



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

VICTÓRIA FERNANDES LEMOS

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO PÓS-
TRATAMENTO DE REATORES ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS TRATANDO
O CORANTE AZO RR2**

FORTALEZA

2016

VICTÓRIA FERNANDES LEMOS

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO PÓS-TRATAMENTO
DE REATORES ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS TRATANDO O CORANTE AZO
RR2

Monografia apresentada à Coordenação do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheira Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- L579a Lemos, Victória Fernandes.
Avaliação de processos oxidativos avançados no pós-tratamento de reatores anaeróbios e microaeróbios tratando o corante AZO RR2 / Victória Fernandes Lemos. – 2016.
89 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.
Coorientação: Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva
1. Foto-fenton. 2. Fotoquímica. 3. Microaeração. I. Título.

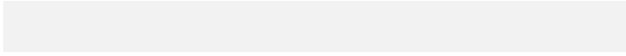
VICTÓRIA FERNANDES LEMOS

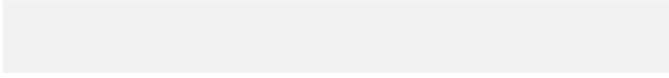
AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO PÓS-TRATAMENTO
DE REATORES ANAERÓBIOS E MICROAERÓBIOS TRATANDO O CORANTE AZO
RR2

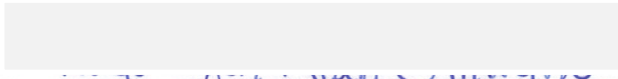
Monografia apresentada à Coordenação do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenharia Ambiental.

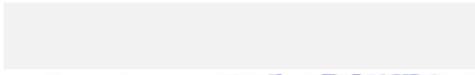
Aprovada em 15 / 02 / 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)


Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais,
Maristela e Murilo, aos familiares, em especial
a minha avó Francisca.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar fé, sabedoria, determinação e por me guiar, iluminar e proteger durante todas as etapas da minha vida.

À minha mãe, Maristela, por ser o exemplo de mulher no qual eu me espelho, por todo amor a mim dedicado, pelas palavras encorajadoras, pelo conforto e por todos os valores que me deu.

Ao meu pai, Murilo, por todo o amor, por todos os abraços, por sempre buscar o melhor para mim e pela compreensão da minha ausência.

Às minhas avós Francisca e Maria do Carmo, por todo o afeto, por todas as conversas encorajadoras, por todas as orações, por sempre compreenderem meus medos e ambições, por me orientarem e por serem uma das minhas maiores inspirações.

Ao meu tio Nazareno (*in memoriam*) por sempre acreditar em mim.

Às minhas primas, Denise e Dileia, por sempre estarem presentes e me proporcionarem inúmeros momentos de alegria.

À minha tia Miriam por ser sempre a louca que diverte a família e por toda a torcida por mim.

Aos minhas amigas Mônica, Camila, Suzana e Eduarda, pela boa convivência, pelos conselhos e por fazerem parte da história de aventura que é sair da casa dos pais.

Ao Prof. Dr. André Bezerra, pela confiança em mim depositada, pela contribuição em meu crescimento profissional e pela orientação na presente monografia.

Aos Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues, por todas as orientações, discussões, planejamento ao longo da pesquisa e pelos momentos de risadas, descontração e incentivo. O senhor foi fundamental na concepção deste trabalho.

Às companheiras Amanda, Yanne e Yasmim pela ajuda nas análises, monitoramento do reator, pelos questionamentos levantados e principalmente pela amizade.

Aos companheiros de laboratório, Daniel, Gilmar, Antônio, João Paulo, Luciane, Diego e Ricardo por sempre se disporem a ajudar e pela amizade.

Aos amigos do curso de graduação Diana, Ana Zélia, Mariana, Naassom, Kilvia, Thairianny, Raquel, Eric pela amizade construída e pelos momentos vividos ao longo destes 5 anos.

A todos os professores do Curso de Engenharia Ambiental pelo conhecimento repassado.

E a todos que de alguma forma contribuíram para concepção deste trabalho.

RESUMO

As indústrias têxteis representam um forte setor econômico no mundo, porém seus efluentes apresentam características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas devido principalmente aos corantes e pigmentos utilizados nas etapas de tingimento e estamparia. O presente estudo teve como objetivo geral avaliar os processos oxidativos avançados do tipo fotoquímico e foto-fenton no pós-tratamento de reatores anaeróbios e microaeróbios tratando o corante azo *Reactive Red 2* (RR2). Os estudos de remoção de cor foram realizados em um fotoreator de geometria anelar com volume útil de aproximadamente 400 mL, constituído de um tubo de quartzo central que comportava em seu interior uma lâmpada UV-C Philips de $\lambda = 254$ nm e potência de 60 W. Os ensaios foram realizados em batelada com ciclos de 30 minutos. Os experimentos com UV/H₂O₂ foram todos realizadas sem ajuste de pH, variando-se somente as concentrações do peróxido de hidrogênio com o intuito de avaliar sua influência na remoção de cor e DQO do efluente sintético. Durante as investigações realizados com o processo foto-fenton no pós-tratamento do efluente foram avaliados os efeitos do pH, da concentração de H₂O₂ e também da razão H₂O₂/Fe²⁺. Nos resultados obtidos no reator UASB não foi possível observar o efeito da microaeração quanto ao desempenho na descoloração e na mineralização do efluente sintético utilizado. No que concerne ao processo fotoquímico, os ensaios mostraram que é um processo efetivo na remoção de cor e que a eficiência deste se eleva com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio dentro da faixa considerada (200 a 1000 mg/L). Por meio das varreduras, foi possível concluir que o processo mineraliza os compostos aromáticos presentes na faixa UV do espectro eletromagnético e que quebra os grupos cromóforos do corante utilizado, uma vez que também ocorre a redução no pico característico deste. Referente ao processo foto-fenton, foi possível perceber a grande influência do pH nas eficiências de remoção de cor, sendo este, um parâmetro limitante do processo, pois as eficiências ótimas são obtidas em uma estreita faixa de pH, de 2,5 a 3. Tal característica meio que limita a real aplicação deste processo para efluentes têxteis reais, os quais são conhecidos por sua natureza alcalina. De todo modo, nos ensaios de pós-tratamento com os POAs foram obtidas remoções de cor superiores a 90%, evidenciando o elevado potencial de aplicação dessa tecnologia, principalmente a UV/H₂O₂.

Palavras-Chave: Foto-fenton, fotoquímico, microaeração, remoção de cor, RR2.

ABSTRACT

Textile industries represent a strong economic sector in the world, but their effluents exhibit toxic, mutagenic and carcinogenic characteristics, because the dye concentrations and silk-screen. This paper had main goal to measure the advanced oxidative process in the photochemical and photo-fenton type on the post-treatment of anaerobic and microaerophilic conditions reactors treating the dye azo Reactive Red 2 (RR2). The color removal studies were performed on a photoreactor annular geometry with volume of approximately 400 mL, consisting of a central quartz tube holding inside a UV-C Philips lamp $\lambda = 254$ nm and power 60 W. Trials were performed in batch cycles with 30 minutes. The trials with UV/H₂O₂ were realized without pH adjustment, ranging hydrogen peroxide concentration purposing to evaluate the color removal and COD effects in the synthetic effluent. During the studies realizes with photo-fenton process on the post-treatment of effluent was evaluated the pH effects, hydrogen peroxide concentration and the relation H₂O₂/Fe²⁺. In the results obtained on UASB reactor, microaeration effects can not be observed about the performance in discoloration and mineralization of the synthetic sewage used. Regarding the photochemical process, the tests showed that the process is effective in color removing and that the efficiency of this increases with the concentration of hydrogen peroxide within the considered range (200 to 1000 mg / L). Through scans, it was concluded that the process mineralized aromatic compounds present in the UV range of the electromagnetic spectrum and that breaks the chromophoric groups of the dye used, since it also occurs a reduction in this characteristic peak. Regarding the photo-Fenton mode was possible to see the influence of pH in the color removal efficiency, being this, the limiting parameter of the process, because the better color removals are obtained in the narrow range at the pH 2,05 to 3,0. This characteristic limits the application of this process to actual real textile effluents, which are known for their alkaline nature. In general, the post-treatment trials with POAs color removal over 90% were obtained, demonstrating the high potential for application of this technology, especially UV/H₂O₂.

