentos consistiram em aplicar ferro de valência zero na forma granular em reatores contendo, separadamente, os respectivos corantes. Dentre os diversos resultados, os autores constataram que a degradação do corante alaranjado II é

dada preferencialmente pela clivagem do grupo azo, levando a formação de ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol. Todas as soluções de azo corantes tratadas com Fe^0 foram rapidamente descoradas pela redução do grupo azo, obtendo-se subprodutos não cromóforos.

De Souza e Peralta-Zamora (2005) desenvolveram estudos para a degradação de corantes reativos têxteis utilizando um sistema que combina peróxido de hidrogênio e ferro metálico, empregando-se lâ de aço comercial como única fonte de ferro. Como principais resultados, pode-se destacar a descoloração de 80% dos grupos cromóforos responsáveis pela coloração dos corantes.

De Souza (2006), pesquisou a degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico e os resultados mostraram que o processo redutivo isolado removeu totalmente a cor das soluções aquosas contendo corantes têxteis, com redução de matéria orgânica na ordem de 50%. Para os efluentes têxteis a redução da cor foi da ordem de 60%, com redução de matéria orgânica de aproximadamente 20%.

Roy *et al.* (2003) também empregaram a degradação redutiva com Fe^0 (usando cubos de ferro metálico) para o tratamento do corante alaranjado ácido II, sob condições aeróbias e anaeróbias. No processo sob atmosfera inerte todo alaranjado ácido II foi degradado e foram detectados somente dois compostos estáveis: 1,2-diidroxi-naftaleno e benzeno, nenhum outro fragmento de azo corante ou grupos contendo função sulfonada foram identificados. No tratamento oxidativo, os pesquisadores observaram que sob condições aeróbias ocorrem dois fenômenos químicos: o primeiro consiste na redução da molécula do alaranjado ácido II pelo processo de degradação redutiva com Fe^0 e o segundo conduz à oxidação dos produtos formados durante a etapa de redução, por reações do tipo Fenton.

A versatilidade na implementação de processos remediativos em situações reais, sem a dependência de infraestruturas elaboradas e/ou complexa, é uma grande vantagem apresentada pelo processo de remediação com o ferro de valência zero (PEREIRA, 2005).

Zanella (2010) estudou a potencialidade de processos redutivos (fundamentados no uso de lâ de aço) e oxidativos avançados (fundamentados em processos de fotocatalise heterogênea, sistema UV/ H_2O_2 , sistemas Fenton e

Foto-Fenton), em relação ao tratamento e ao reuso de resíduos líquidos provenientes de operações de tingimento. De maneira geral, os melhores resultados foram observados com a associação redutiva-oxidativa (foto-Fenton), que permitiu redução praticamente completa da cor dos banhos marrom, marinho e bordô, assim como significativa redução da carga orgânica (redução entre 40 a 70% de DQO). A associação do processo redutivo com o processo foto-Fenton permitiu a eliminação de praticamente toda a cor dos banhos têxteis.

Tomimitsu (2012) estudou a degradação dos poluentes de uma mistura de corantes (Laranja TGL, Azul FGLE, Escarlata BNLE, Amarelo ARLE, Preto FR e Marinho BLE), via processos Redutivo/Oxidativo, Fenton e foto-Fenton modificados. O processo foi modificado incluindo lã de aço como fonte de ferro metálico e íons ferrosos, a qual também foi usada nos processos redutivo/oxidativo. Nestas condições, foram obtidos valores acima de 95% de redução dos parâmetros físico-químicos DQO, cor, turbidez.

2.5.5.1.1. Lã de Aço Como Fonte de Fe^0

Segundo SOUZA (2006), as fibras de aço são essencialmente constituídas de ferro (> 98%) e baixas concentrações de espécies que complementam a formulação do aço.

Na Tabela 2.4 podem-se verificar os componentes da lã de aço Bombril.

Tabela 2.4 – Caracterização de lã de aço comercial – Bombril® por espectrometria de fluorescência de raios X.

Concentração Percentual								
Fe	Mn	S	Ca	Cr	P	Cu	C	Ni
98,53	0,80	0,13	0,12	0,11	-	0,04	0,1	1

Fonte: Souza, 2006.

Micrografias eletrônicas da superfície das fibras possibilitam a verificação de um alto grau de homogeneidade nas fibras originais, enquanto que significativa corrosão é verificada nas fibras utilizadas no tratamento de soluções aquosas de corantes têxteis, em pH ácido. Nas fibras utilizadas para tratamento de efluentes é possível observar a formação de depósitos, provavelmente óxidos, decorrentes da oxidação do ferro metálico. Trata-se de uma observação relevante, uma vez que evidencia a participação da fibra em um processo de transferência de elétrons,

condição fundamental para a redução dos substratos orgânicos estudados (SOUZA, 2006).

Em contrapartida, a formação destes depósitos implica na passivação da superfície, o que costuma dificultar o prosseguimento do processo (DOMBEK *et al.*, 2001; SLATER *et al.*, 2002).

Para evitar a excessiva formação destes depósitos, deve-se fazer o pré-tratamento superficial das partículas de ferro com ácido clorídrico (HCl) (KLAUSEN *et al.*, 2001; PATAPAS *et al.*, 2007), que pode aumentar a eficiência da degradação dos compostos poluentes, pois as camadas de óxidos sobre a superfície do ferro metálico são removidas, proporcionando maior área superficial efetiva.

O aumento da acidez favorece a eficiência do processo remediativo, pois durante a degradação das moléculas dos azo corantes ocorre o consumo de prótons. Caso não ocorra esta acidificação, pode haver um aumento do pH e em consequência disto, diminuição da solubilidade dos íons ferro, que pode depositar-se na superfície do metal na forma de hidróxidos, o que dificultaria o processo de transferência de elétrons entre o Fe^0 e os compostos a serem degradados (ZANELLA, 2010).

2.5.6. Fatores que Interferem nas Reações de Fenton Convencional e *Fenton-like*

2.5.6.1. Influência do pH Inicial

Sendo os processos Fenton Convencional e *Fenton-like* catalisados por íons de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio reacional exerce um importante papel na velocidade de degradação de compostos orgânicos, pois os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos em $\text{pH} > 6$ (PÉREZ *et al.*, 2002).

2.5.6.2. Concentração de Íons Ferro

Nos processos Fenton Convencional e *Fenton-like*, quando se aumenta a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um

valor onde a adição de mais fontes não altera a velocidade de reação (SANZ *et al.*, 2003). O valor ótimo da concentração do catalisador é dependente do tipo e concentração do poluente, bem como, da taxa de geração de radicais livres.

2.5.6.3. Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Como os radicais hidroxila possuem um elevado poder de oxidação dos compostos orgânicos é importante determinar a concentração ideal do H_2O_2 na reação, pois caso isto não ocorra, pode acontecer a formação de produtos intermediários não desejados entre o substrato e o produto final de reação esperado (KOLTHOFF & MEDALIA, 1949).

Concentrações elevadas de H_2O_2 , em meio aquoso, levam a 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 $OH^\bullet$, competindo com o poluente orgânico e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência do tratamento.

2.5.6.4. Influência das Razões Molares

Andrade (2005) observou em seus estudos a importância da utilização de razões molares entre os reagentes e o COT da matriz tratada a fim de promover a máxima redução do COT, é fundamental que a relação molar esteja ajustada e otimizada para a obtenção de resultados significativos de oxidação dos compostos indesejáveis presentes no efluente.

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) (ANDRADE, 2005).

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e os métodos, bem como os procedimentos experimentais e analíticos utilizados para avaliar a eficiência dos processos Fenton Convencional (FC) e *Fenton-like* (FL) no tratamento de efluente têxtil.

3.1. Efluente Industrial Têxtil

O efluente líquido estudado foi fornecido por uma Lavanderia Industrial localizada no município de Céu Azul - PR. O efluente possui elevada carga orgânica e inorgânica, além disso, possui ainda forte coloração, tornando necessário o seu tratamento para que o efluente tratado possa ser descartado em corpos receptores, atendendo a legislação do CONAMA n.º 357/05 e suas alterações.

Coletou-se um volume total de 250 litros de efluente da indústria, essa coleta foi realizada no ponto de saída do efluente do processo industrial, onde o efluente ainda não passou por qualquer tipo de tratamento. Depois de devidamente homogeneizado, o efluente foi encaminhado e mantido no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPA) - UNIOESTE para a realização de todos os experimentos e análises.

3.2. Reagentes

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 35% v/v, P.A.), os reagentes, os padrões e os solventes utilizados apresentam grau de pureza analítica.

3.3. Reatores

3.3.1. Reator em Batelada

Foi utilizado um reator a escala laboratorial em sistema batelada para o tratamento do efluente pelos processos Fenton Convencional e *Fenton-like*. O reator é constituído por b quer de borossilicato de 250 mL (9,3 cm de altura x 7,8 cm de diâmetro).

3.3.2. Reator de Fluxo Contínuo

Para a aplicação dos processos Fenton Convencional e *Fenton-like* em sistema de fluxo contínuo, foi construído um reator, utilizando-se 10 colunas de PVC de 4 cm de diâmetro interno e 100 cm de comprimento e uma coluna de PVC de 4 cm de diâmetro interno e 120 cm de comprimento, sendo que o volume útil do reator era de aproximadamente 15 litros. O reator   constituído ainda por um tanque para armazenamento do efluente e um reservatório de saída (Figura 3.1).

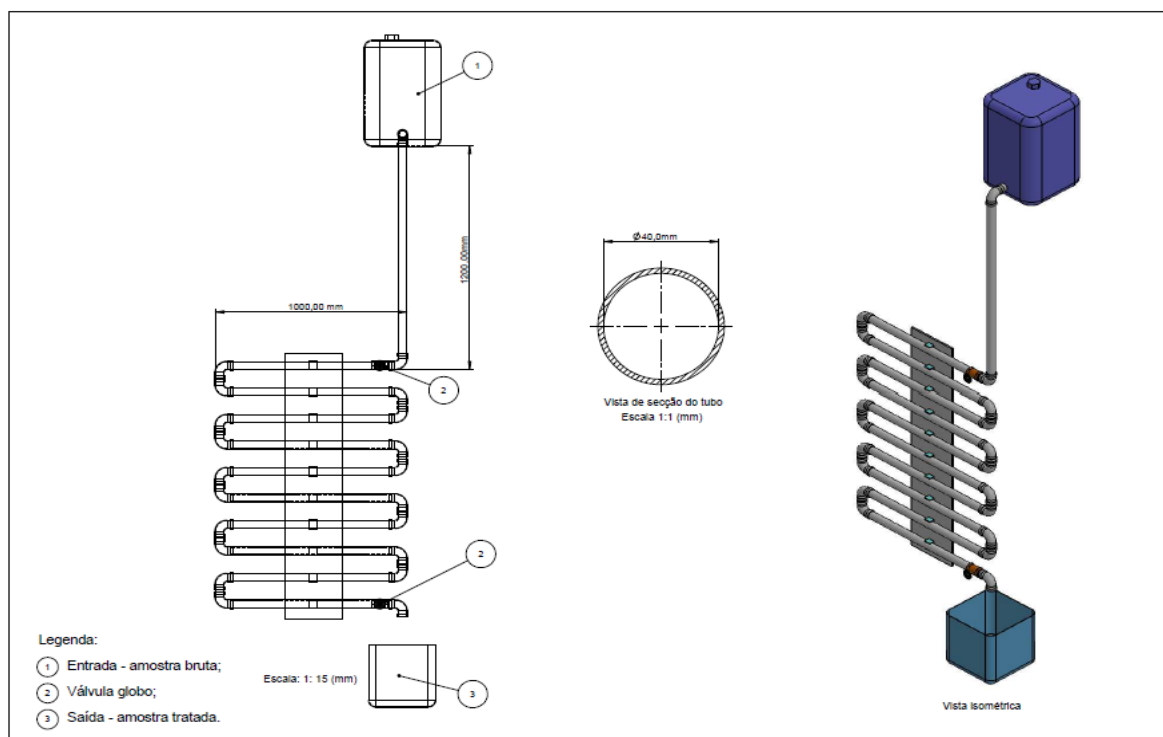


Figura 3.1 – Esquema representativo do reator de fluxo contínuo utilizado na degradação do efluente têxtil.

3.4. Procedimento Experimental

Foram realizados testes preliminares para obter-se a melhor razão molar e concentração molar dos reagentes, para que com os melhores resultados obtidos nestes testes, pudessem ser realizados os respectivos planejamentos, visando otimizar as variáveis operacionais de relevância: concentração molar dos reagentes (Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio) e concentração molar dos reagentes (Fe^0 e peróxido de hidrogênio) nos processos FC e FL, respectivamente.

Nos planejamentos experimentais o efluente era tratado durante um período de 24 horas, sendo este tempo suficiente para obter os valores de maior eficiência dos processos, seguido da realização das análises de Carbono Orgânico Total (COT), DQO, cor e turbidez.

As reações foram feitas sem agitação, em sistema aberto e sem aquecimento, ou seja, sob temperatura ambiente.

Para o processo FC o pH do efluente foi ajustado em $3,0 \pm 0,2$ utilizando a solução padrão de H_2SO_4 (3 mol L^{-1}), pois esta é a condição ideal encontrada na literatura para o processo Fenton (KUO, 1992; PÉREZ *et al.*, 2002; NEYENS & BAEYENS, 2003; PEREIRA 2005). Foram utilizadas as razões molares entre o carbono orgânico total contido no efluente, o catalisador e o oxidante ($\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$). Adicionou-se ao reator 250 mL de efluente não tratado, seguido de soluções de H_2O_2 e Fe^{2+} .

A concentração molar de Fe^{2+} utilizada no processo é a soma da concentração molar de Fe^{2+} e do ferro (II) disponibilizado pelo efluente não tratado.

