

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**UTILIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM  
FERRIOXALATO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

PATRÍCIA SIMÕES CARRARO DE SOUZA

TOLEDO – PR

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

## **UTILIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM FERRIOXALATO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

PATRÍCIA SIMÕES CARRARO DE SOUZA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

**Orientadora:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniela Estelita Goes Trigueros

**Co-orientadores:**

Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

TOLEDO – PR

2016

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

S729u Souza, Patrícia Simões Carraro de  
Utilização do processo foto-fenton induzido com ferrioxalato no  
tratamento de efluentes têxteis / Patrícia Simões Carraro de Souza.--  
Toledo, PR : [s. n.], 2016  
x, 92 f. : il. (algumas color.),figs., tabs

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Daniela Estelita Goes Trigueros  
Coorientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Coorientador: Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti  
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade  
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de  
Engenharias e Ciências Exatas.

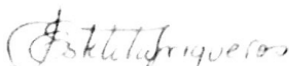
1. Engenharia química – Dissertações 2. Efluentes têxteis -  
Tratamento 3. Indústria têxtil – Efluentes - Remoção de corantes 4.  
Foto- Fenton 5. Ferrioxalato 6. Toxicidade 7. Delineamento  
experimental I. Trigueros, Daniela Estelita Goes, orient. II.  
Módenes, Aparecido Nivaldo, coorient. III. Manenti, Diego Ricieri,  
coorient. IV. T

CDD 20. ed. 660.2842

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

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Patricia Simões Carraro de Souza a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 24 de fevereiro de 2016

COMISSÃO JULGADORA



Profª. Drª. Daniela Estelita Goes Trigueros

Orientadora



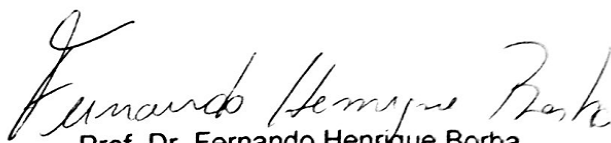
Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Coorientador



Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

Coorientador



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Membro



Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones

Membro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela vida a cada amanhecer e pela oportunidade de finalizar este trabalho com êxito.

A minha família, pelo amor incondicional quando me deparei com os momentos difíceis, afinal eles sempre lutaram juntos para que este sonho torna-se realidade. São e sempre serão o meu abrigo seguro!

Ao meu esposo Dênis, pela paciência nas horas em que estive ausente. Que mesmo longe, sempre se fez presente, me fazendo acreditar que todo esforço valeria a pena.

Aos meus orientadores, Professores Doutores Daniela Estelita Goes Trigueros, Aparecido Nivaldo Módenes e Diego Ricieri Manenti, pelo conhecimento compartilhado, pela amizade, apoio, incentivo e, principalmente, pela confiança depositada para o sucesso da realização deste trabalho.

A todos os demais docentes e discentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que contribuíram para o meu crescimento acadêmico, bem como, os demais funcionários pelo apoio e amizade.

Aos colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que por muitas vezes proporcionaram diversão, troca de conhecimento, e a convivência que se tornou crucial para o meu amadurecimento profissional, acadêmico, científico, e pessoal.

A Sofia, pela convivência diária.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos Muito Obrigada!

"Ninguém vai bater mais forte do que a vida.  
Não importa como você bate e sim o quanto agüenta apanhar e continuar lutando.  
O quanto pode suportar e seguir em frente.  
É assim que se ganha"

Rocky Balboa

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>X</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. OBJETIVOS.....	3
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	3
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	3
1.2. JUSTIFICATIVA.....	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1. INDÚSTRIAS TÊXTEIS NO BRASIL .....	6
2.2. EFLUENTE TÊXTIL .....	6
2.3. CORANTES TÊXTEIS.....	8
2.4. TIPOS DE TRATAMENTO PARA EFLUENTES TÊXTEIS .....	8
2.4.1. <i>Processos Oxidativos Avançados (POAs)</i> .....	9
2.4.2. <i>Processos Oxidativos Avançados (POAs)</i> .....	10
2.5. INFLUÊNCIA DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS NO TRATAMENTO .....	11
2.5.1 <i>Influência do pH do meio reacional</i> .....	11
2.5.2. <i>Influência da concentração de íons ferro</i> .....	12
2.5.3. <i>Influência da concentração de peróxido de hidrogênio</i> .....	12
2.5.4. <i>Influência da temperatura</i> .....	13
2.5.5. <i>Influência da agitação</i> .....	14
2.5.6. <i>Influência da irradiação</i> .....	14
2.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL .....	15
2.6.1. <i>Difração de Raio-X (DRX)</i> .....	15
2.6.2. <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	15
2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>17</b>
3.1. EFLUENTE TÊXTIL.....	17
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL .....	18

3.3. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO (DEC) E ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	19
3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	21
3.4.1. <i>Fotoreator em sistema batelada</i> .....	21
3.4.2. <i>Preparo do complexo ferrioxalato</i> .....	21
3.5. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS .....	23
3.6. TOXICIDADE .....	23
3.7. TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	24
3.7.1. <i>Difração de Raio-X (DRX)</i> .....	24
3.7.2. <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>26</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO EFLUENTE TÊXTIL.....	26
4.2. ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	28
4.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS VARIÁVEIS OPERACIONAIS.....	37
4.3.1. <i>Influência da concentração de íons ferro</i> .....	37
4.3.2. <i>Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	38
4.3.3. <i>Influência do pH inicial</i> .....	39
4.3.4. <i>Influência da Temperatura</i> .....	40
4.3.5. <i>Influência da Irradiação</i> .....	43
4.3.6. <i>Influência da Agitação</i> .....	44
4.4. CINÉTICA DE REAÇÃO DE FOTO-FENTO INDUZIDA COM FERRIOXALATO.....	46
4.5. DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO .....	49
4.6. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE .....	53
4.6.1. <i>Teste de ecotoxicidade com Artemia salina</i> .....	53
4.6.2. <i>TESTE DE FITOTOXICIDADE COM LACTUCA SATIVA</i> .....	55
4.7. ANÁLISES ESPECTROMÉTRICAS.....	58
4.7.1. <i>Análise de difração de raio-X (DRX)</i> .....	58
4.7.2. <i>Análise de Infravermelho por transformada por Fourier (FTIR)</i> .....	60
4.8. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO.....	61
<b>5. CONCLUSÃO E SUGESTÃO.....</b>	<b>64</b>
5.1. CONCLUSÃO .....	64
5.2. SUGESTÃO.....	65



<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>
--	-----------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Principais etapas do processamento têxtil.....	7
Figura 2.2 – Diagrama de especiação dos complexos de ferro em função do pH.....	11
Figura 2.3 – Tipos de POAs e seus comprimentos de ondas ativos.....	15
Figura 3.1 – Estrutura química dos corantes (a) Azul Procion HEGN 125% e (b) Vermelho Procion HE7B.....	17
Figura 3.2 – Modelo de fotoreator em sistema batelada.....	2222
Figura 4.1 – Espectro de absorção molecular dos corantes azul, vermelho e do efluente têxtil, diluídos em 10%.....	26
Figura 4.2 – Gráfico das médias marginais para redução de cor.....	29
Figura 4.3 – Gráfico das médias marginais para redução de DQO.....	30
Figura 4.4 – Gráfico de Pareto para a redução de cor.....	31
Figura 4.5 – Gráfico de Pareto para redução de DQO.....	31
Figura 4.6 – Resultados do ajuste do modelo aos dados experimentais do DEC3 <sup>3</sup> em relação à redução de cor: (A) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (B) Valores Preditos <i>versus</i> Observados; (C) Resíduos <i>versus</i> Valores Previsto.....	33
Figura 4.7 – Superfícies de reposta para redução de cor.....	33
Figura 4.8 – Resultados do ajuste do modelo aos dados experimentais do DEC3 <sup>3</sup> em relação à redução de DQO: (A) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (B) Valores Preditos <i>versus</i> Observados; (C) Resíduos <i>versus</i> Valores Previsto.....	34
Figura 4.9 – Superfícies de repostas para a redução de DQO.....	34
Figura 4.10 – Contribuição dos fatores para a redução de cor.....	35
Figura 4.11 – Gráfico da contribuição dos fatores para a redução de DQO.....	36
Figura 4.12 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função da concentração inicial de Fe <sup>3+</sup> dissolvido.....	37
Figura 4.13 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função da concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	38
Figura 4.14 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual em função do tempo de reação.....	39
Figura 4.15 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função do pH inicial.....	40

Figura 4.16 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e ferro total dissolvido em função do tempo reação e da temperatura .....	41
Figura 4.17 – Redução da cor do efluente têxtil em função do tempo de reação e da temperatura .....	42
Figura 4.18 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e ferro total dissolvido em função do tempo e da irradiação .....	43
Figura 4.19 – Redução da cor do efluente têxtil em função do tempo de reação e da irradiação .....	44
Figura 4.20 – Redução da cor do efluente têxtil em função do tempo de reação e da agitação.....	45
Figura 4.21 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e ferro total dissolvido em função do tempo de reação e da agitação .....	45
Figura 4.22 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função do tempo de reação .....	46
Figura 4.23 – Redução da DQO do efluente têxtil com a reação de foto-Fenton e ferrioxalato em relação ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e do ferro dissolvido em função do tempo.....	47
Figura 4.24 – Redução da absorvância dos corantes e do efluente têxtil.....	50
Figura 4.25 – Redução da absorvância dos compostos aromáticos simples e conjugado: Compostos aromáticos Simples.....	51
Figura 4.26 – Redução da turbidez durante o tratamento do efluente têxtil com a reação de ferrioxalato. ....	51
Figura 4.27 – Condutividade elétrica do efluente têxtil durante o tratamento.....	52
Figura 4.28 – Massa de lodo residual gerado durante o tratamento. ....	53
Figura 4.29 – Número total de Artemias salinas mortas em relação às diluições utilizadas para efluente têxtil antes e após tratamento com a reação de ferrioxalato.....	54
Figura 4.30 – Índice de germinação das sementes de alface em função da cinética de tratamento do efluente têxtil pela reação de ferrioxalato.....	57
Figura 4.31 – Difratoograma de raio-X do cloreto de sódio (NaCl), JCPDS n°: 780751.....	58
Figura 4.32 – Difratoograma do lodo do efluente têxtil sem tratamento. ....	59
Figura 4.33 – Difratoograma do lodo residual do efluente têxtil após o tratamento. ....	59
Figura 4.34 – Análises de FTIR para o efluente têxtil. ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Análises físico-químicas e de metais para caracterização do efluente têxtil.....	18
Tabela 3.2: Níveis e valores reais das variáveis consideradas no DEC 3 <sup>3</sup> .....	19
Tabela 3.3: Níveis das variáveis utilizada no DEC 3 <sup>3</sup> .....	2020
Tabela 4.1: Comprimentos de onda de máxima absorção e os valores de absorvância de cada corante, do efluente têxtil e dos compostos aromáticos simples e conjugados.....	26
Tabela 4.2: Análises físico-químicas do efluente têxtil não tratado.....	27
Tabela 4.3: Condições e dados experimentais da descoloração e redução de DQO.....	28
Tabela 4.4: Resultados ANOVA para o ajuste do modelo proposto para a redução de cor.....	30
Tabela 4.5: Resultados ANOVA para o ajuste do modelo proposto para a redução de DQO .....	32
Tabela 4.6: Valores de DL <sub>50</sub> para o teste de ecotoxicidade do efluente têxtil .....	55
Tabela 4.7: Índice de Germinação (IG) das sementes de alface nas amostras do efluente têxtil antes e após o tratamento com a reação de ferrioxalato .....	56
Tabela 4.8: Valores de DL <sub>50</sub> obtidos com o número de sementes de alface não germinadas em função do tempo de reação.....	58
Tabela 4.9: Análises físico-químicas do efluente têxtil antes e após o tratamento.....	62

## **RESUMO**

Neste trabalho apresenta-se o estudo da remoção de poluentes de um efluente têxtil utilizando-se a reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato. As reações foram realizadas em sistema batelada em béqueres sob agitador magnético, adequados em uma câmara com revestimento interno em aço inox, equipada com lâmpadas de vapor de mercúrio sem o bulbo original. O efluente têxtil, proveniente da etapa de tingimento da malha de algodão, foi coletado em uma tinturaria localizada na região noroeste do Paraná. Os principais corantes presentes foram Azul Procion HEGN e Vermelho Procion HE7B. A caracterização do efluente têxtil, antes e após o tratamento, foi realizada em triplicata. Os parâmetros físico-químico foram quantificados de acordo com Standard Methods (APHA, 2005). Um delineamento experimental completo DEC 3<sup>3</sup> foi proposto para estimar as melhores condições operacionais do processo de tratamento, baseadas nas variáveis pH inicial do meio reacional, concentração de íons Fe<sup>+3</sup> e concentração de peróxido de hidrogênio, tendo como respostas a redução de DQO e a descoloração do efluente. Esses ensaios foram realizados sob 240 min de reação e mantidos sob agitação em torno de 150 rpm. Um modelo quadrático polinomial foi ajustado aos dados experimentais obtidos pelo DEC 3<sup>3</sup> e submetido à ANOVA, usando o *software* Statistica® e o *software* livre Action. A partir dos melhores resultados obtidos no DEC 3<sup>3</sup>, ensaios independentes foram realizados para analisar a influência das variáveis: pH inicial do meio reacional, concentração de íons Fe<sup>+3</sup>, concentração de peróxido de hidrogênio, bem como da agitação do meio reacional, temperatura de operação e irradiação da solução em cinéticas de 600 min. Um espectrofotômetro UV-Vis foi utilizado na varredura de 200-800 nm para identificação da banda principal de absorção de cada corante. A determinação de metais foram realizados pelo equipamento de fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF). A identificação da fase cristalina lodo, antes e após o tratamento, foi realizada por difração de raio-X (DRX). A identificação de grupos funcionais foi feita utilizando o equipamento de FTIR, aplicando a técnica de ATR. A toxicidade do efluente, após o tratamento, foi avaliada aplicando os testes de ecotoxicidade e fitotoxicidade. As melhores condições operacionais do fotoreator foram pH inicial 2,8; 0,17 g L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>, 8 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempo de reação de 240 min, com reduções de 93% de DQO e 99% de cor. A análise de DRX indicou a presença de cloreto de sódio antes e após o tratamento do efluente. As análises de FTIR identificaram o surgimento de uma banda em 1093 cm<sup>-1</sup>, após o ajuste do pH, sugerindo a presença de grupos carboxalatos. Para o bioindicador *Artemia salina*, não houve indícios de toxicidade associada ao efluente após o tratamento. Para o bioindicador *Lactuca sativa* o efluente mostrou-se tóxico após o tratamento, devido à presença do cloreto de sódio. Os resultados mostraram que a reação de foto-Fenton induzida com ferrioxalato foi adequada para o tratamento do efluente têxtil utilizado neste estudo.

**Palavras-chave:** Efluente têxtil; Foto-fenton; Ferrioxalato; Toxicidade; Delineamento Experimental Completo.

## **ABSTRACT**

This paper presents the study of the removal of pollutants from a textile effluent using the photo-Fenton reaction induced with ferrioxalate. The reactions were performed in a batch system in beakers under magnetic stirrer, set in a chamber with an inner lining of stainless steel, equipped with mercury vapor lamps without the original bulb. The textile effluent from the dyeing step of knitted cotton was collected in a dyeing plant located in the northwestern region of Paraná. The main dyes present were Procion Blue HEGN and Procion Red HE7B. The characterization of the textile effluent, before and after treatment, was performed in triplicate. The physico-chemical parameters were measured in accordance with the Standard Methods (APHA, 2005). A complete experimental design DEC 3<sup>3</sup> was proposed to estimate the best operating conditions of the treatment process, based on the variables initial pH of the reaction medium, concentration of Fe<sup>+3</sup> ions and concentration of hydrogen peroxide, with the responses reduction of COD and decolorization of the effluent. These assays were performed in 240 min reaction and kept under stirring at about 150 rpm. A quadratic polynomial model was fitted to the experimental data obtained by the DEC 3<sup>3</sup> and submitted to ANOVA using the Statistica software and the free software Action. From the best results in the DEC 3<sup>3</sup>, independent tests were performed to analyze the influence of the variables: initial pH of the reaction medium, concentration of Fe<sup>+3</sup> ions, hydrogen peroxide concentration and the agitation of the reaction medium, operational temperature and the solution irradiation in 600 min kinetic. A UV-Vis spectrophotometer was used to scan 200-800 nm for the identification of the main absorption band of each dye. The determination of metals were performed by Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF). The identification of the crystal phase sludge before and after the treatment was performed by X-ray diffraction (XRD). The identification of functional groups was made using the FTIR equipment, applying the ATR technique. The toxicity of the effluent after treatment, was evaluated by applying the ecotoxicity and phytotoxicity tests. The best photoreactor operating conditions were initial pH 2.8; 0.17 g L<sup>-1</sup> of Fe<sup>3+</sup>, 8 g L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 240 min reaction, with reductions of 93% COD and 99% color. XRD analysis indicated the presence of sodium chloride before and after the effluent treatment. The FTIR analysis identified the appearance of a band at 1093 cm<sup>-1</sup>, after the adjustment of pH, suggesting the presence of carboxalate groups. For the bioindicator *Artemia salina*, there was no evidence of toxicity associated with the effluent after the treatment. For the bioindicator *Lactuca sativa* the effluent proved to be toxic after the treatment due to the presence of sodium chloride. The results showed that the photo-Fenton reaction induced by ferrioxalate was suitable for the treatment of the textile effluent used in this study.

**Keywords:** Textile Effluent; Photo Fenton; Ferrioxalate; Toxicity; Experimental Design.

## 1. Introdução

Os problemas ambientais têm alcançado dimensões alarmantes, ocasionados pela ação antrópica, podendo ser constatados pela alteração na qualidade do ar, pela deterioração do solo, pela redução da biodiversidade da fauna e flora e pela redução da qualidade da água. A contaminação dos corpos hídricos ocorre de várias formas, como por exemplo, à poluição térmica, física, biológica e a química (BRAGA *et al.*, 2002), por meio das atividades industriais.

As atividades da indústria têxtil estão entre as maiores poluidoras do meio ambiente, sobretudo dos recursos hídricos (RODRIGUEZ *et al.*, 2002), pois demandam elevado volume de água, produtos químicos auxiliares e corantes nas diversas etapas do processamento têxtil, especialmente na etapa de tingimento. No final do processo, geram elevado volume de efluente, cuja composição é complexa, tóxica e de intensa coloração.

O tratamento desses efluentes por processos que sejam adequados a sua composição físico-química torna-se indispensável para minimizar os prejuízos ambientais provocados pelas atividades da indústria têxtil. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são destaque entre os processos não convencionais de tratamento, uma vez que se caracteriza pela transformação da grande maioria dos poluentes, em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. A degradação dos poluentes ocorre por meio de uma série de reações químicas, causados por espécies altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila (DOMÈNECH *et al.*, 2001; MALATO *et al.*, 2002; RIVAS *et al.*, 2008).

Dentre os POAs, destaca-se o processo foto-Fenton (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-Vis), baseado na regeneração do Fe (II) por meio da decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH ácido. A reação de decomposição evita a precipitação do íon ferro, possibilitando a degradação de uma série de poluentes orgânicos, transformando-os em compostos atóxicos e de rápida biodegradabilidade. Entretanto, a reação de foto-Fenton aplicada no tratamento de efluentes têxteis, proporciona a formação de lodo durante o processo, devido à complexação do catalisador ferro com os poluentes.

A inibição dessa precipitação é possível pela adição de ácidos carboxílicos ligantes, tais como oxálico (MONTEAGUDO *et al.*, 2012), cítrico (RUALES-LONFAT

*et al.*, 2016), EDTA (HUANG *et al.*, 2014), dentre outros. Os ácidos carboxílicos geram complexos estáveis, de maior capacidade fotoativa, com maior rendimento quântico, consequência da fotosensibilidade a radiação UV, regenerando-se rapidamente o íon ferroso à íon férrico. Com isso, o meio reacional torna-se favorável devido à contínua produção de radicais hidroxilas (ARSLAN *et al.*, 2000).

O estudo do tratamento de efluente têxtil utilizando o complexo ferrioxalato, formado *in situ*, como indutor da reação de foto-Fenton é apresentado neste trabalho, que está dividido em 5 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução sobre a problemática do tema, objetivos e justificativa para a pesquisa. No capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica, sobre temas que vão desde a composição de efluentes têxteis, riscos ambientais e tipos de tratamentos existentes, até os Processos Oxidativos Avançados: reação de foto-Fenton e ferrioxalato. No capítulo 3 apresentam-se as metodologias utilizadas durante o estudo: caracterização do efluente, condições experimentais dos ensaios e ferramentas para análise dos dados experimentais. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões. E por fim, no capítulo 5 apresenta-se a conclusão acerca do estudo, bem como sugestões para impulsionar as pesquisas sobre o tratamento de efluente têxtil por reação foto-Fenton.



## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo Geral

Avaliação da eficiência da remoção dos poluentes de um efluente têxtil proveniente da etapa de tingimento da malha de algodão, utilizando o complexo de ferrioxalato, formado *in situ*, como indutor da reação de foto-Fenton.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- Análises físico-químicas: Demanda Química de Oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldahl, nitrogênio orgânico, nitrato, nitrito, fósforo total, orto-fosfato solúvel, cloretos, alcalinidade, condutividade elétrica, pH, temperatura, turbidez, sólidos totais, fixos, voláteis, dissolvidos, dissolvidos fixos, dissolvidos voláteis, suspenso, suspensos fixos e suspensos voláteis, cor, Carbono Orgânico Total (COT);
- Análises de metais: Fe, Ca, K, Zn e Ni;
- Delineamento Experimental Completo DEC 3<sup>3</sup> para determinar as melhores condições operacionais do tratamento conforme: pH inicial, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Ajuste dos dados experimentais obtidos pelo DEC de acordo com a ANOVA e modelos disponíveis nas ferramentas computacionais: *software Statistica*<sup>®</sup> e *software livre Action*;
- Realização de experimentos independentes após a obtenção das melhores condições operacionais do tratamento para redução de DQO e descoloração do efluente, para avaliar individualmente a influência de cada parâmetro (pH inicial, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), em uma faixa mais ampla;
- Comparação entre as reações de foto-Fenton e ferrioxalato, utilizando as melhores condições operacionais do tratamento;
- Avaliação da redução das absorvâncias dos corantes ( $\lambda_{\text{máx}}$  543, 624 e 625 nm, respectivamente), dos compostos aromáticos simples ( $\lambda_{\text{máx}}$  228, 254 e 284 nm) e conjugados ( $\lambda_{\text{máx}}$  310 nm), condutividade elétrica e turbidez;

- Avaliação da toxicidade por meio dos experimentos obtidos durante a cinética de reação, aplicando o teste de ecotoxicidade com o bioindicador *Artemia salina* e o teste de fitotoxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa*;
- Análise de Difração de Raio-X (DRX) para quantificar a estruturas cristalinas presentes no lodo residual do efluente têxtil e análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para obter espectros vibracionais das moléculas presente no efluente, antes e após o tratamento e, durante a formação do complexo de ferrioxalato;
- Caracterização físico-química e multielementar do efluente têxtil após tratamento.

## 1.2. Justificativa

O presente trabalho justifica-se por impulsionar as pesquisas em busca de soluções para os problemas que se verificam durante o tratamento de efluentes provenientes de atividades têxteis por meio da reação foto-Fenton convencional. Nessa reação, os íons ferro dissolvidos em solução formam complexos com a matéria orgânica presente, provocando a precipitação do ferro. Assim, a cinética de reação foto-Fenton torna-se lenta, requerendo maiores tempos de tratamento.