Keywords: Photo-Fenton, photochemical, microaerophilic conditions, color removal, RR2

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Participação das regiões e estados na Receita Operacional Líquida (ROL) da Indústria Têxtil do Brasil - 2011.....	18
Figura 2 – Etapas mais comuns do processo têxtil e seus principais poluentes.....	20
Figura 3- Fórmula estrutural dos corantes <i>Reactive Red 2</i>	24
Figura 4- Fórmula estrutural dos corantes <i>Reactive Blue 5</i>	25
Figura 5 – Estrutura química <i>Reactive Red 2</i>	41
Figura 6 – Estrutura química do mediador redox AQDS	42
Figura 7 – Esquema ilustrativo do reator UASB	43
Figura 8 – Reator UASB utilizado no experimento.....	44
Figura 9 – Lodo de inóculo	44
Figura 10 – Esquema ilustrativo do fotoreator	47
Figura 11 – Foto reator utilizado nos experimentos	47
Figura 12 – Espectrofotômetro e centrífuga utilizados.....	49
Figura 13- Eficiências de descoloração da Fase I com a variação de concentração de H_2O_2	54
Figura 14 – Espectro de absorção na região UV + visível em tempo de 30 minutos do efluente têxtil sintético antes e após o tratamento H_2O_2 /UV Fase I.	56
Figura 15 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 1000$ mg/L – Fase I..	56
Figura 16- Eficiências de descoloração da Fase II com fotólise direta.....	59
Figura 17 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para fotólise direta – Fase II.....	59
Figura 18- Eficiências de descoloração da Fase II com H_2O_2	60
Figura 19 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para H_2O_2 – Fase II.....	60
Figura 20- Aspecto visível de descoloração da Fase II com UV (A) e H_2O_2 (B).	61
Figura 21- Eficiências de descoloração da Fase II com a variação de concentração de H_2O_2	61
Figura 22 – Espectro de absorção na região UV + visível em tempo de 30 minutos do efluente têxtil sintético antes e após o tratamento H_2O_2 /UV Fase I.	62
Figura 23 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 1000$ mg/L – Fase II.	62
Figura 24 - Espectro de absorção na região UV + visível no tempo de 30 min para fotólise direta, só H_2O_2 e UV/ H_2O_2 – Fase II.....	64
Figura 25- Eficiências de descoloração da Fase III com fotólise direta.	65
Figura 26- Aspecto visível de descoloração da Fase III com UV.....	65
Figura 27 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para fotólise direta – Fase III.....	66
Figura 28- Eficiências de descoloração da Fase III com H_2O_2	67
Figura 29- Aspecto visível de descoloração da Fase III com H_2O_2	67
Figura 30- Eficiências de descoloração da Fase IV com a variação de concentração de H_2O_2	68
Figura 31 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 5000$ mg/L – Fase IV	69
Figura 32 – Efluente sintético da Fase IV após o tratamento UASB (A) e pós-tratamento UV/ H_2O_2 5000 mg H_2O_2 mg/L (B) em $t=30$ min.	69
Figura 33 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da H_2O_2/Fe^{2+} pH ≈ 7	71
Figura 34 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da H_2O_2/Fe^{2+} pH ≈ 3	71

Figura 35 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e H_2O_2/Fe^{2+} 20 e pH 7 – Fase I.....	72
Figura 36 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e H_2O_2/Fe^{2+} 1 e pH 3 – Fase I.....	73
Figura 37 - Eficiências de descoloração da Fase II com a variação da H_2O_2/Fe^{2+} pH ≈ 3	75
Figura 38 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e H_2O_2/Fe^{2+} 20 e pH 3 – Fase II.....	76
Figura 39 - Eficiências de descoloração da Fase II com a variação da $C_{H_2O_2}$ com $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$	76
Figura 40 - Eficiências de descoloração da Fase IV com a variação da $C_{H_2O_2}$ com $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$	78
Figura 41 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e H_2O_2/Fe^{2+} 20 e pH 3 – Fase IV.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de manufaturados têxteis - 2011	17
Tabela 2 – Características de efluentes gerados nas etapas do processo têxtil	21
Tabela 3 - Características de efluentes têxteis mistos.....	21
Tabela 4 - Regiões do espectro eletromagnético e relação entre o comprimento de onda e cor.....	25
Tabela 5 – Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos.....	36
Tabela 6 – Solução de micronutrientes.....	41
Tabela 7 – Solução de macronutrientes	42
Tabela 8 – Condições de operação do reator UASB	45
Tabela 9 – Condições dos ensaios com o foto-fenton	48
Tabela 10 - Condições de ensaios com fotoquímico	50
Tabela 11 – Desempenho do sistema biológico durante o tratamento do efluente sintético contendo o corante RR2.	51
Tabela 12 – Estudos cinéticos no processo fotoquímico Fase I.....	57
Tabela 13 – pH no efluente UASB e após o processo fotoquímico – Fase I.....	58
Tabela 14 – Estudos cinéticos no processo fotoquímico, fotólise direta e oxidação por peróxido de hidrogênio - Fase II.....	63
Tabela 15 – Estudo cinético fotólise direta e oxidação por H ₂ O ₂ Fase III.....	66
Tabela 16 – Estudo cinético do processo fotoquímico - Fase IV	69
Tabela 17 – Estudos cinéticos no processo foto-Fenton – Fase I.	73
Tabela 18 – Estudos cinéticos no processo foto-Fenton na Fase II para diferentes relações H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ e C _{H2O2}	77
Tabela 19 – Estudos cinéticos no processo foto-Fenton na Fase IV para diferentes relações H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ e C _{H2O2} .	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	– Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
AGV	– Ácidos Graxos Voláteis
AOX	– Organohalogenados Adsorvíveis
AQDS	– Antraquinona-2,6-disulfonato
AT	– Alcalinidade Total
DTPA	– Dietilenotriaminopentacético
E	– Eficiência
EDTA	– Etilenodiaminotetracético
Fe	– Ferro
Fe ²⁺	– Íon de ferro (II)
H ₂ O ₂	– Peróxido de hidrogênio
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	– Relação peróxido de hidrogênio e íon de ferro (II)
K _{app}	– Taxa de descoloração
Labosan	– Laboratório de Saneamento Ambiental
MR	– Mediador Redox
•OH	– Radical hidroxila
OMS	– Organização Mundial de Saúde
PIB	– Produto Interno Bruto
POA	– Processos Oxidativos Avançados
ROL	– Receita Operacional Líquida
RR2	– <i>Reactive Red 2</i>
SEMACE	– Superintendência Estadual do Meio Ambiente
TDH	– Tempo de Detenção Hidráulica
UFC	– Universidade Federal do Ceará
UV	– Ultravioleta
UV/ H ₂ O ₂	– Ultravioleta e Peróxido de Hidrogênio
VBPI	– Valor Bruto da Produção Industrial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	A indústria têxtil	16
3.2	Características e composição dos efluentes têxteis.....	19
3.3	Corantes.....	22
3.3.1	<i>Classificação dos corantes</i>	22
3.4	Métodos de medição de cor	25
3.5	Processos de remoção de cor de efluentes têxteis.....	26
3.5.1	<i>Métodos biológicos de descoloração de efluentes têxteis</i>	26
3.5.2	<i>Métodos não biológicos de descoloração de efluentes têxteis</i>	28
3.6	Tratamento de efluentes têxteis em reatores anaeróbios.....	31
3.7	Processos Oxidativos Avançados	35
4	MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1	Composição do Efluente Sintético	40
4.1.1	<i>Lodo de inóculo</i>	44
4.1.2	<i>Procedimento experimental da etapa biológica</i>	44
4.1.3	<i>Análises</i>	45
4.2	Fotoreator	46
4.2.1	<i>Procedimento experimental do pós-tratamento com os processos UV/H₂O₂ e foto-fenton</i>	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Aplicação do sistema anaeróbio e microaeróbio do tratamento do efluente sintético	51
5.2	Aplicação do processo fotoquímico	54
5.3	Aplicação do processo foto- Fenton	70
6	CONCLUSÕES	81
7	SUGESTÕES.....	83
8	BIBLIOGRAFIA	84

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um setor de grande importância em muitos países (FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006). No Brasil, o setor tem desempenhado uma função de grande relevância no processo de desenvolvimento ao longo dos anos, com destaque para região Nordeste, que tem atraído muitas empresas devido a política de incentivos fiscais, em especial o estado do Ceará (VIANA, 2005).

Diante do consumo elevado de produtos têxteis a produção é elevada. Como consequência, são gerados volumes significativos de resíduos sólidos, líquidos e gasosos.

Sendo reconhecida pelo elevado consumo de água e energia, cerca de 15% do consumo industrial, a indústria têxtil é um dos principais agentes poluidores de corpos de água devido a elevadas concentrações de sais, sólidos suspensos totais, cor, demanda química de oxigênio (DQO), nutrientes e compostos tóxicos, como, por exemplo, surfactantes, compostos orgânicos clorados e metais pesados (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b; CORREIA; STENPHENSON; JUDD, 1994; SILVA FILHO, 2006; FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006).

Estima-se que 10^9 kg de corantes são anualmente produzidos no mundo, dos quais 70% pertencem à classe dos corantes azo (-N=N-) (ZOLLINGER, 1987 *apud* DOS SANTOS, 2005). Normalmente, os corantes são utilizados em solução e devem ter como principais características a estabilidade quando exposto a luz, distribuição uniforme, elevada fixação e serem de difícil degradação, a fim de resistir as lavagens (CARREIRA, 2006 *apud* HASSEMER, 2006), sendo assim de difícil tratabilidade.

Como alternativa para tratar esses efluentes, apresentam-se sistemas biológicos e não biológicos. Dentre os biológicos, encontram-se os aeróbios, que são poucos eficientes na remoção de cor pelas bactérias aeróbias, e os anaeróbios, que podem chegar a descolorir efetivamente os corantes (FIRMINO, 2009).