Para o processo FL foram utilizadas as razões molares entre o carbono orgânico total contido no efluente, o catalisador e o oxidante ($\text{COT}:\text{Fe}^0:\text{H}_2\text{O}_2$). Assim como no processo FC, o pH do efluente foi ajustado em $3,0 \pm 0,2$ utilizando a solução padrão de H_2SO_4 (3 mol L^{-1}), conforme descrito na literatura (LAVINE, 2001; PÉREZ *et al.*, 2002; PEREIRA, 2005). Foram adicionados ao reator 250 mL de efluente não tratado, seguido de solução de H_2O_2 e da lã de aço.

A concentração molar de íons ferrosos utilizada no processo é a soma da concentração molar de íons ferrosos disponibilizados pela lã de aço e do ferro (II) disponibilizado pelo efluente.

Após a retirada das alíquotas do reator as reações de FC e FL foram cessadas com a adição da enzima catalase bovina. A concentração de catalase utilizada foi de 2 mg L^{-1} , pois segundo Malato *et al.* (2002), essa concentração é suficiente para decompor até 20 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

O procedimento consistiu em retirar as alíquotas do experimento, seguido do ajuste do pH entre 6,0 e 7,0 com NaOH para a precipitação dos íons de ferro. Posteriormente foi adicionado a enzima catalase bovina na concentração descrita e sendo mantido a amostra sob agitação 10 minutos.

As análises de COT, H_2O_2 , cor, turbidez e ferro foram realizadas antes da adição da catalase bovina e posteriormente ao procedimento de decomposição do H_2O_2 foi realizada a análise do parâmetro DQO.

As melhores razões molares obtidas nos planejamentos foram utilizadas para a otimização do tempo de reação (cinética) dos processos em questão. Depois de obtidos os melhores tempos de ambos os processos, estes foram reproduzidos em um reator de fluxo contínuo com a finalidade de estudar a aplicabilidade do método em uma indústria onde há um fluxo contínuo de efluente.

3.4.1. Testes Preliminares

3.4.1.1. Testes Preliminares da Relação Molar para o Processo FC

Para estudar as relações molares de maior eficiência para a redução do COT, DQO, cor e turbidez no processo FC, 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 estudo da redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez no tratamento do efluente pelo processo FC.

Tratamento	Relação molar		
	COT	Fe ²⁺	H ₂ O ₂
Processo FC	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.

3.4.1.2. Testes Preliminares da Disponibilização de Ferro no Processo *Fenton-like*

Para identificar a concentração molar do reagente ferro (lã de aço) disponível para o processo *Fenton-like*, foram realizados testes preliminares de disponibilidade de ferro da lã de aço no efluente não tratado.

Esses testes consistiram primeiramente na identificação da disponibilização de ferro pela lã de aço no efluente bruto. O procedimento consistiu em manter variadas concentrações mássicas da lã de aço no efluente não tratado por um período de 24 horas, sem agitação, em sistema aberto e sob temperatura ambiente.

Identificada a concentração de ferro disponibilizado após este período, pelas diferentes concentrações mássicas de lã de aço, fez-se o tratamento do efluente pelo mesmo período de tempo a fim de verificar qual a maior redução do COT, DQO, cor e turbidez em relação ao ferro disponibilizado pela lã de aço, resultando na definição da melhor razão molar entre COT:Fe⁰. A concentração do H₂O₂ foi definida através da razão molar entre o COT:Fe²⁺:H₂O₂ do processo FC.

3.5. Otimização das Variáveis dos Processos FC e FL

É fundamental a determinação das condições ótimas dos parâmetros operacionais dos reatores (POR) na procura da melhor eficiência dos processos FC e FL. Para isto, foi proposto um planejamento experimental com o intuito de avaliar a importância de cada POR na eficiência total do sistema. Os resultados

obtidos no planejamento experimental, baseados nos valores de COT, DQO, cor e turbidez, foram submetidos a análise estatística, visualizados por superfícies de respostas e estimativas dos efeitos dos parâmetros e validados pela ANOVA.

3.5.1. Planejamento Experimental do Processo Fenton Convencional em Batelada

A seleção do tipo de planejamento experimental está relacionada à variedade de interações entre os níveis das variáveis estudadas no planejamento, e na minimização da quantidade de experimentos, sendo estes suficientes para assegurar, de forma estatisticamente significativa, as condições ótimas operacionais para que os processos gerem os melhores resultados.

Os níveis dos parâmetros operacionais dos reatores (POR) foram determinados em testes preliminares (variando aleatoriamente a concentração dos reagentes até obter a melhor eficiência na redução de COT, DQO, cor e turbidez do efluente).

Para o processo FC, foi proposto um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 com quadruplicata no ponto central e mais 4 pontos axiais, totalizando 12 ensaios, seguindo Barros *et al.* (2007). Os níveis das variáveis analisadas na otimização e o planejamento experimental podem ser vistos nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2 – Níveis das variáveis (H_2O_2 e Fe^{2+}) do processo FC utilizados no DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais.

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

Tabela 3.3 – Matriz do planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais do processo FC.

Ensaio	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

3.5.2. Planejamento Experimental do Processo *Fenton-like* em Batelada

A fim de obter as condições ótimas dos parâmetros (concentração molar do peróxido de hidrogênio e Fe^0) avaliados no processo, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 com quadruplicata no ponto central e mais 4 pontos axiais, totalizando 12 ensaios. Os níveis das variáveis analisadas na otimização, assim como o planejamento fatorial, podem ser observados nas Tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente.

Os níveis das variáveis do processo foram determinados a partir de testes preliminares, realizados em laboratório onde as concentrações molares de reagentes apresentaram bons resultados. Contudo, estas faixas de concentração molar foram melhores observadas no planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais.

Tabela 3.4 – Níveis das variáveis (H_2O_2 e Fe^0) do processo FL utilizados no DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais.

Parâmetro Operacional	Variáveis	Níveis				
		-1,414	-1	0	1	1,414
H_2O_2 (g L ⁻¹)	q_1	0,117	0,20	0,40	0,60	0,683
Fe^0 (g L ⁻¹)	q_2	0,046	0,078	0,156	0,234	0,266

Tabela 3.5 – Matriz do planejamento fatorial DCCR 2² com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais do processo FL.

Ensaio	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

3.5.3. Análise Estatística

Para determinar as condições ótimas operacionais dos reatores com confiabilidade científica, os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados estatisticamente. Esta análise compreende análises dos principais efeitos, interações, análise de variância (ANOVA) e superfícies de resposta. Para obtenção destas respostas utilizou-se o software Statística® (STATSOFT, 2001).

Com o resultado da análise estatística pode-se identificar a interação das variáveis e a significância que possuíam em relação à redução de COT, DQO, cor e turbidez do efluente tratado pelos processos Fenton Convencional e *Fenton-like*.

3.6. Monitoramento da Degradação do Efluente em Função do Tempo de Reação

Para monitorar a eficiência dos processos FC e FL na degradação do efluente têxtil, foram realizados experimentos utilizando as condições ótimas dos POR obtidas pelos planejamentos experimentais, retirando alíquotas nos tempos de 0, 180, 360, 540, 720, 900, 1080, 1260 e 1440 minutos.

A degradação do efluente têxtil foi monitorada pelos resultados obtidos dos parâmetros COT, DQO, cor, turbidez, pH, nitrato, sulfato, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, peróxido de hidrogênio residual, ferro e redução da absorvância nos comprimentos de onda de 320 e 600 nm.

3.7. Processos FC e FL em Sistema de Fluxo Contínuo

Os melhores tempos obtidos no monitoramento da degradação do efluente foram utilizados como tempo de retenção no reator para a realização de ambos os processos em sistema de fluxo contínuo, a fim de comparar com os resultados obtidos no sistema em batelada. Avaliando assim, a aplicabilidade do método em uma indústria onde há um fluxo contínuo de efluente.

Foram realizados testes com efluente têxtil em concentração de 74,11 mg L⁻¹ de COT e pH 3, o qual foi passado pelo reator contendo de 15 a 60 g de lã de aço na primeira coluna (para o processo FL), com vazão de 0,021 L min⁻¹, com tempo de retenção de 12 horas para os processos FC e FL, controlando a vazão manualmente, através de válvulas globo.

Durante as 12 horas de cada processo, a cada hora o efluente era repostado no reator, respeitando-se a razão molar entre o carbono do efluente e os reagentes envolvidos nos processos, os quais também foram disponibilizados no mesmo intervalo de tempo, com exceção da lã de aço.

3.8. Determinações Analíticas

As metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado e não tratado podem ser observadas na Tabela 3.6.

Todos os resultados das análises deste estudo são respectivos às médias das triplicatas realizadas.

Tabela 3.6 – Métodos analíticos utilizados para quantificar os parâmetros físico-químicos estudados.

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

Nota: (APHA) American Public Health Association.

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na eficiência dos processos FC e FL na degradação do efluente têxtil.

4.1. Caracterização do Efluente Não Tratado

Na região do espectro UV-Vis obteve-se os comprimentos de onda (λ máx.) onde ocorre a máxima absorção do efluente têxtil não tratado, conforme pode ser observado na Figura 4.1.

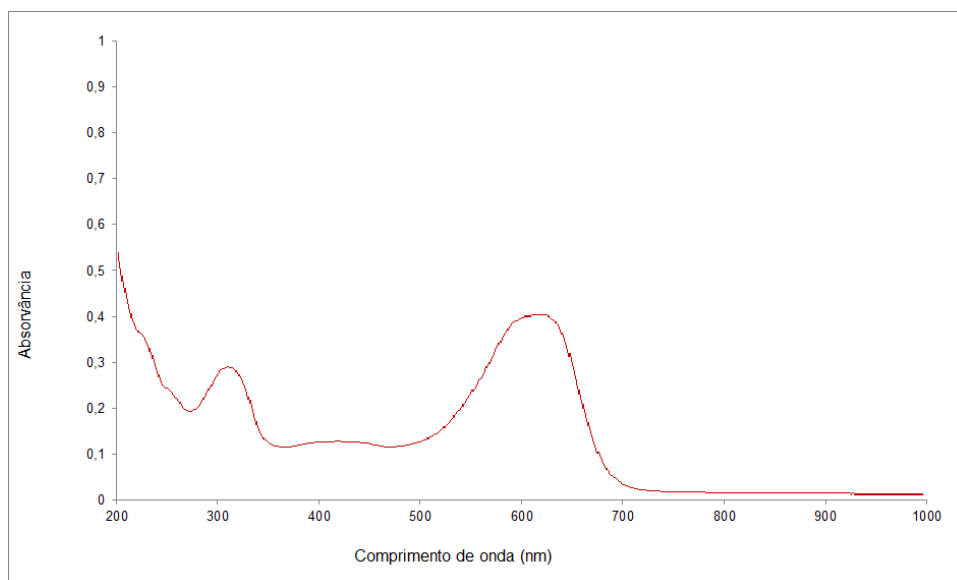


Figura 4.1 – Espectro UV/Vis de absorção molecular do efluente têxtil não tratado (diluição de 1:10).

Observa-se a presença de bandas nos comprimentos de onda de 320 e 600 nm no espectro UV/Vis de absorção molecular do efluente têxtil não tratado, dessa forma, o decaimento da absorvância foi monitorado nesses comprimentos de onda.

Os resultados da caracterização do efluente não tratado podem ser observados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente não tratado.

Parâmetro/Elemento	Valor $\pm$ Desvio Padrão
pH	6,71 $\pm$ 0,20
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	1158,9 $\pm$ 12,62
Cor (g L ⁻¹ Pt-Co)	2950 $\pm$ 0,25
Turbidez (NTU)	686,9 $\pm$ 3,95
Sulfato (mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻)	71,44 $\pm$ 0,40
Nitrato (mg L ⁻¹ NO ₃ ⁻)	n.a.
COT (mg L ⁻¹)	74,11 $\pm$ 3,19
N amoniacal (mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺)	8,72 $\pm$ 0,11
Ferro Total (mg L ⁻¹)	4,23 $\pm$ 0,05
N. Kjeldhal (mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺)	n.d.

n.a. - Não analisado devido a elevada coloração do efluente.

4.2. Tratamento do Efluente pelo Processo Fenton Convencional em Batelada

Para identificar os melhores resultados da redução dos parâmetros COT, DQO, cor e turbidez utilizou-se de diferentes relações molares (Tabela 3.1) no tratamento do efluente.

4.2.1. Resultados dos Testes Preliminares da Razão Molar para o Processo FC

Foram realizados testes preliminares sob diferentes razões molares entre o carbono orgânico total contido no efluente, o catalisador (Fe²⁺) e o oxidante (H₂O₂), conforme pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultado dos testes com diferentes razões molares para redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez no tratamento do efluente pelo processo FC.

Razão molar			Redução COT (%)	Redução DQO (%)	Redução Cor (%)	Redução Turbidez (%)
COT (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)				
1 (0,07)	1 (0,08)	1 (0,016)	14,17	30,76	83,69	81,95
1 (0,07)	1 (0,08)	25 (0,4)	92,20	93,46	97,83	99,01
1 (0,07)	1 (0,08)	100 (4,0)	89,90	94,11	98,95	99,70
1 (0,07)	0,5 (0,04)	25 (0,4)	87,38	81,34	96,40	93,64
1 (0,07)	2 (0,16)	25 (0,4)	43,64	64,56	84,70	80,80
1 (0,07)	10 (0,80)	25 (0,4)	4,75	32,72	70,52	69,00
0,5 (0,035)	1 (0,08)	25 (0,4)	69,28	72,94	80,37	91,23
2 (0,14)	1 (0,08)	25 (0,4)	58,50	69,13	86,77	90,07
10 (0,7)	1 (0,08)	25 (0,4)	49,81	18,50	81,00	87,55

Notas: (COT) Carbono Orgânico Total; (Fe²⁺) Ferro; (H₂O₂) Peróxido de Hidrogênio.