A adição de ácidos carboxílicos à reação de foto-Fenton forma complexos entre o ácido ligante e os íons ferro, tal como o ferrioxalato, que mantém a disponibilidade de ferro em solução, favorecendo a cinética de reação foto-Fenton.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Indústrias têxteis no Brasil

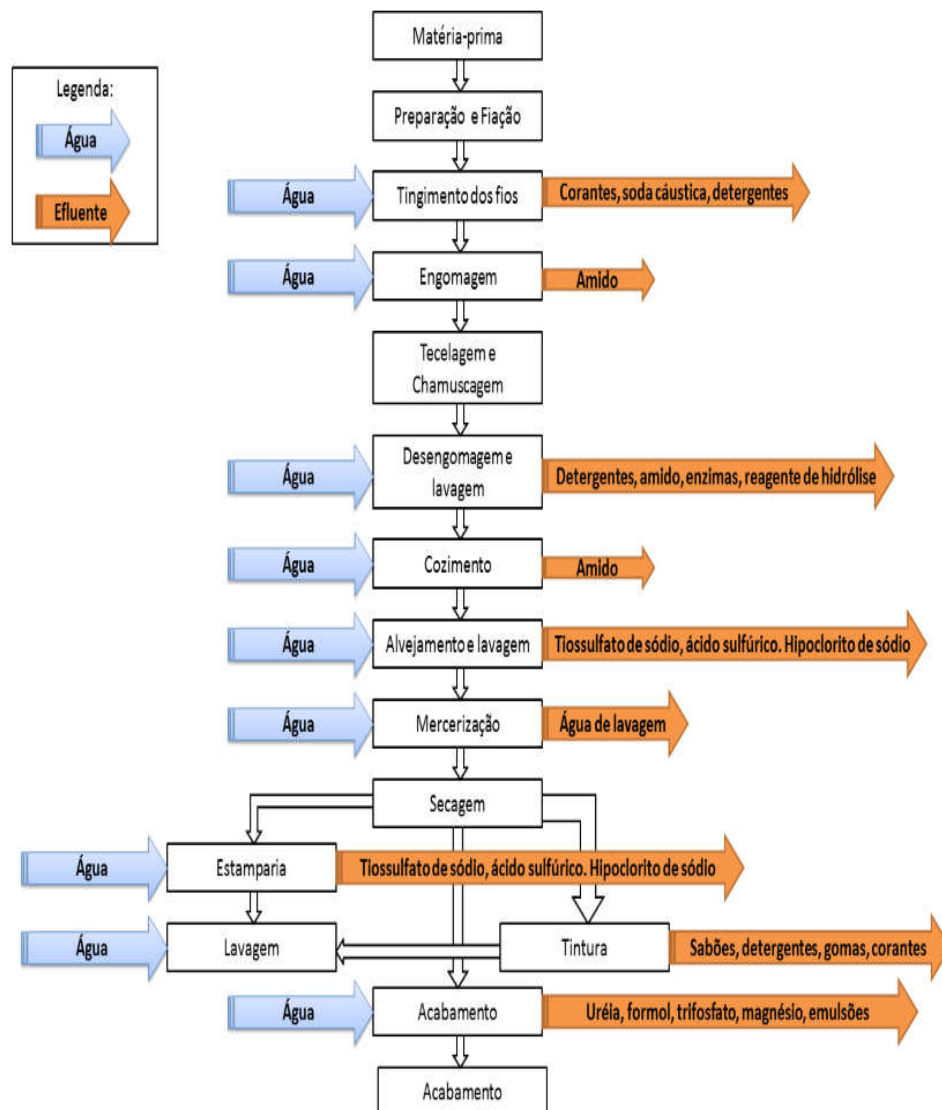
Segundo o Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), a fase de implantação de atividades têxteis ocorreu durante o período de 1844-1913, tornando o primeiro setor a ser industrializado neste período (LUGLIO *et al.*, 2007; ABIT, 2014). Atualmente, as indústrias têxteis apresentam grande importância na economia brasileira, devido à geração de empregos e o crescente número das exportações (FUJITA & JORENTE, 2015).

Porém, as indústrias têxteis são geradoras de efluentes de complexa composição química, uma vez que seus diferentes processos se utilizam de produtos químicos auxiliares: sequestrante, fixadores, retardantes, carregadores, ácidos, bases, umectantes, detergentes, antiespumantes, amaciantes, sais e oxidantes, os quais conferem ao produto final peso, toque, recuperação de ruga, impermeabilidade, fungicida, anti-traça, anti-estática, anti-encolhimento, dentre outras propriedades (ARAÚJO & CASTRO, 1984). Além disso, o elevado volume de água utilizado nas diferentes etapas do processamento têxtil (estima-se entre 42-250 litros por quilo de malha tingida) torna as indústrias têxteis aquelas de maior potencial poluidor. A Figura 2.1 ilustra os principais processos, além da composição do efluente gerado ao final de cada etapa.

### 2.2. Efluente têxtil

Em geral, os efluentes têxteis caracterizam-se pela coloração intensa, odor, dureza, turbidez, acidez, e altas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e de sais inorgânicos. Além disso, apresentam sólidos suspensos dissolvidos (30-50 mg L<sup>-1</sup>), pH (8-11), alcalinidade (300-900 mg L<sup>-1</sup>), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (200-600 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), sólidos totais (1000-1600 mg L<sup>-1</sup>), ânions e cátions tóxicos, detergentes, sabões, óleos e graxas, sulfuretos, sodas, componentes inibidores, tensoativos, compostos organoclorados, trihalometanos, cloraminas e, em casos esporádicos alguns metais podem estar presentes.

A toxicidade acentua-se à medida que são adicionados ao processamento têxtil corantes à base de metais pesados, enxofre e grupamentos azóicos, além de compostos, como surfactantes, fenóis, solventes aromáticos, metileno e cloretos (BRAILE & CAVALCANTI, 1993; PINHEIRO *et al.*, 2004; IBRAHIM *et al.*, 2013; KANG *et al.*, 1999; RODRIGUEZ *et al.*, 2002; BERGNA *et al.*, 1999; VANDEVIVERE *et al.*, 1998).



(Adaptado de BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Figura 2.1 – Principais etapas do processamento têxtil.

### 2.3. Corantes têxteis

São constituídos por estruturas moleculares complexas, que podem ser divididos em duas partes: os grupos cromóforos (azo, trifenodioxazina, ftalocianina, antraquinona e derivados) que conferem cor ao produto final durante o tingimento (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996; DURÁN *et al.*, 2000), e os grupos auxocromos (etila, amina, sulfônico, hidroxila, metoxi, etoxi, cloro e bromo) que são grupos reativos responsáveis pela fixação do corante na fibra têxtil (KIMURA *et al.*, 1999).

Cerca de 20% dos corantes não conseguem fixar-se à fibra têxtil durante o tingimento, o que leva a uma intensa coloração das águas de lavagens e acabamentos (CAO *et al.*, 2000). Estima-se que até 20% da produção mundial de corantes é perdida, sendo de 2 a 10% durante o tingimento e 12% na durante sua produção e, introduzida ao meio ambiente (ARSLAN *et al.*, 2000; HEMA & ARIVOLI, 2007; ESSAWY *et al.*, 2008). O risco ambiental está associado à sua alta solubilidade em água, pois esta coloração é responsável pela diminuição da transmissão da luz nos corpos hídricos, prejudicando diretamente a atividade fotossintética das plantas aquáticas, bem como a atividade respiratória dos organismos vivos, devido à falta de oxigênio dissolvido, consumido pela oxidação biológica (SILVEIRA & SANTANNA, 1990; CISNEROS *et al.*, 2002; KUNZ *et al.*, 2002; GARG *et al.*, 2004; PINHEIRO *et al.*, 2004). A degradação pode gerar subprodutos indesejáveis como aminas aromáticas, que são consideradas altamente carcinogênicas (PRIETO *et al.*, 2005).

### 2.4. Tipos de tratamento para efluentes têxteis

Existem vários processos que podem ser usados como alternativas de tratamento para efluentes têxteis, como por exemplo, os processos aeróbicos e anaeróbicos (AMARAL *et al.*, 2014), lodo ativado (LOTITO *et al.*, 2014), enzimas (SINGH *et al.*, 2012), processos combinados (KONSOWA *et al.*, 2010), ultrafiltração e nanofiltração (AOUNI *et al.*, 2012), separação por membranas (BEN AMAR *et al.*, 2009), coagulação-floculação (LAU *et al.*, 2014), coagulação (HUANG *et al.*, 2014), adsorção (MÓDENES *et a.*, 2015), oxidação (MEZZANOTTE *et al.*, 2013), ozonização (SOMENSI *et al.*, 2010), eletrocoagulação (MANENTI *et al.*, 2014),

fotoeletrocatalise (SAPKAL *et al.*, 2012), fotocatalise (KHANNA & SHETTY, 2014;) e os processos oxidativos avançados (POAs) (UMAR *et al.*, 2010).

#### **2.4.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Os POAs diferenciam-se dos demais processos de tratamento, principalmente por transformar inúmeros poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, devido ao alto poder oxidante. A degradação ocorre por meio de uma série de reações químicas, as quais envolvem agentes de espécies transitórias oxidantes com elevado potencial de redução das hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) e outros radicais oxidantes intermediários produzidos durante as reações fotoquímicas ( $E^{\circ}_{\text{OH}} = 2,80 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,78 \text{ V}$ ) (DOMÈNECH *et al.*, 2001; MALATO *et al.*, 2002; KNITTEL & SCHOLLMEYER, 2008; RIVAS *et al.*, 2008). Os POAs quando combinados a outros métodos de tratamento, geram radicais livres reativos a partir de inúmeras combinações entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (KEEN *et al.*, 2012), ozônio (FREIRE *et al.*, 2000), irradiação visível e UV (BARRERA *et al.*, 2012), semicondutores com  $\text{TiO}_2$  (GARCIA *et al.*, 2009),  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (DURÁN *et al.*, 2008), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (PANG & ABDULLAH, 2013), o  $\text{ZnO}$  (SAPKAL *et al.*, 2012),  $\text{WO}_3$  (QAMAR *et al.*, 2009),  $\text{ZnO}/\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (SARAVANAN *et al.*, 2014),  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$  (BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013),  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (AMEEN *et al.*, 2014),  $\text{CdS}$  (REPO *et al.*, 2013), Fenton (KARTHIKEYAN *et al.*, 2011), eletro-Fenton (REGO *et al.*, 2014), Fenton assistido com ultra-som (US/Fenton) (NING *et al.*, 2014), Fenton-coagulação (ZHANG *et al.*, 2014), Fenton assistido com ultra-som na presença de catalisador (WENG *et al.*, 2013), Fenton-like (HODAIFA *et al.*, 2013) entre outros.

Dentre os POAs destacam-se as reações de foto-Fenton, baseado na decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução ácida ( $\text{pH} = 3$ ), onde o ferro (II) se regenera a partir da reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso e irradiação UV-Vis, aumentando o poder oxidante. Nestas condições, a foto-redução do ferro (III) a íon ferroso, a fotólise de quelatos de ferro (III) com ligantes orgânicos intermediários ( $\text{L}^-$ ) e a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é decorrente da eficiência do reagente para a produção de radicais livres, que atuam diretamente sobre o substrato orgânico, ocasionando uma cadeia de reações durante a degradação (Equações 2.1 a 2.4) (SOTTORIVA, 2006).



Vários estudos citam a eficiência do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes têxteis (LUCAS & PERES, 2006; LIU *et al.*, 2007; DURÁN *et al.*, 2008; MANENTI *et al.*, 2010; MÓDENES *et al.*, 2012; VILAR *et al.*, 2011; PUNZI *et al.*, 2012; KATSUMATA *et al.*, 2010; MANENTI *et al.*, 2014). No entanto, alguns trabalhos relatam a precipitação do íon ferroso complexado com sais inorgânicos presente nos efluentes, além de, mostrar que os hidróxidos de íons férricos não absorvem uma parte significativa de luz ultravioleta, implicando baixo rendimento quântico da reação ( $\phi_{\text{Fe(II)}} \leq 0,14$ ) em termos de irradiação na região UV e Vis (LANGFORD *et al.* CAREY, 1975; FAUST & HOIGNÉ, 1990). Surge então, a utilização de ácidos orgânicos para induzir a reação de foto-Fenton, formando complexos de ácidos orgânicos com o  $\text{Fe}^{3+}$ , mais ativos que os formado com os poluentes do efluente que, absorvem uma maior fração da irradiação e apresentam um maior rendimento quântico de fotoredução (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996).

#### 2.4.2. Foto-Fenton induzido com ferrioxalato (Fe(III)+ácido oxálico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-Vis)

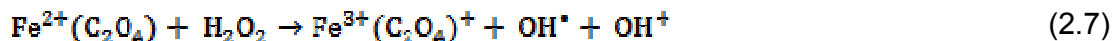
A fotoredução do Fe(III)+ácidos orgânicos, formam complexos de Fe(II), os quais podem reagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para produzir os radicais  $\text{OH}^{\bullet}$ . A irradiação do íon férrico na presença de ácidos orgânicos, resultantes da oxidação do ácido, é acompanhada pela liberação do dióxido de carbono (Equação 2.5) (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996).



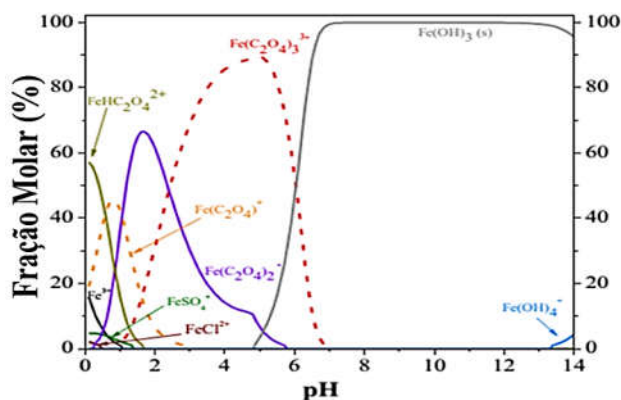
A fotoredução dos complexos de ácidos orgânicos com íon férrico na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proporciona uma fonte contínua de radicais hidroxilas, sendo que, o rendimento quântico de geração de Fe(II) é uma função do ácido orgânico, como apresentado nas Equações 2.6 e 2.7 (DUESTERBERG *et al.*, 2005). A formação de diferentes complexos com Fe(III) e ácidos orgânicos, como o ferrioxalato (MANENTI



*et al.*,2015), Ferricitrato (RUALES-LONFAT *et al.*, 2016) e Fe(III)+EDDS (ácido etilenodiamino di-succínico) (HAN *et al.*, 2014) têm sido estudado como alternativa de tratamento para efluentes oriundos do processamento têxtil.



A reação de ferrioxalato é conduzida em condições ácidas, ou seja,  $2,5 < \text{pH} < 3,5$ , a fim de evitar a formação de hidróxidos de ferro (PIGNATELLO *et al.*, 2006). A Figura 2.2 apresenta um diagrama de especiação dos complexos de ferrioxalato, formados entre o ferro e o ácido carboxílicos em função do pH.



(DOUMIC *et al.*, 2015).

Figura 2.2 – Diagrama de especiação dos complexos de ferro em função do pH.

## 2.5. Influência de condições operacionais no tratamento

### 2.5.1 Influência do pH do meio reacional

A eficiência da degradação dos poluentes pela reação de foto-Fenton é dependente do pH inicial do meio. Em  $\text{pH} > 3$ , ocorre a formação de hidróxidos de ferro, reduzindo a interação entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diminuindo a produção de  $\cdot\text{OH}$ . Em  $\text{pH} > 2,5$ , a degradação dos poluentes tornam-se ineficiente, independente dos íons férricos estarem solúveis, pois há altas concentrações de cátion  $\text{H}^+$  que seqüestram os radicais hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2007; SOARES *et al.*, 2015).

Durante o ajuste do pH do efluente têxtil podem surgir alguns inconvenientes:

- Os íons férricos e os poluentes do efluente podem se complexar, formando complexos estáveis, limitando a foto-redução do íon  $\text{Fe}^{3+}$  e reduzindo a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação, além de interferir na eficiência global da reação de foto-Fenton (SPUHLER *et al.*, 2010; DE LA CRUZ *et al.*, 2012);
- Os carbonatos e bicarbonatos conferem características alcalina para este tipo de efluente, demandando quantidades expressivas de ácido para acidificar a solução. Este processo aumenta a concentração de sulfato na solução a ser tratada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comumente utilizado). Os sulfatos se ligam aos íons férricos formando complexos estáveis como o  $\text{FeSO}_4^+$  e o  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  que são menos fotoativo, quando comparado ao  $\text{FeOH}^{2+}$ , além de desencadear a formação de espécies pouco oxidativa, como o  $\text{SO}_4^-$ , quando comparados aos radicais hidroxilas (SOARES *et al.*, 2015);
- Os cloretos e os íons férricos formam complexos solúveis como o  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{FeCl}^{2+}$  e o  $\text{FeCl}_2^+$ , com baixo poder fotoativo, comparado ao  $\text{FeOH}^{2+}$ , além de conduzirem a formação de espécies como o  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{Cl}_2^-$  com baixo poder oxidativo, em relação ao  $\cdot\text{OH}$  (SOARES *et al.*, 2015).

### 2.5.2. Influência da concentração de íons ferro

Durante a reação, quando se aumenta a concentração de íons ferro, a redução dos poluentes aumenta até atingir certo patamar, aonde, ao adicionar-se mais catalisador (ferro), a taxa de redução dos poluentes não é alterada. Deste modo, a determinação da concentração de catalisador faz-se necessária, pois, o excesso de ferro, reduz a quantidade de fótons disponíveis na solução, devido opacidade do meio, decorrente do excesso das partículas de ferro (SANZ *et al.*, 2003; MONTEAGUDO *et al.*, 2010).

### 2.5.3. Influência da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é indispensável para evitar a formação de produtos intermediários indesejáveis entre o produto final da reação e o substrato (KOLTHOFF & MEDALIA, 1949). Em excesso, causam efeito negativo, levando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que esta em excesso reagir com o  $\text{HO}^\cdot$ , e, conseqüentemente, acarretar uma

redução na taxa de oxidação do processo (CHAMARRO *et al.*, 2001; GOGATE e PANDIT, 2004; RODRIGUEZ, *et al.*, 2002).

Esta ação seqüestrante da origem a formação do radical hidroperoxida ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (Equação 2.8). Estes radicais não são reativos, quando comparados aos radicais hidroxilas, pois não degradam os poluentes e desencadeiam reações em série que consomem radicais, reduzindo eventualmente a capacidade oxidativa (NOGUEIRA *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2006). O  $\text{HO}_2^\bullet$  pode reagir com o  $\text{HO}^\bullet$ , para formar  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  (Equação 2.9), o que não ocorre, quando há somente a formação dos radicais hidroxila.



#### 2.5.4. Influência da temperatura

Os efluentes têxteis apresentam temperatura acima de 30°C, provocando a solubilização do oxigênio dos corpos hídricos, favorecendo o crescimento de algas, além da morte de peixes, diminuindo a biodiversidade do corpo hídrico. (ALI *et al.*, 2009). Segundo Malato e colaboradores (2009), o aumento da temperatura favorece a cinética de reação, pois, à medida que houver um aumento na temperatura haverá também uma maior geração de radicais hidroxilas, a partir do aumento a concentração de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , podendo, assim, as reações de foto-Fenton serem conduzidas em uma faixa de temperatura de 20 a 50 °C (ZAPATA *et al.*, 2010). As reações de foto-Fenton induzido também apresentam maior eficiência e rapidez devido à redução do íon férrico a íon ferroso como apresentados nas Equações 2.10 a 2.12 (SILVA *et al.*, 2015).



Dois fatores podem ser considerados nas reações acima:

- Os íons férricos são reduzidos a íons ferrosos, porém não há a produção do radical hidroxila. Enquanto que, na fotoredução, eles são reduzidos, não havendo a necessidade de  $H_2O_2$  para a produção de radical hidroxila.
- Conforme a temperatura é aumentada, a taxa de consumo do peróxido de hidrogênio também aumenta.

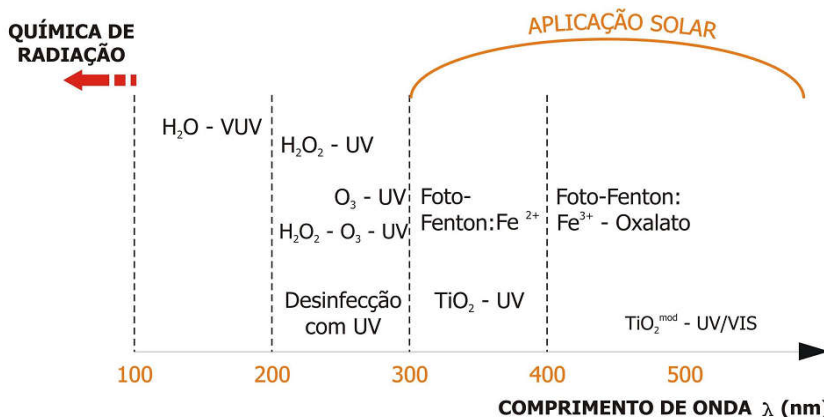
Segundo Zapata *et al.*, (2010), em temperaturas acima dos 40° C, dependendo da solução iônica e tipo de íons contidos na solução, podem ocorrer à diminuição da solubilidade do catalisador, além da formação de complexos de ferro mais solúvel.

#### **2.5.5. Influência da agitação**

O radical hidroxila reage com os poluentes durante o tratamento, através de um mecanismo controlado pela difusão. Deste modo, se a solução a ser tratada for mantida sob constante agitação, a taxa reacional do radical hidroxila será aumentada, acelerando a redução dos poluentes (KONG *et al.*, 1998).

#### **2.5.6. Influência da irradiação**

As principais fontes de emissão de fótons UV podem ser por fontes luminosas primárias ou naturais (luz solar) e pelas fontes secundárias ou artificiais (lâmpadas), as quais pertencem ao espectro eletromagnético, que compreende uma faixa de 40-400 nm. Esta faixa espectral compreende a região dos raios-X e a luz visível, podendo ser dividida em UV - A (315 - 400 nm), UV - B (280 - 315 nm), UV - C (200 - 280 nm) e UV vácuo (40 a 200 nm) (OPPENLÄNDER, 2003). A Figura 2.3 ilustra os tipos de POAs e os seus respectivos comprimento de onda ativo.



(OPPENLÄNDER, 2003).

Figura 2.3 – Tipos de POAs e seus comprimentos de ondas ativos.

## 2.6. Técnicas analíticas para caracterização do efluente têxtil

### 2.6.1. Difração de Raio-X (DRX)

Fornecer informações sobre as fases cristalográficas (tamanho, perfeição e orientação dos cristais) presente na amostra em estudo. É uma análise versátil, rápida e não destrutiva, porém não se aplica a minerais que não sejam cristalinos ou que apresentem cristalinidade incipiente (ALMEIDA NETO, 2011). Os difratogramas possibilitam o estudo detalhado do retículo cristalino, que possuem dimensões na ordem de  $10^{-10}$  u.a. A rede cristalina fornece uma série de planos de difração com intensidade diferenciada.

Saravanan *et al.*, (2015) utilizaram a técnica para identificar as fases da síntese do nanocompósito de ZnO/Ag/CdO, utilizado na degradação fotocatalítica de um efluente têxtil. Duarte *et al.*, (2013) avaliaram a impregnação de partículas de ferro no carvão ativado empregado como catalisador para o tratamento de um efluente têxtil pela reação de Fenton em um reator contínuo de leito empacotado.

### 2.6.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica é baseada na absorção molecular da radiação infravermelha de vibrações ou níveis vibracionais das moléculas, e, são dependentes da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, do movimento simétrico dos átomos e da ligação química. A leitura das amostras inicia-se quando

o raio monocromático de luz infravermelha é atravessado na amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada, repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda que varia de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , dados esses, utilizados para a construção do gráfico de infravermelho. (CHEN & WU, 2004).

Rane *et al.*, (2015) analisaram uma solução do corante Remazol Red antes e após o tratamento com a técnica de fitorremediação utilizando a *Phloxeroides alternanthera*. Ribeiro *et al.*, (2015) utilizou a técnica para caracterizar a escama de peixe da espécie *Oreochromis niloticus* após adsorção do corante reativo azul 5G.

### 2.7. Considerações finais

Os POAs apresentam-se como alternativa de tratamento para águas residuárias do setor têxtil, pois transformam os poluentes tóxicos em substâncias inofensivas ao meio ambiente. As reações de Fenton ( $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton ( $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ ) conduzidas em meio ácido (pH abaixo de 3), para evitar a precipitação do íon ferro, têm ganhado destaque dentre os POAs.

Entretanto, pesquisas recentes demonstraram que mesmo em pH ácido, o ferro complexa com os poluentes do efluente têxtil, e conseqüentemente precipita, limitando o processo remoção dos poluentes. Surge então, a possibilidade da adição de diferentes ácidos carboxílicos ligantes (ácido oxálico, cítrico, EDTA, entre outros) para induzir a reação de foto-Fenton. As adições destes ligantes formam complexos estáveis com o ferro, de maior capacidade fotoativa, proporcionando um meio reacional mais favorável para a reação foto-Fenton, com maior rendimento quântico, evitando a formação de precipitados.