Porém, os processos biológicos anaeróbios não promovem a biodegradação das aminas aromáticas, produtos da quebra das ligações azo. Estas podem ser mineralizadas em processos aeróbios ou oxidativos. Visto que essas aminas são poluentes, normalmente carcinogênicas, é importante realizar o pós-tratamento.

Sendo a remoção total da cor de difícil obtenção em processos biológicos e as aminas aromáticas produtos característicos da degradação de corantes no tratamento de efluente têxtil por processos anaeróbios, torna-se necessário um pós-tratamento. Como opção, surge nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação em que são envolvidas espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila (MARTINS,2011). Dentre os POA's conhecidos, o fotoquímico e foto-fenton foram estudados nesta pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar os processos oxidativos avançados do tipo fotoquímico e foto-fenton no pós-tratamento de reatores anaeróbios e microaeróbios tratando o corante azo Reactive Red 2 (RR2).

2.2. Objetivos Específicos

- a) Estudar a descoloração do corante *Azo Reactive Red 2* (RR2) em sistema anaeróbio e microaeróbio;
- b) Verificar a aplicação dos processos oxidativos avançados do tipo UV/H₂O₂ e foto-fenton como pós-tratamento de sistemas biológicos;
- c) Avaliar os efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em processos fotoquímicos (UV/H₂O₂);
- d) Estudar os efeitos da relação H₂O₂/Fe²⁺, da concentração de H₂O₂ e do pH na remoção do corante RR2 em processos foto-fenton.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A indústria têxtil

A indústria têxtil é um setor de grande importância em muitos países (FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006). O processo de industrialização iniciou no final do século XX e teve o setor têxtil como propulsor do desenvolvimento de vários países, dentre estes o Brasil (MICHELLON, 1999 *apud* MELLO, 2004; MOUTINHO; CAMPOS, 1999 *apud* VILAR *et al.*, 2014).

Diante da Primeira Guerra Mundial, houve uma desaceleração de investimento e redução das importações fazendo com que a capacidade instalada fosse utilizada, consolidando, dessa forma, o setor têxtil (CLEMENTINO, 2012).

A partir da década de 1980, houve um grande processo de integração entre os mercados mundiais devido à globalização. Em busca de mão de obra mais barata no mundo, necessidade de baixa qualificação do trabalhador e infraestrutura com poucos pré-requisitos, uma grande parcela de produção da Indústria Têxtil migrou dos grandes pólos, Estados Unidos, Japão e União Europeia (BEZERRA; OLIVEIRA; LOURENÇO, 2014).

No ano de 1997, o Brasil estava entre os dez maiores produtores mundiais do setor têxtil. Em 1999, ocupou a sétima posição na produção de tecidos planos e de fios e a terceira posição na produção de malha (GORINI, 2000). Em 2002, o setor têxtil representou 4,0% do PIB nacional, 10,6% do PIB industrial. Já em 2004, devido ao grande crescimento das exportações, o setor têxtil e de confecções foi responsável por US\$ 2,08 bilhões das exportações, superando os 26% o desempenho do ano anterior (VIANNA, 2005).

Segundo a Abit (2015), cerca de US\$ 744 bilhões (Fonte: OMC, 2015) foram movimentados pelo setor têxtil e de confecção mundial em transações entre países. O Brasil ocupa a quinta maior indústria têxtil do mundo e quarta maior em confecção (ABIT, 2015). Entretanto, a produção brasileira é essencialmente direcionada para o mercado interno, ocupando, assim, uma posição de pouca importância entre os países exportadores, possuindo apenas 1% das exportações (BEZERRA; OLIVEIRA, LOURENÇO, 2014).

Atualmente, gera aproximadamente 1,7 milhões de empregos diretos no país (ABIT, 2015). Além disso, ocupa o 5º lugar na produção mundial de têxteis, apresentando 2,4% do total, como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Produção mundial de manufaturados têxteis - 2011

Países	Quantidade Produzida ⁽¹⁾ (1.000 t)	%
1. China/Hong Kong	41.461	50,2
2. Índia	5.669	6,9
3. Estados Unidos	4.403	5,3
4. Paquistão	2.996	3,6
5. Brasil	2.011	2,4
6. Indonésia	1.952	2,4
7. Taiwan	1.874	2,3
8. Turquia	1.545	1,9
9. Coréia do Sul	1.483	1,8
10. Tailândia	933	1,1
11. México	759	0,9
12. Bangladesh	663	0,8
13. Itália	636	0,8
14. Rússia	562	0,7
15. Alemanha	448	0,5
Sub-total	67.394	81,6
Outros	15.152	18,4
Total	82.546	100,0

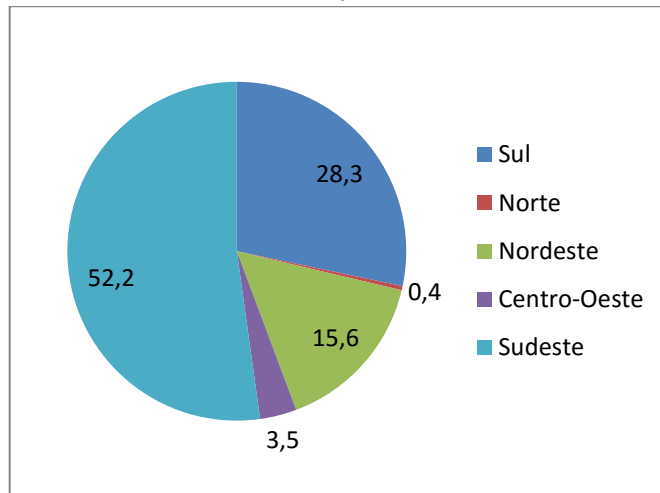
Fonte: Fiber Organon, disponibilizado por IEMI (2013).

Notas: (1) Calculado com base no consumo industrial de fibras e filamentos

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2013), o único país da América do Sul com posição de destaque na produção têxtil mundial é o Brasil. Bezerra (2014) afirma que a indústria têxtil é responsável por 2,0% do Valor Bruto da Produção Industrial (VBPI) e 3,8% dos empregos da Indústria de Transformação. No cenário nordestino, ocupa maior expressividade, representando 3,4% do VBPI e 5,0% dos empregos da Indústria de Transformação regional (IBGE, 2014 *apud* BEZERRA, *et al.*, 2014).

A Receita Operacional Líquida (ROL) da indústria têxtil brasileira em vendas foi de R\$ 40,6 bilhões em 2011, concentrando-se na região Sudeste (52,2%) e no Sul (28,3%) e o Nordeste apresenta 15,6%.

Figura 1– Participação das regiões e estados na Receita Operacional Líquida (ROL) da Indústria Têxtil do Brasil - 2011



Fonte: Adaptado de IBGE *apud* BEZERRA, *et al.* (2014).

A região Nordeste é referência na produção e venda de confecção e produtos têxteis, tendo vendido mais de 93 mil toneladas para outros países, gerando um montante de 228 milhões de dólares. A região é a maior produtora de fiação do país, 37%, e a segunda maior produtora de tecelagem (19,4%), perdendo apenas para região Sudeste, responsável por 58% da produção nacional (OLIVEIRA, 2013).

Além disso, a contribuição das indústrias nordestinas tem girado em torno de 27,5% em valor (US\$ FOB) e 42,8% em peso líquido nas exportações, e 16,7% em valor (US\$ FOB) e 23,8% em peso líquido nas importações, com o início do regime de câmbio flutuante a partir de 1999 (ROCHA, 2007 *apud* VIANA, 2008).

No cenário nordestino, o principal produtor têxtil é o estado do Ceará, sendo constituído por grandes e médias empresas, e sendo também o segundo estado maior produtor do Brasil. O setor era responsável por 16,5% do PIB estadual em 2008 e atualmente é responsável 3,23% das exportações e FOB de US\$ 8.146.450 do estado (VIANNA, 2008; IPECE, 2015).

Em decorrência desta elevada produção, são gerados volumes significativos de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. As operações de limpeza, tingimento e acabamento são as etapas de maior quantidade de efluentes constituídos de diversos produtos químicos, que podem vir causar sérios problemas ambientais quando descartados sem tratamento adequado.

Sendo reconhecida pelo elevado consumo de água e energia, cerca de 15% do consumo industrial, a indústria têxtil é um dos principais agentes poluidores de corpos de água devido a elevadas concentrações de sais, sólidos suspensos totais, cor, demanda química de oxigênio (DQO), nutrientes e compostos tóxicos, como, por exemplo, os surfactantes, como compostos orgânicos clorados e metais pesados (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b; CORREIA; STENPHENSON; JUDD, 1994; SILVA FILHO, 2006; FORGIARINI; SOUZA; SOUZA, 2006).

São produtos químicos presentes nos efluentes têxteis, os ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA) e dietilenotriaminopentacético (DTPA) que podem formar complexos com metais e afetar a biodisponibilidade destes, os alquil fenóis etoxilados que são apontados como agentes causadores de distúrbios na reprodução de espécies aquáticas e os corantes e pigmentos, que são componentes tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos produzidos para resistirem à degradação por métodos tradicionais de tratamento. O descarte de efluentes contendo corantes no meio ambiente afeta a estética, a transparência e a solubilidade de gases nos corpos hídricos (DEPA, 1997).