Observa-se na Tabela 4.2 que a razão molar 1:1:25 possibilitou uma redução de 92,20% de COT e de 93,46% da DQO e a razão molar 1:1:100 reduziu o COT em 89,90% e a DQO em 94,11%. Por serem resultados similares

de redução do COT e da DQO, mesmo o H_2O_2 sendo 4 vezes menor, optou-se pelo planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicada no ponto central e mais 4 pontos axiais, utilizando como nível central do planejamento a razão molar 1:1:25, respectiva a razão entre o $\text{COT}:\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, pois desta forma, reduz-se custos com reagentes.

Pode-se observar que quando mantida a razão molar entre COT e H_2O_2 de (1:25) e variado o Fe^{2+} , tem-se uma significativa redução da eficiência do processo. Sugerindo que a melhor razão molar entre os reagentes é a de 1:1:25.

Observa-se ainda que para diferentes razões molares, obtêm-se bons resultados para a redução da cor e turbidez.

4.2.2. Planejamento Experimental e Análise Estatística dos Resultados do Processo FC

O planejamento experimental utilizado para a interação entre todas as variáveis e níveis, e os resultados obtidos na redução do COT, DQO, cor e turbidez do efluente têxtil pelo processo FC são apresentados na Tabela 4.3.

A redução do COT apresentou variações entre 58,37 e 92,13%, enquanto a DQO variou entre 61,14 e 94,22%, a descoloração variou entre 92,61 e 99,32% e a turbidez variou entre 80,28 e 99,91%.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente combinando as ações entre as variáveis, utilizando o modelo proposto apresentado na Equação 4.1.

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

Sendo R a resposta experimental; 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 ou fatores como termos lineares da equação X_1^2 e X_2^2 são as variáveis ou fatores como termos quadráticos da equação e $X_1 * X_2$ é a interação entre os fatores.

Tabela 4.3 – Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial DCCR 2² com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais, para a redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez do efluente utilizando o processo FC.

Ensaio	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)	Redução Cor (%)	Redução Turbidez (%)
1	0,20	0,04	72,03	79,55	97,78	98,89
2	0,60	0,04	76,91	81,28	97,36	99,91
3	0,20	0,12	58,37	61,14	92,61	80,28
4	0,60	0,12	69,86	78,30	98,92	99,62
5	0,4	0,08	92,01	94,22	99,29	99,70
6	0,4	0,08	90,95	93,84	99,19	99,48
7	0,4	0,08	91,55	92,11	99,32	99,49
8	0,4	0,08	92,13	93,64	99,25	99,50
9	0,117	0,08	66,17	71,11	98,81	96,64
10	0,4	0,023	70,54	80,89	97,97	99,44
11	0,683	0,08	76,37	88,18	98,31	99,90
12	0,4	0,137	59,38	65,84	96,42	88,35

Para as respostas redução de cor e turbidez, o modelo não foi validado pela ANOVA, uma vez que o parâmetro cor apresentou resultados de redução acima de 92% e o parâmetro turbidez apresentou reduções acima de 80% (Tabela 4.3) e muito próximos entre si. Como o COT e a DQO são as principais respostas a serem avaliadas no estudo e as únicas que foram validadas através da ANOVA, nesta seção foi discutido apenas sobre as respostas COT e DQO.

4.2.2.1. Análise Estatística Para a Redução do Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os resultados obtidos resultaram em um bom 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 apresentado na Figura 4.2.

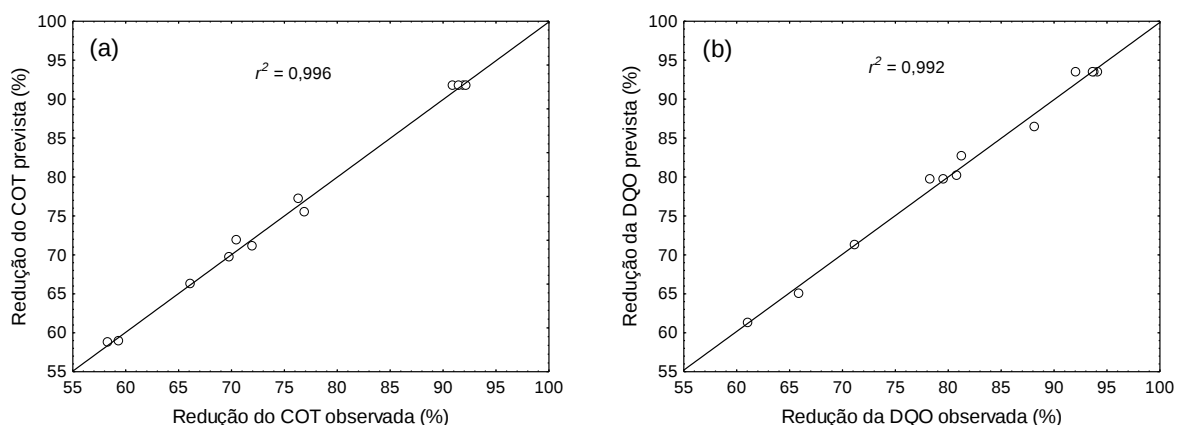


Figura 4.2 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a) e da DQO (b) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente pelo processo FC.

Os valores obtidos por meio dos modelos matemáticos e aqueles observados nos experimentos apresentam pouca dispersão, o que comprova o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, fato também concluído por Benatti *et al.* (2006), ao avaliarem o ajuste dos valores preditos aos observados na redução de DQO na otimização do processo Fenton em efluentes têxteis em escala laboratorial.

A partir das tabelas de efeitos é possível obter quais variáveis foram significativas para o intervalo de confiança desejado, além dos coeficientes de cada variável no modelo.

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os efeitos das interações dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FC na redução do COT e da DQO do efluente, respectivamente.

Tabela 4.4 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FC na redução do COT do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos Parâmetros	Coeficiente	Valores	Erro Padrão	$t_{exp.}$	p -valor
Q_0	a_0	91,67	0,52	177,21	$< 0,05$
Q_1	a_1	7,70	0,73	10,52	$< 0,05$
$(q_1)^2$	b_{11}	-19,89	0,82	-24,32	$< 0,05$
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	$< 0,05$

$r^2 = 99,6\%$

Tabela 4.5 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FC na redução da DQO do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos Parâmetros	Coeficiente	Valores	Erro Padrão	$t_{exp.}$	p -valor
Q_0	a_0	93,45	0,68	137,06	$< 0,05$
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	$< 0,05$

$r^2 = 99,2\%$

Baseado nos valores das respostas experimentais para a redução do COT e da DQO foi possível obter os efeitos das interações entre os termos lineares e quadráticos dos coeficientes associados aos valores dos POR ajustando o modelo estatístico proposto (Equação 4.1).

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, a significância dos efeitos entre os POR e suas interações são verificadas pela análise de variância (ANOVA). Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução do COT e da DQO do efluente pelo processo FC, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		Nível de Significância (%)
					Calculado	Tabelado	
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				

A análise da ANOVA mostrou que o modelo previsto (Equação 4.1) é válido no intervalo de confiança de 95% ou mais, resultando em uma reprodução muito boa das respostas experimentais conforme apresentado na Tabela 4.6. A análise da ANOVA apresentou nível de significância maior que 95%, quando o mesmo foi calculado na proporção do erro da média quadrática devido a regressão e aos resíduos, sendo $p < 0,05$. Ou seja, o fator resultante da análise ($F_{\text{calculado}}$) deve ser maior que o fator de Student (F_{tabelado}), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos.

Sendo o $F_{\text{calculado}}$ (325,56 e 149,39) $> F_{\text{tabelado}}$ (4,39), pode-se afirmar que os valores das respostas experimentais (R) resultaram em uma reprodução muito boa dos dados, apresentando os valores dos POR que têm influência significativa na redução do COT e da DQO, proporcionando os valores estimados dos coeficientes a_1 , e a_2 , conforme apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Todos os parâmetros em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ($p < 0,05$) para a eficiência do processo FC na redução do COT e da DQO do efluente têxtil.

A ação do H_2O_2 exerce influência significativa na eficiência do processo FC para a redução do COT do efluente, apresentando efeito positivo para os termos lineares ($a_1 = 7,70$) e efeito negativo para os termos quadráticos ($b_{11} = -19,89$),

conforme pode ser observado na Tabela 4.4. Para a redução da DQO do efluente a ação do H_2O_2 ocorreu de forma similar (ver Tabela 4.5), sugerindo que o melhor desempenho do processo FC na redução do COT e da DQO é alcançado com valores da concentração de H_2O_2 acima do ponto central.

A ação do Fe^{2+} também exerce influência significativa na eficiência do processo FC, porém em menores proporções, apresentando efeito negativo para os termos lineares ($a_2 = -9,08$) e quadráticos ($b_{22} = -25,83$) na redução do COT do efluente têxtil. Para a redução da DQO do efluente a ação do Fe^{2+} ocorreu de forma similar, apresentando efeito negativo para os termos lineares ($a_2 = -10,63$) e quadráticos ($b_{22} = -20,56$). O que sugere que para o processo FC obter melhor desempenho na redução do COT e da DQO a concentração de Fe^{2+} deve estar abaixo do ponto central.

Considerando as interações entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} , estes apresentam significância na eficiência do processo FC para a redução do COT ($b_{12} = 3,31$, $p < 0,05$) e da DQO ($b_{12} = 7,72$ $p < 0,05$) conforme apresentado nas Tabelas 4.4 e 4.5, indicando que a razão molar entre os reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) é de suma importância para a eficiência do processo, obtendo-se assim, reduções significativas dos parâmetros COT e DQO.

Segundo a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência do processo FC na redução do COT (91,66%) e da DQO (93,45%) é alcançada nas seguintes condições operacionais do reator: razão molar de 1:0,9:27,5 referentes à quantidade de carbono orgânico total contido no efluente e às quantidades de catalisador e oxidante (COT: Fe^{2+} : H_2O_2). Sevimli & Kinaci (2002), avaliaram o uso do reagente Fenton e da ozonização para a descoloração de efluentes de indústrias têxteis e também observaram elevada redução da DQO (82%).

Huang *et al.* (2008) estudaram a oxidação do corante *Reactive Black B* (RBB) pelo processo Fenton e os resultados apresentaram reduções do COT, da DQO e da cor em cerca de 70%, 75% e 90%, respectivamente.

Estes resultados podem ser melhores visualizados na Figura 4.3, quando em função das respostas (R) obtidas no planejamento fatorial DCCR 2^2 com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais, foi construído o gráfico 3-D utilizando o modelo estatístico proposto.

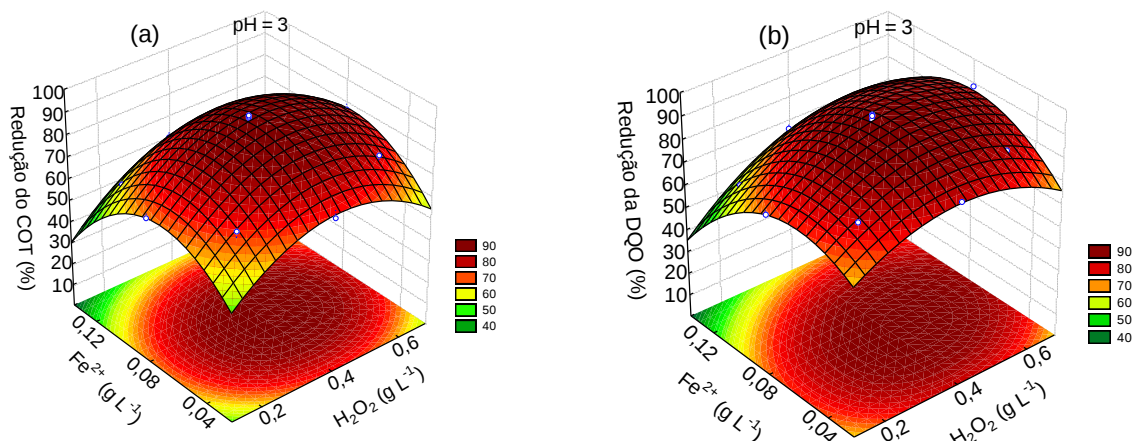


Figura 4.3 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento para o processo FC no tratamento do efluente, em relação à redução do COT (a) e da DQO (b), em função da concentração de H_2O_2 (q_1) e concentração de Fe^{2+} (q_2).

Os valores utilizados como condições ótimas do processo Fenton Convencional, apresentados pelas análises estatísticas e observados nas superfícies de resposta para a redução dos parâmetros COT e DQO, estão apresentados na Tabela 4.7, sendo que nestas condições também se verificou redução média de 99,26% de cor e de 99,54% de turbidez.

Em relação aos parâmetros cor e turbidez, pode-se concluir que para diferentes valores de redução de COT e DQO, observam-se bons resultados de redução destes parâmetros.

Tabela 4.7 – Valores ótimos para o processo FC.

Processo	H_2O_2 (g L ⁻¹)	Fe^{2+} (g L ⁻¹)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)
FC	0,44	0,073	91,66	93,45

4.3. Tratamento do Efluente pelo Processo *Fenton-like* em Batelada

4.3.1. Resultados dos Testes Preliminares da Disponibilização de Ferro no Processo *Fenton-like*

Uma vez que o processo envolve a liberação de íons ferrosos e a sua transformação em íons férricos, o monitoramento do teor de ferro em solução mostra-se bastante relevante.

Nas condições experimentais praticadas, a concentração total de ferro disponibilizada para o processo FL foi de 156,40 mg L⁻¹. Considerando que o

efluente não tratado disponibiliza 4,23 mg L⁻¹ de ferro (Tabela 4.1), pode-se dizer que a lã de aço disponibilizou 152,17 mg L⁻¹ de ferro para o processo.