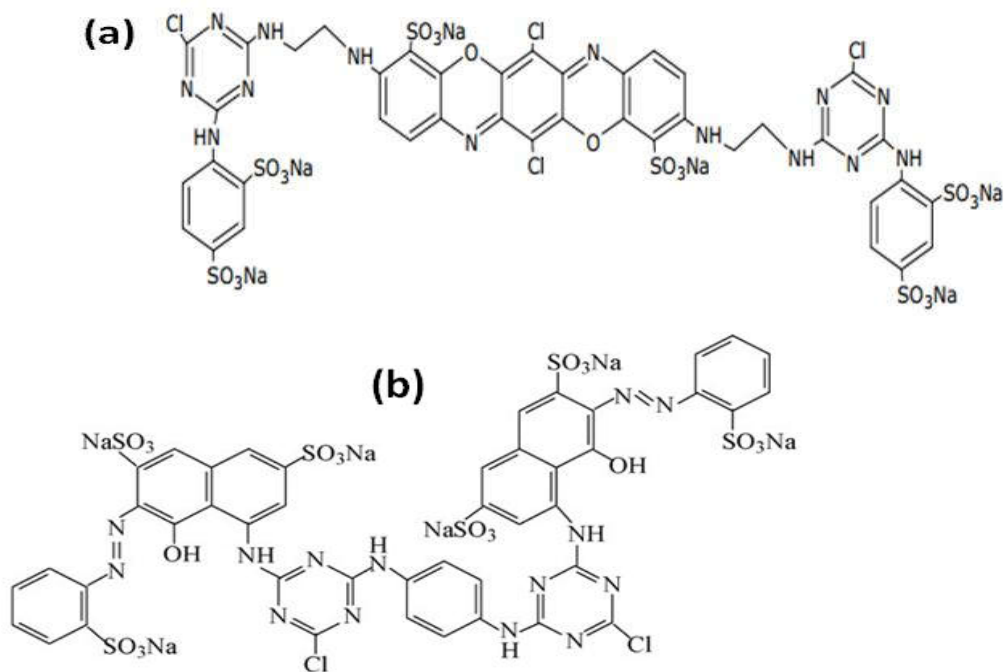
O estudo deste trabalho acrescenta às pesquisas realizadas na busca por alternativas e soluções frente aos obstáculos que surgem durante o tratamento de efluentes provenientes de atividades têxteis. Por meio da reação foto-Fenton induzida com ácido oxálico para o tratamento de um efluente têxtil, avaliou-se a descoloração e remoção de DQO do efluente, investigando-se a influência das variáveis pH inicial do meio reacional e concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{+3}$  em sistema batelada, bem como a influência da agitação do meio reacional, da temperatura de operação e da irradiação da solução.

### 3. Materiais e Métodos

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Controle de Processos do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – *campus* Toledo/PR.

#### 3.1. Efluente Têxtil

O efluente têxtil utilizado durante o estudo foi fornecido por uma tinturaria, localizada no noroeste do Paraná. Sua principal atividade é o tingimento da malha de algodão. O efluente apresentava intensa coloração azul, ocasionada pela mistura dos corantes Azul Procion HEGN (C.I. Reactive Blue 198, triphenodioxazine class, monoclorotriazine reactive groups, fórmula empírica  $C_{41}H_{30}Cl_4N_{14}O_{14}S_4Na_4$ ,  $1304,80 \text{ g mol}^{-1}$ ) e Vermelho Procion HE7B (C.I. Reactive Red 141, double azo class, monoclorotriazine reactive groups, fórmula empírica  $C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}O_{26}S_8Na_8$ ,  $1774,19 \text{ g mol}^{-1}$ ) (Figura 3.1). Após coletado, foi subdividido em volumes menores, acondicionados em recipientes de polipropileno e armazenados a  $-5^\circ\text{C}$ .



(AFONSO, 2010; ARICA & BAYRAMOGLU, 2007).

Figura 3.1 – Estrutura química dos corantes (a) Azul Procion HEGN 125% e (b) Vermelho Procion HE7B.

### 3.2. Caracterizaçãodo do efluente têxtil

As análises físico-químicas e multielementar foram realizadas, conforme metodologias apresentadas na Tabela 3.1, para identificar e quantificar os poluentes presentes no efluente têxtil antes e após o tratamento.

Tabela 3.1: Análises físico-químicas e de metais para caracterização do efluente têxtil

Análise	Referência
Alcalinidade Total	APHA, 2005
Carbono Orgânico Total	APHA, 2005
Cloretos	APHA, 2005
Condutividade Elétrica	APHA, 2005
Cor	APHA, 2005
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	APHA, 2005
Ferro total	ISO 6332 (1988)
Fósforo Total	APHA, 2005
Nitrato	MACKERETH <i>et al.</i> (1978)
Nitrito	STRICKLAND & PARSONS (1972)
Nitrogênio Kjeldahl	APHA, 2005
Nitrogênio Orgânico	APHA, 2005
Orto Fosfato Solúvel	APHA, 2005
Peróxido de Hidrogênio Residual	NOGUEIRA <i>et al.</i> (2005)
pH	APHA, 2005
Sólidos	NBR 10664 (1989)
Temperatura	APHA, 2005
Turbidez	APHA, 2005
Absovância 228 nm	GARCIA <i>et al.</i> (2009)
Absovância 254 nm	GARCIA <i>et al.</i> (2009)
Absovância 284 nm	GARCIA <i>et al.</i> (2009)
Absovância 310 nm	GARCIA <i>et al.</i> (2009)
Potássio (K)	ESPINOZA-QUIÑONES <i>et al.</i> (2015)
Cálcio (Ca)	ESPINOZA-QUIÑONES <i>et al.</i> (2015)
Ferro (Fe)	ESPINOZA-QUIÑONES <i>et al.</i> (2015)
Zinco (Zn)	ESPINOZA-QUIÑONES <i>et al.</i> (2015)
Níquel (Ni)	ESPINOZA-QUIÑONES <i>et al.</i> (2015)



### 3.3. Delineamento experimental completo (DEC) e análises estatísticas

Seguindo a metodologia descrita por MONTGOMERY (2008), tendo em vista a obtenção das melhores condições do processo foto-Fenton induzido com ferrioxalato, um DEC  $3^k$  foi proposto para analisar as interações entre três fatores (k) no desempenho do tratamento, tendo como respostas a redução de DQO e a descoloração do efluente têxtil. Os valores reais dos níveis de cada variável independente ( $q_i$ ) foram escolhidos a partir de ensaios preliminares e são apresentados na Tabela 3.2.

A concentração de  $Fe^{3+}$  ( $q_1$ ), de  $H_2O_2$  ( $q_2$ ), e o pH inicial do efluente ( $q_3$ ) foram investigadas sob 240 minutos e agitação constante (cerca de 150 rpm). O total de 27 ensaios em condições únicas (ver Tabela 3.3) foi realizado em triplicata. Os experimentos foram realizados aleatoriamente, visando à minimização de erros.

Tabela 3.2: Níveis e valores reais das variáveis consideradas no DEC  $3^3$

Fatores	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
$Fe^{+3}$ (g L <sup>-1</sup> )	$q_1$	0,05	0,10	0,15
$H_2O_2$ (g L <sup>-1</sup> )	$q_2$	2	5	8
pH inicial	$q_3$	2,0	2,8	3,6

Um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 3.1) foi proposto para ajustar-se aos dados experimentais da variável resposta redução da DQO ( $Y_{DQO}$ ) e redução de cor ( $Y_{COR}$ ). O modelo utilizado representa a variável dependente Y como função do efeito principal dos fatores com base em termos linear ( $q_i$ ) e quadrático ( $q_i^2$ ) das variáveis independentes de acordo com os coeficientes  $\beta_{1i}$  e  $\beta_{2j}$ , respectivamente, e suas interações de segundo ordem conforme o coeficiente  $\beta_{ij}$ . O ajuste foi realizado assumindo erros aleatórios e independentes, com distribuição normal, média zero e variância constante.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{1i} q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{2i} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (3.1)$$

Os dados experimentais obtidos pelo DEC 3<sup>3</sup> foram submetidos a análise da variância (ANOVA), usando o software Statistica<sup>®</sup> version 10 (Statsoft, Inc.) e o software livre Action. A significância estatística do modelo quadrático foi avaliada pelo teste F com nível de 5% de significância. A qualidade do ajuste polinomial foi avaliada pelos coeficientes de determinação  $r^2$ , bem como  $r^2_{ajustado}$ .

Tabela 3.3: Níveis das variáveis utilizada no DEC 3<sup>3</sup>

Ensaio	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>
	Fe <sup>+3</sup> (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	pH inicial
1	-1	-1	-1
2	0	-1	-1
3	1	-1	-1
4	-1	0	-1
5	0	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	1	-1
8	0	1	-1
9	1	1	-1
10	-1	-1	0
11	0	-1	0
12	1	-1	0
13	-1	0	0
14	0	0	0
15	1	0	0
16	-1	1	0
17	0	1	0
18	1	1	0
19	-1	-1	1
20	0	-1	1
21	1	-1	1
22	-1	0	1
23	0	0	1
24	1	0	1
25	-1	1	1
26	0	1	1
27	1	1	1

O gráfico das médias marginais e o gráfico de Pareto (MONTGOMERY, 2008) foram utilizados para verificar as interações entre as variáveis investigadas no DEC 3<sup>3</sup>, bem como seus efeitos sobre a reação de foto-Fenton induzida com ferrioxalato.

A contribuição dos efeitos (%CE) dos fatores principais (q<sub>i</sub>) linear (L) e quadrático (Q) e das interações entre os fatores (q<sub>i</sub>q<sub>j</sub>) foi determinada de acordo com a Equação (3.2) (MENG *et al.*, 2007; YETILMEZSOY *et al.*, 2009; DOPAR *et al.*, 2011) pelos valores da soma quadrática (SQ) obtidos na ANOVA.

$$\%CE = 100 \frac{\sum SQ_{efeito.j}}{SQ_{linear} + SQ_{quadrático} + SQ_{interacoes}} \quad (3.2)$$

### 3.4. Procedimento experimental

#### 3.4.1. Fotoreator em sistema batelada

Um reator fotoquímico de escala laboratorial foi construído utilizando-se uma câmara (80 x 80 x 50 cm) revestida internamente com folhas de aço inox polida, com sistema de irradiação por luz ultravioleta composto por três lâmpadas de alta pressão de vapor de mercúrio, 250 W (modelo HPL-N, Phillips), sem o bulbo original. As lâmpadas foram fixadas na parte superior da câmara a 30 cm de distância dos fotoreatores. Nas laterais da câmara foram fixados mini exautores para minimizar o aquecimento interno do reator ocasionado pela irradiação das lâmpadas.

Três béqueres de borossilicato (6,7 cm de diâmetro e 9,2 cm de altura) com capacidade total de 250 mL foram posicionados no interior do reator e mantidos sobre agitadores magnéticos (modelo 752 A, Fisatom) com barra magnética para total homogeneização e constante agitação do efluente. Um esquema do fotoreator é apresentado na Figura 3.2.

#### 3.4.2. Preparo do complexo ferrioxalato

O fotoreator foi preenchido com 250 mL de efluente têxtil sem diluição, e sob constante agitação (cerca de 150 rpm) adicionou-se concentrações do ligante ácido oxálico (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), seguido da correção do pH do efluente para valores

desejados, acrescentando-se alíquotas de soluções de ácido sulfúrico (6 M) e NaOH (6 M). Após, foi adicionado o cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para a formação do ferrioxalato na proporção estequiométrica 1:3 de Fe(III):oxalato (MONTEAGUDO *et al.*, 2012). Posteriormente adicionou-se o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35% v/v) dando início à reação, ligando-se as lâmpadas. O tempo de reação foi de 240 min para os ensaios DCE 3<sup>3</sup>, e de 660 min para os ensaios da cinética de reação.

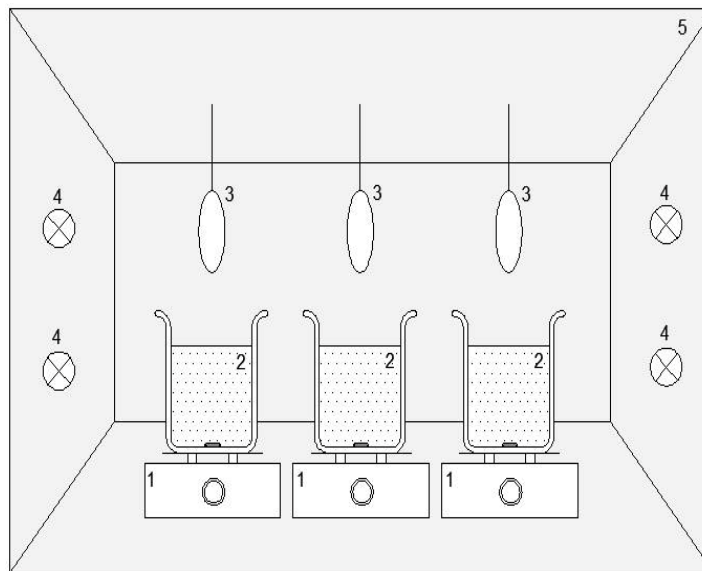


Figura 3.2 – Modelo de fotoreator em sistema batelada.

1-agitadores magnéticos; 2-béqueres de borossilicato; 3-lâmpadas de vapor de mercúrio; 4-mini exaustores; 5-revestimento com folhas de aço inox.

Alíquotas do efluente têxtil tratado foram retiradas e centrifugadas (modelo SI-5M, Spinlab) durante 11 min a 3000 rpm. Após, foram armazenadas em frascos âmbar e refrigeradas a  $-5^{\circ}\text{C}$  (APHA, 2005) para posteriores análises físico-químicas.

A quantidade de lodo produzida durante o processo foi determinada após filtração da amostra em filtros de membranas de acetato de celulose hidrofílica e não estéril com  $0,45\ \mu\text{m}$  de porosidade e 47 mm de diâmetro. Após, os filtros foram secos em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e, pesados para a obtenção da massa seca.

### 3.5. Avaliação da influência de condições operacionais

Ensaio independentes foram realizados a partir dos melhores resultados obtidos no DEC 3<sup>3</sup>, para avaliar a influência individual de cada variável do processo ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH inicial) para além dos limites dos níveis impostos no DEC 3<sup>3</sup>.

Os experimentos foram feitos investigando-se uma variável em uma faixa de trabalho mais ampla que a utilizada no DEC 3<sup>3</sup>, ao mesmo tempo em que as outras duas variáveis foram fixadas. A concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  variou de 0,01 a 0,20 g L<sup>-1</sup>; a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 2 a 13 g L<sup>-1</sup>, e o pH inicial do efluente têxtil foi investigada entre 2 a 4.

Além disso, ensaios independentes foram realizados para avaliação da agitação no meio reacional, da temperatura de operação, e da irradiação do sistema, utilizando-se os melhores resultados obtidos na avaliação individual das variáveis do processo ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH). Para tanto, dados cinéticos foram tomados durante 600 min de reação. A influência da temperatura foi investigada entre 20-50°C. A influência da agitação foi investigada em ensaios com e sem agitação do meio reacional. A irradiação foi investigada utilizando-se 3, 2 e 1 lâmpada de vapor de mercúrio, e nenhuma incidência de irradiação na solução.

### 3.6. Toxicidade

Antes e após o tratamento do efluente têxtil pela reação de ferrioxalato, realizou-se testes de ecotoxicidade utilizando como bioindicador o microcrustáceo *Artemia salina*, metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982), e o teste de fitotoxicidade, utilizando a *Lactuca sativa* (semente de alface) como bioindicador, de acordo com a metodologia descrita por Sobrero & Ronco (2004). O preparo da água dura reconstituída usada nos testes de fitotoxicidade seguiu a metodologia do APHA (1998).

A ecotoxicidade com *Artemia salina* foi realizada visando avaliar os efeitos tóxicos em sistemas biológicos, causados pela presença de possíveis subprodutos formados durante o tratamento com a reação de ferrioxalato. A fitotoxicidade permite identificar, por meio de uma avaliação quanto à capacidade de germinação e

desenvolvimento da raiz e da radícula da plântula, a capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta em meios tóxicos.

A estimativa da dose letal ( $DL_{50}$ ) das amostras em ambos os testes, ou seja, a concentração do efluente necessária para causar a morte ou prejudicar o efeito de germinação e crescimento das raízes e radículas de pelo menos 50% dos organismos testados. Os valores da  $DL_{50}$  foram estimados pelo programa *Trimmed Spearman-Kärber Method*, versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1978).

As alíquotas utilizadas para os bioensaios foram centrifugadas por 11 min a 3000 rpm. Após o ajuste do pH da amostra para 7, foram adicionados pequenos volumes de solução de catalase bovina de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ( $2500 \text{ U mg}^{-1}$  de fígado bovino) para eliminar os eventuais remanescentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual (VILAR *et al.*, 2011).

### 3.7. Técnicas Analíticas

Para verificar a formação de subprodutos no lodo e identificar a presença de compostos durante a formação do complexo de ferrioxalato, utilizou-se análises de Difração de Raio-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.7.1. Difração de Raio-X (DRX)

A técnica permite caracterizar as estruturas cristalinas, referente aos compostos inorgânicos ou subprodutos, e amorfas presentes no efluente têxtil, por meio de uma análise qualitativa das fases cristalinas dos filmes crescidos em multicamadas na amostra.

A análise foi realizada tanto no lodo do efluente têxtil bruto como no lodo após o tratamento, utilizando-se o equipamento de difratometria de raio-X (DRX) (modelo D2 PHASER, Bruker). Amostras de lodo residual do processo foram evaporadas em chapa de aquecimento a  $90^\circ\text{C}$  e secas em estufa com recirculação a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas, visando obter uma maior resolução dos difratogramas de raio-X. Posteriormente, foram maceradas em almofariz de ágata e separadas em peneiras Tyler com malha de 270 mesh ( $53 \mu\text{m}$ ).

No equipamento, a fonte de radiação provém de um tubo de raio-X (ânodo de Cu com linhas espectrais principais  $K_{\alpha 1,2}$  no comprimento de onda de  $\lambda = 0,154$  nm). O tubo de raio-X foi operado na voltagem de aceleração ou tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, permitindo uma potência total de 300 W. O sistema contendo o tubo de raios X (Cu,  $\lambda = 0,154$  nm), o suporte de amostra (fixo no centro do sistema e rotação azimutal) e o detector Lynkeye (permite medidas rápidas) encontra-se acoplado e permite varreduras de  $-3^\circ$  até  $160^\circ$  na geometria  $\theta/2\theta$ .

O suporte aonde a amostra foi acondicionada, foi ajustado a girar de forma azimutal a 15 rpm, permitindo uniformizar a irradiação de toda a superfície da amostra em pó de 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A varredura foi realizada no ângulo de  $2\theta$   $\text{min}^{-1}$  de 10 a  $120^\circ$ , com incremento de  $0,02^\circ$  com tempo de leituras de 0,2 s em cada passo.

### **3.7.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para detectar a presença de grupos funcionais principais característicos de moléculas orgânicas, as amostras do efluente têxtil após o tratamento, bem como durante a formação do complexo ferrioxalato, foram submetidas às análises de FTIR. A técnica fornece informações dos espectros vibracionais dos compostos presentes, utilizando-se o equipamento FTIR (modelo FT-IR/FT-NIR Spectrum Frontier, Perkin Elmer).

As amostras foram analisadas utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram obtidos em triplicatas na faixa de 650 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 16 varreduras. Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, uma quantidade pequena da amostra foi colocada sobre a superfície do ATR. Após, o medidor de força foi ajustado para 105 % para a obtenção do espectro. O mesmo procedimento foi repetido para todas as amostras a serem analisadas

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Caracterização inicial do efluente têxtil

Antes do tratamento, foram realizadas varreduras dos espectros de UV-Vis das absorvâncias dos corantes e do efluente (ver Tabela 4.1) na região do visível (543, 624 e 625 nm) e no ultravioleta (228, 254, 284 e 310 nm), cujos perfis são apresentados na Figura 4.1. São apresentados na Tabela 4.2 os resultados das análises físico-químicas e multielementar do efluente têxtil antes do tratamento.

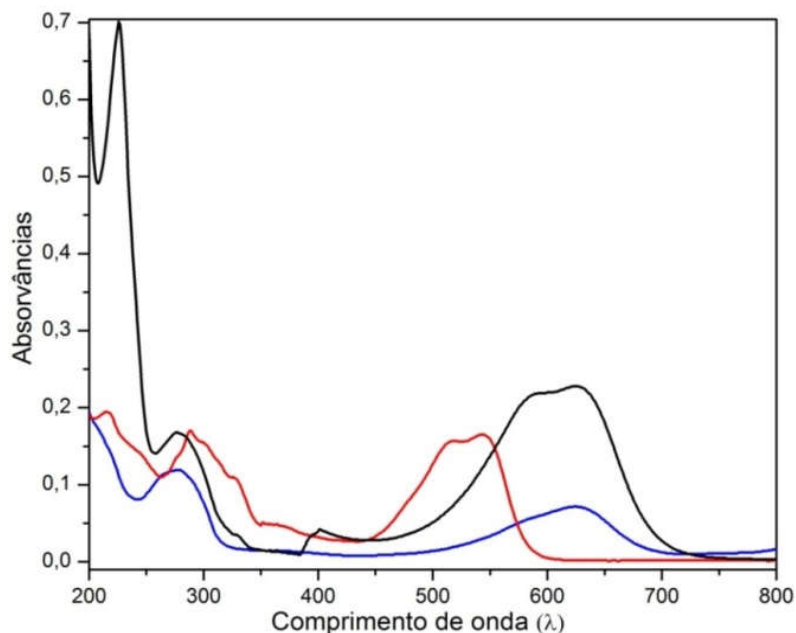


Figura 4.1 – Espectro de absorção molecular dos corantes azul, vermelho e do efluente têxtil, diluídos em 10%.