3.2 Características e composição dos efluentes têxteis

A água é um dos produtos mais importantes do processo produtivo da indústria têxtil uma vez que é o produto auxiliar de maior consumo, variando o consumo de 100 a 300 L/Kg de tecido de algodão, por exemplo (HASSEMER, 2006).

A produção têxtil engloba diferentes etapas que produzem efluentes, gerando diferentes quantidades e composições de efluentes, sendo estes determinados pelo processo adotado, tipo de tecido e produtos químicos utilizados (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2001).

Normalmente os efluentes têxteis apresentam as seguintes características (BITENCOURT, 2002 *apud* HASSEMER, 2006):

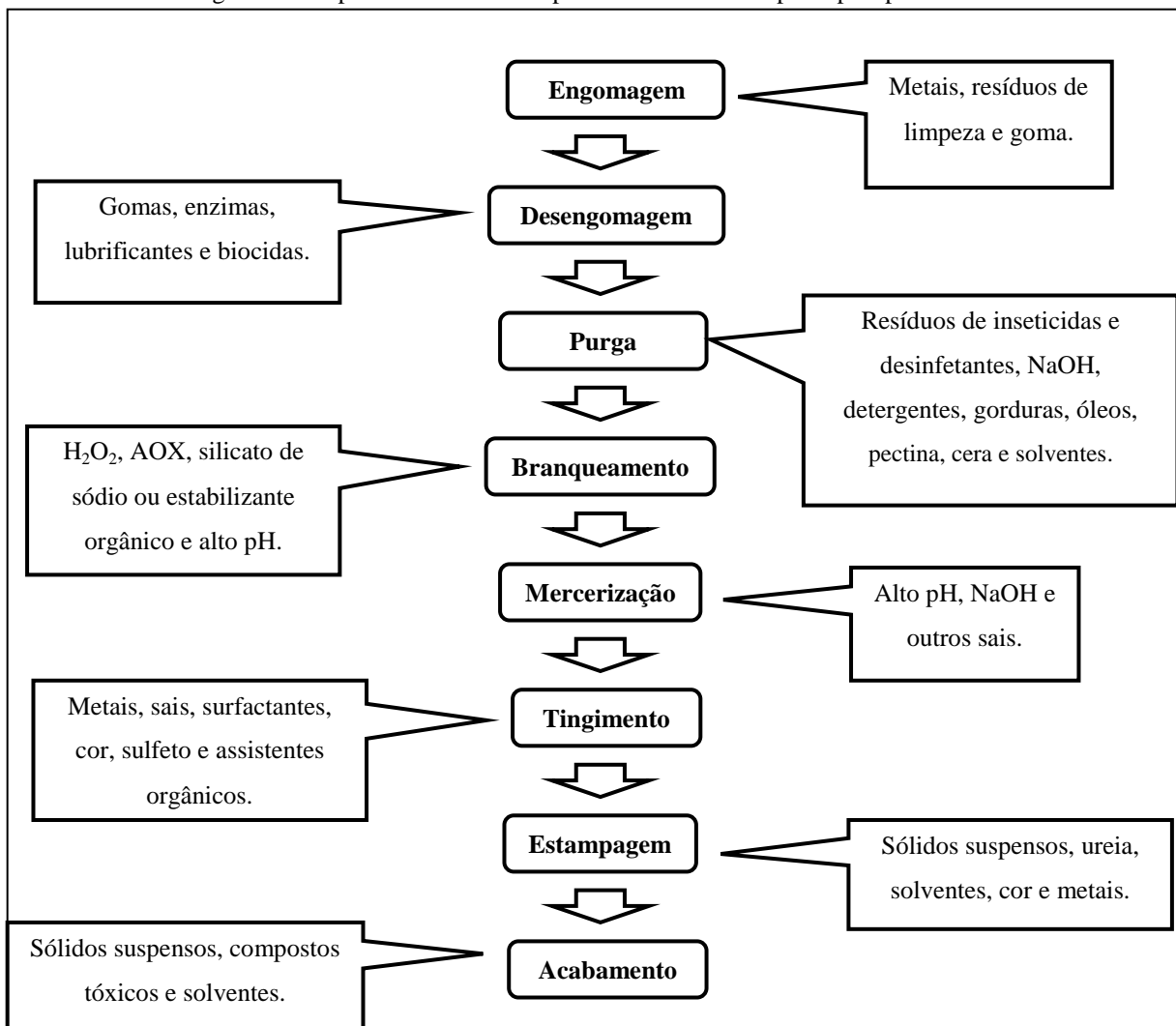
- a) Cor forte, devido à grande parcela dos corantes não serem fixados;
- b) Concentração de matéria orgânica similar a do esgoto doméstico;
- c) Elevada quantidade de DQO recalitrante ocasionada pelos corantes com massa molecular alta;

- d) Altas temperaturas devido a etapas do processo necessitarem que esta seja elevada;
- e) Altas concentrações de AOX (Organohalogenados Adsorvíveis), metais pesados e sulfitos.

A fim de entender melhor a composição dos efluentes têxteis, é necessário conhecer a origem e os produtos gerados nas etapas de processamento, pois só em posse de uma caracterização adequada uma estação de tratamento eficiente poderá ser projetada de forma a atender os padrões ambientais impostos pela legislação vigente. Além de possibilitar uma análise dos impactos ambientais (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2001).

A Figura 2 mostra as principais etapas do processo produtivo da indústria têxtil e os principais poluentes gerados em cada etapa.

Figura 2 – Etapas mais comuns do processo têxtil e seus principais poluentes



Fonte: adaptado de DOS SANTOS *et al.* (2007).

A Figura 2 mostra as principais etapas do processo produtivo da indústria têxtil, juntamente com os principais outputs de cada etapa. Em caráter complementar a Tabela 2, demonstra alguns dos principais parâmetros dos efluentes em cada processo.

Tabela 2 – Características de efluentes gerados nas etapas do processo têxtil

Etapa	DQO (g/L)	DBO (g/L)	ST (g/L)	pH	Cor (ADMI)	Consumo de água (L/Kg)
Desengomagem	1,0-20,0	0,2-5,2	7,6-42,9	6-9,2	64-1900	12,5-35
Purga	3,2-90,0	0,1-60,0	11,0-49,3	7,2-14	694-2000	4-77,5
Branqueamento	0,3-13,5	0,08-1,7	0,9-14,4	4,9-13,5	153	3-124
Merceirização	1,6	0,05-0,1	06-1,9	5,5-9,5	-	232-308
Tingimento	0,6-8,0	0,01-2,0	0,2-14,1	3,5-14	1450- 4750	8-300
Estampagem	0,6-49,2	0,1-1,8	0,2-0,3	5-10,8	1450	20-520

Fonte: adaptado de BISSCHOPS; SPANJERS, 2003; DOS SANTOS, BISSCHOPS; CERVANTES, 2006; DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b.

Como observado na Tabela 3, ocorrem grandes variações de valores entre os processos e faixas de variação e cada parâmetro evidenciando, assim, a dependência da composição em relação aos processos e aos produtos químicos utilizados. Em caráter complementar, a Tabela 3 demonstra os principais parâmetros para indústrias com efluentes têxteis mistos, onde se evidencia altos valores de DBO e pH.

Tabela 3 - Características de efluentes têxteis mistos

pH	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SDT (mg/L)	Turbidez (UNT)	Referências
8,8-9,4	595±131	379±110	276±76	-	-	EL-GOHARY; TAWFIK, 2009
11,2	2276	660	-	47,9	-	GOLOB ET AL., 2005
5-10	1100-4600	110-180	-	50	-	DOS SANTOS ET AL., 2007
6,5-8,5	550-1000	-	100-400	-	15-200	CIABATTI ET AL., 2010
2,7	7000	-	440	930	2140	AL-MALACK ET AL., 1999
13,56	2968	-	-	-	-	JOO ET AL., 2007
10	1150	170	150	-	-	SELCUK, 2005
2-10	50-5000	200-300	50-500	-	-	LAU; ISMAIL, 2009
7,5±0,3	131±18	-	75±13	1885±80	-	USTUN ET AL., 2007

Fonte: adaptado de VERMA *et al.* (2012).

Tendo sido demonstrado que a indústria têxtil contribui fortemente para a poluição do meio aquático, alguns estudos abordam as consequências desta poluição, como por exemplo,

as alterações nos ciclos biológicos devido a redução na transparência da água ocasionada pela presença de corantes (BERGAMINI, 2007; HASSEMER, 2006).

3.3 Corantes

Corantes são compostos orgânicos que são capazes de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético. É constituído por um arranjo molecular que engloba um grupo cromóforo e um auxocromo (CHRISTIE, 2001 *apud* KLASSEN, 2012). Os grupos cromóforos dão cor e os auxocromos intensificam a cor, entretanto, estes não são compostos coloridos. Além destes grupos, os corantes apresentam um grupo que não é considerado pigmento e é responsável pela alta solubilidade, este é o grupo sulfônico (KLASSEN, 2012).