Esta condição operacional foi definida após a realização do tratamento do efluente sob variadas concentrações mássicas da lã de aço por um período de 24 horas, sendo esta suficiente para apresentar a melhor redução de COT (94,25%), DQO (95,90%), cor (99,20%) e turbidez (99,01%), resultando na definição da melhor razão molar entre COT:Fe⁰ (1:1,8). A concentração do H₂O₂ foi definida através da razão molar entre o COT:Fe²⁺:H₂O₂ do processo FC.

Observou-se ainda que elevadas concentrações mássicas da lã de aço não significam a melhoria da eficiência do processo. Uma vez que nos processos baseados na reação de Fenton, quando se aumenta a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição de mais fontes de ferro não altera a velocidade de reação (SANZ *et al.*, 2003).

4.3.2 Planejamento Experimental e Análise Estatística dos Resultados do Processo FL

No sistema Fenton baseado em Fe²⁺ e H₂O₂, para a geração de radicais hidroxila, geralmente utiliza-se como fonte de íons ferrosos o reagente Sulfato Ferroso (FeSO₄), no processo FL foi utilizada a lã de aço, a qual foi mantida durante todo o experimento no interior do reator.

O planejamento experimental utilizado para a interação entre todas as variáveis e níveis, e os resultados obtidos na redução do COT, DQO, cor e turbidez do efluente têxtil pelo processo FL são apresentados na Tabela 4.8.

A redução do COT apresentou variações entre 61,12 e 94,58%, enquanto a DQO variou entre 65,26 e 96,14%, a descoloração variou entre 93,01 e 99,33% e a turbidez variou entre 90,98 e 99,14%.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente combinando as ações entre as variáveis, utilizando o modelo proposto apresentado na Equação 4.1.

Tabela 4.8 – Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial DCCR 2² com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais, para a redução (%) do COT, DQO, cor e turbidez do efluente utilizando o processo FL.

Ensaio	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ⁰ (g L ⁻¹)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)	Redução Cor (%)	Redução Turbidez (%)
1	0,20	0,078	75,12	81,56	97,55	98,55
2	0,60	0,078	79,11	83,00	96,47	97,92
3	0,20	0,234	61,12	65,26	93,01	90,98
4	0,60	0,234	74,55	80,12	98,24	96,51
5	0,4	0,156	94,17	95,56	99,33	99,08
6	0,4	0,156	93,94	96,14	99,02	98,99
7	0,4	0,156	94,58	96,04	99,11	99,14
8	0,4	0,156	93,89	95,94	99,27	98,91
9	0,117	0,156	69,23	75,33	96,15	95,21
10	0,4	0,046	73,87	82,14	98,14	97,03
11	0,683	0,156	80,03	90,67	98,15	98,14
12	0,4	0,266	64,14	69,29	96,12	92,26

4.3.2.1. Análise Estatística Para a Redução do Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Cor e Turbidez

Os resultados obtidos resultaram em um bom ajuste do modelo entre os valores previstos e observados para a redução do COT ($r^2 = 0,997$), DQO ($r^2 = 0,992$), cor ($r^2 = 0,957$) e turbidez ($r^2 = 0,988$) conforme apresentado na Figura 4.4.

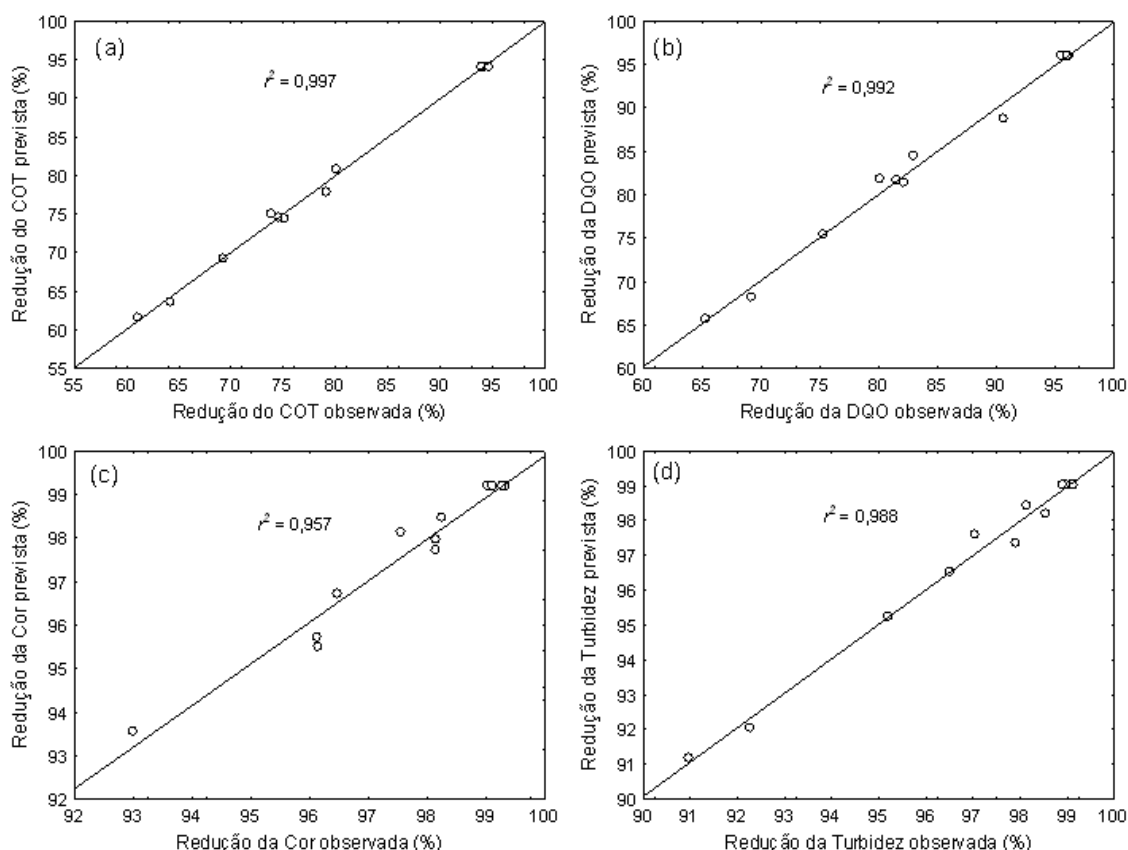


Figura 4.4 - Correlação entre os valores observados na redução do COT (a), DQO (b) cor (c) e turbidez (d) e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente pelo processo FL.

Os valores obtidos por meio dos modelos matemáticos e aqueles observados nos experimentos apresentam pouca dispersão, o que comprova o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais.

As Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, os efeitos das interações dos coeficientes previstos para a eficiência do processo *Fenton-like* na redução do COT, da DQO, cor e turbidez do efluente têxtil.

Tabela 4.9 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução do COT do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos Parâmetros	Coefficiente	Valores	Erro Padrão	$t_{exp.}$	p -valor
q_0	a_0	94,14	0,44	212,07	$< 0,05$
q_1	a_1	8,17	0,63	13,02	$< 0,05$
$(q_1)^2$	b_{11}	-19,14	0,70	-27,29	$< 0,05$
q_2	a_2	-8,09	0,63	-12,87	$< 0,05$
$(q_2)^2$	b_{22}	-24,92	0,70	-35,35	$< 0,05$
$q_1 \times q_2$	b_{12}	4,72	0,89	5,32	$< 0,05$

$r^2 = 99,7\%$

Tabela 4.10 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução da DQO do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos Parâmetros	Coefficiente	Valores	Erro Padrão	$t_{exp.}$	p -valor
q_0	a_0	95,92	0,66	144,60	$< 0,05$
q_1	a_1	9,49	0,94	10,13	$< 0,05$
$(q_1)^2$	b_{11}	-13,82	1,05	-13,19	$< 0,05$
q_2	a_2	-9,35	0,94	-9,95	$< 0,05$
$(q_2)^2$	b_{22}	-21,24	1,05	-20,17	$< 0,05$
$q_1 \times q_2$	b_{12}	6,71	1,33	5,06	$< 0,05$

$r^2 = 99,2\%$

Tabela 4.11 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução da cor do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos Parâmetros	Coefficiente	Valores	Erro Padrão	$t_{exp.}$	p -valor
q_0	a_0	99,18	0,26	382,24	$< 0,05$
q_1	a_1	1,74	0,37	4,75	$< 0,05$
$(q_1)^2$	b_{11}	-2,44	0,41	-5,95	$< 0,05$
q_2	a_2	-1,41	0,37	-3,83	$< 0,05$
$(q_2)^2$	b_{22}	-2,48	0,41	-6,01	$< 0,05$
$q_1 \times q_2$	b_{12}	3,16	0,52	6,08	$< 0,05$

$r^2 = 95,7\%$

Tabela 4.12 – Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FL na redução da turbidez do efluente, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos Parâmetros	Coefficiente	Valores	Erro Padrão	$t_{exp.}$	p -valor
q_0	a_0	99,03	0,20	498,71	$< 0,05$
q_1	a_1	2,26	0,28	8,05	$< 0,05$
$(q_1)^2$	b_{11}	-2,18	0,31	-6,96	$< 0,05$
q_2	a_2	-3,94	0,28	-14,00	$< 0,05$
$(q_2)^2$	b_{22}	-4,24	0,32	-13,44	$< 0,05$
$q_1 \times q_2$	b_{12}	3,08	0,40	7,76	$< 0,05$

$r^2 = 98,8\%$

Baseado nos valores das respostas experimentais para a redução do COT, DQO, cor e turbidez foi possível obter os efeitos das interações entre os termos lineares e quadráticos dos coeficientes associados aos valores dos POR ajustando o modelo estatístico proposto (Equação 4.1).

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, a significância dos efeitos entre os POR e suas interações são verificadas pela análise de variância (ANOVA). Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução do COT, DQO, cor e turbidez do efluente pelo processo FL, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		Nível de Significância (%)
					Calculado	Tabelado	
COT	Regressão	1608,51	5	321,70	407,22	4,39	$< 0,01$
	Resíduos	4,73	6	0,79			
	Total	1613,24	11				
DQO	Regressão	1270,01	5	254,00	148,54	4,39	$< 0,01$
	Resíduos	10,25	6	1,71			
	Total	1280,26	11				
Cor	Regressão	36,07	5	7,21	26,70	4,39	$< 0,01$
	Resíduos	1,62	6	0,27			
	Total	37,69	11				
Turbidez	Regressão	82,14	5	16,43	102,68	4,39	$< 0,01$
	Resíduos	0,94	6	0,16			
	Total	83,08	11				

A análise da ANOVA mostrou que o modelo previsto (Equação 4.1) é válido no intervalo de confiança de 95% ou mais, resultando em uma reprodução muito boa das respostas experimentais conforme apresentado na Tabela 4.13. A análise da ANOVA apresentou nível de significância maior que 95%, quando o mesmo foi calculado na proporção do erro da média quadrática devido a regressão e aos

resíduos, sendo $p < 0,05$. Ou seja, o fator resultante da análise ($F_{\text{calculado}}$) deve ser maior que o fator de Student (F_{tabelado}), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos.

Sendo o $F_{\text{calculado}}$ (407,22; 148,54; 26,70 e 102,68) $> F_{\text{tabelado}}$ (4,39), podemos afirmar que os valores das respostas experimentais (R) resultaram em uma reprodução muito boa dos dados, apresentando os valores dos POR que tem influência significativa na redução do COT, DQO cor e turbidez, proporcionando os valores estimados dos coeficientes a_1 e a_2 conforme apresentados nas Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12.

Todos os parâmetros em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ($p < 0,05$) para a eficiência do processo FL na redução do COT, DQO, cor e turbidez do efluente têxtil.

A ação do H_2O_2 exerce influência significativa na eficiência do processo FL para a redução do COT, apresentando efeito positivo para os termos lineares ($a_1 = 8,17$) e efeito negativo para os termos quadráticos ($b_{11} = -19,14$), conforme pode ser observado na Tabela 4.9. Para a redução da DQO, cor e turbidez do efluente a ação do H_2O_2 ocorreu de forma similar (ver Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12), sugerindo que o melhor desempenho do processo FL na redução do COT, DQO, cor e turbidez é alcançado com valores da concentração de H_2O_2 acima do ponto central.

A ação do Fe^0 também exerce influência significativa na eficiência do processo FL para a redução do COT, apresentando efeito negativo para os termos lineares ($a_2 = -8,09$) e quadráticos ($b_{22} = -24,92$). Para a redução da DQO, cor e turbidez do efluente a ação do Fe^0 ocorreu de forma similar (Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12). O que sugere que para o processo FL obter melhor desempenho na redução do COT, DQO, cor e turbidez a concentração de Fe^0 deve estar abaixo do ponto central.

Considerando as interações entre o H_2O_2 e o Fe^0 , estes apresentam significância na eficiência do processo FL para a redução do COT ($b_{12} = 4,72$, $p < 0,05$), DQO ($b_{12} = 6,71$, $p < 0,05$), cor ($b_{12} = 3,16$, $p < 0,05$) e turbidez ($b_{12} = 3,08$, $p < 0,05$), conforme apresentado nas Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, indicando que a razão molar entre os reagentes (H_2O_2 e Fe^0) é de suma importância para a eficiência do processo, obtendo-se assim, reduções significativas dos parâmetros COT, DQO cor e turbidez.

Segundo a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência do processo FL na redução do COT (94,15%), DQO (95,92%), cor (99,18%) e turbidez (99,03%) é alcançada nas seguintes condições operacionais do reator: razão molar de 1:1,7:27,5 referentes à quantidade de carbono orgânico total contido no efluente e às quantidades de catalisador e oxidante (COT:Fe⁰:H₂O₂). Tomimitsu (2012) estudou a degradação dos poluentes de uma mistura de corantes, via processos redutivo/oxidativo, Fenton e foto-Fenton modificados e também observou elevada redução da DQO, cor e turbidez (foram obtidos valores acima de 95%).