Tabela 4.1: Comprimentos de onda de máxima absorção e os valores de absorvância de cada corante, do efluente têxtil e dos compostos aromáticos simples e conjugados

Descrição	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absorvância
Corante Vermelho Procion	543	0,844 (dil. 1:10)
Corante Azul Procion	624	0,859 (dil. 1:10)
Efluente Real	625	0,450 (dil. 1:10)
Compostos Aromáticos Simples	228	0,320 (dil. 1:200)
	254	0,079 (dil. 1:200)
	284	0,084 (dil. 1:200)
Compostos Aromáticos Conjugados	310	0,032 (dil. 1:200)



Tabela 4.2: Análises físico-químicas do efluente têxtil não tratado

	Valor médio e desvio padrão	Unidade
Cor	1.966 ±0,04	g Pt-Co L <sup>-1</sup>
pH	10,46 ±0,15	---
Alcalinidade	1.055 ±1,85	mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>
Nitrogênio Total	343,27 ±2,3	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup>
Nitrogênio Amoniacal	108,50 ±1,25	mg N- H <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup>
Nitrogênio Orgânico	234,77 ±2,45	mg N-NKTL <sup>-1</sup>
Nitrito	0,99 ±0,02	mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>
Nitrato	74,63 ±0,85	mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>
Fosfato Total	28,15 ±3,21	mg P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> L <sup>-1</sup>
Ortofosfato	18,82 ±1,34	mg P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> L <sup>-1</sup>
Cloretos	31.085 ±4,73	mg Cl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>
Turbidez	46,6 ±0,05	NTU
Condutividade Elétrica	154,2 ±0,36	µS/cm
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	6.038,40 ±1,38	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
Carbono Orgânico Total (COT)	1.162 ±1,72	mg C L <sup>-1</sup>
Sulfato	1200 ±2,1	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> L <sup>-1</sup>
Temperatura	60 ±0,92	°C
Sólidos Totais (ST)	69,34 ±0,47	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Fixos (SF)	67,76 ±0,47	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Voláteis (SV)	1,58 ±0,6	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Dissolvidos (SD)	71,21 ±0,6	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)	69,42 ±1,02	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)	1,79 ±2,18	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos (SS)	0,36 ±1,75	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	0,19 ±0,65	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	0,17 ±3,08	mg L <sup>-1</sup>
Potássio (K)	22 ±6,45	mg L <sup>-1</sup>
Cálcio (Ca)	53 ±3,02	mg L <sup>-1</sup>
Ferro (Fe)	1 ±0,46	mg L <sup>-1</sup>
Zinco (Zn)	0,65 ±0,22	mg L <sup>-1</sup>
Níquel (Ni)	0,2 ±0,16	mg L <sup>-1</sup>

## 4.2. Análises Estatísticas

A análise estatística das variáveis resposta descoloração e redução da DQO obtidas a partir do DEC 3<sup>3</sup> forneceu o grau de significância (representatividade estatística) ou de importância (peso na equação do modelo) de cada coeficiente do modelo de ajuste proposto para descrever a eficiência da reação foto-Fento induzido por ferrioxalato. As respostas para a descoloração e redução da DQO do efluente têxtil foram alcançadas em triplicata, cujas médias e o desvio padrão são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Condições e dados experimentais da descoloração e redução de DQO

Ensaio	Variáveis			Resposta	
	Fe <sup>3+</sup> (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	pH inicial	Descoloração (%)	Redução DQO (%)
1	0,05	2	2	5 ±1,72	78 ±2,34
2	0,1	2	2	23 ±2,07	76 ±1,56
3	0,15	2	2	47 ±0,82	75 ±2,7
4	0,05	5	2	12 ±1,72	78 ±1,56
5	0,1	5	2	62 ±1,26	56 ±2,7
6	0,15	5	2	59 ±0,47	75 ±1,35
7	0,05	8	2	17 ±0,47	41 ±4,05
8	0,1	8	2	78 ±2,18	50 ±2,06
9	0,15	8	2	57 ±0,82	69 ±2,34
10	0,05	2	2,8	7 ±0,95	77 ±2,06
11	0,1	2	2,8	0,8 ±0,47	53 ±4,34
12	0,15	2	2,8	23 ±1,26	47 ±1,35
13	0,05	5	2,8	5 ±1,26	66 ±3,90
14	0,1	5	2,8	47 ±0,82	75 ±1,56
15	0,15	5	2,8	76 ±0,82	82 ±4,34
16	0,05	8	2,8	99 ±0,04	79 ±2,81
17	0,1	8	2,8	99 ±0,08	87 ±0,78
18	0,15	8	2,8	100 ±0,04	89 ±1,35
19	0,05	2	3,6	21 ±0,82	54 ±1,56
20	0,1	2	3,6	46 ±1,26	40 ±1,56
21	0,15	2	3,6	56 ±1,26	27 ±2,06
22	0,05	5	3,6	6 ±0,95	38 ±4,12
23	0,1	5	3,6	80 ±1,26	65 ±4,12
24	0,15	5	3,6	90 ±1,26	56 ±2,06
25	0,05	8	3,6	5 ±1,65	12 ±6,09
26	0,1	8	3,6	23 ±1,26	27 ±2,81
27	0,15	8	3,6	40 ±1,26	25 ±2,06

Os gráficos das médias marginais apresentados na Figura 4.2 para a redução de cor, e na Figura 4.3 para a redução da DQO, mostram que existem interações entre os fatores investigados no DEC 3<sup>3</sup>: pH inicial, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>3+</sup>, uma vez que por uma análise prática os perfis graficados não são linhas paralelas. O maior percentual de redução de cor e DQO ocorrem nos níveis superiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>3+</sup>, e médio de pH, isto é, em 8; 0,15 e 2,8 g L<sup>-1</sup>, respectivamente.

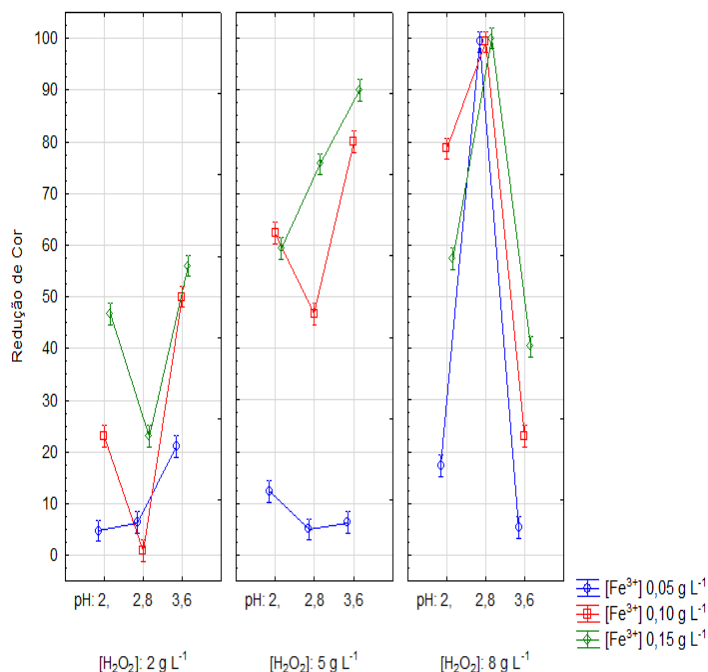


Figura 4.2 – Gráfico das médias marginais para redução de cor.

Os resultados obtidos com a análise da ANOVA para o percentual de redução de cor e DQO estão apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente. A ANOVA apresentou um nível de significância de 99,99%, calculado na proporção do erro da média quadrática devido à regressão e aos resíduos, ( $p$ -valor < 0,01). Assim, o  $F_{\text{calculado}}$  deve ser maior que o  $F_{\text{estatístico}}$ , levando em consideração os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos do modelo de regressão e aos resíduos.

Os gráficos de Pareto mostram a influência dos efeitos estatisticamente significativos no intervalo de confiança de 95% ( $p$ -valor < 0.05) dos fatores principais (Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH inicial) e suas interações de segunda ordem para a redução de cor (ver Figura 4.4) e DQO (ver Figura 4.5).

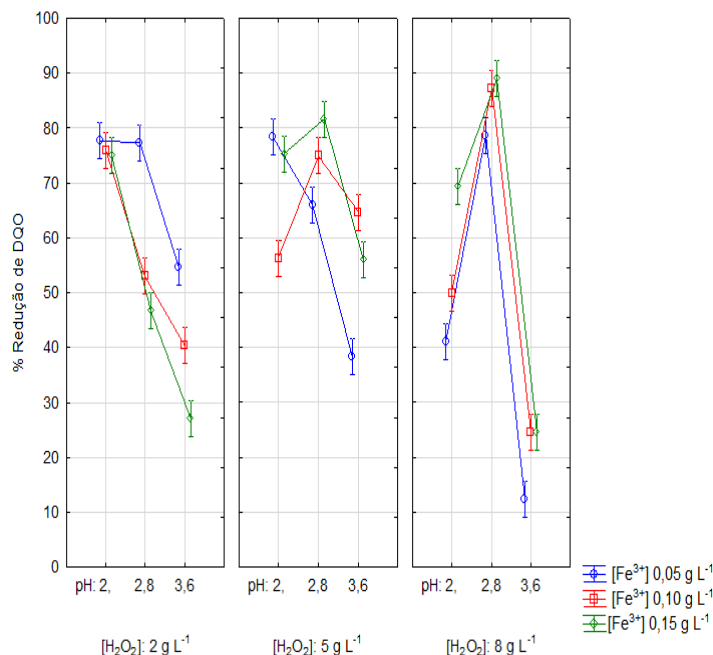


Figura 4.3 – Gráfico das médias marginais para redução de DQO.

Para a resposta redução de cor, a ANOVA mostra que a mais alta influência sobre o processo de tratamento ocorreu pelas interações entre as variáveis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH inicial (q<sub>2</sub>:q<sub>3</sub>) com 4 graus de liberdade (ver Tabela 4.4), seguido pelo termo linear e quadrático (L+Q) da concentração de Fe<sup>3+</sup>, e pelo termo linear e quadrático (L+Q) da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabela 4.4: Resultados ANOVA para o ajuste do modelo proposto para a redução de cor

Fatores	GL	SQ	QM	F	p-valor
[Fe <sup>3+</sup> ] (L+Q)	2	25159,87	12579,93	4075,24	0,000
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (L+Q)	2	14775,33	7387,66	2393,22	0,005
pH (L+Q)	2	1792,55	896,27	290,34	0,000
[Fe <sup>3+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	4	6291,22	1572,80	509,50	0,000
[Fe <sup>3+</sup> ]:pH	4	2972,54	743,13	240,73	0,000
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:pH	4	31380,63	7845,15	2541,42	0,000
<b>Regressão</b>	<b>18</b>	<b>82372,15</b>	--	--	--
[Fe <sup>3+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:pH	7	3604,59	514,94	166,81	
Falta de ajuste	2	2,65	1,32	0,42	0,000
<b>Erro Puro</b>	<b>54</b>	<b>166,69</b>	<b>3,08</b>	--	--
<b>Resíduo</b>	<b>63</b>	<b>3773,93</b>	<b>59,90</b>	--	--
Total	81	86146,09	1063,53	17,75	--

GL: graus de liberdade; SQ: Soma Quadrática; MQ: Quadrados Médios

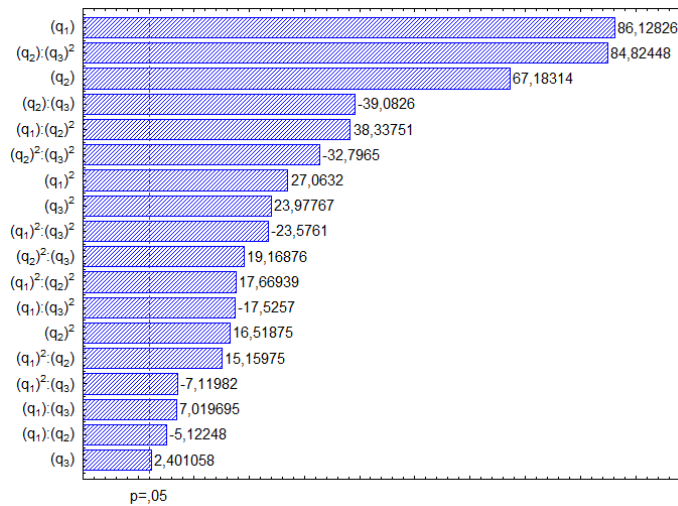


Figura 4.4 – Gráfico de Pareto para a redução de cor.

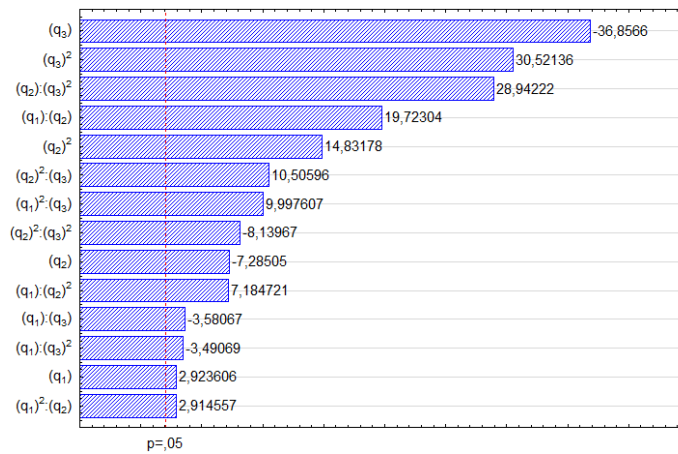


Figura 4.5 – Gráfico de Pareto para redução de DQO.

Avaliando-se a resposta redução de cor, os termos lineares da concentração de ferro ( $q_1$ ) e  $H_2O_2$  ( $q_2$ ) mostraram as maiores influências sobre o processo de tratamento (ver Figura 4.4). Por outro lado, a maior influência sobre o tratamento surge pela interação entre o termo de concentração de  $H_2O_2$  e o termo quadrático do pH inicial ( $q_2:q_3^2$ ).

Para a avaliação da resposta redução de DQO, a ANOVA (ver Tabela 4.5) mostra que os termos linear e quadrático (L+Q) do pH inicial apresentou o maior efeito sobre o processo de tratamento, seguido pela interação entre a concentração de  $Fe^{3+}$  e o pH inicial. Com 5% de significância, o menor efeito foi atribuído ao termo linear da  $H_2O_2$ . Pelo gráfico de Pareto (ver Figura 4.5), um detalhamento mostra que

as maiores influências sobre o processo de tratamento surgem do termo linear ( $q_3$ ) e quadrático do pH inicial ( $q_3^2$ ), além das interações entre o termo linear da concentração de  $H_2O_2$  e o termo quadrático do pH inicial ( $q_2:q_3^2$ ).

Os modelos de regressão propostos para descrever as reduções de cor e DQO foram validados pelo teste F. Os valores calculados  $F^{COR}(17,75)$  e  $F^{DQO}(11,72)$  são superiores aos respectivos valores tabelados  $F_{0,05;18;63}=1,76$  e  $F_{0,05;14;66}=1,85$ .

Atribui-se a significativa falta de ajuste apresentada pela ANOVA (ver Tabelas 4.4 e 4.5) às interações de terceira ordem entre os fatores ( $Fe^{3+}:H_2O_2:pH$ ), cuja a soma dos quadrados das interações entre  $H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}$  e pH, com 7 graus de liberdade é de 3620,63 ( $F=514,94$ ;  $p<0,01$ ) para a redução de cor, e com 5 graus de liberdade é de 2031,01 ( $F= 50,38$ ;  $p<0,01$ ) para a redução de DQO.

Tabela 4.5: Resultados ANOVA para o ajusto do modelo proposto para a redução de DQO

Fatores	GL	SQ	QM	F	p-valor
$[Fe^{3+}]$ (L+Q)	2	2201,28	1100,64	136,53	0,000
$[H_2O_2]$ (L)	1	68,91	68,91	8,55	0,005
pH (L+Q)	2	18461,06	9230,53	1144,99	0,000
$[Fe^{3+}]:[H_2O_2]$	3	3620,63	1206,88	149,71	0,000
$[Fe^{3+}]:pH$	3	8176,86	2725,62	338,10	0,000
$[H_2O_2]:pH$	3	1007,38	335,79	41,65	0,000
<b>Regressão</b>	<b>14</b>	<b>33536,12</b>	--	--	--
$[Fe^{3+}]:[H_2O_2]:pH$	5	2031,01	406,20	50,38	
Falta de ajuste	12	2103,31	175,27	21,74	0,000
<b>Erro Puro</b>	<b>54</b>	<b>435,33</b>	<b>8,06</b>	--	--
<b>Resíduo</b>	<b>66</b>	<b>2538,64</b>	<b>38,47</b>	--	--
Total	80	36074,77	450,93	11,72	--

GL: graus de liberdade; SQ: Soma Quadrática; MQ: Quadrados Médios

Os perfis da probabilidade normal (Figuras 4.6(A) e 4.7(A)) sugerem que os resíduos obedecem à distribuição normal. A qualidade do ajuste do modelo quadrático polinomial aos dados experimentais obtidos a partir do DEC 3<sup>3</sup>, para a resposta redução de cor, bem como para a redução de DQO, são avaliadas pelos coeficientes de determinação:  $r^2_{COR}=0,956$  ( $r^2_{ajustado}= 0,934$ ) e  $r^2_{DQO}=0,929$  ( $r^2_{ajustado}= 0,914$ ). A Figura 4.6(B) e Figura 4.7(B) mostram o modelo quadrático descreve adequadamente os dados experimentais.

As análises dos resíduos mostraram que o modelo quadrático que considera as interações de segunda ordem entre os três fatores investigados no DCE 3<sup>3</sup> é suficiente para correlacionar adequadamente as variáveis independentes (pH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>3+</sup>) às variáveis respostas redução de cor e de DQO. Os resíduos mostraram-se independentes e apresentaram distribuição normal com variância homogênea, uma vez que estão dispostos aleatoriamente (Figura 4.6(C) e Figura 4.7(C)). Portanto, o modelo proposto descreve adequadamente as respostas investigadas no DEC3<sup>3</sup> dentro da faixa das variáveis operacionais, cujas superfícies para a redução de cor e DQO são apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9

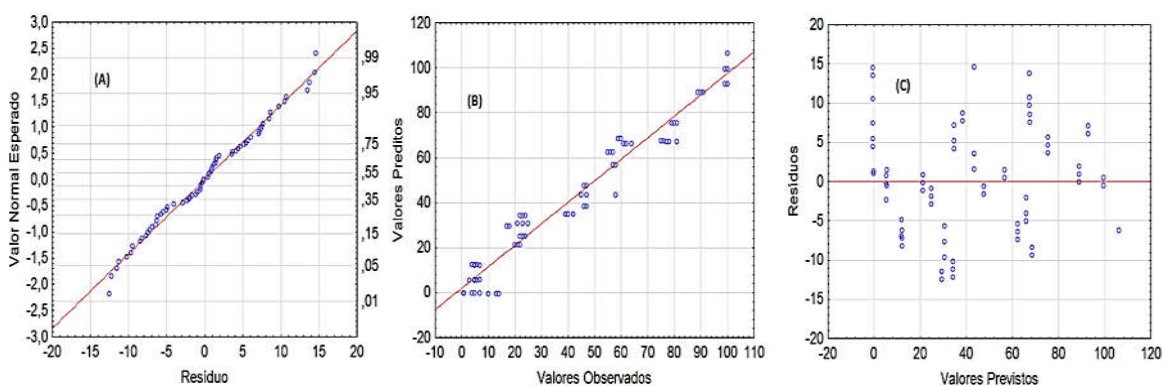


Figura 4.6 – Resultados do ajuste do modelo aos dados experimentais do DEC3<sup>3</sup> em relação à redução de cor: (A) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (B) Valores Preditos versus Observados; (C) Resíduos versus Valores Previsto.

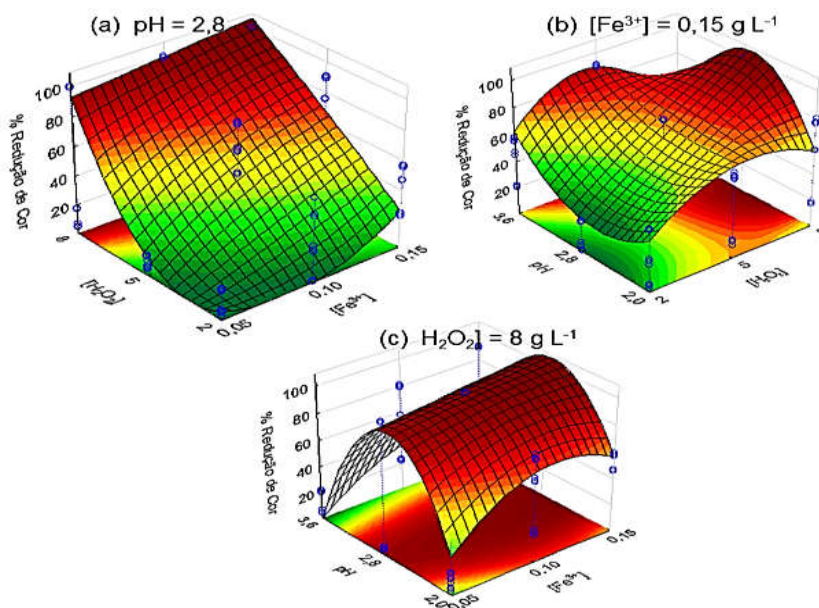


Figura 4.7 – Superfícies de resposta para redução de cor.

Analisando-se as superfícies de resposta (Figuras 4.8(a) e 4.9(a)) verifica-se que as máximas reduções de cor e de DQO ocorrem para as maiores concentrações de  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando o pH inicial é 2,8. Quando a concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  é mantida em  $0,15 \text{ g L}^{-1}$  (Figuras 4.8(b) e 4.9 (b)) verifica-se que as maiores reduções de cor, bem como de DQO, ocorreu em pH 2,8 e  $8 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Assim, fixando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $8 \text{ g L}^{-1}$  (Figuras 4.8(c) e 4.9(c)), confirma-se que as mais altas reduções de cor e DQO ocorrem em altas concentrações de  $\text{Fe}^{+3}$  e pH 2,8.

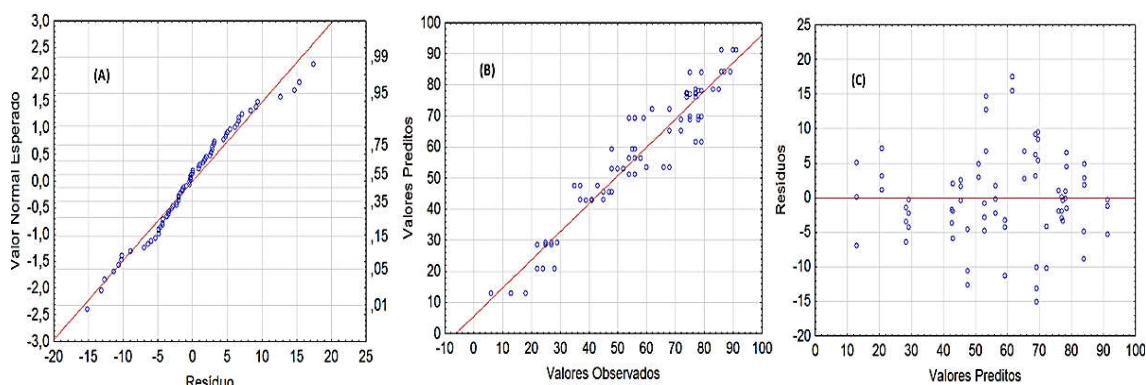


Figura 4.8 – Resultados do ajuste do modelo aos dados experimentais do DEC3<sup>3</sup> em relação à redução de DQO: (A) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (B) Valores Preditos *versus* Observados; (C) Resíduos *versus* Valores Previsto.

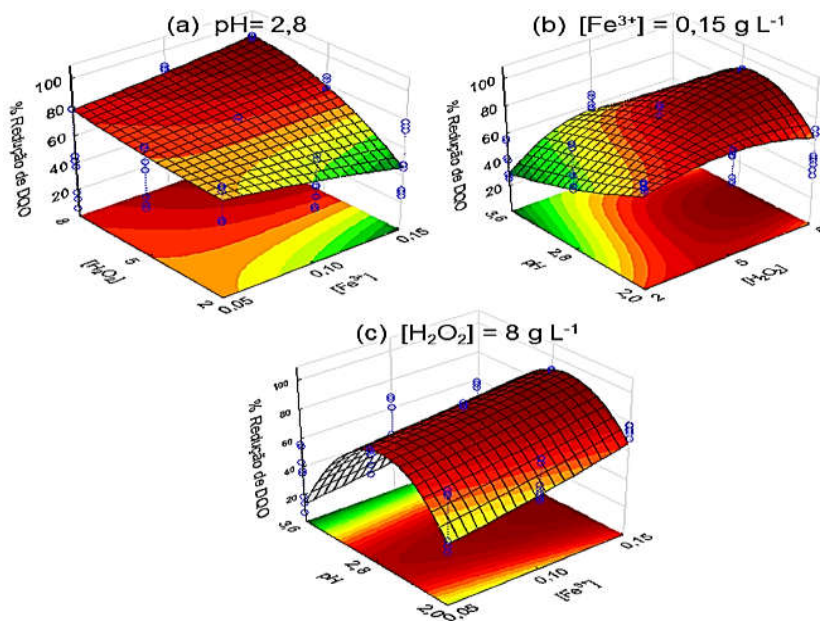


Figura 4.9 – Superfícies de repostas para a redução de DQO.



O modelo quadrático que descreve os dados experimentais obtidos no DCE 3<sup>3</sup> é apresentado na Equação 4.2 para a redução de cor, e na equação 4.3 para a redução de DQO, considerando-se os coeficientes de regressão estatisticamente significativos ( $p$ -valor<0,05).

$$Y_{COR} = - 866 + 19009,5q_1 - 87266,4 q_1^2 + 85q_2 - 24q_2^2 + 760q_3 - 134,2q_3^2 + 2007q_1q_2 - 181,2q_1q_2^2 - 7924q_1^2q_2 + 689,9q_1^2q_2^2 - 16363,1q_1q_3 + 2866,7q_1q_3^2 + 74294q_1^2q_3 - 12944,4q_1^2q_3^2 - 145,9q_2q_3 + 27,6q_2q_3^2 + 26,7q_2^2q_3 - 5q_2^2q_3^2 \quad (4.2)$$

$$Y_{DQO} = 156,67 - 469,76q_1q_3 + 162q_1q_2 + 89,41q_1q_3^2 - 26,30q_2 - 13q_1q_2^2 - 7,3q_2^2 + 7q_2^2q_3 - 6,3q_3^2 + 2,22q_2q_3^2 - 1,5q_2^2q_3^2 \quad (4.3)$$

A partir dos valores da soma quadrática obtidos pela ANOVA, determinou-se o percentual de contribuição %CE (ver Equação 3.2) de cada fator principal e interações, bem como dos grupos de fatores separadamente: linear, quadrático e interações entre variáveis investigadas no DCE 3<sup>3</sup>, sobre o processo de tratamento.