O primeiro corante foi sintetizado acidentalmente, por William Henry Perkin em 1856, através de produtos derivados do carvão. Perkin utilizou anilina e uma solução ácida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em busca de obter um medicamento contra a malária. Ao isolar o composto roxo, ele observou que o mesmo era solúvel em água e que tingia lã e seda diretamente ou quando em solução. O composto foi nomeado mauveína e iniciou a indústria química moderna (INGAMELLS, 1993; BROADBENT, 2001; ZOLLINGER; 2003 *apud* COSTA, 2010).

Segundo Dos Santos *et al* (2005b; 2006) dentre o grupo dos cromóforos os mais importantes são o azo (-N=N-), o meteno (-CH=), nitro (=NO₂), a carbonila (-C=O) e os grupos quinoides. Já dentre os auxocromos, destacam-se os grupos amina (-NH₃), carboxila (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxila (-OH).

Normalmente os corantes são utilizados em solução e devem ter como principais características a estabilidade quando exposto a luz, distribuição uniforme, elevada fixação e serem de difícil degradação, afim de resistir as lavagens (CARREIRA, 2006 *apud* HASSEMER, 2006).

3.3.1 Classificação dos corantes

Considerando que os corantes são compostos complexos resultado de misturas de diversos compostos e que não possuem uma estrutura química definida, traduzi-los em formulas químicas, na maioria das vezes, é tarefa impossível. Sendo estes classificados

conforme a classe química a qual estão incluídos e com suas finalidades. Para facilitar, foi compilada uma lista de nomes e números, denominada *Colour Index*, a qual é mantida pela *Society of Dyers and Colourists* e a *American Association of Textile Chemists and Colorists* (HASSEMER, 2006; ALCANTARA *et al.*;1996 *apud* KLASSEN, 2012).

Os corantes podem ser classificados em (GUARATINI e ZANONI, 2000; BASTIAN, 2009; KLASSEN, 2012):

➤ Corantes à tina: são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Ambos possuem um grupo cetônico ($-C=O$) e são essencialmente insolúveis em água. A solubilização deste é realizada por redução em solução alcalina dando a uma estrutura química reduzida ($-C-OH$). Normalmente utilizado em fibras naturais e possuem elevada fixação.

➤ Corantes reativos: são solúveis em água e possuem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, onde este reage com os grupamentos hidroxílicos ($-OH$) da celulose. Estes corantes ligam-se covalentemente às moléculas das fibras de tecido quando em presença de uma base, são economicamente intermediários, não necessitam de fixador e agrirem ao meio ambiente. São utilizados em fibras celulósicas, seda e lã, são considerados os corantes mais importantes e constituem a maior classe de corantes, os azóicos.

➤ Os corantes azoicos: possuem em sua estrutura química o grupo azo ($-N=N-$), que se ligam preferencialmente aos grupos benzeno e naftaleno. Estes corantes não são removidos em processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis, poluindo corpos d'água, afetando o processo de fotossíntese e podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (HASSEMER, 2006).

➤ Corantes dispersos: são insolúveis em água, não iônicos, aplicados em uma fina dispersão aquosa e tem afinidade por fibras hidrofóbicas. Quase todos são aminas primárias, secundárias e terciárias.

➤ Corantes diretos: são corantes aniônicos de grande afinidade pela celulose. São aplicados em banhos neutros ou levemente alcalinos e próximos ao ponto de ebulição e tingem por interação de *Van der Waals* ou por pontes de hidrogênio. Constituídos principalmente por corantes que possuem mais de um grupo azo.

➤ Corantes ácidos: são corantes aniônicos bastante solúveis em água e possuem um ou mais grupos de ácido sulfônico ou outros grupos de ácidos. Contribuem para o baixo pH do efluente girando em torno de 3,5 a 6,0. Utilizado em fibras proteicas e poliamídicas.

➤ Corantes básicos: são solúveis em água e produzem soluções coloridas em virtude do grupo amina (NH_2) e apresenta m baixa fixação. Utilizados para tingir lã, acrílico e seda natural.

➤ Corantes de Enxofre: são insolúveis e compostos de macromoléculas com pontes dissulfídicas (-S-S-). Produzem odores desagradáveis ao efluente e são de difícil remoção. São utilizados principalmente em fibras celulósicas.

➤ Corantes naturais: são obtidos de substâncias vegetais ou animais, com ausência ou nenhum processamento químico.

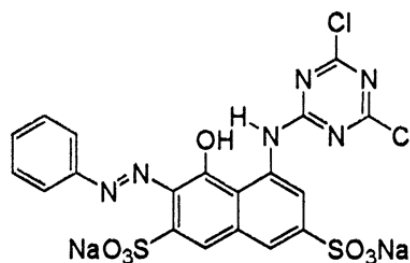
➤ Corantes pré-metálicos: possuem um grupo carboxila ou hidroxila na posição orto em relação ao grupo cromóforo azo, dessa forma permite que se liguem a íons metálicos devido aos grupamentos portadores de pares de elétrons livres. Utilizados em tinturas de fibras proteicas e poliamidas e apresenta como principal desvantagem a alta concentração de metal nos efluentes.

➤ Corantes branqueadores: apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CN-) ou etilênicos (-CH=CH-) unidos a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos.

Os corantes azoicos são o mais produzido atualmente em todo o planeta, cerca de 60 a 70 % da produção de corantes e em sua estrutura química os grupos azo são ligados, na maioria das vezes, a anéis benzênicos e naftaleno, podendo ser descritos por corantes azo mono, di, tri, etc (CARLIELL *et al.*, 1995 *apud* SILVA, 2011).

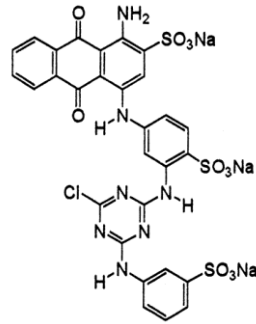
Em segundo lugar, tem-se a produção de corantes antraquinônicos (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Um exemplo de corante azóico é mostrado na Figura 3 e de corante antraquinônicos na Figura 4.

Figura 3- Fórmula estrutural dos corantes *Reactive Red 2*



Fonte: Silva (2011).

Figura 4- Fórmula estrutural dos corantes Reactive Blue 5



Fonte: Silva (2011).

3.4 Métodos de medição de cor

Assim como o som, a luz é uma oscilação e se propaga no vácuo com certa frequência. Estas frequências e seus comprimentos de onda caracterizam as cores.

O espectro eletromagnético pode ser dividido em três regiões distintas: ultravioleta, luz visível e infravermelho. Porém, o olho humano só é capaz de detectar cores dentro do limite do espectro visível que possui comprimento de onda variando de 360 a 780nm. Dessa forma, o olho humano percebe as cores baseado nos intervalos de comprimento de onda apresentados na Tabela 4 (CHRISTIE, 2001 *apud* DOS SANTOS, 2005b).

A Tabela 4 mostra os comprimentos de onda e as cores envolvidos em cada região eletromagnética.

Tabela 4 - Regiões do espectro eletromagnético e relação entre o comprimento de onda e cor

Região eletromagnética	Comprimento de onda	Percepção de cor
Luz visível	< 350	Não perceptível
	350 – 400	Não perceptível
	400 – 435	Violeta
	435 – 480	Azul
	480 – 490	Azul esverdeado
	490 – 500	Verde azulado
	500 – 560	Verde
	560 – 580	Verde amarelado
	580 – 595	Amarelo
	595 – 605	Laranja
605 – 750	Vermelho	
750 – 780	Não perceptível	
Infravermelho		Não perceptível

Fonte: Christie, 2001 *apud* Dos Santos (2005b).

A cor na água pode ser resultado de fenômenos naturais como a presença de substâncias húmicas (matéria orgânica), manganês, ferro, íons metálicos e/ou plâncton, ou como um resultado de fenômenos artificiais como o lançamento de corantes e pigmentos utilizados em processos industriais. Processos das indústrias têxtil, farmacêutica e química podem lançar grandes quantidades de efluentes coloridos nos corpos d'água.

Normalmente, as medições de cor são realizadas com base na cor verdadeira ou cor aparente, esta última ocorre sem tratamento prévio da amostra, já a primeira ocorre quando a amostra é centrifugada (APHA, 1998). Os métodos mais comuns de medição de cor são os de comparação visual e espectrofotometria.

A comparação visual é quantificada ao comparar a amostra com soluções padrões, normalmente soluções de cloroplatinato de cobalto ou com discos coloridos devidamente calibrados. É um método usado em estações de tratamento de água devido a sua simplicidade e deve ser utilizado quando em afluentes de baixa complexidade, porém não deve ser aplicado em efluentes industriais complexos.

O método espectrofotométrico possui diferentes protocolos de medição de cor com diferenças entre as metodologias, sendo as mais comuns *Tristimulus Filter Method*, *American Dye Manufacturer Institute (ADMI)*, *Tristimulus Filter Method* e *Spectra record* (DOS SANTOS, 2005b).

3.5. Processos de remoção de cor de efluentes têxteis

Como citado anteriormente um dos maiores problemas dos efluentes têxteis é a presença de corantes solubilizados na água. Mesmo em concentrações menores que muitos outros produtos químicos, pode ser observada a cor (SARASA *et al.*, 1998). Além da cor, há também grandes quantidades de sólidos suspensos que geram turbidez.