Estes resultados podem ser melhores visualizados na Figura 4.5, quando em função das respostas (*R*) obtidas no planejamento fatorial DCCR 2² com quadruplicata no ponto central e 4 pontos axiais, foi construído o gráfico 3-D utilizando o modelo estatístico proposto.

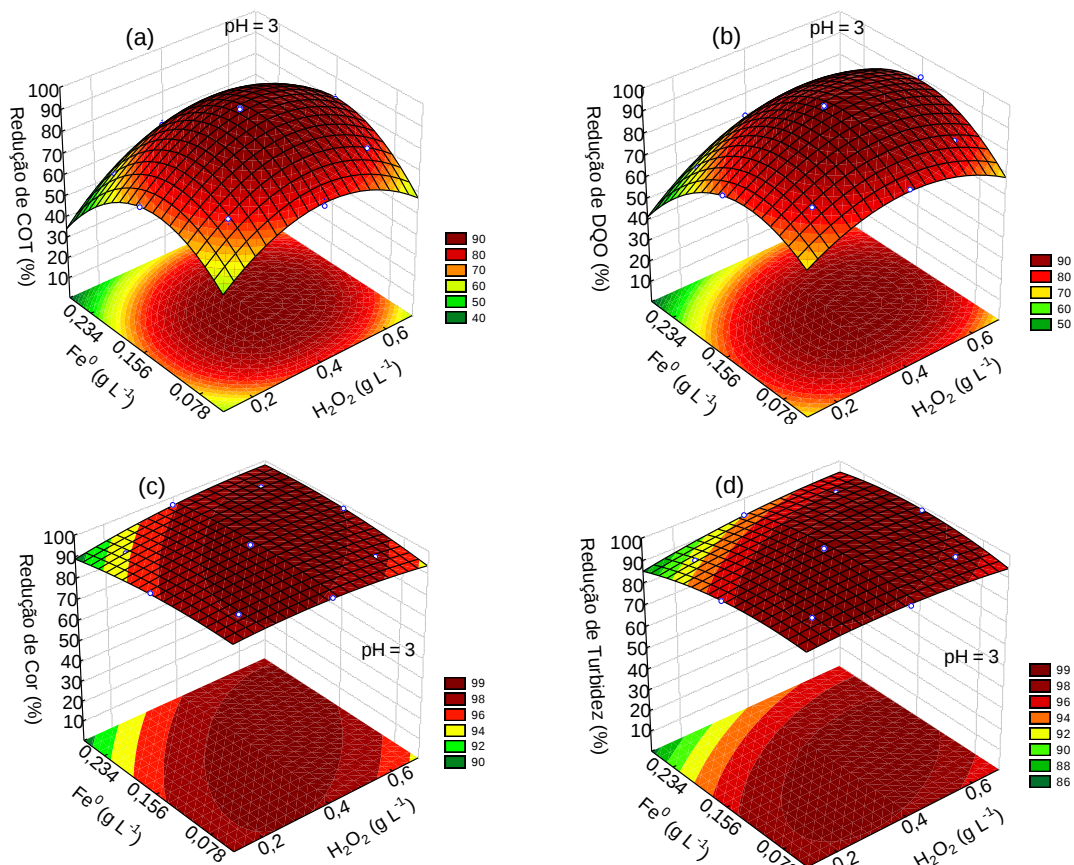


Figura 4.5 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento para o processo FL no tratamento do efluente, em relação à redução do COT (a), DQO (b), cor (c) e turbidez (d) em função da concentração de H₂O₂ (*q*₁) e concentração de Fe⁰ (*q*₂).

Os valores utilizados como condições ótimas do processo FL, apresentados pelas análises estatísticas e observados nas superfícies de resposta para a redução dos parâmetros COT, DQO, cor e turbidez estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Valores ótimos para o processo FL.

Processo	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ⁰ (g L ⁻¹)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)	Redução Cor (%)	Redução Turbidez (%)
FL	0,44	0,145	94,15	95,92	99,18	99,03

4.4. Resultados do Monitoramento da Degradação do Efluente em Função do Tempo de Reação

Para os processos FC e FL em sistema de batelada, operando nas condições ótimas: pH inicial em 3 e as concentrações dos reagentes H₂O₂ = 0,44 g L⁻¹ e Fe²⁺ = 0,073 g L⁻¹ para o processo FC e pH inicial em 3 e as concentrações dos reagentes H₂O₂ = 0,44 g L⁻¹ e Fe⁰ = 0,145 g L⁻¹ para o processo FL, foram retiradas alíquotas nos intervalos de tempo de 0, 180, 360, 540, 720, 900, 1080, 1260 e 1440 minutos. Nestas condições, os processos apresentaram resultados satisfatórios na degradação do efluente têxtil.

4.4.1. COT, DQO, Cor e Turbidez

Os valores percentuais da eficiência dos processos FC e FL em batelada na redução do COT, DQO, cor e turbidez do efluente têxtil podem ser observados na Figura 4.6.

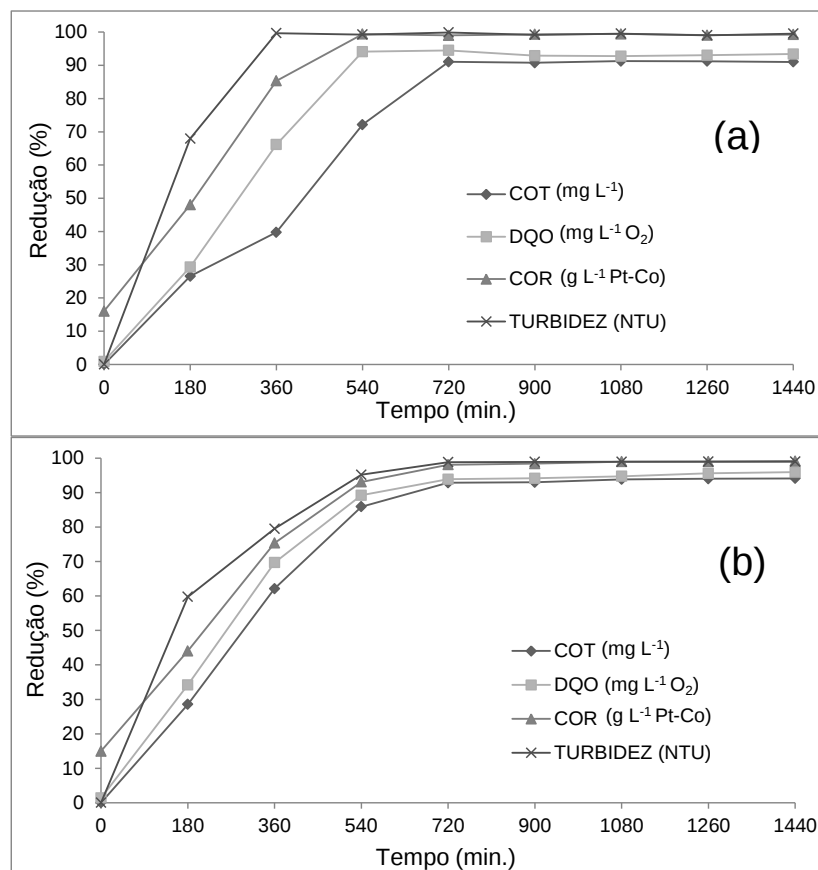


Figura 4.6 – Redução dos parâmetros COT, DQO, cor e turbidez do efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).

Observa-se que após 540 minutos de reação, o processo FC obteve reduções de 72,16% do COT e 94,22% de DQO e reduções acima de 99% dos valores da cor e turbidez. O processo FL ocorreu de forma similar, obtendo reduções próximas a 86, 90, 93 e 95% do COT, DQO cor e turbidez, respectivamente em 540 minutos de reação. Pode-se dizer que nestas condições, o processo FL foi mais eficiente que o processo FC, apresentando maior redução de COT no mesmo tempo de reação.

Para a redução dos parâmetros COT, DQO cor e turbidez de ambos os processos, os percentuais de redução mantiveram-se constantes a partir de 720 minutos de reação.

4.4.2. Redução da Absorvância

A redução da absorvância nos comprimentos de onda de 320 e 600 nm do efluente têxtil em função do tempo de reação para os processos FC e FL pode ser observada na Figura 4.7.

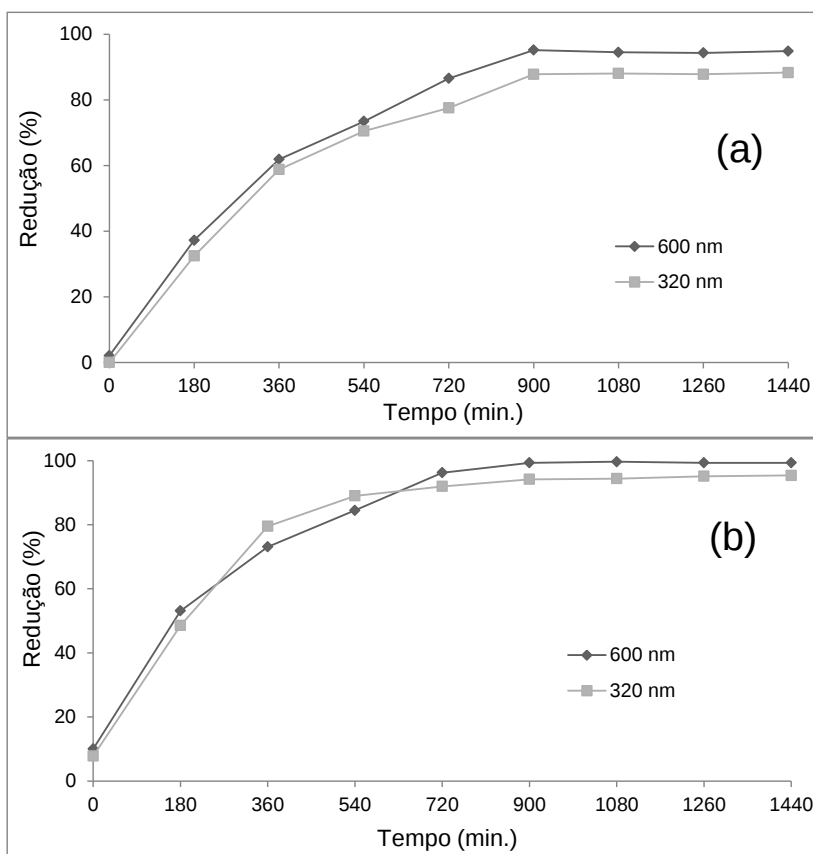


Figura 4.7 – Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 320 e 600 nm em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).

Observa-se que para o processo FC com 720 minutos de reação ocorreram reduções de aproximadamente 87 e 78% da absorvância nos comprimentos de onda de 600 e 320 nm, respectivamente. O processo FC obteve redução máxima de absorvância no comprimento de onda de 600 nm superior a 95% em 900 minutos de reação, este comprimento de onda é relativo ao comprimento de onda de máxima absorção dos corantes azul e marinho que possivelmente estavam presentes no efluente têxtil. No mesmo tempo de reação, o processo reduziu em aproximadamente 88% a absorvância no comprimento de onda de 320 nm, comprimento este que pode estar relacionado aos compostos aromáticos

conjugados, pois segundo Garcia *et al.* (2007), os valores da absorvância associados aos compostos aromáticos conjugados são obtidos nos comprimentos de onda de máxima absorção 310 nm.

O processo FL reduziu a absorvância dos comprimentos de onda de 320 e 600 nm em aproximadamente 90% e 85%, respectivamente com 540 minutos de reação. O processo possibilitou redução máxima da absorvância no comprimento de onda de 600 nm superior a 99% e reduziu em 95% a absorvância do comprimento de onda de 320 nm com 900 minutos de reação.

As reduções da absorvância no comprimento de onda de 320 nm indicam a degradação dos compostos aromáticos conjugados em relação à degradação do efluente têxtil.

Os compostos aromáticos conjugados (320 nm) foram mais resistentes à degradação pelos processos do que o comprimento de onda relativo aos corantes presentes no efluente (600 nm), o que era esperado, pois estes compostos são mais difíceis de ser “quebrados” para depois ocorrer a degradação.

4.4.3. Espécies nitrogenadas

Para avaliar a degradação do efluente têxtil, fez-se o monitoramento das espécies nitrogenadas em função do tempo de reação, conforme pode ser observado na Figura 4.8.

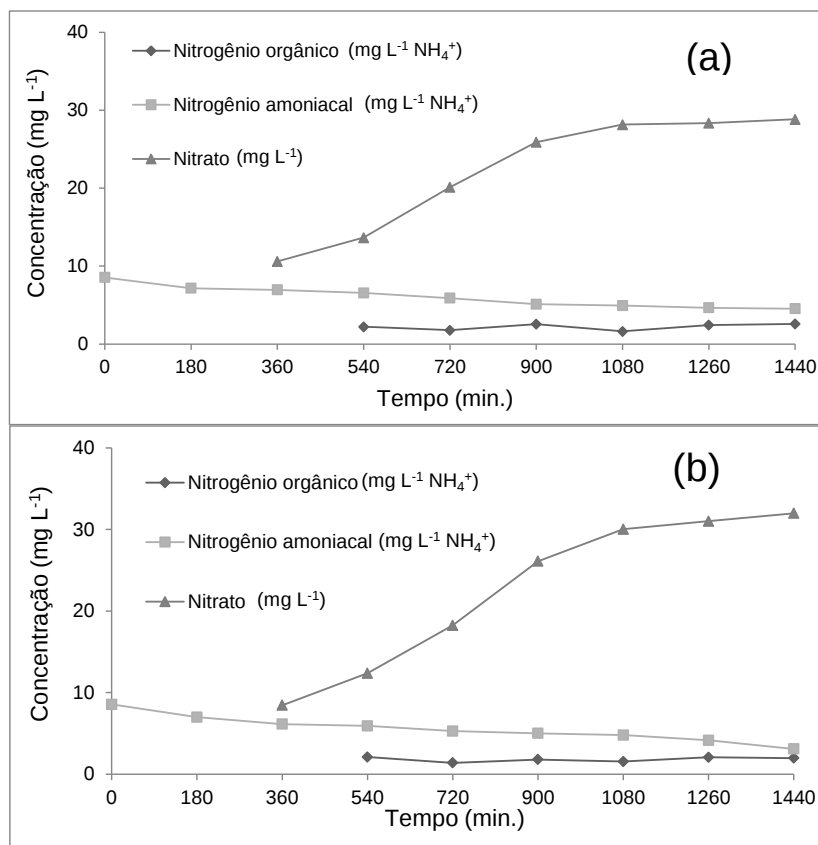


Figura 4.8 – Concentração de nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal e nitrato no efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos FC (a) (H₂O₂ = 0,44 g L⁻¹ e Fe²⁺ = 0,073 g L⁻¹) e FL (b) (H₂O₂ = 0,44 g L⁻¹ e Fe⁰ = 0,145 g L⁻¹).