Para a redução de cor, a influência da soma dos termos lineares e quadráticos (L+Q) dos fatores principais perfazem 48,5%, e o restante 51,5% atribuem-se às interações, tanto de segunda quanto de terceira ordem, entre as variáveis investigadas no DEC 3<sup>3</sup> (ver Figura 4.10(a)). Os efeitos sobre a reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato caracterizam-se por 47% advindos das interações entre dois fatores investigados no DEC 3<sup>3</sup> (interações de segunda ordem), seguido por 43% advindo da interação linear dos fatores principais.

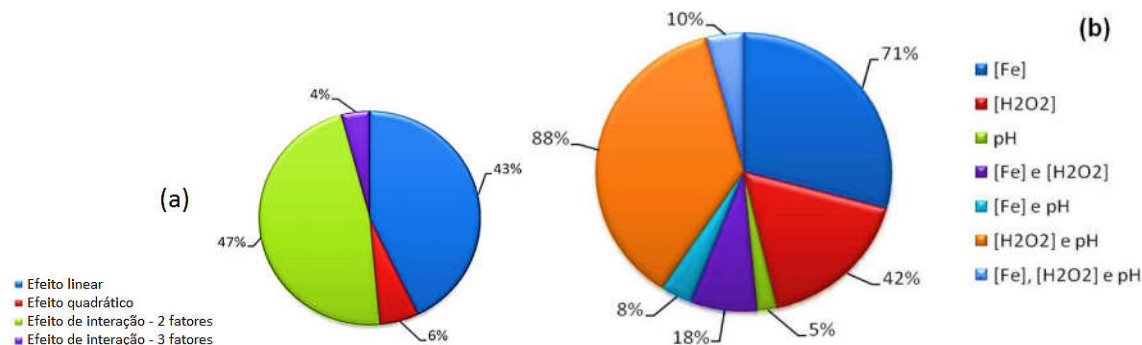


Figura 4.10 – Contribuição dos fatores para a redução de cor.

As interações quadráticas dos fatores principais e as interações entre três fatores (interações de terceira ordem) apresentam pouca influência sobre a reação (6% e 4%, respectivamente), conforme se apresenta na Figura 4.10(a).

Detalhando a contribuição dos efeitos (%CE), conforme a Figura 4.10(b), estima-se que 88% são relativos às interações  $H_2O_2$ :pH; 71% refere-se ao fator principal concentração de  $Fe^{3+}$ ; 42% ao fator principal concentração de  $H_2O_2$ . Demais contribuições são distribuídas entre as interações:  $Fe^{3+}$ : $H_2O_2$  (18%),  $Fe^{3+}$ : $H_2O_2$ :pH (10%) e  $Fe^{3+}$ : $H_2O_2$  (8%), sendo que o fator principal pH inicial (5%) apresenta a mais baixa influência sobre o processo de tratamento.

Para a redução de DQO, a influência da soma dos efeitos lineares e quadráticos (L+Q) dos fatores principais perfazem 58,3%, e as interações entre os fatores investigados no DEC  $3^3$  são 41,7% (Figura 4.11(a)). A Figura 4.11(a) mostra que os efeitos sobre a reação foto-Fenton induzido com ferrioxalato advém de 36% relativos às interações entre dois fatores (interações de segunda ordem); 36% referem-se aos efeitos lineares dos fatores principais; 22,3% são relativos aos efeitos quadráticos dos fatores principais, e a menor influência (5,7%) é atribuída à interação entre os três fatores (interações de terceira ordem).

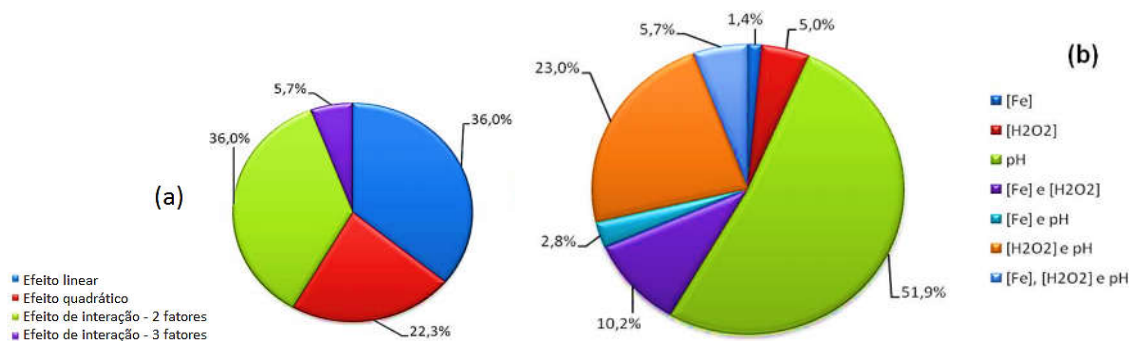


Figura 4.11 – Gráfico da contribuição dos fatores para a redução de DQO.

Conforme a Figura 4.11(b) a maior influência sobre a reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato é atribuída ao fator pH inicial (51,9%). As interações de segunda ordem são  $H_2O_2$ :pH (23%);  $Fe^{+3}$ : $H_2O_2$  (10,2%). A interação de terceira ordem  $Fe^{+3}$ : $H_2O_2$ :pH é baixa (5,7%); assim como o efeito do fator concentração de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5%). O restante está distribuído entre a interação de segunda ordem Fe<sup>+3</sup>:pH (2,8%), e o fator concentração de Fe<sup>+3</sup> que apresenta a mais baixa influência (1,4%) sobre a reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato.

### 4.3. Avaliação da influência dos variáveis operacionais

Os valores das variáveis investigadas no DEC 3<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fe<sup>3+</sup> e pH inicial) que forneceram as maiores remoções de cor e DQO do efluente têxtil foram utilizados em ensaios experimentais independentes para avaliar suas influências individuais sobre a reação foto-Fento induzida com ferrioxalato. Os valores fixados em ensaios independentes são: 8 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,15 g L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> e pH inicial 2,8.

#### 4.3.1. Influência da concentração de íons ferro

A concentração de Fe<sup>+3</sup> foi variada entre 0,01 a 0,2 g L<sup>-1</sup> durante o tempo de reação de 240 min, mantendo-se fixos o pH inicial do efluente têxtil em 2,8 e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 8 g L<sup>-1</sup>. Conforme se verifica na Figura 4.12, a redução da cor do efluente alcançou 99% quando em concentrações de Fe<sup>+3</sup> acima de 0,05 g L<sup>-1</sup> foram utilizadas, e a redução da DQO foi de 93% quando em concentrações de Fe<sup>+3</sup> acima de 0,17 g L<sup>-1</sup>.

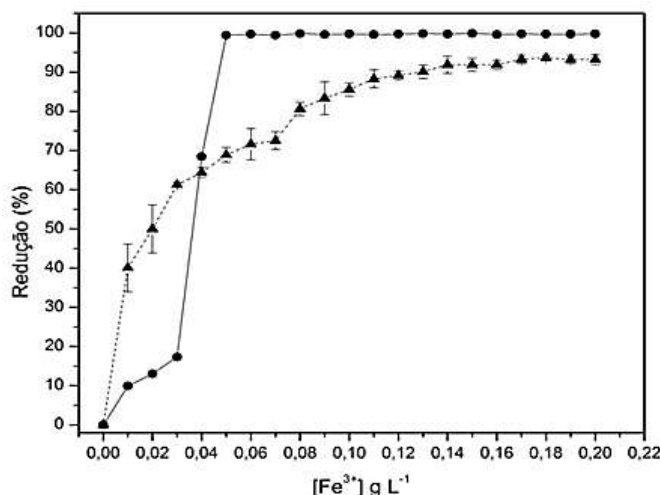


Figura 4.12 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função da concentração inicial de Fe<sup>3+</sup> dissolvido:

(—●—) Redução de cor e (---▲---) Redução de DQO.

Condições experimentais: pH= 2,8, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 8 g L<sup>-1</sup>, tempo de reação de 240 min, agitação e sem controle de temperatura.

A avaliação da influência da concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  confirma a análise estatística ANOVA e ajuste dos dados experimentais obtidos no DEC 3<sup>3</sup>, que sugeriu baixa influência da concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  sobre o processo de tratamento, uma vez que na faixa de 0,05 a 0,2 g L<sup>-1</sup> a taxa de remoção da cor manteve-se constante, embora melhores resultados para a redução de DQO (93%) foram observados em concentrações de  $\text{Fe}^{+3}$  a partir de 0,17 g L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2. Influência da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Variando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 2 a 13 g L<sup>-1</sup>, fixando-se a concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  em 0,17 g L<sup>-1</sup>, pH em 2,8 e tempo de reação de 240 min, os melhores resultados para a redução de cor e DQO foram alcançados quando 8 g L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi utilizada (ver Figura 4.13).

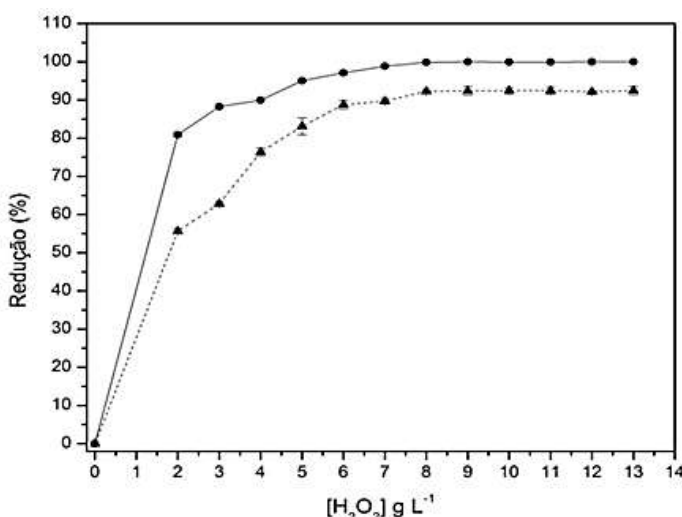


Figura 4.13 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

(—●—) Redução de cor e (---▲---) Redução de DQO.

Condições experimentais: pH= 2,8, tempo de reação de 240 min,  $[\text{Fe}^{3+}]$  de 0,17 g L<sup>-1</sup>, agitação e sem controle de temperatura.

As reduções de cor e de DQO foram bem menores quando a reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato foi conduzida em  $\text{H}_2\text{O}_2 < 8 \text{ g L}^{-1}$ . Isso mostra que em baixas concentrações o reagente limitante da reação é consumido rapidamente e, por conseqüência, apenas uma pequena parcela da DQO e cor pode ser diminuída, uma vez que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  está diretamente relacionada à

produção do agente oxidante ( $\bullet\text{OH}$ ) necessário para ocasionar a mineralização dos poluentes. Portanto, a quantidade inadequada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  compromete a eficiência do processo foto-Fenton. Após 360 min de reação, não há indícios da presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução, ocasionado pelo completo consumo do reagente durante a reação para a redução de cor e DQO, como mostrado na Figura 4.14.

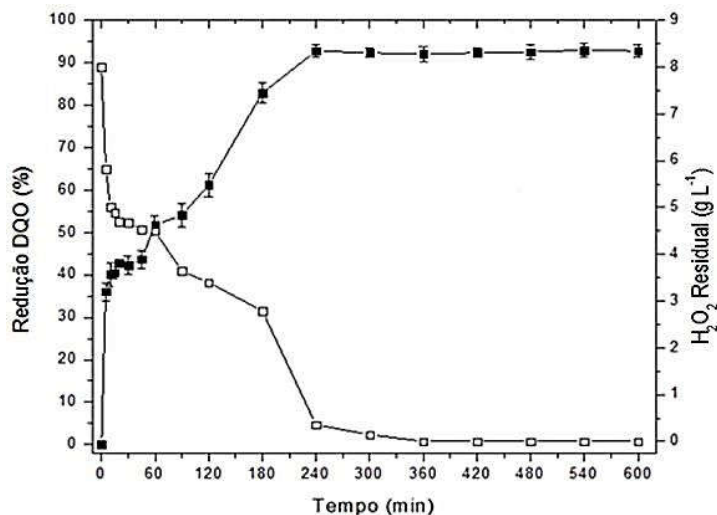


Figura 4.14 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual em função do tempo de reação

(—■—) Redução de DQO e (—□—) Peróxido de hidrogênio residual ( $\text{g L}^{-1}$ ).

Condições experimentais:  $\text{pH} = 2,8$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min, agitação e sem controle de temperatura.

#### 4.3.3. Influência do pH inicial

O pH inicial do efluente têxtil foi investigado entre 2 a 4, mantendo-se fixos a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $0,17 \text{ g L}^{-1}$ , e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $8 \text{ g L}^{-1}$ , durante 240 min de reação. A Figura 4.15 mostra que os melhores resultados para a redução da DQO (93%), bem como da cor (99%), foram alcançados em pH 2,8. O decréscimo da eficiência da reação na redução de cor e DQO pode ser observada em pHs superiores e inferiores a 2,8. Em pH menores que 2,8 ocorre considerável diminuição da quantidade de radicais ( $\bullet\text{OH}$ ), ocasionado pela eliminação destes radicais por íons  $\text{H}^+$  (TANG & HUANG, 1996). Em pH maiores que 3 ocorre a hidrólise dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (Brito & Silva, 2012; Nogueira *et. al.*, 2007), diminuindo significativamente a sua interação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, portanto, a redução de radicais ( $\bullet\text{OH}$ ).

Segundo Pignatello (1992), a eficiência de degradação dos compostos orgânicos é influenciada pela produção de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ , compostos estáveis formados pelos íons férricos que apresentam baixa atividade e não conseguem interagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cruz (2000) afirma que à medida que solução se aproxima da neutralidade a disponibilidade dos íons ferro é diminuída, devido à formação dos hidroxí-complexos e dos hidróxidos insolúveis de ferro.

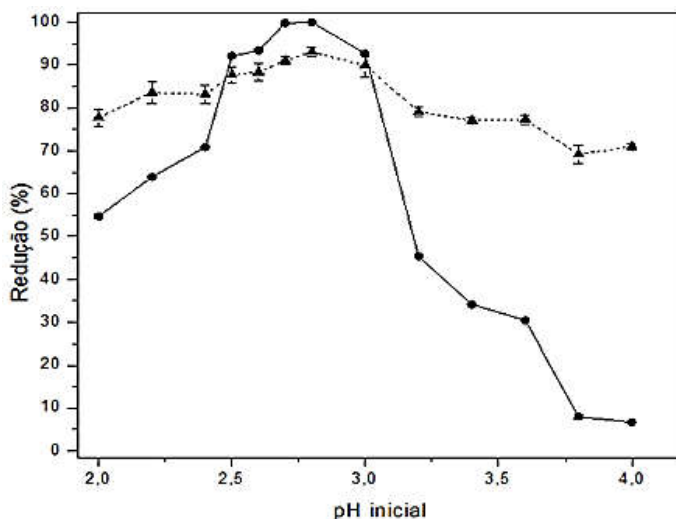


Figura 4.15 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função do pH inicial (—●—) Redução de cor e (---▲---) Redução de DQO.

Condições experimentais:  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 240 min, sem controle de temperatura e agitação.

A dependência da redução de cor em relação ao pH pode estar associada aos complexos de ferrioxalato, uma vez que a formação destes depende dos valores adequados de pH. Durante a reação de ferrioxalato, o pH da solução favorece a formação das espécies de  $\text{Fe}(\text{III})$ , evidenciando a importância da adição do ácido oxálico em meio reacional ácido. A precipitação do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ocorre em pHs acima de 4, reduzindo a eficiência do processo, decorrente da diminuição da fotoatividade dos complexos de ferrioxalato (CHEN *et al.*, 2007; MALATO *et al.*, 2009; SAFAZADEH-AMIRI *et al.*, 1997; BALMER & SULZBERGER, 1999) (ver Figura 2.2).

#### 4.3.4. Influência da Temperatura

Variando a temperatura entre 20-50°C, bem como sem controle de temperatura, fixou-se o pH inicial em 2,8,  $\text{Fe}^{3+} = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de

reação de 600 min e agitação. Para o controle da temperatura foi posicionado no interior do reator, um bécquer de borossilicato com capacidade total de 250 mL enjaquetado por uma cobertura de resfriamento acoplado a um banho ultratermostático (Quimis®) para garantir a temperatura desejada do efluente têxtil durante o tratamento. Os melhores resultados foram obtidos em temperatura de 30 °C, 50 °C e sem controle de temperatura, apresentando reduções de DQO de 89%, 90% e 94%, respectivamente, com 240 min de reação. Em tempos superiores a este, o perfil de remoção da DQO e cor se mantém constante, como apresentados na Figura 4.16 e 4.17, respectivamente.

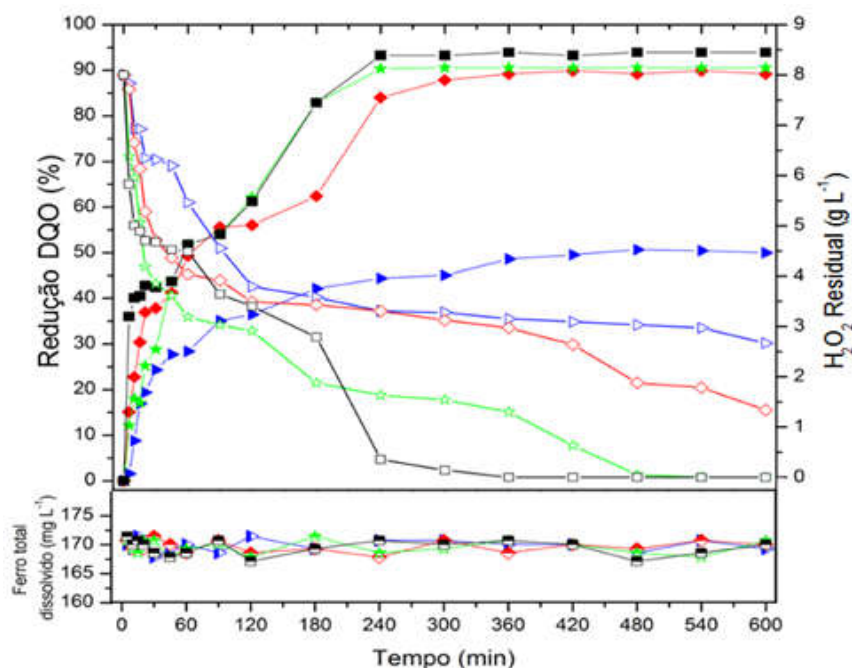


Figura 4.16 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual e ferro total dissolvido em função do tempo reação e da temperatura (símbolos fechados) redução de DQO (%), (símbolos abertos) consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>); (símbolos semi-abertos) ferro total dissolvido (mg L<sup>-1</sup>); (→) 20°C, (◊) 30°C, (★) 50°C; (■) sem controle de temperatura. Condições experimentais: pH = 2,8, [Fe<sup>3+</sup>] = 0,17 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 8 g L<sup>-1</sup>, tempo de reação de 600 min e agitação.

O aumento da eficiência na redução da DQO em temperaturas acima de 50 °C pode ser explicado pela teoria de Arrhenius, ou seja, à medida que há aumento na temperatura do processo ocorre maior geração de radicais hidroxila, a partir do



aumento a concentração de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  (ZAPATA *et al.*, 2010). Constatou-se um aumento significativo na remoção de DQO (Figura 4.16) e cor (Figura 4.17) entre as temperaturas de 30 °C, 50 °C e sem controle de temperatura, sendo que esta última apresentou resultados significativos. Esta elevação na temperatura está diretamente relacionada com a intensidade de irradiação emitida pelas lâmpadas durante o processo, onde a temperatura do efluente têxtil durante o tratamento atinge 55 °C. Quando submetido a tratamento em temperaturas superiores a 55 °C, o efluente têxtil evaporava. Com os resultados obtidos, não há necessidade de controle de temperatura, implicando na redução do consumo de energia elétrica do processo, deste modo, todos os demais experimentos foram realizados sem controle de temperatura.

Katsumata *et al.*, (2005) relataram um ligeiro aumento na degradação do herbicida funiluréia em uma faixa de temperatura de 10 a 40 °C. Ayodele *et al.*, (2012) relataram um aumento na degradação do fenol de 87,21% para 97,46% quando a temperatura do processo aumentou de 30 °C para 40 °C. Salem (2000) obteve resultados satisfatórios na mineralização do corante azul de bromofenol a temperatura de 50 °C.

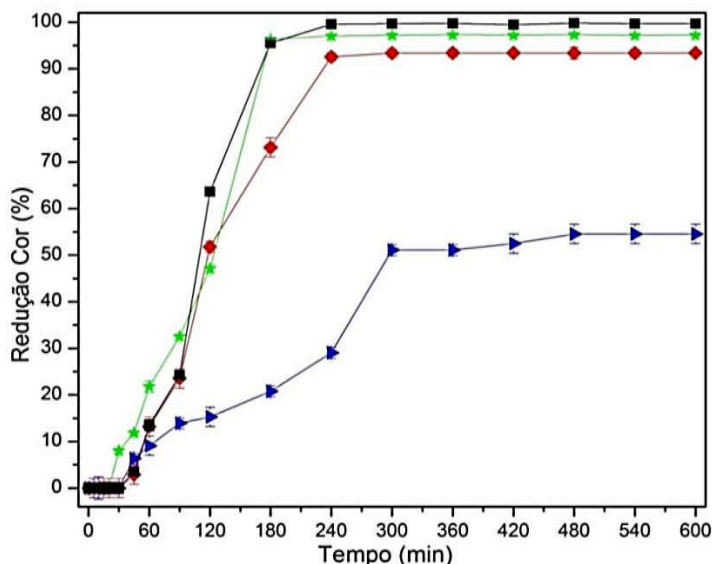


Figura 4.17 – Redução da cor do efluente têxtil em função do tempo de reação e da temperatura (▲) 20°C, (◆) 30°C, (★) 50°C e (■) sem controle de temperatura. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min e agitação.



#### 4.3.5. Influência da Irradiação

Para avaliar o efeito da irradiação, fixou-se o pH inicial do efluente em 2,8,  $Fe^{3+} = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $H_2O_2 = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min e agitação, utilizando a irradiação oferecida por 3, 2 e 1 lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W sem o bulbo original para obtenção da radiação ultravioleta. Além de testes sem a incidência de irradiação na solução.

Os melhores resultados obtidos na redução de DQO (93%) e cor (99%) foram quando se utiliza de 3 lâmpadas ligadas dentro do reator, quando comparados com a utilização de 1 ou 2 lâmpadas. A Figura 4.18 e 4.19 apresenta a redução da DQO e cor em função do consumo de  $H_2O_2$  e do ferro dissolvido, ambas, em função do tempo e da irradiação do efluente têxtil durante a reação de ferrioxalato.

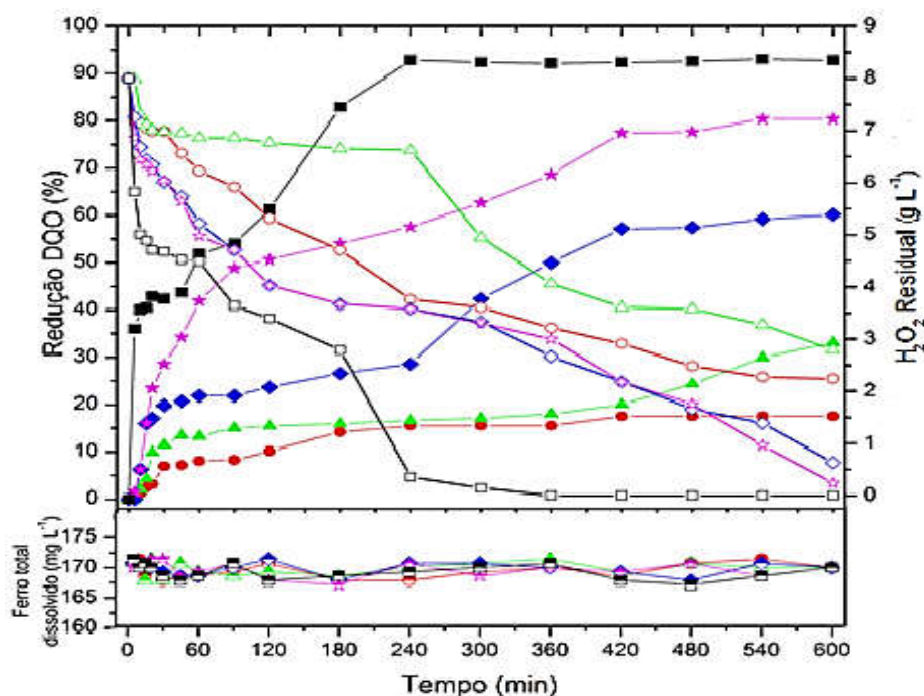


Figura 4.18 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao  $H_2O_2$  residual e ferro total dissolvido em função do tempo e da irradiação (símbolos fechados) redução de DQO (%); (símbolos abertos) consumo de  $H_2O_2$  ( $mg L^{-1}$ ), (símbolos semi-abertos) ferro total dissolvido ( $mg L^{-1}$ ); (-●-) lâmpada visível, (-▲-) sem lâmpada, (-◆-) uma lâmpada, (-★-) duas lâmpadas e (-■-) três lâmpadas  
Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min, sem controle de temperatura e agitação.