Existem diversos processos de descoloração de efluentes têxteis, sendo estes divididos em métodos não biológicos de descoloração e biológicos.

3.5.1. Métodos biológicos de descoloração de efluentes têxteis.

A) Aeróbios

Em condições aeróbias e anaeróbias, compostos aromáticos estão susceptíveis à degradação biológica (FIELD *et al.*, 1995 *apud* SILVA, 2011). Os corantes são normalmente possuem grupos aromáticos, como os do tipo azo, entretanto não são degradados por bactérias aeróbias, principalmente quando apresentam substituintes nitrosos e sulfônicos em sua estrutura. Apesar disso, algumas bactérias aeróbias conseguem reduzir corantes do tipo azo, através de enzimas específicas denominadas azo-redutoras e geram aminas aromáticas como produtos (CLAUS; FABER, KÖNIG, 2002 *apud* SILVA, 2011; STOLZ, 2011).

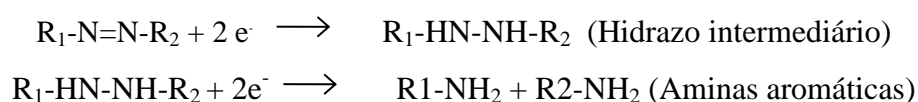
O sistema de lodos ativados é a operação unitária mais empregada na indústria têxtil em decorrência da capacidade de remover a matéria orgânica e por ser estável, porém os corantes, em sua maioria, são recalcitrantes à biodegradação, apresentando, assim, baixas taxas de remoção, uma vez que é removido principalmente por adsorção pelo lodo (BALAN, 2002; FORGIARINI, 2006).

Os corantes que se solubilizam melhor na água, como os que apresentam grupos sulfônicos, apresentam menores eficiências de remoção de cor, os corantes básicos e diretos possuem boas taxas de remoção, já os corantes reativos e alguns ácidos, podem ser removidos nos decantadores primários (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007 *apud* SILVA, 2011).

Os processos biológicos anaeróbios possuem como principais produtos o CO₂ e H₂O e têm como acceptor de elétrons o oxigênio molecular (FORGIARINI, 2006).

B) Anaeróbios

Em condições anaeróbias, ocorre a redução dos corantes, sendo abordada na literatura como a bioquímica da redução dos corantes azo (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006). A redução do corante, se dá pelo rompimento das ligações azo (-N=N-) envolvendo dois estágios. Em cada estágio, ocorre a transferência de um par de elétrons para o corante azo, onde este tem papel de receptor final de elétrons e produz aminas aromáticas (DOS SANTOS; CERVANTES; VAN LIER, 2007b):



A combinação de mecanismos biológicos e químicos promovem a redução dos corantes. Os mecanismos biológicos são provenientes de enzimas especializadas, denominadas azo-redutases, que são sintetizadas por bactérias que tem como única fonte de carbono e energia os corantes ou de enzimas sem especificidade que catalisam a redução de vários poluentes, entre estes os corantes azo. Devido à ausência de evidências de azo-redutases anaeróbias, acredita-se que o principal mecanismo de redução do corante sejam reações co-metabólicas, onde microrganismos se desenvolvem utilizando outros substratos e, durante este processo, ocorre a remoção de cor e produção de amins aromáticas, quando na presença de corantes azo. Já os mecanismos químicos se devem a redutores biogênicos como ascorbato, cisteína, sulfeto e Fe^{2+} (STOLZ, 2001; REINEKE, 2001; VAN DER ZEE *et al.*, 2003).

Sendo a degradação dos corantes atribuída a processos metabólicos secundários, é necessário que forneça quantidades suficientes de nutrientes (KANDELBAUER; CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2007) e fonte de carbono para que haja o crescimento microbiano.

A descoloração pode ser obtida por diversos microrganismos, porém ainda não foi observada nenhuma espécie que seja capaz de degradar uma variedade de corantes. Dessa forma é conveniente a utilização de populações mistas, como o lodo granular anaeróbio, no tratamento de águas residuárias têxteis (DOS SANTOS; BISSCHOPS; CERVANTES, 2006).

As remoções de cor em sistemas biológicos anaeróbios podem ser intensificadas pela utilização de mediadores redox, uma vez que este acelera a transferência de elétrons do substrato para o receptor final, no caso, o corante. Isso ocorre pelo fato de os MR's serem capazes de transportar equivalente redutores de um doador de elétrons para o corante (CERVANTES *et al.*, 2001; DOS SANTOS *et al.*, 2004; VAN DER ZEE *et al.*, 2001; FIELD *et al.*, 2002 *apud* SILVA, 2011). Para potencializar as remoções, pode-se unir aos mediadores redox o aumento da temperatura (55°) (DOS SANTOS *et al.*, 2005b).

3.5.2. Métodos não biológicos de descoloração de efluentes têxteis.

A) Físico-químicos

Coagulação – floculação

É um dos métodos mais utilizados de tratamento de efluentes comuns e vem sendo muito utilizado no tratamento de efluentes têxteis para remoção de cor (BROADBENT, 2011; HARDIN, 2007 *apud* FIRMINO, 2009). A coagulação é resultado do uso de sais metálicos polivalentes e hidróxido de cálcio, onde este reage com o sal metálico formando um hidróxido insolúvel, de elevado volume e que adsorve a cor. Também são utilizados polieletrólitos, uma vez que a remoção da cor residual não é totalmente efetiva ao utilizar-se os complexos inorgânicos supramencionados (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998 *apud* SILVA, 2011). Em seguida, os flocos são removidos por operações unitárias de separação sólido-líquido, que podem ser por gravidade, flotação, centrifugação ou filtração.

Em corantes de enxofre e dispersos a remoção é quase total, uma vez que estes coagulam e sedimentam facilmente devido à formação de flocos densos e volumosos. Uma fraca floculação pode resultar em uma remoção de cor baixa, normalmente em corantes reativos e ácidos, devido a sua alta solubilidade em água (HASSEMER, 2006).

Apresenta como desvantagem ser um processo caro e a não reutilização dos reagentes, uma vez que os produtos químicos adicionados têm como destino final o descarte na forma de lodo (GONÇALVES *et al.*, 2008)

B) Físicos

Filtração

Métodos envolvendo membranas têm sido utilizados para água de reuso e recuperação de produtos químicos. A filtração é classificada de acordo com o tamanho dos poros da membrana, podendo ser ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, o tipo de membrana, por sua vez, é determinado através da temperatura e composição química da água residuária (PORTER, 1997 *apud* DOS SANTOS, 2005b)

É uma alternativa muito eficiente no tratamento de efluentes têxteis, principalmente quando se tem como objetivo o reúso da água, uma vez que se busca cada vez mais redução no consumo da água, preservação dos corpos hídricos e atual escassez hídrica. Porém, apresenta desvantagens como altos investimentos de implantação e operação, ter como produto rejeitos com concentração elevada e colmatação potencial da membrana. Pôde-se observar tal eficiência no trabalho de HASSANI (2008), aonde as remoções quase chegaram a

100% em soluções de corantes ácidos, dispersos, reativos e diretos quando se utilizou duas unidades de microfiltração seguida de uma unidade de nanofiltração (HASSANI et al., 2008 apud FIRMINO, 2009).

Adsorção

Este é um dos métodos mais eficientes na remoção de corantes de soluções aquosas (ÖZACAR; SENGIL, 2005 *apud* FIRMINO, 2009). Um bom adsorvente apresenta como características alta afinidade e capacidade de adsorção em relação aos compostos que se deseja remover (KARCHER *et al.*, 2001 *apud* FIRMINO, 2009).

Dentre os adsorventes mais utilizados para remoção de cor, têm-se o carbono ativado (CA), apresenta-se em forma granular ou em pó. Este apresenta elevada capacidade de adsorver diversos contaminantes aquosos e gasosos, inclusive os corantes (HAO; KIM; CHIANG, 2000; FIGUEREDO; LOUREIRO; BOAVENTURA, 2005 *apud* FIRMINO, 2009).

Outra alternativa de adsorvente para remoção de corantes reativos é “cucurbituril”, um polímero produto do glycoluril e formaldeídos após condensação (KARCHER *et al.*; 1999 *apud* HASSEMER, 2006). Buschman (1992) realizou testes que demonstram a capacidade adsorviva para vários tipos de corantes têxteis. O composto é conhecido por formar complexos *host-guest* (complexos anfitrião-convidado) com compostos aromáticos e este talvez seja seu maior mecanismo de adsorção (ROBINSON, 2001; MOCK, 1995 *apud* ROBINSON, 2001).

C) Químicos

Oxidação

A oxidação é o método químico mais comum de descoloração, devido a sua simplicidade de aplicação (ROBINSON, 2001). Normalmente, envolve o uso de agentes oxidantes como ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), permanganato (MnO₄) e ácidos para modificar a composição química de um composto ou de um grupo de compostos, decompondo-os em moléculas menores. Entretanto, quando ocorre a oxidação parcial têm-se

a formação de subprodutos que podem também ser tóxicos (HARDIN, 2007 *apud* SILVA, 2011).