O monitoramento da formação de espécies nitrogenadas pode representar o comportamento da mineralização destes compostos presentes no efluente têxtil.

O processo de nitrificação pode ser observado após 360 minutos de reação para ambos os processos em estudo, com o início da formação de nitratos.

Para os processos FC e FL, com 900 minutos de reação, o nitrogênio orgânico e amoniacal foram praticamente mineralizados formando íons nitrato em solução até 1080 minutos. Nos tempos seguintes, o nitrato permaneceu constante em aproximadamente 30 mg L⁻¹.

4.4.4. Sulfatos

Quando o processo Fenton degrada os corantes e a matéria orgânica presente no efluente têxtil ocorre a evolução da concentração de sulfatos que podem estar presentes nas estruturas destes na forma de enxofre.

O monitoramento do comportamento da variação das concentrações de sulfato pode ser observado na Figura 4.9.

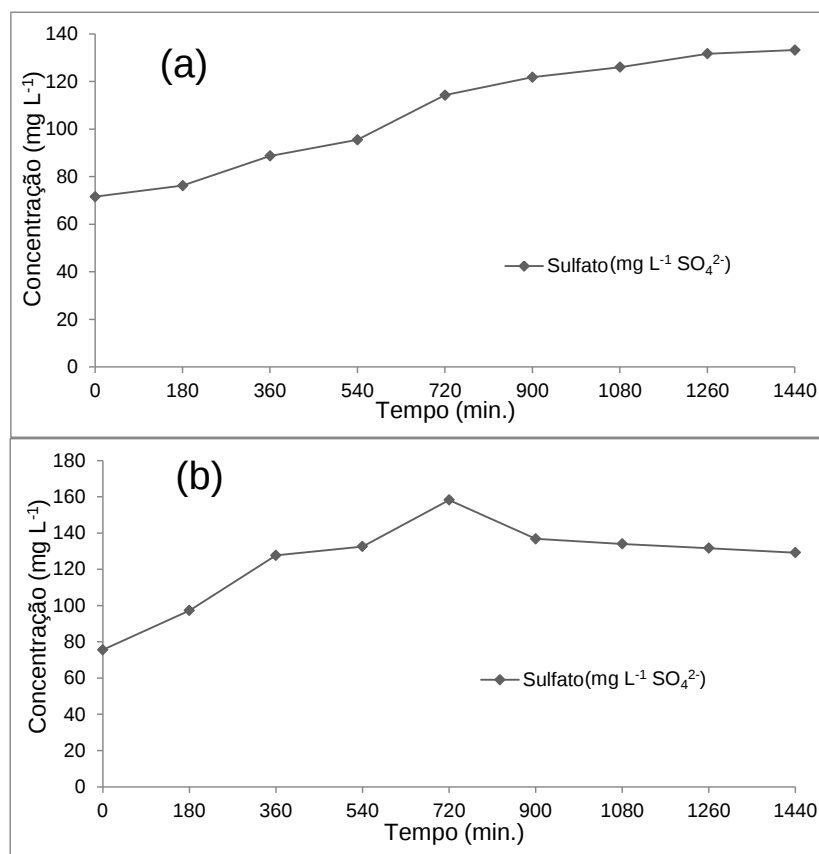


Figura 4.9 – Concentração de sulfato no efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).

Com o aumento da concentração de íons sulfato, tem-se a redução na quantidade de espécies químicas sulfatadas.

Observa-se na Figura 4.9 que para o processo FC a evolução de íons sulfato foi progressiva até 1080 minutos de reação com valores próximos a 126 mg L⁻¹, após o aumento foi relativamente pequeno.

Para o processo FL, a maior concentração de íons sulfato formada ocorre em 720 minutos de reação. Nos tempos seguintes, as espécies começam a decair. De acordo com Murugananthan *et al.* (2004), este decaimento pode ser

atribuído a formação de sais de sulfato de ferro, altamente solúveis em água e que, possivelmente, são removidos pela adsorção nos óxidos e/ou hidróxidos de ferros metálicos.

A evolução da formação destes íons confirma a eficiência dos processos FC e FL na degradação do efluente têxtil.

4.4.5. pH

Os valores de pH mantiveram-se estáveis durante os processos FC e FL, não ocorrendo variações bruscas, conforme pode ser observado na Figura 4.10.

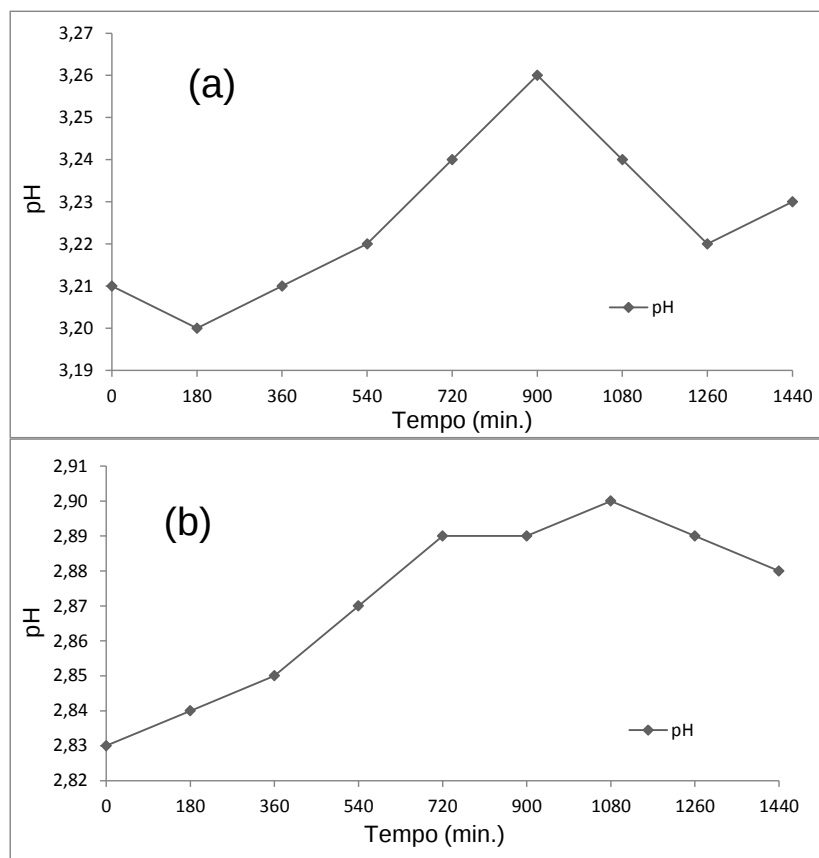


Figura 4.10 – Variação do pH em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($H_2O_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $Fe^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).

4.4.6. Ferro Dissolvido

O monitoramento das concentrações de ferro dissolvido pode ser observado na Figura 4.11.

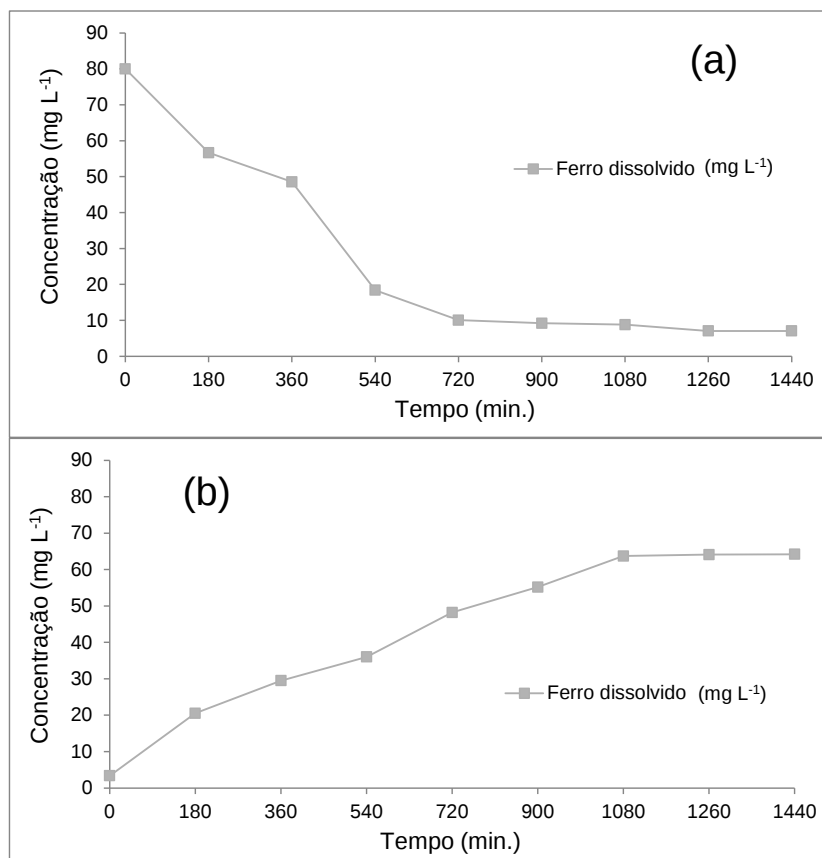


Figura 4.11 – Concentração de ferro dissolvido em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).

Observa-se na Figura 4.11 que a concentração de ferro dissolvido aumenta gradativamente no decorrer do processo FL, fato previsto, uma vez que a lã de aço permanece em solução. Pode-se observar que quando aumenta a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição de mais fontes não altera a velocidade de reação (SANZ *et al.*, 2003). Para o processo FC, as concentrações de ferro dissolvido diminuem com o passar do tempo.

4.4.7. Peróxido de Hidrogênio Residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi monitorada durante os processos, os resultados obtidos no monitoramento podem ser observados na Figura 4.12.

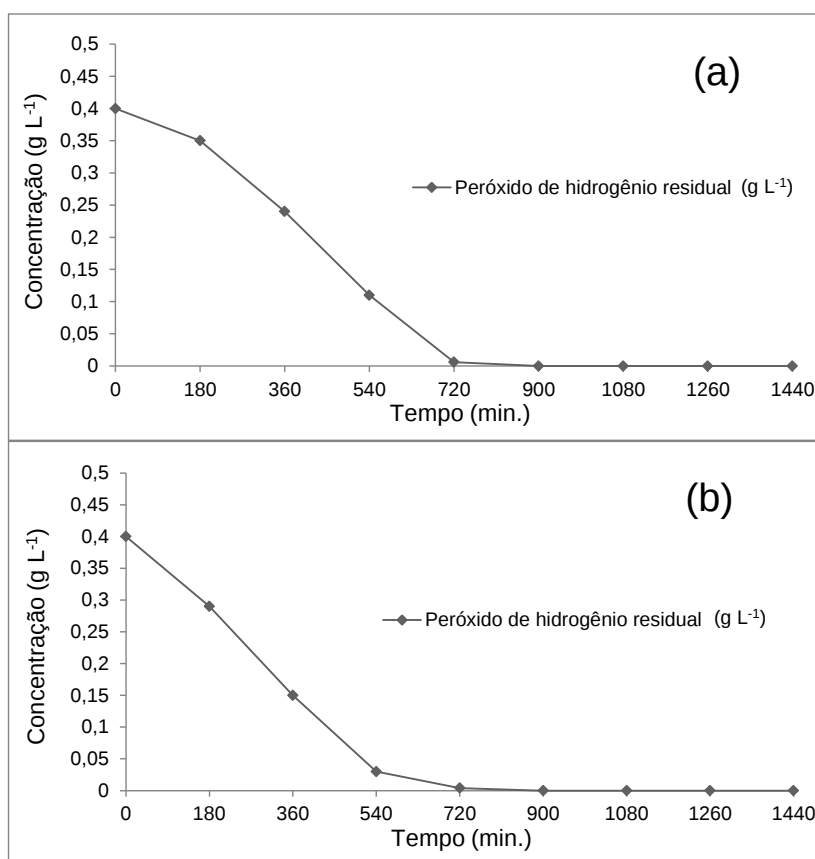


Figura 4.12 – Redução da concentração do peróxido de hidrogênio residual em função do tempo de reação nos processos FC (a) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 0,073 \text{ g L}^{-1}$) e FL (b) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 0,44 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{Fe}^0 = 0,145 \text{ g L}^{-1}$).

A quantidade de peróxido de hidrogênio residual diminui ao longo dos processos FC e FL, em razão do consumo do mesmo para a degradação do efluente têxtil.

4.5. Resultados dos Processos FC e FL em Sistema de Fluxo Contínuo

Para a aplicação dos processos Fenton Convencional e *Fenton-like* em sistema de fluxo contínuo, foram realizados testes com efluente têxtil em concentração de $74,11 \text{ mg L}^{-1}$ de COT e pH 3, o qual foi passado pelo reator contendo de 15 a 60 g de lã de aço na primeira coluna (para o processo FL), com vazão de $0,021 \text{ L min}^{-1}$, com tempo de residência de 12 horas para os processos FC e FL, controlando a vazão manualmente, através de válvulas globo.