Esses resultados demonstram que, quanto maior a incidência de fótons na solução durante o tratamento, a redução dos poluentes e o consumo de  $H_2O_2$  é favorecida, promovendo uma cinética de reação mais rápida. Já os testes realizados sem a incidência da irradiação UV e com a incidência de luz visível, a remoção dos poluentes demonstrou-se lenta, necessitando de tempos maiores para ambos os tratamentos, o que sugere, que os comprimentos de onda na região do ultravioleta são fundamentais durante o processo de fotodegradação.

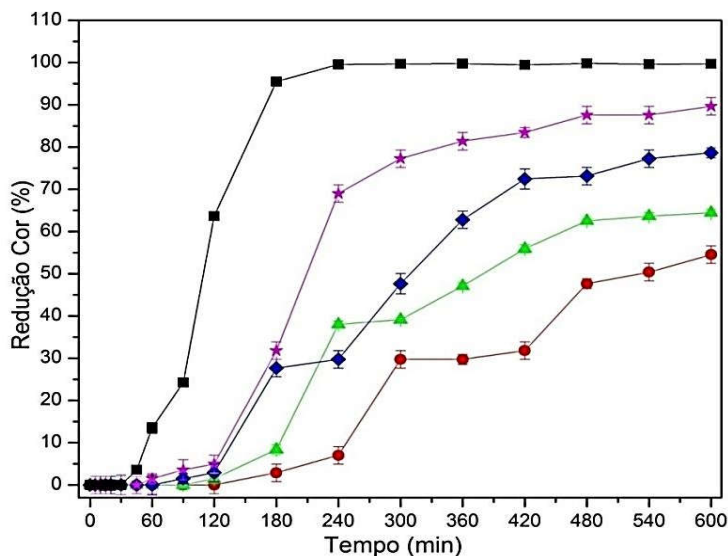


Figura 4.19 – Redução da cor do efluente têxtil em função do tempo de reação e da irradiação

(—●—) lâmpada visível, (—▲—) sem lâmpada, (—◆—) uma lâmpada, (—★—) duas lâmpadas e (—■—) três lâmpadas.

Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min, sem controle de temperatura e agitação.

Nadtochenko & Kiwi (1998) avaliaram a degradação da xilidina utilizando luz ultravioleta e luz visíveis e, obtiveram uma completa degradação do poluente quando irradiado com luz ultravioleta, e para a irradiação com luz visível, obtiveram apenas 60% da degradação do composto.

#### 4.3.6. Influência da Agitação

Testes mantendo-se o efluente têxtil sob constante agitação e em repouso foram realizados, fixando-se o pH inicial do efluente em 2,8,  $Fe^{3+} = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $H_2O_2 = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min e sem controle de temperatura.

Quando o efluente têxtil é mantido sob constante agitação durante o tratamento, a redução de ambos os poluentes é favorecida (ver Figuras 4.20 e 4.21). A agitação favorece a penetração dos fótons na solução, ocasionado pela uniformidade da irradiação em toda a solução.

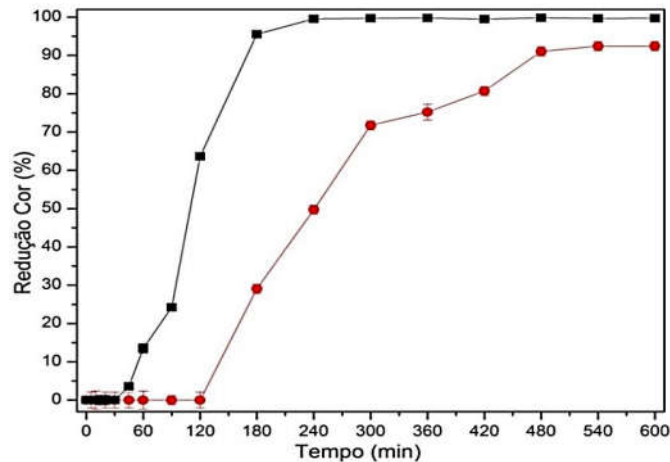


Figura 4.20 – Redução da cor do efluente têxtil em função do tempo de reação e da agitação (—■—) com agitação e (—●—) sem agitação. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min e sem controle de temperatura.

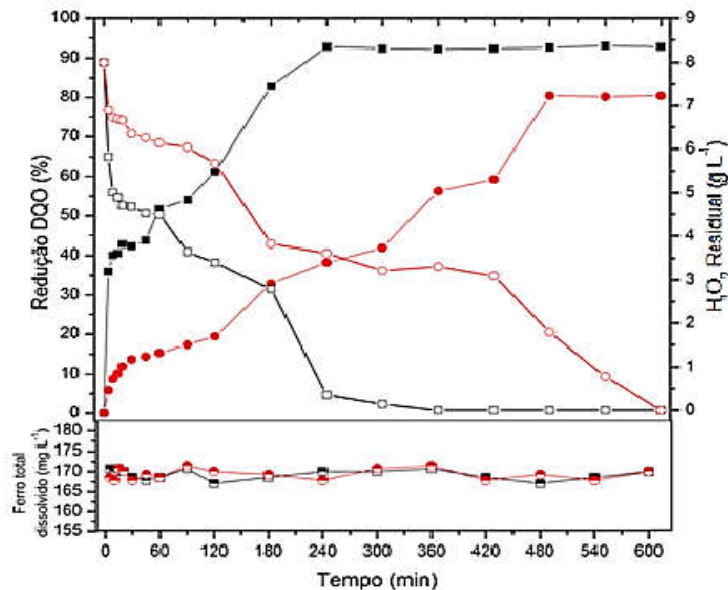


Figura 4.21 – Redução da DQO do efluente têxtil em relação ao  $H_2O_2$  residual e ferro total dissolvido em função do tempo de reação e da agitação (símbolos fechados) redução de DQO (%), (símbolos abertos) consumo de  $H_2O_2$  ( $mg L^{-1}$ ); (símbolos semi-abertos) ferro total dissolvido ( $mg L^{-1}$ ); (—■—) com agitação e (—●—) sem agitação. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min e sem controle de temperatura.

#### 4.4. Cinética de reação de foto-Fento induzida com ferrioxalato

Análises da cinética de redução da DQO e cor do efluente têxtil pela reação de ferrioxalato foram realizadas considerando os melhores valores até o momento obtidos no estudo: concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  ( $0,17 \text{ g L}^{-1}$ ), concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $8 \text{ g L}^{-1}$ ), pH inicial do efluente (2,8), sem controle de temperatura e agitação.

Conforme a Figura 4.22, verifica-se que os melhores resultados são atingidos em 240 min de tratamento, onde se obteve um platô de máxima redução da DQO (93%) e cor (99%).

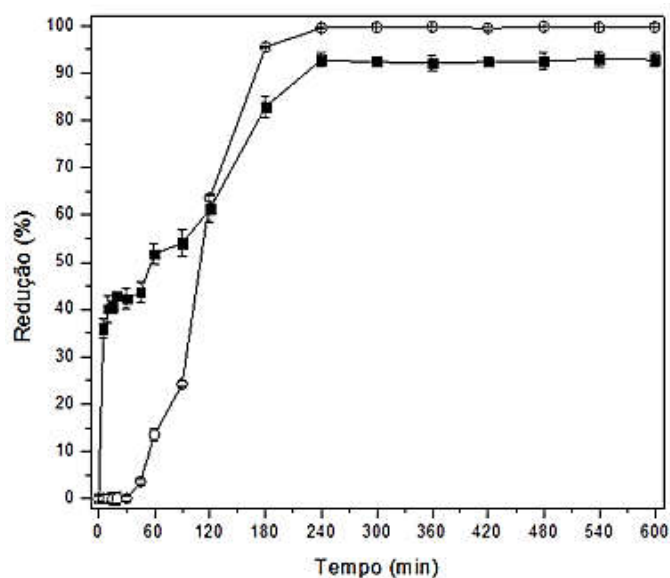


Figura 4.22 – Redução da cor e DQO do efluente têxtil em função do tempo de reação (—■—) Redução de DQO e (—○—) Redução de cor. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , agitação e sem controle de temperatura.

Para efeitos comparativos realizou-se uma avaliação entre a reação foto-Fento induzida com ferrioxalato e a reação foto-Fenton. Os ensaios foram realizados aplicando as melhores condições operacionais encontradas para a reação de ferrioxalato ( $[\text{Fe}^{+3}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ );  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ ; pH inicial 2,8; sem controle de temperatura e com agitação).

A Figura 4.23 mostra que os melhores resultados para a redução de DQO foram encontrados durante a reação de foto-Fenton induzida com ferrioxalato, quando comparados com a reação de foto-Fenton. Isso porque a concentração de

ferro dissolvidos inicial ( $168 \text{ mg L}^{-1}$ ) e final ( $155 \text{ mg L}^{-1}$ ) são maiores na reação de ferrioxalato. Por outro lado, a cinética demonstrou-se lenta para a reação de foto-Fenton, devido à baixa disponibilidade dos íons ferro em solução, ocasionada pela complexação deles com os poluentes presentes no efluente têxtil.

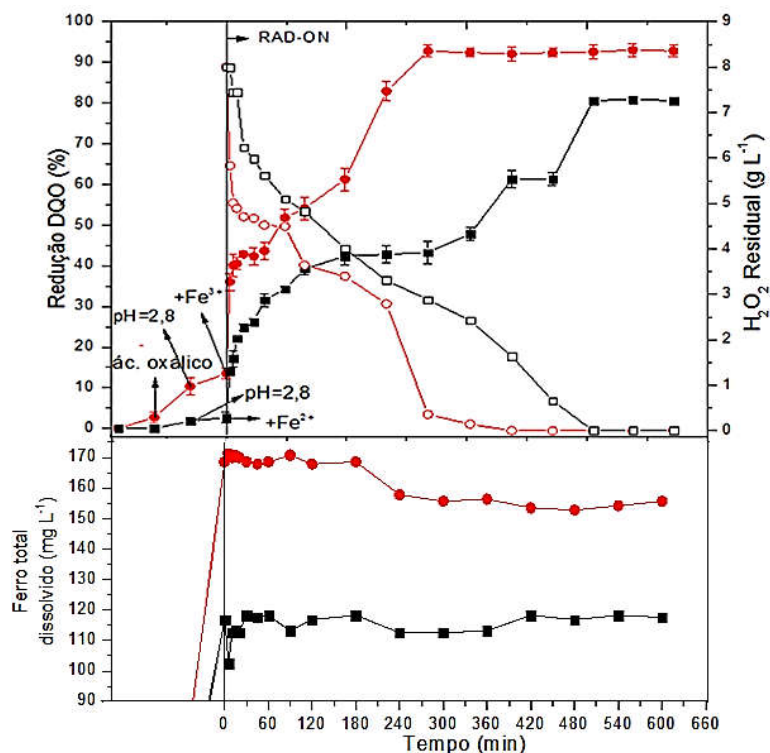


Figura 4.23 – Redução da DQO do efluente têxtil com a reação de foto-Fenton e ferrioxalato em relação ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual e do ferro dissolvido em função do tempo (símbolos fechados) redução DQO; (símbolos abertos) consumo de peróxido; (símbolo semi-aberto) ferro total dissolvido; (—■—) foto-Fenton; (—●—) Ferrioxalato. Condições experimentais:  $\text{pH} = 2,8$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de reação de 600 min, agitação e sem controle de temperatura.

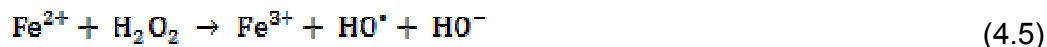
Segundo Nogueira *et al.*, (2007), os íons férricos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) permanecem como aquo-complexos em solução, à medida que o pH desta solução aumenta ocasionando a hidrólise e o desenvolvimento das espécies hidroxiladas, e essa proporção depende do pH (Equação 4.3).



Ao receber irradiação UV, os complexos de ferro sofrem uma transferência de carga ligante-metal, ou seja, um elétron do orbital centrado do ligante é promovido para o orbital centrado no metal, seqüencialmente há redução de Fe(III) a Fe(II) além da oxidação do ligante para a formação do radical hidroxila, Equação 4.4 (LANGFORD *et al.*, 1975).



Durante esta reação, ocorre também a formação de inúmeros outros compostos intermediários (PEREIRA-FILHO *et al.*, 2002) que são fundamentais para o processo, contribuindo para a decomposição dos poluentes (GROMBONI *et al.*, 2007). Quando os íons ferrosos, gerados durante a irradiação reagem com o peróxido de hidrogênio, ocasionam a decomposição, devido à absorção da luz UV. Deste modo, a reação é catalítica e estabelece um ciclo, onde o  $\text{Fe}^{2+}$  se regenera (Equação 4.5), e quando a ausência de poluentes, o radical hidroxila que se formou, é capaz de oxidar outro íon ferroso (Equação 4.6) (GROMBONI *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

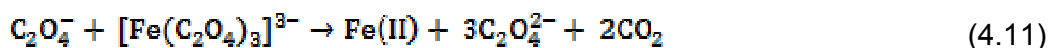
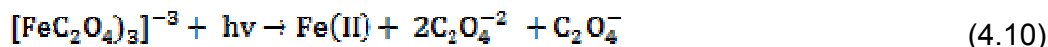


A reação de foto-Fenton quando aplicada no tratamento de efluentes com elevadas cargas de poluentes, como por exemplo, os efluentes têxteis, o ferro pode complexar-se com a matéria orgânica suspensa e propiciar a formação de precipitados, reduzindo a eficiência do processo. A adição de ácidos orgânicos a reação de foto-Fenton, favorecem a estabilização do ferro na ausência do substrato, em uma faixa de pH mais ampla. A irradiação do íon férrico na presença de ácidos carboxílicos e peróxido de hidrogênio são acompanhados pela liberação do dióxido de carbono, bem como, proporcionam uma fonte contínua de radicais hidroxilas, aumentando o rendimento quântico e tornando o processo cíclico (Equações 4.7 a 4.9) (NOGUEIRA *et al.*, 2007; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996).





Durante o tratamento a concentração de ferro total dissolvido pode reduzir, devido ao consumo e/ou oxidação dos ácidos orgânicos adicionados, reduzindo a eficiência do complexo com Fe(III) (MANENTI, 2013).



O ácido oxálico adicionado à reação, aumenta o rendimento quântico da reação e a produção de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , devido à complexação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  com o carboxilato (Equação 4.10 a 4.15) (SARRIA *et al.*, 2003), aumentando disponibilidade do ferro em solução, acelerando o processo de foto-Fenton, obtendo uma cinética de mineralização dos poluentes mais rápida (PIGNATELLO *et al.*, 2006; JEONG & YOON, 2005).

#### 4.5. Degradação dos poluentes em função do tempo de reação

Durante o teste cinético, observou além da redução de DQO e cor, a redução das absorvâncias dos corantes que estão presente no efluente têxtil (Azul Procion e Vermelho Procion) e do próprio efluente (Figura 4.24). Também a redução das absorvância dos compostos aromáticos simples ( $\lambda_{\text{máx}} = 228, 254, 284 \text{ nm}$ ) e conjugado ( $\lambda_{\text{máx}} = 310 \text{ nm}$ ), da turbidez, condutividade elétrica e da massa de lodo gerado durante a reação de ferrioxalato.

Os primeiros 90 min de tratamento com a reação de ferrioxalato ainda há indícios de corantes, enquanto que a partir de 120 min a presença desse poluente reduz quase em sua totalidade. Ou seja, o corante após este tempo de tratamento praticamente anula-se do efluente têxtil, pois processo alcança uma redução de 99% da absorvância dos corantes e do efluente (543, 624 e 625 nm), comprovando a eficácia da reação de ferrioxalato frente a redução deste poluente do efluente têxtil.

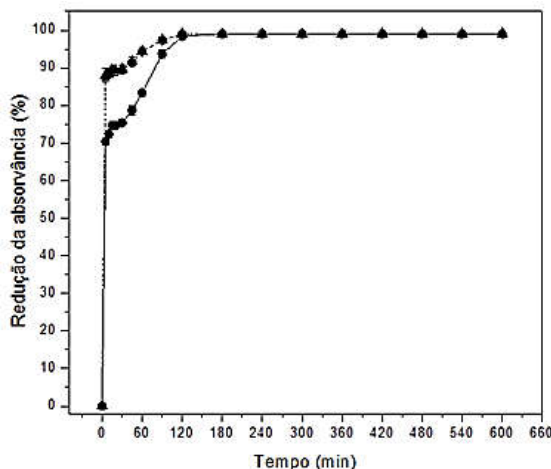


Figura 4.24 – Redução da absorvância dos corantes e do efluente têxtil (—●—) Corante Vermelho Procion HE7B (543 nm), (---○---) Corante Azul Procion HEGN 125% (624 nm) e (-▲-) Efluente Têxtil Real (625 nm). Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , agitação e sem controle de temperatura.

Na Figura 4.25 apresenta-se a cinética de redução dos compostos aromáticos simples e conjugado. Os compostos aromáticos demonstraram ser mais resistente durante o tratamento do efluente têxtil com a reação de ferrioxalato. Até 240 min de tratamento, o efluente têxtil apresenta indícios desses compostos. Após 360 min de tratamento o processo atingiu uma redução nas absorvâncias desses compostos: 94, 91, 93 e 91%, nos  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de 228, 254, 284 e 310 nm, respectivamente.



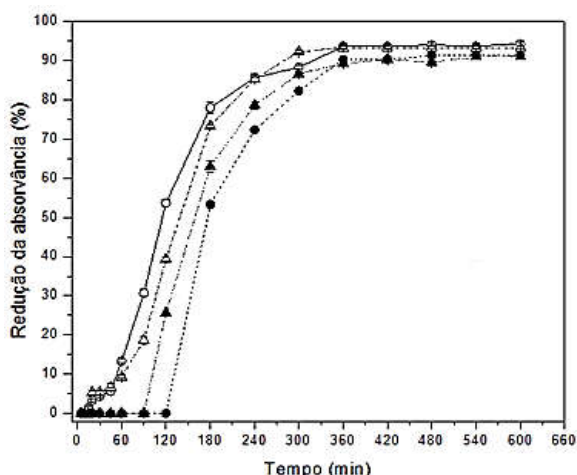


Figura 4.25 – Redução da absorvância dos compostos aromáticos simples e conjugado: Compostos aromáticos Simples (—○—) 228 nm, (—●—) 254 nm, (—△—) 284 nm e Composto Aromático Conjugado: (—▲—) 310 nm. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , agitação e sem controle de temperatura.

Para a análise da turbidez, verifica-se que ocorreu um aumento expressivo nos primeiros 15 min de reação, como apresentado na Figura 4.26, devido à presença de inúmeras partículas, formadas a partir da degradação de alguns compostos pela reação de ferrioxalato. No entanto, ao longo da reação, a saturação destas partículas no meio reacional, ocorre por causa da precipitação das mesmas, aumentando a transparência do efluente tratado.

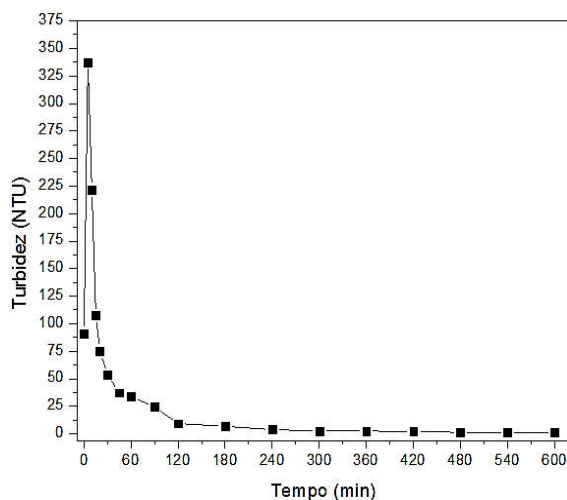


Figura 4.26 – Redução da turbidez durante o tratamento do efluente têxtil com a reação de ferrioxalato. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[Fe^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , agitação e sem controle de temperatura.

A condutividade elétrica apresentou um crescente aumento durante todo o teste cinético, como mostrado na Figura 4.27. Este aumento da condutividade pode estar associado à presença de íons contidos no efluente têxtil, como por exemplo, o NaCl, uma vez que, este encontra-se no efluente têxtil, tanto antes quanto após o tratamento (Tabela 4.2, Tabela 4.10, Figura 4.32 e Figura 4.33).

Durante toda a reação a quantidade de lodo descrece, como apresentado na Figura 4.26. Esta redução, esta relacionada com a degradação dos poluentes presentes no efluente têxtil, que possivelmente está sendo mineralizada, transformando-se em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos. O ácido oxálico proporciona uma maior regeneração do ferro, devido à formação de complexos capazes de inibir as interações indesejadas com os poluentes do efluente têxtil, diminuindo a formação de lodo, decorrente da precipitação do ferro com os materiais suspensos (MALATO *et al.*, 2009; CHENG *et al.*, 2011; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996). Módenes *et al.*, 2012 obtiveram redução na massa do lodo gerado durante o tratamento de um efluente de curtume aplicando o processo de foto-Fenton, a massa de lodo final obtida foi de 2,2 g L<sup>-1</sup> em 600 min de reação.

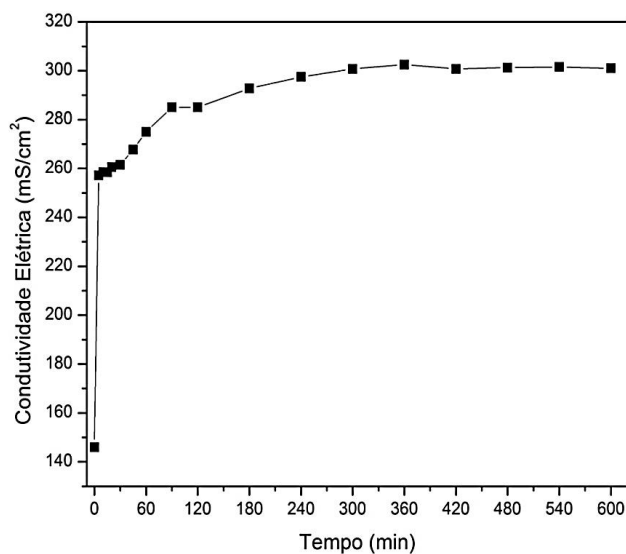


Figura 4.27 – Condutividade elétrica do efluente têxtil durante o tratamento. Condições experimentais: pH = 2,8, [Fe<sup>3+</sup>] = 0,17 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 8 g L<sup>-1</sup>, agitação e sem controle de temperatura.

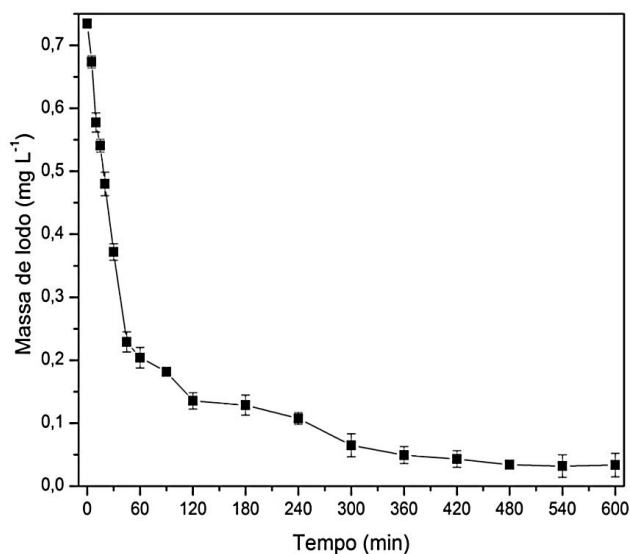


Figura 4.28 – Massa de lodo residual gerado durante o tratamento. Condições experimentais: pH = 2,8,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ g L}^{-1}$ , agitação e sem controle de temperatura.