O peróxido de hidrogênio é um dos principais oxidantes e não é nocivo ao meio ambiente, quando a reação de oxidação é completa, uma vez que os produtos de sua redução são a água (H₂O) e o oxigênio (O₂). Além disso, é um agente oxidante moderado para maioria dos substratos orgânicos e a sua capacidade de oxidação é elevada quando combinado com luz UV, ultrassom ou calor (GEMEAY, 2002).

O ozônio tem a capacidade de reagir com muitos corantes proporcionando boas eficiências de remoção de cor, sendo por isso, o mais largamente utilizado (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002). Maiores eficiências de descoloração podem ser obtidas aumentando os períodos de ozonização ou elevando as concentrações. Entretanto problemas como o alto custo do ozônio e corantes dispersos ou insolúveis em água apresentam inconvenientes para esta tecnologia (ISIK; SPONZA, 2004 *apud* SILVA, 2011; HAO; KIM; CHIANG, 2000).

O hipoclorito de sódio é um poderoso oxidante que vem sendo usado na descoloração de efluentes de curtumes, tinturarias e indústrias têxteis. Quando utilizado como pré-tratamento tem a capacidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos biologicamente resistentes (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Entretanto, tem como produtos compostos organoclorados potencialmente perigosos (HARDIN, 2007 *apud* SILVA, 2011).

Os processos oxidativos avançados (POA) surgiram com a finalidade de aumentar eficiências de remoção de DQO obtidas das técnicas de oxidação química convencionais.

3.6 Tratamento de efluentes têxteis em reatores anaeróbios

O tratamento anaeróbio de efluentes têxteis tem o principal objetivo de remover os altos níveis de cor desses despejos. Vários estudos têm investigado o processo de remoção de cor utilizando efluentes sintéticos ou reais por meio de reatores anaeróbios em escala de laboratório. A maioria dos experimentos estuda a descoloração dos corantes azo, já que são os corantes mais consumidos mundialmente.

Dentre os fatores que influenciam no processo anaeróbio de descoloração destacam-se os citados abaixo.

Estrutura do corante

O processo de descoloração é bastante afetado pela estrutura dos corantes que compõem os efluentes têxteis. Sob mesmas condições operacionais, diferentes eficiências de remoção de cor são obtidas quando diferentes corantes são testados. Normalmente, maiores eficiências são alcançadas no tratamento de corantes azo, enquanto outros, como os antraquinônicos e os ftalocianinos, por serem mais recalcitrantes, têm eficiências menores (BRÁS *et al.*, 2005; LOURENÇO; NOVAIS; PINHEIRO, 2001; RAJAGURU *et al.*, 2000; SANDHYA, SWAMINATHAN; KAUL, 2005; SINGH *et al.*, 2007; WILLETS *et al.*, 2000).

Concentração de corante

Em alguns estudos observou-se que as concentrações de corante excederam a variação de 10 a 250 mg/L, intervalo em que normalmente os efluentes reais têxteis se encontram (O'NEILL *et al.*, 1999b). Entretanto, em concentrações elevadas o corante pode afetar negativamente a remoção de cor por exceder a capacidade de redução biológica do reator e/ou por causar toxicidade à comunidade microbiana aeróbia ou anaeróbia. Dessa forma, a aplicação de processos anaeróbios em menores concentrações de corante apresentam melhores remoções de cor (BRÁS *et al.*, 2005; BRAÚNA, 2007; COSTA *et al.*, 2008; DOS SANTOS *et al.*, 2003; KAPDAN; OZTURK, 2005; MÉNDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; O'NEILL *et al.*, 2000a; ONG *et al.*, 2005a; RAJAGURU *et al.*, 2000; SESHADRI; BISHOP; AGHA, 1994; SPONZA; ISIK, 2005; WILLETS *et al.*, 2000).

Tempo de detenção hidráulica (TDH)

Esta é uma variável diretamente proporcional à eficiência de remoção de cor (BRÁS *et al.*, 2005; DOS SANTOS *et al.*, 2005b; KAPDAN; OZTEKIN, 2006; MÉNDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; ONG *et al.*, 2005a; SANDHYA; SWAMINATHAN, 2006; SESHADRI; BISHOP; AGHA, 1994; SPONZA; ISIK, 2002; TALARPOSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001), indicando que a redução e descoloração do corante é consequência do processo de transferência de elétrons.

Tipo de substrato (doador de elétrons)

O processo de remoção de cor é relativamente não específico em relação ao doador de elétrons, podendo ser alguns substratos mais indicados para transferência de equivalentes redutores para os corantes, devido ao próprio substrato e aos microrganismos envolvidos (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

Dos Santos (2005a) avaliou o efeito de diferentes doadores de elétrons na remoção de cor por lodo granular mesofílico e termofílico e constatou que a eficiência de remoção de cor varia com o tipo de doador de elétron. A termodinâmica da meia-reação de diferentes doadores de elétrons não são iguais, sendo um indicativo de que a reação é influenciada pelo tipo de doador de elétrons (PEARCE, 2003).

Concentração de substrato (doador de elétrons)

A presença de um doador de elétrons é indispensável para redução do corante. Alguns estudos apontam que a ausência do substrato pode reduzir expressivamente a eficiência de remoção de cores (DOS SANTOS *et al.*, 2003) chegando, até mesmo, a ocasionar falha do reator.

Quando tratando corantes azo, a quantidade teórica necessária é pequena, sendo quatro equivalentes redutores do processo azo ($-N=N-$) é de 32 mg de DQO por mol de corante. Porém, devido a competição com outras reações por equivalente redutores a quantidade requerida de substrato aumenta. Com o aumento da concentração de substrato a cinética a redução do corante azo pode aumentar (VAN DER ZEE; VILLAVERDE, 2005).

O'Neill *et al.* (2000a) e ONG *et al.* (2005b, 2005c) mostraram em seus estudos que apesar de a concentração de substrato de 100 a 600 vezes a quantidade estequiométrica de substrato necessário, maiores eficiências de remoção foram obtidas quando a concentração foi dobrada.

Mediadores redox (MR)

Observa-se que maiores eficiências de remoção são obtidas em reatores com maior tempo de detenção hidráulica, maior concentração de biomassa e de substrato doador de elétrons, e com menores concentrações de corante. Isso indica que a transferência de equivalentes redutores de elétrons é uma etapa limitante na redução anaeróbia dos corantes (FIRMINO, 2009).

O mediador redox promove a transferência de elétrons nas reações químicas e microbiológicas, aumentando a cinética da reação de redução e conseqüentemente, as taxas de descoloração (COSTA *et al.*, 2010; FIRMINO, 2009).

Em teoria, estes mediadores redox são muito efetivos na redução do corante azo devido a natureza do cromóforo azo ($-N=N-$), o qual é instável eletronicamente e tem a capacidade de receber elétrons da forma reduzida do mediador redox (DOS SANTOS *et al.* 2007a).

A aplicação de mediadores redox, por exemplo vitaminas baseadas em flavinas e quinonas presentes em húmus, no tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes, pode aumentar as taxas de descoloração, visto que acelera o processo de transferência de elétrons do doador primário (substrato) ao receptor final (corante) (FIRMINO, 2009; VAN DER ZEE *et al.*, 2001).

A remoção de cor sob condições anaeróbias na presença dessas substâncias se dá em duas fases: a primeira fase consiste na redução enzimática do mediador redox através dos elétrons ou equivalentes reduzidos gerados nos processos oxidativos; e a segunda fase consiste na transferência química desses elétrons para os corantes azo, com a conseqüente regeneração dos mediadores redox (DOS SANTOS *et al.*, 2005a).

Os compostos a base de quinona trabalham como mediador redox promovendo a transferência de elétrons nas reações químicas e físicas. Esses compostos são reduzidos enzimaticamente por meio de bactérias para formar as hidroquinonas, que em seguida reduzem o corante azo em uma reação puramente química, portanto aumentando a transferência de elétrons do doador, normalmente composto orgânico, para o aceptor, corantes azo (COSTA *et al.* 2010a).

Temperatura

A redução dos corantes é composta de uma parte biológica e uma química, onde os equivalentes redutores gerados reduzem quimicamente os corantes. Seguindo, geralmente, a equação de Arrhenius, o aumento na temperatura aumenta as colisões entre os reagentes e melhora a cinética de reação (DOS SANTOS; 2005b)

Além disso, o aumento da temperatura torna o metabolismo dos microrganismos responsáveis pela geração dos equivalentes redutores mais rápidos, o que também contribui para o aumento da eficiência de descoloração.

Oxigênio

É preciso considerar o efeito do oxigênio no crescimento da microbiota e na redução do corante. Sob condições aeróbias o oxigênio pode ter um efeito inibitório, pois é preferencialmente reduzido em comparação com os corantes azo. Entretanto, faz-se necessárias para completa mineralização da molécula de corante reativo na presença de oxigênio (PEARCE *et al.*, 2003).

3.7 Processos Oxidativos Avançados

A terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada” foi utilizada pela primeira vez durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, em 1973. No trabalho apresentado, feito por De Meritens em 1886, o ozônio foi utilizado como desinfetante e foi combinado com radiação ultravioleta a fim de oxidar complexos de cianeto.