Os resultados dos testes referentes às concentrações de lã de aço utilizadas no reator de fluxo contínuo para o processo FL podem ser observados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Resultados dos testes referentes às concentrações de lã de aço utilizadas no reator de fluxo contínuo para o processo FL.

Lã de aço (g)	Redução COT (%)	Redução DQO (%)	Redução Cor (%)	Redução Turbidez (%)
15	36,49	37,12	50,00	60,67
20	40,05	43,44	56,47	63,44
25	48,89	50,88	62,44	69,75
30	57,94	58,55	67,18	72,55
35	63,48	60,97	73,95	83,09
40	86,14	85,59	97,54	98,25
45	97,06	95,12	99,02	99,08
50	97,93	97,87	98,41	97,50
55	98,12	96,44	98,14	98,59
60	97,45	95,93	98,97	97,69

Levando-se em consideração a eficiência de degradação, a massa de 45 g de lã de aço foi selecionada para estudos posteriores. Nestas condições, o processo FL apresentou eficiente redução do COT (97,06%).

Para o processo FC observou-se uma redução de 95,15% do COT. Os processos FC e FL em sistema de fluxo contínuo apresentaram ainda reduções de DQO acima de 95% e reduções de cor e turbidez acima de 99%.

Zanella (2010) realizou estudos envolvendo o tratamento de banhos de tingimento, associando processos redutivos, aplicados no modo contínuo e processos oxidativos (foto-Fenton). A associação destes processos permitiu avançados graus de descoloração e significativa remoção da carga orgânica (remoção entre 40 e 70% de DQO).

De Souza e Peralta-Zamora (2005) estudaram a degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio em modo contínuo e observaram completa descoloração da solução de corantes.

4.6. Análise Comparativa Entre os Processos FC e FL em batelada e FC e FL em fluxo contínuo em função do tempo de reação

Nesta seção foram comparados os resultados obtidos na degradação do efluente têxtil em função do tempo de reação nos processos Fenton Convencional e *Fenton-like* em batelada. Foi comparada ainda, a eficiência dos processos em sistema de fluxo contínuo.

Para todos os parâmetros analisados, os processos foram comparados utilizando as mesmas condições operacionais dos reatores, ou seja, as condições ótimas obtidas, conforme pode ser observado na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Condições ótimas para os processos FC e FL em batelada.

Processo	H ₂ O ₂ (g L ⁻¹)	Fe ²⁺ (g L ⁻¹)/Fe ⁰ (g L ⁻¹)	Tempo de Reação (min.)
FC	0,44	0,073	720
FL	0,44	0,145	720

Os resultados foram selecionados para o tempo de 720 minutos, com a obtenção da maior eficiência dos processos. A Tabela 4.17 apresenta os valores obtidos em cada processo e os valores expressos na Legislação (CONAMA nº 357/05, 397/05 e 430/11).

Tabela 4.17 – Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil tratado pelos processos FC e FL em batelada comparados aos padrões de lançamentos finais de efluentes industriais segundo CONAMA nº 357/05, 397/08 e 430/11.

Parâmetros	Efluente têxtil bruto	Processo		Padrões de lançamento
		FC	FL	
pH	6,71	3,24	2,89	5,0 a 9,0
DQO (mg L ⁻¹)	1153,3	63,67	70,61	-
Cor (g L ⁻¹ Pt-Co)	2950	28,91	55,73	*
Turbidez (NTU)	686,9	0,82	7,76	40
COT (mg L ⁻¹)	74,11	6,63	5,28	-
Sulfato (mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻)	71,40	114,35	158,83	250
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	3,38	10,07	48,20	15
[H ₂ O ₂] residual (mg L ⁻¹)	0	0,006	0,004	-
Nitrato (mg L ⁻¹)	n.a.	20,12	18,25	10
N amoniacal (mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺)	8,72	5,89	5,28	20
N. orgânico (mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺)	n.a.	1,78	1,39	-
N. Kjeldhal (mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺)	n.a.	7,67	6,67	-

Notas: (*) nível de cor natural do corpo de água em g L⁻¹ Pt-Co; (-) não especificado; (n.a) não analisado.

Os resultados obtidos foram satisfatórios para a redução dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil tratado pelos processos FC e FL em batelada. Alguns parâmetros como o COT, DQO, cor e turbidez do efluente reduziram significativamente com 540 minutos de reação.

A eficiência dos processos foi similar na degradação do efluente têxtil, porém a quantidade excessiva de ferro dissolvido que o processo FL libera (48,20 mg L⁻¹) é bastante superior ao limite imposto pela resolução CONAMA nº 397/08 para descartes em corpos d'água (15 mg L⁻¹). Provavelmente com a correção de pH, que se faz necessária para cumprir com estes padrões de lançamento, permitiria remover de maneira praticamente completa o ferro dissolvido, pois em pH próximo a neutralidade os íons ferro precipitam formando hidróxidos. Como vantagem do processo FL pode-se atribuir a mineralização acima de 95% dos compostos aromáticos conjugados.

Em relação ao processo FC, os parâmetros mantiveram-se dentro dos padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA n.º 357/05, 397/08 e 430/11, apresentando resultados satisfatórios na redução dos mesmos. Somente a concentração de nitrato excedeu os limites em ambos os processos.

Essa concentração de nitrato pode ser reduzida 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.

Os parâmetros analisados, em sua maioria, mantiveram-se dentro dos valores aceitáveis comparados aos padrões de lançamento de efluentes industriais.

Os processos FC e FL em sistema de fluxo contínuo mostraram-se eficientes na degradação do efluente têxtil, indicando serem métodos aplicáveis em uma indústria onde há um fluxo contínuo de efluente.

CAPÍTULO 5 – Conclusões

Considerando os objetivos deste trabalho e os resultados obtidos, as conclusões foram:

O planejamento experimental fatorial Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 com quadruplicata no ponto central e mais 4 pontos axiais, seguido de análise estatística e da metodologia das superfícies de respostas, mostrou ser uma opção adequada para a análise e interpretação dos resultados obtidos experimentalmente. Conclui-se que são ferramentas que podem auxiliar na tomada de decisões cotidianas referentes ao desenvolvimento de processos químicos para o tratamento de efluentes industriais. Para os processos estudados, foi possível verificar as condições ótimas operacionais do reator, assim, limitando o desperdício de reagentes e tempo reacional, garantindo a efetividade dos processos no tratamento do efluente têxtil.

O tratamento do efluente têxtil pelos processos Fenton Convencional e *Fenton-like* puderam comprovar a eficiência dos processos quando submetidos à matriz a pH ácido (3,0), havendo a degradação da matéria orgânica presente no meio, a descoloração e a redução da turbidez em 720 minutos de reação. A razão molar que apresentou maior eficiência para o processo FC foi de 1:0,9:27,5 respectiva ao COT:Fe²⁺:H₂O₂. O processo apresentou redução de 91,06% do parâmetro COT, 94,51% de redução de DQO, 99,02% de descoloração e 99,88% de redução de turbidez.

O processo *Fenton-like* apresentou maiores reduções dos parâmetros estudados quando submetido à razão molar de 1:1,7:27,5 respectivo ao COT:Fe⁰:H₂O₂; apresentando 92,88% de redução do COT, 93,91% de redução de DQO, 98,11% de redução de cor e 98,87% de redução de turbidez.

Os processos FC e FL apresentaram eficiências similares, o que demonstra que o processo *Fenton-like* é uma alternativa eficiente no tratamento de efluente têxtil. Atestando a capacidade da lã de aço como fonte de ferro metálico, passível de utilização em processos oxidativos de degradação. O presente trabalho representa uma simples alternativa, que pode contribuir com o desenvolvimento de sistemas orientados ao tratamento de grandes volumes de

efluentes. No entanto, sugere-se a integração de um processo para o polimento final deste efluente, buscando reduzir a concentração de ferro dissolvido e nitrato.

Utilizando o sistema de fluxo contínuo, o sistema permitiu uma eficiente degradação do efluente, em tempos de retenção da ordem de 720 min. Os processos FC e FL em sistema de fluxo contínuo apresentaram reduções de 95,15% e 97,06% de COT, respectivamente. Os processos apresentaram ainda reduções de DQO acima de 95% e reduções de cor e turbidez acima de 99%. Trata-se de um resultado promissor, levando-se em consideração a resistência destes substratos frente aos processos biológicos convencionais.

A proposta de processos fundamentados na utilização de $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ e sua aplicação na degradação de corantes começou a ser estudada há 16 anos (TANG & CHEN, 1996). Entretanto, a proposta de um sistema contínuo, operando com lã de aço representa uma alternativa nova, cuja elevada eficiência foi demonstrada.

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, p. 31-39, 2007.
- ALATON, I. A.; INSEL, G.; EREMEKTAR, G. **Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge.** *Chemosphere*, v. 62, p. 1549–1557, 2006.
- ALBUQUERQUE, M. M. L. **A industrialização no Brasil e o desenvolvimento da moda: um ensaio.** Sete Lagoas: Ciências Gerenciais, Fundação Enric Mattei, 2003. Dissertação (Mestrado).
- AMBROZ, H. B.; BRADSHAW, T. K.; KEMP, T. J.; KORNACKA, E. M.; PRZYBYTNIAK, G. K. **Role of iron ions in damage to DNA: influence of ionizing radiation, UV light and H₂O₂.** *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 142, p. 9-18, 2001.
- 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, 2003. Dissertação (Mestrado).
- ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-citu* de águas subterrâneas.** Campinas: Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, p. 232, 2005. Dissertação (Mestrado).
- 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.
- APHA, (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater,** 19^a Ed. , Washington – DC: APHA, 1995.

- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYANA, L. **Redução de cor em soluções de corantes Reativos por oxidação com H₂O₂/UV.** *Química Nova*, v. 29, p. 11-14, 2006.
- ASHRAF, S.S.; MUHAMMAD, A. R.; ALHADRAMI, A. **Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts.** *Dyes and Pigments*: v. 69, p. 74-78, 2006.
- BARRETO, M., **Degradação de espécies de relevância ambiental por processos oxidativos avançados.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2001. Dissertação (Mestrado).
- BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, E; R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** – 3ª Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.
- BELL, L. S.; DEVLIN, J. F.; GILHAM, R. W.; BINNING, P. J. **A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene.** *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 66, p. 201-217, 2003.
- BENATTI, C. T., TAVARES, C. R. G., GUEDES, T. A. **Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology.** *Journal of Environmental Management*, v. 80, p. 66-74, 2006.
- 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).
- 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 20, de 18 de Junho de 1986.** Dispõe sobre os padrões brasileiros de qualidade das águas e critérios para despejos em corpos receptores.

- 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. 34 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 397/2008 e prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e no art. 3º da Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- BREMER, D. BURGESS, A. HOULLEMARE, D. NAMKING, K. **Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 15-19, 2005.
- BROWN, M. A.; De VITO, S. C. **Predicting Azo Dye Toxicity, Critical Review in Environmental. Science and Technology**, v. 23, p. 249-324, 1993.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. **Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis.** *Química Nova*, v. 29 (5) p. 983-989, 2006.

- CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2001.
- CAVALOTTI, L.F.R. **Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico**. Curitiba: Química, Universidade Federal do Paraná, 81 p., 2008. Dissertação (Mestrado).
- 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, J.; ZHU, L. **Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite**. *Catalysis Today*, v. 126, n. 3-4, p. 463-470, 2007.
- CHOE, S.; LILJESTRAND, H. M.; KHIM, J.; **Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes**. *Applied Geochemistry*, v.19, p. 335-342, 2004.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1. Ed. Editora da universidade de São Paulo, 377 p., 1981.
- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. **Photodegradation of an azo dye oh the textile industry**. *Chemosphere*, v. 48, p. 393-399, 2002.
- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. **Efeitos dos Parâmetros na Fotodegradação do Azo corante Direct Red 23 na interface Dióxido de Titânio/água**. *Química Nova*, v. 30, 8, p. 1896-1899, 2007.
- COOPER, P. **Colour in dyehouse effluent**. *Society of Dyers and Colourists*, p. 19-21, 1995.
- DANTAS, T. L. P.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater**. *Acta Scientiarum Technology*, v. 25, p.91-95, 2003.
- DE MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. **Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário por Fotocatálise Heterogênea Integrada a Processo Biológico Convencional**. *Química Nova*, v. 29, 1, p. 20-23, 2006.

- DE MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Curitiba: Química, Universidade Federal do Paraná, 2005. Tese (Doutorado).
- DE SOUZA, C.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio.** *Química Nova*, v. 28, 2, p. 226-228, 2005.
- DE SOUZA, C. **Degradação de Corantes Reativos e Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Avançados Envolvendo Ferro Metálico.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2006. Dissertação (Mestrado).
- DOMBEK, T., DAVIS, D., STINE, J., KLARUP, D., **Degradation of terbutylazine (2-chloro-4-ethylamino-6-terbutylamino-1,3,5-triazine), deisopropyl atrazine (2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine) and chlorinated dimethoxy triazine (2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine) by zero valent iron and electrochemical reduction.** *Environmental Pollution*, v. 129, p. 267, 2004.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, *Rede CYTED*, La Plata, 2001.
- DOONG, R.A.; Chang, W-H. **Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophorous pesticides with hydrogen peroxide.** *Chemosphere*, v. 37, n. 13, p. 2563-2572, 1998.
- DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. **Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, n. 1, p. 57-71, 2001.
- FEITZ, A. **Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects*, v. 25, p. 88-94, 2005.

- FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. **Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions.** *Chemosphere*, v. 41, p. 1233-1238, 2000.
- FENT, K. **Ecotoxicological problems associated with contaminated sites: Review.** *Toxicology Letters*, v. 12, p. 1-13, 2003.
- FRANCO, M. S. **Estudo da Otimização do Processo H₂O₂/UV para o Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil.** Universidade de São Paulo, 2010. Dissertação (Mestrado).
- FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P., **Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas.** *Química Nova*, v. 23, p. 504-511, 2000.
- FREIRE, D. D. C., SANTANA JR, G. L., **A proposed method modification for the determination of COD in saline water.** *Environmental Technology*, v. 19 p. 1243-1247, 1998.
- GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. E. C.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J.; DE SOUZA, N. E. **Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p.105-110, 2007.
- GARCÍA, N. A., AMAT-GUERRI, F., **Photodegradation of hydroxylated Nheteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments. A review of Kinetic data of pesticide model compounds.** *Chemosphere*, v. 59, p. 1067- 1082, 2005.
- GENTIL, V. **Corrosão.** Editora S.A., 3ª ed., p. 345, 1996.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. **Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation.** *J. Photochem. Photobiol.*, A, v. 167, p. 59-67, 2004.
- GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, R. **Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent.** *Journal Chemical Engineering*, v. 95, p. 163-169, 2003.

- GOTVAJNA, A. Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. **Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate**, University of Ljubljana, Eslovênia. *Journal of Hazardous Materials*, p. 11, 2008.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B., **Corantes Têxteis**. *Química Nova*, v. 23 n.1, p. 71-78, 2000.
- GUTOWSKA, A., KALUZNA-CZAPLINSKA, J., JOZ'WIAK, W. K., **Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution**. *Dyes and Pigments* (2006) Article in press.
- HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. **Decolorization of wastewater**. *Environmental Science and Technology*, v. 30, n. 4, p. 449-505, 2000.
- HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂ – Para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis: Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. Tese (Doutorado).
- HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. **Oxidação por via úmida ativada – UV/H₂O₂ – Para degradação da cor de efluentes têxteis**. 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.
- HASSEMER, M. E.; SENS, M. L. **Tratamento de efluentes têxteis – Processo físico-químico com floculação em meio granular expandido**. 21º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.
- HSUEH, C. L.; HUANG Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. **Degradation of azo dyes using low ion concentration of Fenton and Fenton-like system**. *Chemosphere*, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, 2005.
- 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.
- JEONG, J., YOON, J., **Dual roles of CO₂ - For degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system**. *Water Research*, v. 38, p. 3531-3540, 2004.

- KAKARLA, P.K.C.; WATTS, R.J. **Depth of *Fenton-like* oxidation in remediation of surface soil.** *J. Environ. Eng.*, p. 11-1, 1997.
- KAKARLA, P.K.; ANDREWS, T.; GREENBERG, R.S.; ZERVAS, D.S. **Modified Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation – laboratory and field evaluation.** *Remediation*, Autumn, 2002.
- KANG, S. F.; LIAO, C. H.; PO, S. T. **Descolorization of textile wastewater by foto-fenton oxidation technology.** *Chemosphere*, v. 41, p. 1287-1294, 2000.
- KARRER, N. J., RYHINER, G., HEINZLE, E., **Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds.** *Water Research*, v. 31, p. 1013-1020, 1997.
- KEUM, Y.; LI, Q. **Reduction of nitroaromatic pesticides with zero valent iron.** *Chemosphere*, v. 54, p. 255-263, 2004.
- KLAUSEN, J.; RANKE, J.; SCHWARZENBACH, R. **Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron.** *Chemosphere*, v. 44, p. 511-517, 2001.
- KNITTEL, D.; SCHOLLMEYER, E. **Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 83-91, 2008.
- KOLTHOFF, I. M., MEDALIA, A. I. **Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen.** *Journal of American Chemistry Society*, p. 3777-3783, 1949.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. **Novas tendências no 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*, v. 26, n. 7, p. 881 – 886, 1992.
- LAVINE, B.; AUSLANDER, G.; RITTER, J. **Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environmental.** *Microchemical Journal*, v. 70, p. 69-83, 2001.

- LIMA, L. **Degradação de corantes reativos via Processo Fotoeletroquímico aplicado na presença de eletrodo de titânio modificado: Estudo da potencialidade na remediação de efluentes têxteis.** Curitiba: Química, Universidade Federal do Paraná, 2002. Dissertação (Mestrado).
- LIMA, A. L. de. **Degradação de Corantes Têxteis por Bactérias.** Monografia. UNIFEOB. São João de Boa Vista, SP. Brasil, 2004.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes.** *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 1-8, 2006.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes.** *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 622-629, 2007.
- 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*, v. 74, p. 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.
- MANCUSO, P. C. S.; DOS SANTOS, H. F. **Reuso de água.** Universidade de São Paulo, Faculdade de São Paulo, Núcleo de informações em saúde ambiental, Editora Manole Ltda, Barueri: SP, 2003.
- MANENTI, D. R. **Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando o Processo Foto-Fenton.** Toledo: Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 158 p., 2011. Dissertação (Mestrado).
- MONTEIRO FILHA, D. C., SANTOS, A. M. M. M. **Cadeia Têxtil: Estruturas e Estratégias no Comércio Exterior.** In: BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 15, p. 113-136, 2002.
- MORAES, S. G. de; FREIRE, R.S.; DURÁN, N. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes.** *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2000.

- MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, 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).
- MOTHEO, A. de J.; MALPASS, G. R. P.; CATANHO, M. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** *Química Nova*, v. 29, p. 983-989, 2006.
- 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.
- MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. **Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)–Al₂O₃ catalyst.** *Catalysis Communication*, v. 8, p. 981-986, 2007.
- NAM, S.; TRATNYEK, P. G.; **Reduction of azo dyes with zero-valent iron.** *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1837-1845, 2000.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique,** *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 33-50, 2003.
- NIGAM, P.; ROBINSON, T.; CHANDRON, B.; NAIDU, G.S. **Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static – batch mode and in a continuous flow, packed – bed, reactor.** *Bioresource Technology*, v. 85, p. 43-49, 2002.
- PALÁCIO, S. M. **Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil.** Maringá: Química, Universidade Estadual de Maringá, 2009. Tese (Doutorado).
- 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.

- PARRA, S.; NADTOTECHENKO, V.; ALBERS, P.; KIWI, J. **Discoloration of azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on nafion via Fenton-like processes.** *J. Phys. Chem. B*, v. 108, n. 14, p. 4439-4448, 2004.
- PATAPAS J.; MOUSA, A. M.; TAYLOR, K. E; BEWTRA J. K.; BISWAS N. **Removal of dinitrotoluenes from water via reduction with iron and peroxidase-catalyzed oxidative polymerization: A comparison between *Arthromyces ramosus* peroxidase and soybean peroxidase.** *Chemosphere*, v. 67, p. 1485-1491, 2007
- PERALTA-ZAMORA, P. G.; KUNZ A.; MORAES S. G.; PELEGRINI.; MOLEIRO P. C.; REYES J.; DURÁN N. **Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes.** *Chemosphere*, v. 38, p. 835- 852, 1999 (a).
- PEREIRA, W.; FREIRE, R. **Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X; PERAL, J. **Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents.** *Water Research*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
- PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. **UV-based processes for reactive azo dye mineralization.** *Water Research*, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.
- PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates.** *Journal of Hazardous Materials*, v.153, 2008.
- QUICI, N.; MORGADA, M. E.; GETTAR, R. T.; BOLTE M.; LITTER M. I. **Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 71, p.117-124, 2007.
- 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*, v. 15, p. 407, 2008.
- RODRIGUEZ, M. SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. **Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.151, n.1-3, p.129-135, 2002.
- ROY, G.; DONATO, P.; GORNER, T.; BARRES, O. **Study of tropaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism.** *Water Research*, v. 37, p. 4954-4964, 2003.
- SAMUNI, A.; MEISEL, D.; CZAPSKI, G. **The kinetics of the oxidation of chromium(II), titanium(III) and vanadium(IV) by hydrogen peroxide and hydroxyl radicals.** *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, v. 1, p. 1273-1277, 1972.
- SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. **Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater.** *Environmental Chemistry*, p. 45-50, 2003.
- SANTOS, O. A. A. dos, BARNABE, E. C.; COLPINI, L. M. S.; PAULA, S. L. **Degradação de Corantes Têxteis na Presença de TiO₂ e de Ag/TiO₂.** 12º Congresso Brasileiro de Catálise, p. 983-988, Angra dos Reis, RJ, 2003.
- SANTOS, L. P.; COELHO, M. G. **Estudo da eficiência do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos percolados provenientes do Aterro Sanitário do município de Uberlândia - MG/Brasil.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Santa Catarina, 2003.
- SASAKI, Y. F.; KAWAGUCHI, S.; KAMAYA, A.; OHSHITA, M.; KABASAWA, K.; IWAMA, K.; TANIGUCHI, K.; TSUDA, S. **The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives.** *Mutation Research*, v. 519, p. 103-119, 2002.
- SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H. FR. **Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters.** *Chemosphere*, v. 60, p. 644-655, 2005.
- SEVIMLI, M. F.; KINACI, C. **Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process.** *Water Sci. Tech.*, v. 45, p. 279-286, 2002.

- SHARMA, D. K.; SAINI, H. S.; SINGH, M.; CHIMNI, S. S.; CHADHA, B. S. **Biodegradation of acid blue-15, a textile dye by an up-flow immobilized cell bioreactor.** *Journal Ind Microbiol Biotechnol*, v. 31, p. 109–114, 2004.
- SHU, H. Y.; CHANG M. C. **Pre-Ozonation Coupled with UV/H₂O₂ Process for the Decolorization and Mineralization of Cotton Dyeing Effluent end Synthesized C. I. Direct Black 22 Wasterwatter.** *Journal oh Hazardous Marerials*, p. 127-133, 2005.
- SILVA, G.L. **Redução de corante em efluente de processos de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila.** Campinas: Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 116 p., 2005. Tese (Doutorado).
- SILVA, F. B. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários.** Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 118 p., 2009. Dissertação (Mestrado).
- SLATER, G. F., LOLLAR, B. S., KING, R. A., O'HANNESIN, S. **Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zerovalent iron: influence of surface treatment.** *Chemosphere*, v. 49, p. 587-596, 2002.
- SLEIMAN, M. VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.M. **Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.
- SOBRINHO, J. A. **Tinturaria: Matérias – primas, Métodos e Processos de Tingimento.** São Paulo: Ed. Mimeógrafo (Enciclopédia de manuais práticos), 1966.
- SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados.** Curitiba: Química, Universidade Federal do Paraná, 2002. Dissertação (Mestrado).
- SOUZA, C. R. L. de, ZAMORA, P. P. **Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio.** *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2004.

- SOUZA, K. V. de; TIBURTIUS, E. L.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G. de; CAMARGO, F. A. de; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P. **Degradação de Soluções Aquosas de Corantes Reativos Utilizando-se Processo de Coprecipitação Seguido de Fotocatálise Heterogênea.** *Química Têxtil*, v. 76 p. 58-63, 2004.
- 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*, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.
- TANG, W. Z.; CHEN, R. Z. **Decolorization Kinetics and Mechanisms of Commercial Dyes by H₂O₂/Iron Powder System.** *Chemosphere*, v. 32, n. 5, p. 947-958, 1996.
- TARR, M. A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications.** New York: Marcel Dekker, 2003.
- TIBURTIUS, E.R.L.; EMMEL, A.; LEAL, E.S.; PERALTA-ZAMORA, P.G. **Degradação de BTXS via Processos Oxidativos Avançados.** *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.
- TIBURTIUS, E.R.L.; LEAL, E.S.; PERALTA-ZAMORA, P.G. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.
- TOLEDO, R. A. S. **Visão do mercado têxtil.** *Química têxtil*, v. 72, p. 8-10, 2003.
- TOMIMITSU, T. A. B. **Degradação de Corantes Diretos por Combinação dos Processos Redutivo/Oxidativo Envolvendo Ferro Metálico, Fenton e foto-Fenton.** Toledo: Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012. Dissertação (Mestrado).
- VIEIRA, M. F. L. **Aplicação de Fenton seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil.** Aracaju: Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, 2008. Dissertação (Mestrado).

- 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.
- WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. **Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*.** *Chemosphere*, v. 46, n. 2, p. 339-344, 2002.
- WATTS, R.J.; BOTTENBERG, B.C.; HESS, T.F.; JENSEN, M.D.; TEEL, A.L. **Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions.** *Environmental Science Technology*, v. 33, n. 19, p. 3432-3437, 1999.
- WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P.; TELL, A.L. **A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions.** *J. Hazard. Mater*, v. B76, p. 73-89, 2000.
- WESTERHOFF, P.; JAMES, J. **Nitrate removal in zero-valent iron packed columns.** *Water Research*, v.37, p. 1818-1830, 2003.
- WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. **Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview.** *Radiation Physics and Chemistry*, v.77, n.3, p.225-244, 2008.
- ZANELLA, G. **Estudo de Soluções para Problemas de Poluição na Indústria Têxtil Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados.** Curitiba: Química, Universidade Federal do Paraná, 2010. Tese (Doutorado).
- ZAWADZKI, S. F.; DE SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton.** *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.
- ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C.-P. **Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate.** *Journal of Hazardous Materials*, v.125, p. 166- 174, 2005.

SÍTIOS ACESSADOS

- ABIT. Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção. Relatório anual. 2009. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em: 07 de Dezembro de 2011.
- CONAMA. Resolução CONAMA nº 357/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 25 de agosto de 2011.
- ISOTEC: IN-SITU OXIDATIVE TECHNOLOGIES, INC. Disponível em: <<http://www.insituoxidation.com/pages/833736/index.htm>>. Acesso em: 05 de setembro de 2011.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP, IQ, LQA, 2004. (Caderno Temático, v. 3). Disponível em: <http://lqa.igmm.unicamp.br>. Acesso em: 20 set. 2012.
- STATSOFT, Inc. (2001). *STATISTICA* (data analysis software system), version 6. Disponível em : <<http://www.statsoft.com>>.