## 4.6. Avaliação da toxicidade

### 4.6.1. Teste de ecotoxicidade com *Artemia salina*

Foram realizadas diluições (20, 40, 60, 80 e 100%) das amostras do efluente têxtil, antes e após o tratamento, para verificar a influência dessas diluições, assim como a influência do tempo de tratamento pela reação de ferrioxalato, na mortalidade do bioindicador *Artemia salina*. As amostras de efluente têxtil expostas ao teste foram obtidas durante a cinética de reação do presente estudo. O estudo das soluções obtidas na cinética foi realizado visando acompanhar o desempenho da toxicidade no decorrer do tempo de reação do ferrioxalato. A Figura 4.29, apresenta o número de *Artemia salina* mortas em função das diluições empregada para o efluente bruto e nos tratado em diferentes tempos de irradiação.

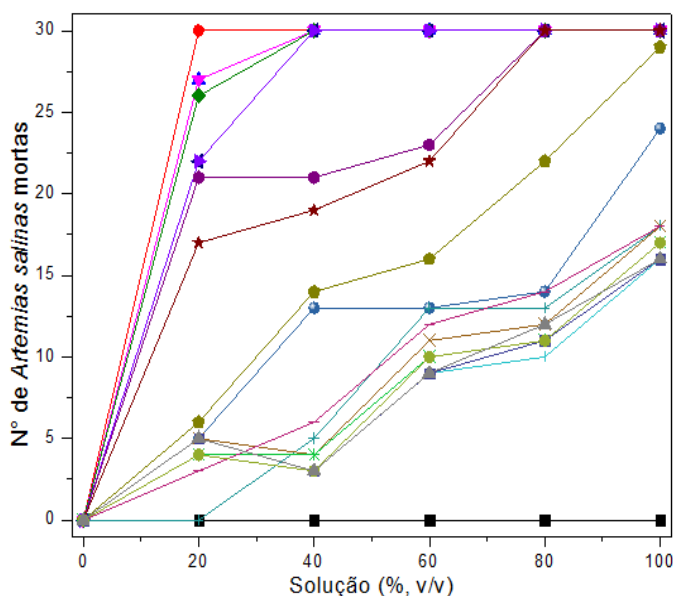


Figura 4.29 – Número total de *Artemias salinas* mortas em relação às diluições utilizadas para efluente têxtil antes e após tratamento com a reação de ferrioxalato.

(■) controle, (●) bruto, (▲) 5 min, (▼) 10 min, (◆) 15 min, (◀) 20 min, (▶) 30 min, (●) 45 min, (★) 60 min, (◆) 90 min, (●) 120 min, (⊕) 180 min, (⊗) 240 min, (✱) 300 min, (⊖) 360 min, (⊕) 420 min, (⊖) 480 min, (◆) 540 min e (▲) 600 min.

As respostas obtidas com a realização do teste não foram afetadas pela presença de sais apresentado pelo efluente têxtil (Tabela 4.6), pois o microcrustáceo escolhido é de água salgada. Deste modo, os resultados de toxicidade estão relacionados principalmente aos componentes tóxicos, ou seja, aos produtos que não foram completamente degradados durante o tratamento (PALÁCIO *et al.*, 2015). De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), uma substância é considerada tóxica quando os valores de  $DL_{50}$  são menores que 0,1 %, ou seja,  $DL_{50} < 1000$  ppm, em *Artemia salina* (LIMA *et al.*, 2009; MEYER *et al.*, 1982).

Com a quantidade de microcrutáceos mortos em cada diluição e tempo de reação, calculou-se a dose letal média ( $DL_{50}$ ), ou seja, a concentração da substância que provoca a morte de 50% dos organismos utilizados no ensaio, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.6.

As amostras do efluente bruto e tratado até o tempo de 60 min apresentaram alta toxicidade, devido à presença de espécies tóxicas, impossibilitando a estimativa da  $DL_{50}$ . Por isso, em tempos inferiores a 60 min a reação de ferrioxalato não é

adequada para diminuir a toxicidade. As amostras tratadas após os 90 min de reação apresentaram um aumento no valor da DL<sub>50</sub> até os 300 min. No tempo de 360 min a DL<sub>50</sub> tem um decréscimo, ocasionado pela completa degradação dos compostos aromáticos (Figura 4.25). A partir dos 420 min até os 600 min de reação o valor da DL<sub>50</sub> mantêm-se praticamente constante, não havendo indícios de toxicidade, devido a DL<sub>50</sub> ser maior que 0,1% (DL<sub>50</sub> > 1000 ppm). Portanto, após 90 min a reação é capaz de reduzir a toxicidade, comprovando a eficácia da reação de ferrioxalato quando utilizada para o tratamento de águas residuárias têxteis.

Tabela 4.6: Valores de DL<sub>50</sub> para o teste de ecotoxicidade do efluente têxtil

Tratamento	DL <sub>50</sub>	Intervalo de Confiança (95%)
Bruto	--	--
5 min a 60 min	--	--
90 min	47,07	(37;58)
120 min	70,47	(61;80)
180 min	83,37	(61;112)
240 min	89,44	(77;103)
300 min	92,83	(79;107)
360 min	82,14	(61;109)
420 min	96,35	(81;114)
480 min	95,64	(78;116)
540 min	92,83	(79;107)
600 min	94,57	(74;120)

#### 4.6.2. Teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

De acordo com a Tabela 4.7 e a Figura 4.30 evidencia-se que nos primeiros 30 min de reação, nas diluições de 10%, os valores dos índices de germinação aumentam de 30 para 69%, decorrente da diluição das amostras do efluente têxtil, porém após este período, decresce, sugerindo a formação de compostos nocivos. Não houve indícios de germinação nas amostras com diluições de 30% e 100%, evidenciando a presença de substâncias tóxicas no efluente têxtil.

Estes resultados podem estar relacionados à presença de sais no efluente têxtil. Concentrações elevadas de sais são consideradas como um fator de estresse para as plantas, uma vez que o excesso desencadeia a redução do potencial osmótico, proporcionando a ação dos íons sobre o protoplasma (RIBEIRO *et al.*,

2001). O aumento da salinidade provoca diminuição no potencial osmótico do solo, ocasionando uma baixa absorção de água pelas raízes (AMORIM *et al.*, 2002; LOPES & MACEDO, 2008).

Tabela 4.7: Índice de Germinação (IG) das sementes de alface nas amostras do efluente têxtil antes e após o tratamento com a reação de ferrioxalato

Tempo (min.)	Percentual do efluente				
	1%	3%	10%	30%	100%
Bruto	74	67	30	0	0
5 min	72	69	33	0	0
10 min	73	73	37	0	0
15 min	78	75	36	0	0
20 min	93	65	41	0	0
30 min	84	64	69	0	0
45 min	80	50	51	0	0
60 min	88	62	66	0	0
90 min	95	76	31	0	0
120 min	81	67	52	0	0
180 min	95	86	36	0	0
240 min	73	62	41	0	0
300 min	80	64	38	0	0
360 min	87	66	34	0	0
420 min	55	68	44	0	0
480 min	94	70	29	0	0
540 min	85	62	20	0	0
600 min	79	66	22	0	0

Utilizando a quantidade de sementes que não germinaram (Tabela 4.8), pode-se estimar a  $DL_{50}$  para o teste. Os valores de  $DL_{50}$  estão apresentados na Tabela 4.9 e, mostram que em 60 min de reação, o efluente têxtil apresentou-se menos nocivo quando comparado com o efluente têxtil bruto e os demais tempos de tratamento.

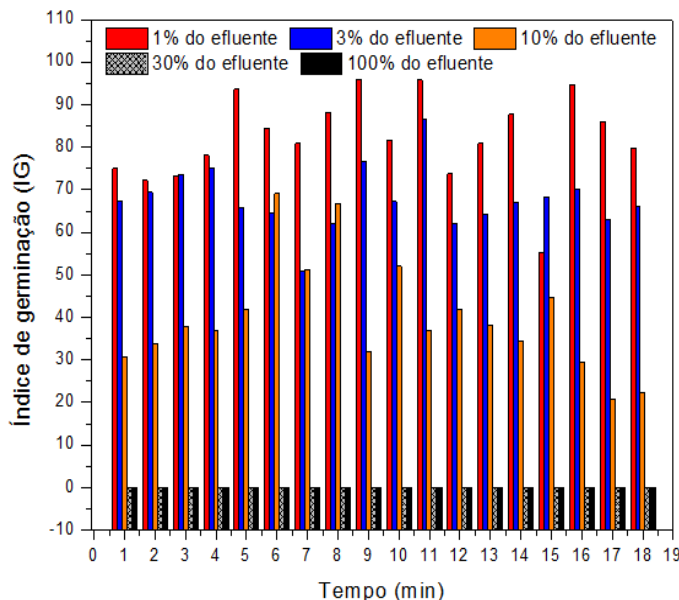


Figura 4.30 – Índice de germinação das sementes de alface em função da cinética de tratamento do efluente têxtil pela reação de ferrioxalato.

(1) efluente bruto; (2) 5 min; (3) 10 min; (4) 15 min; (5) 20 min; (6) 30 min; (7) 45 min; (8) 60 min; (9) 90 min; (10) 120 min; (11) 180 min; (12) 240 min; (13) 300 min; (14) 360 min; (15) 420 min; (16) 480 min; (17) 540 min; (18) 600 min.

Em soluções salinas, a água é retida osmoticamente, e à medida que a concentração de sais aumenta, esta água torna-se cada vez menos disponível para as plantas. As sementes também sofrem influência significativa sobre o alto teor de sais, especialmente de cloreto de sódio (NaCl), ocasionando a inibição da germinação devido a queda do potencial osmótico, provocando prejuízos irreversíveis as demais fases do processo (LIMA *et al.*, 2005). Assim, há necessidade de se utilizar outro tratamento combinado com a reação de ferrioxalato para a completa eliminação destes íons.

Tabela 4.8: Valores de DL<sub>50</sub> obtidos com o número de sementes de alface não germinadas em função do tempo de reação

Tratamento	DL <sub>50</sub>	Intervalo de Confiança (95%)
Bruto	15,39	(13;17)
5 min	15,59	(13;17)
10 min	15,39	(13;17)
15 min	15,02	(13;16)
20 min	16,31	(14;18)
30 min	16,47	(14;18)
45 min	16,1	(13;18)
60 min	17	(14;18)
90 min	12,49	(10;14)
120 min	14,91	(12;17)
180 min	13,24	(11;15)
240 min	15,45	(13;17)
300 min	15,79	(13;17)
360 min	14,42	(12;16)
420 min	16,47	(15;18)
480 min	15,54	(14;17)
540 min	14,13	(12;16)
600 min	14,42	(12;16)

## 4.7. Análises Espectrométricas

### 4.7.1. Análise de difração de raio-X (DRX)

O arquivo cristalográfico do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*): 780751 do cloreto de sódio (Figura 4.31) foi utilizado para comparação com os difratogramas do lodo residual de duas amostras: uma do efluente têxtil sem tratamento; outra do efluente têxtil tratado.

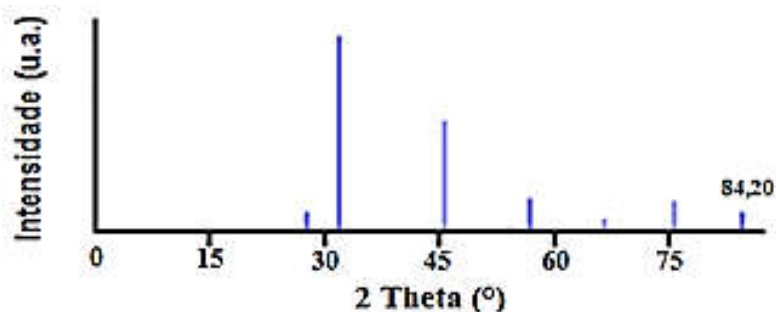


Figura 4.31 – Difratograma de raio-X do cloreto de sódio (NaCl), JCPDS n°: 780751.



O lodo residual do efluente tratado formou-se a partir da reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato nas melhores condições alcançadas até o momento: pH 2,8;  $H_2O_2 = 8 \text{ g L}^{-1}$ ;  $Fe^{3+} = 0,17 \text{ g L}^{-1}$ ; sem controle de temperatura, agitação e tempo de reação de 240 min. Ambos os difratogramas, do lodo residual antes e após o tratamento, estão apresentados nas Figuras 4.32 e 4.33, respectivamente.

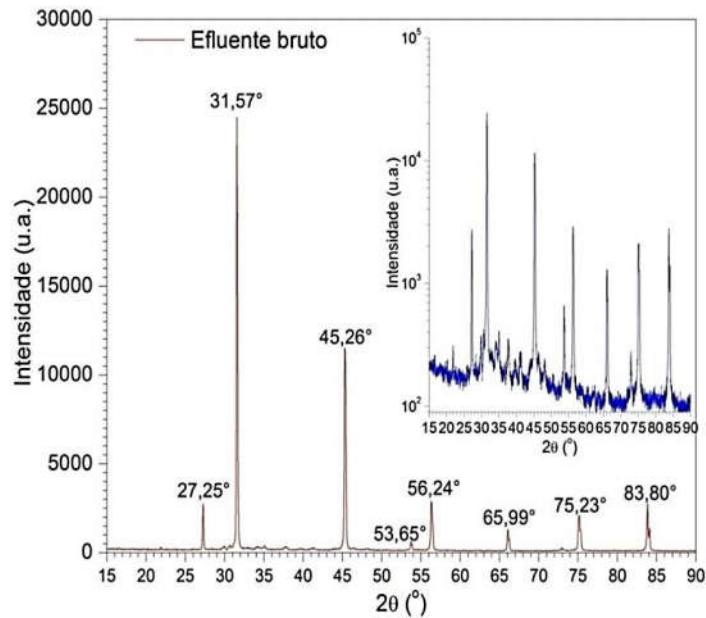


Figura 4.32 – Difratograma do lodo do efluente têxtil sem tratamento.

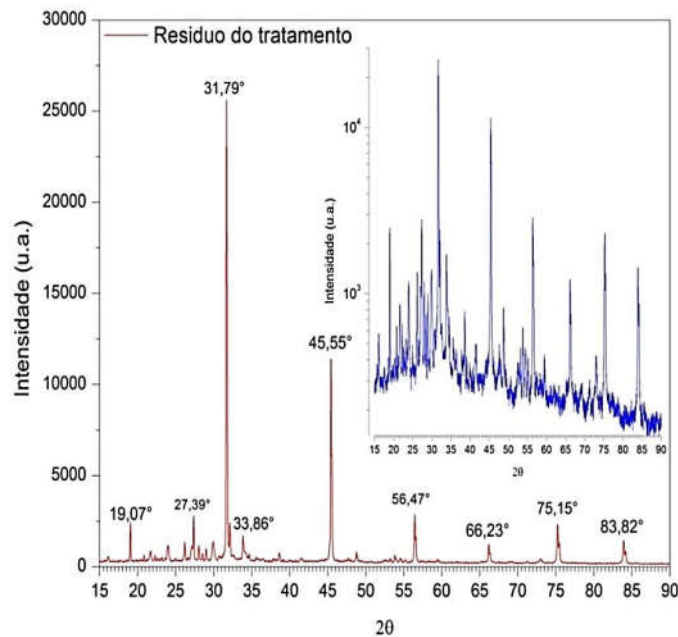


Figura 4.33 – Difratograma do lodo residual do efluente têxtil após o tratamento.

Em ambos os difratogramas, verifica-se que a principal fase cristalina encontrada corresponde ao cloreto de sódio, pois os planos de difração de maior intensidade identificados estão de acordo com os arquivos cristalográficos do JCPDS e com o *software* DIFFRAC.EVA.

Para uma melhor visualização da formação de subprodutos no efluente têxtil antes do tratamento, ampliou-se o eixo da intensidade (u.a), plotando-o em escala log para melhor identificação dos picos. A Figura 4.33 apresenta uma maior quantidade de palnos de difração quando comparado a Figura 4.32, estes planos de difração podem ser característicos da formação de subprodutos durante a degradação dos poluentes durante o tratamento com a reação de ferrioxalato e, devido estes apresentarem uma baixa intensidade, sua identificação pelo *software* DIFFRAC.EVA é dificultada.

#### 4.7.2. Análise de Infravermelho por transformada por Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi aplicada para acompanhar o comportamento das moléculas durante a formação do complexo de ferrioxalato e após o tratamento do efluente têxtil em 240 min. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.34.

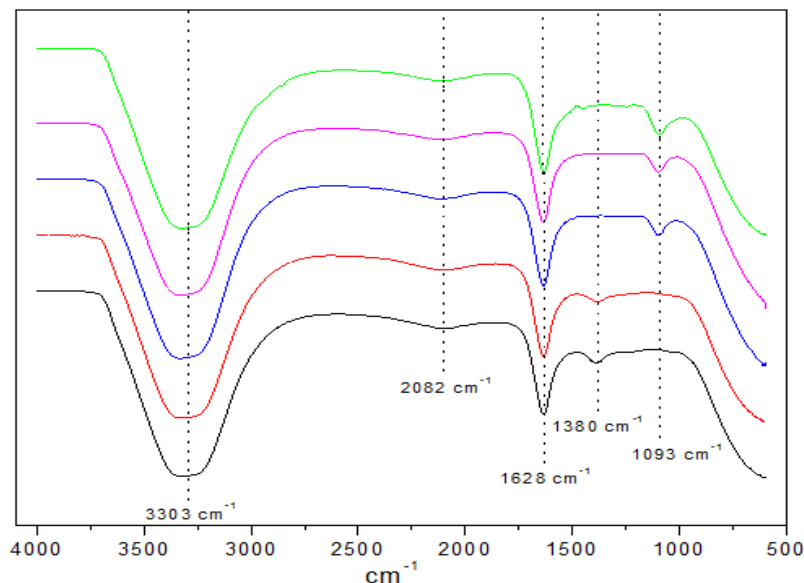


Figura 4.34 – Análises de FTIR para o efluente têxtil. (—) efluente bruto, (—) adição ácido oxálico, (—) ajuste pH, (—) adição cloreto férrico e (—) efluente tratado após 240 min.

Os espectros sofreram uma alteração significativa para as amostras analisadas. Identificaram-se a presença de cinco bandas discriminadas. A banda centrada em  $3303\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente pode ser atribuída ao estiramento O-H da água ou de outros compostos contendo o grupamento hidroxila. Uma vez que a água é a base das amostras analisadas, a banda se mostrou bastante característica e presente em todas as amostras utilizada na análise. Em  $2082\text{ cm}^{-1}$ , a banda pode estar associada às vibrações da deformação axial das duplas ligações e das deformações angulares das aminas, esta banda também se fez presente em todas as amostras analisadas. As bandas em  $1628\text{ cm}^{-1}$  estão provavelmente associadas às regiões das vibrações dos alcenos, presentes nos anéis aromáticos, estruturas presente na composição dos corantes (ver Figura 4.1). Em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , verifica-se outra banda, que se sugere ser do grupo metil ( $\text{CH}_3$ ); essa banda foi identificada somente nas amostras do efluente têxtil bruto e na amostra após a adição do ácido oxálico (PALUSZKIEWICZ & KWIAŁEK, 2001; RICHTER *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2009, AGARWAL *et al.*, 2006, MOVASAGHI *et al.*, 2008, SMIDT & MEISSEL, 2007).

Na amostra em que o pH do efluente foi ajustado para 2,8, ocorreu o desaparecimento da banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , surgindo outra em  $1093\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda, possivelmente pode ser atribuída aos ácidos carboxílicos (SKOOG, *et al.*, 2009) e sua presença se mantém nas demais amostras analisadas. Desta forma, sugere-se que para uma melhor identificação do que está sendo formado no efluente têxtil a partir do ajuste do pH, seja aplicada análises de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas - CG/MS.

#### 4.8. Análises físico-químicas do efluente têxtil tratado

A caracterização final do efluente têxtil tratado nas melhores condições operacionais da reação foto-Fenton com indução de ferrioxalato alcançadas no estudo: 240 min de reação; sob agitação; sem controle de temperatura;  $0,17\text{ g L}^{-1}$  concentração de  $\text{Fe}^{+3}$ ;  $8\text{ g L}^{-1}$  concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; pH inicial do meio reacional 2,8, é apresentada na Tabela 4.9, juntamente com os dados da caracterização inicial para comparação.

Tabela 4.9: Análises físico-químicas do efluente têxtil antes e após o tratamento

Parâmetro	Bruto	Tratado
Cor	1.966 mg L <sup>-1</sup> ±0,04	19,66 g L <sup>-1</sup> ±0,06
Alcalinidade	1.055 mg L <sup>-1</sup> ±1,85	ND
Temperatura	60°C ±0,92	55°C ±1,55
pH	10,46 ±0,15	2,8 ±1,23
Nitrogênio Total	343,27 mg L <sup>-1</sup> ±2,3	106,7 mg L <sup>-1</sup> ±1,55
Nitrogênio Amoniacal	108,50 mg L <sup>-1</sup> ±1,25	89,05 mg L <sup>-1</sup> ±2,15
Nitrogênio Orgânico	234,77 mg L <sup>-1</sup> ±2,45	17,65 mg L <sup>-1</sup> ±0,05
Nitrito	0,99 mg L <sup>-1</sup> ±0,02	0,20 mg L <sup>-1</sup> ±1,85
Nitrato	74,63 mg L <sup>-1</sup> ±0,85	24,63 mg L <sup>-1</sup> ±1,21
Fosfato Total	28,15 mg L <sup>-1</sup> ±3,21	23,57 mg L <sup>-1</sup> ±2,34
Ortofosfato	18,82 mg L <sup>-1</sup> ±1,34	12,15 mg L <sup>-1</sup> ±3,73
Cloretos	31.085 mg L <sup>-1</sup> ±4,73	16.250 mg L <sup>-1</sup> ±1,05
Turbidez	46,6 NTU ±0,05	1,25 NTU ±0,66
Condutividade Elétrica	154,2 mS ±0,36	301 mS ±1,41
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	6.038,40 mg L <sup>-1</sup> ±1,38	362,28 mg L <sup>-1</sup> ±1,52
Carbono Orgânico Total (COT)	1.162 mg L <sup>-1</sup> ±1,72	23,24 mg L <sup>-1</sup> ±2,6
Sulfato	1.200 mg L <sup>-1</sup> ±2,1	890 mg L <sup>-1</sup> ±1,02
Sólidos Totais (ST)	69,34 mg L <sup>-1</sup> ±0,47	4,22 mg L <sup>-1</sup> ±0,67
Sólidos Fixos (SF)	67,76 mg L <sup>-1</sup> ±0,47	4,11 mg L <sup>-1</sup> ±0,65
Sólidos Voláteis (SV)	1,58 mg L <sup>-1</sup> ±0,6	0,11 mg L <sup>-1</sup> ±0,56
Sólidos Dissolvidos (SD)	71,21 mg L <sup>-1</sup> ±0,6	4,16 mg L <sup>-1</sup> ±0,56
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)	69,42 mg L <sup>-1</sup> ±1,02	4,09 mg L <sup>-1</sup> ±2,02
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)	1,79 mg L <sup>-1</sup> ±2,18	0,06 mg L <sup>-1</sup> ±2,08
Sólidos Suspensos (SS)	0,36 mg L <sup>-1</sup> ±1,75	0,02 mg L <sup>-1</sup> ±1,35
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	0,19 mg L <sup>-1</sup> ±0,65	0,02 mg L <sup>-1</sup> ±0,35
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	0,17 mg L <sup>-1</sup> ±3,08	0,006 mg L <sup>-1</sup> ±1,08
Potássio (K)	22mg L <sup>-1</sup> ±6,45	11 mg L <sup>-1</sup> ±1,04
Cálcio (Ca)	53mg L <sup>-1</sup> ±3,02	47 mg L <sup>-1</sup> ±7,74
Ferro (Fe)	1mg L <sup>-1</sup> ±0,46	160 mg L <sup>-1</sup> ±1,64
Zinco (Zn)	0,65mg L <sup>-1</sup> ±0,22	0,59 mg L <sup>-1</sup> ±0,16
Níquel (Ni)	0,2mg L <sup>-1</sup> ±0,16	0,18 mg L <sup>-1</sup> ±0,10

\*ND: não identificado, devido ao baixo pH

A reação de ferrioxalato apresentou reduções satisfatórias para os poluentes do efluente têxtil, como por exemplo, o COT, cor, turbidez, DQO e os sólidos. Embora a redução de alguns parâmetros tenha sido significativa, verifica-se que apesar da redução de 56% dos cloretos, este ainda encontra-se em altas concentrações no efluente têxtil após o tratamento.

A redução do sulfato foi de 74%, porém sua presença é inevitável, uma vez que o pH inicial do efluente têxtil para o tratamento é ajustado com ácido sulfúrico, acarretando em um acúmulo maior deste poluente no efluente têxtil após o tratamento.

O fosfato, o nitrogênio amoniacal e o nitrato reduziram 83%, 82% e 33%, respectivamente. Os metais, como o potássio, cálcio, zinco e níquel, apresentaram reduções de 50, 11, 9, 10%, respectivamente, quando comparados com a concentração inicial. Já o ferro, apresentou uma elevada concentração ao final do tratamento, acarretada pela adição deste elemento a reação para atuar como catalisador.

## 5. Conclusão e Sugestão

### 5.1. Conclusão

Apesar de não ter sido realizado um número extensivo de experimentos para a reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato proposta para o tratamento do efluente têxtil utilizado, a metodologia de superfície de resposta possibilitou, de maneira direta e estatisticamente confiável, uma adequada estimativa das condições operacionais da reação na obtenção dos maiores percentuais de resposta para a redução da DQO e cor do efluente têxtil. Os modelos de resposta, polinomial de segunda ordem, como função das variáveis operacionais investigadas no DEC 3<sup>3</sup> apresentaram muito boa concordância com os resultados experimentais, de acordo com os coeficientes de correlação, entre outros indicadores estatísticos e ANOVA.

A eficiência da redução da DQO e cor do efluente têxtil durante o tratamento pela reação de ferrioxalato alcançou a ordem de 93% e 99%, respectivamente, quando o pH inicial do meio reacional foi 2,8; utilizando-se 8 g L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,17 g L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>, em solução sob agitação e sem controle de temperatura, durante 240 min de reação. Com o uso dessas condições foram alcançadas altas reduções de outros parâmetros físico-químicos conforme a caracterização final do efluente tratado.

Entretanto, dependendo do tempo da reação foto-Fenton induzida com ferrioxalato, a introdução deste efluente têxtil no ambiente poderia acarretar problemas à fauna aquática devido à toxicidade advinda de substâncias formadas durante a reação. Pelo teste de ecotoxicidade, constatou-se que somente após 90 min de tratamento a toxicidade do efluente têxtil se tornou baixa para o bioindicador. Pelo teste de fitotoxicidade, o efluente têxtil apresentou-se tóxico devido à elevada concentração de sais presente no efluente mesmo após o tratamento.

Os resultados obtidos ao longo do estudo impulsionam as pesquisas em busca de soluções para os problemas que se verificam durante o tratamento de efluentes provenientes de atividades têxteis por meio da reação foto-Fenton convencional.

## 5.2. Sugestão

A partir dos resultados obtidos quanto à redução dos poluentes, verificou-se que mesmo apresentando alta eficiência na redução de alguns parâmetros físico-químicos, tais como DQO e cor, nem sempre os métodos de tratamento são eficazes para proporcionar um efluente têxtil completamente tratado. Isso ocorre devido à complexidade apresentada na composição de efluentes de matrizes ambientais diversificadas. Por isso, a aplicação de técnicas emergentes, como por exemplo os POAs, são um grande desafio para a comunidade científica.

Nesse contexto, sugere-se:

- Aplicar a integração de processos: reação de foto-Fenton induzido com ferrioxalato a outros processos de tratamento, tais como adsorção, processos biológicos, dentre outros, para maior redução dos poluentes de efluentes têxteis;

Outras investigações são relevantes, tais como:

- Estudo da adição de outros ácidos orgânicos, tais como o EDTA, o EDDS e o citrato, na reação foto-Fenton induzida;
- Estudo do ajuste do pH inicial do meio reacional a partir de outros ácidos, tais como o ácido clorídrico, o nítrico, o acético, entre outros, na reação de foto-Fenton induzida, seja por ácido oxálico, seja por outros ácidos orgânicos.

## 6. Referências Bibliográficas

- ABIT. Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria têxtil e de confecção brasileira: cenários, desafios, perspectivas e demandas. 2013.** Disponível em: <[http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha\\_rtcc.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf)>. Acesso em: 02 de Out. 2014.
- AFONSO, R. **Biodegradação de corantes têxteis em efluente industriais pelo fungo Ganoderma SSP: um estudo cinético.** Londrina: Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 2010. 94 p. Dissertação (Mestrado).
- AGARWAL, R., TANDON, P., AND GUPTA, V.D. **Phonon dispersion in poly (dimethylsilane).** *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 691, p. 2902–2908, 2006.
- ALCÂNTARA, M.; R. DALTIN, D. A. **A química do processamento têxtil.** *Química Nova*, v. 19, p. 320-330, 1996.
- ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eleição de íons de cobre e mercúrio em diferentes sistemas.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011, Tese (Doutorado).
- AMARAL, F. M.; KATO, M.T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. **Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes.** *Bioresource Technology*, v. 163, p. 364–369, 2014.
- AMEEN, S.; SHAHEER AKHTAR, M.; HYUNG-KEE SEO; HYUNG-SHIK SHIN. **Solution-processed CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite as potent visible light photocatalyst for the degradation of bromophenol dye.** *Chemical Engineering Journal*, v. 247, p.193 -198, 2014.
- AMORIM, J.R.A.; FERNANDES, P.D.; GHEYI, H.R.; AZEVEDO, N.C. **Efeito da salinidade e modo de aplicação da água de irrigação no crescimento e produção de alho.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.37, n.2, p.167-176, 2002.
- AOUNI, A.; FERSI, C.; CUARTAS-URIBE, B.; BES-PÍA, A.; DHAHBI, M. **Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes.** *Desalination*, v. 297, p. 87 - 96, 2012.
- APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 15<sup>a</sup> Ed. New York, 1998.



- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil**. São Paulo: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 2, 1984.
- ARICA M. Y., BAYRAMOGLU G. **Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinussajor-caju***. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149 p. 499–507, 2007.
- ARSLAN, I; BALCIOGILU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. **Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes**. *Dyes and Pigments*, v. 47, p. 207 – 218, 2000.
- AYODELE, O. B.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H. **Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling**. *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 181–192, 2012.
- BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. **Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate system: effects of pH and oxalate**. *Environmental Science & Technology*, v. 33 p. 2418–2424, 1999.
- BARRERA, M.; MEHRVARB, M.; GILBRIDE, K. A.; MCCARTHY, L. H.; LAURSEN, A. E.; BOSTAN, V.; PUSHCHAK, R. **Photolytic treatment of organic constituents and bacterial pathogens in secondary effluent of synthetic slaughterhouse wastewater**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 1335-1350, 2012.
- BERGNA, G.; BIANCHI, R.; MALPEI, F. **GAC adsorption of ozonated secondary textile effluents for industrial water reuse**. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 4-5, p. 435-442, 1999.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. v.1, 305p.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. 18. Ed., São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, 1993, 764 p.
- BRITES-NÓBREGA, F. F.; POLO, A. N.B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Evaluation of**

- photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 61–66, 2013.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, vol. 1, nº. 3, p. 36–47, 2012.
- CAO, J.; WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L.; HAN, S. **Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution.** *Chemosphere*, v. 38, n. 3, p. 565-571, 2000.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.** *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.
- CHEN, J.P. WU, S. **Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties.** *Langmuir*, v.20, p.2233- 2242, 2004.
- CHEN, Y.; WU, F.; LIN, Y.; DENG, N.; BAZHIN, N.; GLEBOV, E. **Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 360–365, 2007.
- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. **Photodegradation of an azo dye of the textile industry.** *Chemosphere*, v. 48, p. 393-399, 2002.
- CRUZ, R. M. **Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000. 109 p. Dissertação (Mestrado).
- DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. **Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge.** *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, 2012.
- 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. I, Rede CYTED, La Plata, 2001.
- DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE).** *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 267-279, 2011.
- DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDES, M. A.; CASSANELLO, M. BOAVENTURA, R. A. R. VILAR, V. J. P. **Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using**

- ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater.** *Chemical Engineering Journal*, v. 277, p. 86-96, 2015.
- DUARTE, F.; MORAIS, V.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. **Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst.** *Chemical Engineering Journal*, v. 232, p. 34–41, 2013.
- DUESTERBERG, C.K., COOPER, W.J., WAITE, T.D. **Fenton-Mediated Oxidation in the Presence and Absence of Oxygen.** *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 5052-5058, 2005.
- DURÁN, A., MONTEAGUDO, J.M., AMORES, E. **Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 80, p. 42-50, 2008.
- ESPIÑOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PAULI, A. R.; PALÁCIO, SORAYA M. **Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards.** *Water, Air and Soil Pollution*, v. 226, p. 32, 2015.
- ESSAWY, A. A.; ALI, A. E. H.; ABDEL-MOTTALEB, M.S.A. **Application of novel copolymer-TiO<sub>2</sub> membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 547-552, 2008.
- FAUST, B.; HOIGNÉ, J. **Photolysis of Fe(III)-hidroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain.** *Atmospheric Environment*, v. 24, p. 79-89, 1990.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. G., **Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, v. 23, p.504-511, 2000.
- FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. **A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural.** *Revista Moda Palavra e-Periódico*, vol. 8, n.15, 2015
- GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; SILVA, A. E. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. **Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide.** *Solar Energy*, 83, p.316-322, 2009.

- GARG, V. K.; MOIRANGTHEM, A. RAKESH, K.; RENUKA, G. **Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste.** *Dyes and Pigments*, v. 63, n°3, p. 243-250, 2004.
- GOGATE, P.; PANDIT, A. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553 – 597, 2004.
- GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; YASSUO-KAMOGAWA, M. NOGUEIRA, A. R. A. **Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida.** *Química Nova*, v. 30, n°2, p.264-267, 2007.
- HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. **Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays.** *Environmental Science Technology*, v.11, p.714-719, 1977; Correction: v.12, p.417 for a discussion of this method, 1978.
- HAN, D.; WAN, J.; MA, Y.; WANG, Y.; HUANG, M.; CHEN, Y.; LI, D.; GUAN, Z.; LI, Y. **Enhanced decolorization of Orange G in a Fe(II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine.** *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 316–323, 2014.
- HEMA, M.; ARIVOLI, S. **Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon.** *International Journal of Physical Sciences*, v. 2, p. 10-17, 2007.
- HODAIFA, G.; OCHANDO-PULIDO, J. M; RODRIGUEZ-VIVES, S.; MARTINEZ-FEREZ, A. **Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil Mill wastewater treatment by Fenton-like process.** *Chemical Engineering Journal*, v. 220, p. 117–124, 2013.
- HUANG, X., BO, X., ZHAO, Y., GAO, B., WANG Y., SUN, S., YUE, Q., LI, Q. **Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal.** *Bioresource Technology*, v. 165, p. 116-121, 2014.
- IBRAHIM, D. S.; ANAND, A. P.; MUTHUKRISHNARAJ, A.; THILAKAVATHI, R.; BALASUBRAMANIAN, N. **In situ electro-catalytic treatment of a Reactive Golden Yellow HER synthetic dye effluent.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*.v. 1, p. 2-8, 2013.
- JEONG, J.; YOON, J. **pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate System.** *Water Research*, v.39, p. 2893–2900, 2005.

- KANG, S-F.; LIAO, C-H.; HUNG, H. **Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions.** *Journal Hazardous Materials*, v. 65, p. 317 - 333,1999.
- KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A. B.; SEKARAN, G. **Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes.** *Desalination*, v. 281, p. 438–445, 2011.
- KATSUMATA, H., KOIKE, S., KANECO, S., SUZUKI, T., OHTA, K. **Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, p. 1455-1461, 2010.
- KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBIKO, Y. **Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction.** *Chemical Engineering Journal*, v. 108, p. 269–276, 2005.
- KEEN, O. S.; BAIK, S.; LINDEN, K. G.; AGA, D. S.; LOVE, N. G. **Enhanced Biodegradation of Carbamazepine after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation.** *Environmental Science Technology*, v. 46, p. 6222–6227, 2012.
- KHANNA, A., SHETTY, V. K. **Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO<sub>2</sub> core–shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis.** *Solar Energy*, v. 99, p. 67-76, 2014.
- KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana.** *Polimeros: Ciência e Tecnologia*. v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.
- 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*, v. 71, nº.11, p. 3777-3783, 1949.
- KONG, S. WATTS, R. J.; CHOI, J. **Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide.** *Chemosphere*, v. 37, p. 1473-1482, 1998.
- KONSOWA, A. H.; OSSMAN, M. E.; CHEN, Y.; CRITTENDEN, J. C. **Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 181–185, 2010.

- LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H.; CAN, J. **The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquo iron(III) ion, and the p-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 43, p. 2430-2435, 1975.
- LAU, Y.Y., WONG, Y.S., TENG, T.T., MORAD, N., RAFATULLAH, M., ONG, S. A. **Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil.** *Chemical Engineering Journal*, v. 246, p. 383-390, 2014.
- LIMA, J. M.; SILVA, C. A.; ROSA, M. B.; SANTOS, J. B.; OLIVEIRA, T. G.; SILVA, M. B. **Prospecção fitoquímica de *Sonchus oleraceuse* sua toxicidade sobre o microcrustáceo *Artemia salina*.** *Planta Daninha*, v. 27, p. 7-11, 2009.
- LIMA, J. O. G.; MAYZA, A.; FRANÇA, M.; LOIOLA, H. G. **Implicações hidroquímicas da condutividade elétrica e do íon cloreto na qualidade das águas subterrâneas do semiárido cearense.** *Revista Virtual de Química*, v. 6, n°. 2, p. 279-292, 2014.
- LIMA, M.G.S.; LOPES, N.F.; MORAES, D.M.; ABREU, C.M. **Qualidade fisiológica de sementes de arroz submetidas a estresse salino.** *Revista Brasileira de Sementes*, v.27, n.1, p.54-61, 2005.
- LIU, C.W.; CHEN, Y.M.; CHIOU, Y.C.; LIU, C.K. **Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 570-576, 2007.
- LOPES, J.C.; MACEDO, C.M.P. **Germinação de sementes de sob influência do teor de substrato e estresse salino.** *Revista Brasileira de Sementes*, v.30, n.3, p.79-85, 2008.
- LOTITO, A. M.; SANCTIS, M.; IACONI, C.; BERGNA, G. **Textile wastewater treatment: Aerobic granular sludge vs activated sludge systems.** *Water Research*, v. 54, p. 337-346, 2014.
- LUCAS, M.S.; PERES, J.A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation.** *Dyes and Pigments*, v. 71, p. 236-244, 2006.
- LUGLIO, A. P. A; LOPES, B.E.V.; LEITE, M.R.; MARQUES, R.C. **Nasce a era do capital.** Caderno de Administração, Jul/Dez de 2007. 3-8 p.
- MACKERETH, F. J. H.; HERON, J.; TAILING, J. F. **Water analysis: some revised methods for limnologists.** Kendal, Titus Wilson & Son, 1978. 117 p.

- 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.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends**. *Catalysis Today*, v. 147, p. 1-59, 2009.
- MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-fenton e biológico integrados**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2013. 252 p. Tese (Doutorado)
- MANENTI, D. R., BORBA, F. H., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PALÁCIO, S. M., VILAR, V. J. P., BERGAMASCO, R. **Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-Fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil**. *Engevista*, v. 16, p. 420-431, 2014.
- MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M. **Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético**. *Engevista*, v. 12, p. 22-32, 2010.
- MANENTI, D.R.; SOARES, P.A.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. **Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment**. *Chemical Engineering Journal*, v. 266, p. 203-212, 2015.
- MENG, H.; HU, X.; NEVILLE, A. **A systematic erosion–corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design**. *Wear*, v. 263, p. 355 – 362, 2007.
- MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAN J. E.; JACOBSEN L. B.; NICHOLS, D. E.; McLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: **A convenient general bioassay for active plant constituents**. *Planta Médica*, v. 45, n°.1, p. 31-34, 1982.
- MEZZANOTTE, V.; FORNAROLI, R.; CANOBBIO, S.; ZOIA, L.; ORLANDINI, M. **Colour removal and carbonyl by-production in high dose ozonation for effluent polishing**. *Chemosphere*, v. 91, n. 5, p. 629–634, 2013.

- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. **Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system.** *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 1 – 9, 2012
- MÓDENES, A. N.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; SOUZA, C. S. P.; CRIPA, C. R. B. ; SANTOS, J. ; STEFFEN, V.; KROUMOV, A. D. **Adsorption of Direct of Yellow ARLE Dye by Activated Carbon of Shell of Coconut Palm: Diffusional Effects on Kinetics and Equilibrium States.** *International Journal Bioautomation*, v. 19, p. 187-206, 2015.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTÍN, I. **Photodegradation of reactive blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection.** *Chemical Engineering Journal*, v.162, p. 702–709, 2011.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 7<sup>a</sup> ed. New York: Wiley, 2008. 656 p.
- MOVASAGHI Z. S. REHMAN, D. I. UR REHMAN. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues.** *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 43, p. 134-179, 2008.
- NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. **Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the Precursors Formed in the Dark.** *Environmental Science & Technology*, v. 32, p.3282-3285, 1998.
- NING, XUN-AN; CHEN, H.; WU, J.; WANG, Y.; LIU, J.; LIN, M. **Effects of ultrasound assisted Fenton treatment on textile dyeing sludge structure and dewaterability.** *Chemical Engineering Journal*, v. 242, p. 102–108, 2014.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, v. 66, p. 86-91. 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** *Química Nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air.** Weinheim: Wiley-VchVerlag, 2003.



- PALÁCIO, S. N.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; OLIVERA, C. C.; GARCIA, J. C.; MANENTI, D. R. **Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado.** *Engevista*, v. 17, n. 3, p. 407-420, 2015.
- PALUSZKIEWICZ, C.; KWIATEK, W.M. **Analysis of human cancer prostate tissues using FTIR microscopy and SXIXE techniques.** *Journal of Molecular Structure*, v. 565–566, p. 329–334, 2001.
- PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. **Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for combined adsorption–sonocatalytic degradation of real textile wastewater.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 473–481, 2013.
- PARK, J. H., CHO, I. H., CHANG, S. W. **Comparation of Fenton and Photo- Fenton processes for livestock wastewater treatment.** *Journal of Environmental Science and Health*, v. 41, p.109-120. 2006.
- 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.
- PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. **Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de AL, CD, MO e PB por ETAAS.** *Química Nova*, v. 25, p. 246-253, 2002.
- PIGNATELLO, J. J. **Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.** *Environmental Science & Technology*, v. 26, n.5, 944-951, 1992.
- PIGNATELLO, J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1–84, 2006.
- PINHEIRO, H.M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters.** *Dyes and Pigments*, v. 61, p. 121-139, 2004.
- PRIETO, O.; FERMOSE, J.; NUÑEZ, Y.; DEL VALLE, J. L.; IRUSTA, R. **Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>.** *Solar Energy*, v. 79, p. 376-383, 2005.

- PUNZI, M.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. **Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 248, p. 30–35, 2012.
- RANE, N. R.; CHANDANSHIVE, V. V.; WATHARKAR, A. D.; KHANDARE, R. V.; PATIL, T. S.; PAWAR, P. K.; GOVINDWAR, S. P. **Phytoremediation of sulfonated Remazol Red dye and textile effluents by *Alternanthera philoxeroides*: An anatomical, enzymatic and pilot scale study.** *Water Research*, v. 83, p. 271-281, 2015.
- REPO, E.; RENGARAJ, S.; PULKKA, S.; CASTANGNOLI, E.; SUIHKONEN, S.; SOPANEN, M.; SILLANPÄÄ, M. **Photocatalytic degradation of dyes by CdS microspheres under near UV and blue LED radiation.** *Separation and Purification Technology*, v. 120, p. 206–214, 2013.
- RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F. B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.; BORBA, C. E. **Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 482, p. 693-701, 2015.
- RIBEIRO, M.C.C.; MARQUES, B.M.; AMARRO FILHO, J. **Efeito da salinidade na germinação de sementes de quatro cultivares de girassol (*Helianthus annuus*L.).** *Revista Brasileira de Sementes*, v. 23, n.1, p.281-284, 2001.
- RICHTER, T., STEINER, G., ABU-ID, M.H., SALZER, R., GERGMANN, R., RODIG, H., AND JOHANNSEN, B. **Identification of tumor tissue by FTIR spectroscopy in combination with positron emission tomography.** *Vibrational Spectroscopy*, v.28, p. 103–110, 2002.
- RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 15, p. 407-414, 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 Photobiological*, v.151, p. 129-135, 2002.
- RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; VÉLEZ, J.; BENÍTEZ, L. N.; PULGARÍN, C. **Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of**

- dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p.379–390, 2016.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. **Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water.** *Solar Energy*, v. 56, p. 439-443, 1996.
- SALEM, I. A. **Kinetics of the oxidative color removal and degradation of bromophenol blue with hydrogen peroxide catalyzed by copper(II)-supported alumina and zirconia.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 28, p. 153–162, 2000.
- SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. **Microwave and Fenton`s reagent oxidation of wastewater.** *Environmental Chemistry*, p.45-50. 2003.
- SAPKAL, R. T.; SHINDE, S. S.; MAHADIK, M. A.; MOHITE, V. S.; WAGHMODE, T. R.; GOVINDWAR, S. P.; RAJPURE, K. Y.; BHOSALE, C.H. **Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 114, p. 102–107, 2012.
- SARAVANAN, R.; GUPTA, V. K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. **Visible light degradation of textile effluent using novel catalyst ZnO/γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 1910–1917, 2014.
- SARAVANAN, R.; KHAN, M. M.; GUPTA, V. K.; MOSQUERA, E.; GRACIA, F.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. **ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 452, p. 126-133, 2015.
- SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARÍN, C. **Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted–biological treatment.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 40, p. 231–246, 2003.
- SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale.** *Journal of Environmental Management*, v. 164, p. 32-40, 2015.
- SILVEIRA, S. S. B.; SANTANNA, F. S. P. **Poluição Hídrica.** In: MARGULIS, S. (Ed) Meio Ambiente: aspectos técnicos e econômicos. Brasília: PNDU/IPEA, p. 57- 84, 1990.

- SINGH, R.; AHLAWAT, O. P.; RAJOR, A. **Identification of the potential of microbial combinations obtained from spent mushroom cultivation substrates for use in textile effluent decolorization.** *Bioresource Technology*, v. 125, p. 217–225, 2012.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** 6 Ed. Porto Alegre. Bookman, 2009, 1056 p.
- SMIDT E., K. MEISSEL. **The applicability of fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management.** *Waste Management*, v. 27, p. 268-276, 2007.
- SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J.P. **Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater.** *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 120 – 131, 2015.
- SOBRERO, M. S.; RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda com semillas de lechuga.** In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Ed., Chile. 2004.
- SOMENSI, C. A.; SIMIONATTO, E. L.; BERTOLI, S. L.; WISNIEWSKI, A.; RADETSKI, C. M. **Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 235–240, 2010.
- SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados.** São Paulo: Universidade de Engenharia de Lorena, 2006. Tese (Doutorado).
- SPUHLER, D.; ANDRÉS RENGIFO-HERRERA, J.; PULGARIN, C. **The effect of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, n. 1–2, p. 126-141, 2010.
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis.** 2. Ed. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, bull. v. 167, 1972.
- TANG, W. Z.; HUANG, C. P. **2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent.** *Environmental Technology*, v. 17, p. 1371 – 1378, 1996.

- UMAR, M.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S. **Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate.** *Waste Management*, v. 30, p. 2113-2121, 2010.
- VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies.** *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v.72, p. 289 - 302. 1998.
- VILAR, V.J.P.; PINHO, L.X.; PINTOR, A.M.A.; BOAVENTURA, R.A.R. **Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation process.** *Solar Energy*, v. 85, p. 1927-1934, 2011.
- WENG, CHIH-HUANG; LIN, YAO-TUNG; YUAN, HO-MIEN. **Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, p. 970–977, 2013.
- YETILMEZSOY, K.; DEMIREL, S.; VANDERBEI, R. J. **Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171 p. 551–562, 2009.
- ZAPATA, A.; OLLER, I.; RIZZO, L.; HILGERT, S.; MALDONADO, M. I.; SÁNCHEZPÉREZ, J. A.; MALATO, S. **Evaluation of operating parameters involved in solar photo Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, p. 292- 298, 2010.
- ZHANG, J.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; QUAN, X., ZHAO, H.; ZHANG, Y. **Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluent using Fenton-coagulation process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 274, p. 198–204, 2014.