Os processos oxidativos avançados caracterizam-se por transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes (TEXEIRA; JARDIM, 2004). Possuem a capacidade de degradar substâncias tóxicas, inclusive as inorgânicas, metais ou

patógenos. Normalmente, é tecnologia utilizada quando os efluentes contaminados possuem uma alta estabilidade química ou baixa biodegradabilidade (SANZ *et al.*, 2002).

Os POA's possuem uma variada e ampla relação de tecnologias baseadas, em sua maioria, na geração de radicais hidroxila ou no aporte de energia para degradação do contaminante. (SANZ, 2002). Os radicais hidroxila podem ser gerados por reação envolvendo fortes oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), por semicondutores, como óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2) irradição ultravioleta (UV). Além disso, o radical hidroxila destrói muitos compostos de maneira rápida e não-seletiva promovendo a mineralização parcial ou completa do contaminante (MANSILLA *et al.*, 1997 *apud* SILVA, 2011; TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Algumas das vantagens dos POA's são (TEXEIRA; JARDIM, 2004):

- Mineralização do poluente, não apenas transferindo-o de Fase;
- Muito utilizado em compostos recalcitrantes de outros processos de tratamento;
- Transportam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser utilizados como pré e pós tratamento;
- Possuem elevado poder oxidante e cinética de reação elevada;
- Normalmente não precisam de pós-tratamento ou não geram resíduo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Processos que envolvem os catalisadores sólidos são denominados heterogêneos, enquanto os demais são denominados homogêneos.

Tabela 5 – Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H_2O_2/US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
H_2O_2/Fe^{2+}	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/H_2O_2/UV$
	SEM IRRADIAÇÃO

Fonte: Huang *et al.* (1993).

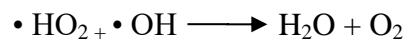
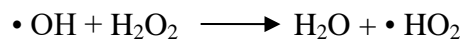
Raj e Quen (2005 *apud* HASSEMER, 2005) mostraram que a integração de processos biológicos com os POAs tem uma significância especial no exercício da engenharia, podendo estes serem aplicados antes ou após o tratamento biológico, dependendo do objetivo do tratamento e da qualidade do efluente.

Fotoquímico (UV/H₂O₂)

Trata-se da combinação de H₂O₂ com radiação UV, sendo um dos processos mais simples de produzir radicais hidroxila. Estudos mostram que esta combinação tem sido eficiente na degradação de corantes azo (INCE; STEPHEN; BOLTON, 1997; INCE; GONENC, 1997; GEORGIU *et al. apud* SILVA, 2011).

A fotólise do peróxido de hidrogênio com rendimento quântico de dois radicais de hidroxila por quanta de radiação absorvida é a fonte geradora dos radicais •OH, que atua diretamente nos compostos orgânicos (HASSEMER, 2006).

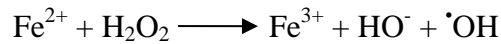
O mecanismo mais aceito para fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra desta molécula e radicais hidroxila, pois a irradiação em comprimentos e intensidade adequados provoca a cisão da ligação O-O do peróxido (HASSEMER, 2006). Entretanto, também existe a possibilidade de recombinação dos radicais novamente em H₂O₂ (TEXEIRA; JARDIM, 2004).



A velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade de formação de radicais hidroxila, logo, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido da aceleração da fotólise do peróxido de hidrogênio, sendo assim a concentração do oxidante e o pH parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência de degradação (HASSEMER, 2006).

Foto-fenton

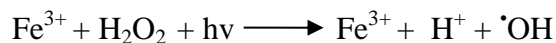
O processo foto-Fenton combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton.



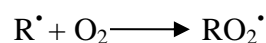
Neste processo as espécies Fe^{2+} regeneram-se fechando o ciclo catalítico com a produção de dois radicais hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente. A reação de fotorredução dos íons férricos é menos favorecida do que a reação de Fenton. Portanto, embora as duas reações que ocorrem concomitantemente em um meio reacional, há predominância da formação dos íons férricos favorecendo a formação de óxi-hidróxidos férricos, principalmente quando o pH é superior a quatro (MORAIS, 2005).

Conforme Lucas e Peres (2006), no processo foto-fenton, o íon Fe^{2+} inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais $\cdot\text{OH}$. Esses radicais são capazes de rapidamente atacar substratos orgânicos (RH), causando a decomposição química por abstração de H e adição de ligações insaturadas (-C-C-).

A irradiação do reagente de Fenton provoca fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme demonstrado abaixo (MOARAI, 2005).



Os radicais hidroxila formados no foto-Fenton reagem destruindo os poluentes (RH). De acordo com Gogate e Pandit (2004), o radical orgânico gerado na sequência de reações reage instantaneamente com o oxigênio dissolvido para formar um radical peroxil, que inicia a reação em cadeia de radicais livres, levando a uma oxidação posterior.



Entretanto, o pH influencia diretamente na eficiência deste processo, pois em valores menores que 2,5 altas concentrações de H^+ podem sequestrar o radical e em valores maiores de 3,0 ocorre a precipitação de Fe^{3+} . Dessa forma, essa é a principal limitação desse

processo, pois é necessário o ajuste de pH e a posterior neutralização para descarte do efluente (BAUTITZ, 2006).

Para tal processo, é fundamental controlar as características do efluente, como condições de pH, estrutura e concentração dos poluentes orgânicos, constituintes inorgânicos e temperatura e definir as concentrações do reagente Fenton (HESSEMER, 2006).

De modo geral, os processos oxidativos avançados apresentam alguns fatores que ainda limitam sua expansão em escalas industriais, dentre os quais: nível de concentração dos poluentes, pH, remoção de semicondutores do meio reacional, consumo energético, entre outros (SOTTORIVA, 2006). O pH destaca-se por possuir uma faixa ótima entre 3 e 5, uma vez que quando acima de 5 ocorre transição dos íons Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e também decomposição do H_2O_2 em O_2 e H_2O , impedindo a formação de $\bullet\text{OH}$ (LOURES, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos conduzidos durante a pesquisa foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (Labosan), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC).

A metodologia é dividida em Fases conforme as variações do processo biológico de tratamento utilizado e o tipo de processo oxidativo avançado aplicado.

Fase I: Aplicação do sistema anaeróbio seguidos de processos oxidativos avançados tratando efluente sintético.

Fase II: Aplicação de microaeração nos sistemas anaeróbios seguidos de processos oxidativos avançados com efluentes sintéticos.

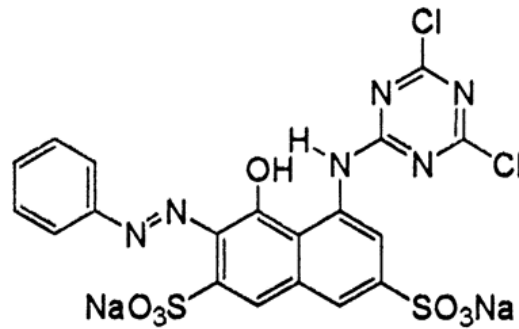
Fase III: Aplicação de sistema microaeróbio na presença do mediador redox AQDS seguido de processos oxidativos avançados em efluentes sintéticos.

Fase IV: Aplicação de sistema anaeróbio na presença do mediador redox AQDS seguido de processos oxidativos avançados em efluentes sintéticos.

4.1. Composição do Efluente Sintético

O efluente sintético foi obtido a partir da dissolução de corante, meio basal, tampão e fonte de carbono em água.

O corante utilizado no efluente sintético foi o *Reactive Red 2* (Procion Red MX-5B, 40%, Sigma-Aldrich, USA), ilustrado na Figura 5. Esse corante possui massa molecular de $601,323 \text{ g.gmol}^{-1}$, sistema reativo diclorotriazina e é da classe química monoazo. O doador de elétrons utilizado foi o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (46,07%, Dinâmica, Brasil) a uma concentração de 1 mL/L.

Figura 5 – Estrutura química *Reactive Red 2*

Fonte: Silva (2011).

O meio basal é constituído por micronutrientes (Tabela 6) e macronutrientes (Tabela 7). Os micronutrientes são os nutrientes necessários em pequenas concentrações para que a comunidade bacteriana possa se desenvolver. A solução era utilizada na concentração de 1mL/L de afluente preparada e apresenta os seguintes elementos (DOS SANTOS, 2005b).

Tabela 6 – Solução de micronutrientes

Nutriente	Concentração (mg/L)
H₃BO₃	50
FeCl₂.4H₂O	2000
ZnCl₂	50
MnCl₂.4H₂O	500
CuCl₂.2H₂O	38
(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O	50
AlCl₃.6H₂O	90
CoCl₂.6H₂O	2000
NiCl₂.6H₂O	92
NaSeO₃.5H₂O	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Fonte: Dos Santos (2005b).

Os macronutrientes, por sua vez, são os nutrientes necessários em grandes concentrações para que a comunidade bacteriana possa se desenvolver. A solução era utilizada na concentração de 10mL/L de afluente preparada e apresenta os seguintes elementos (DOS SANTOS, 2005b).

Tabela 7 – Solução de macronutrientes

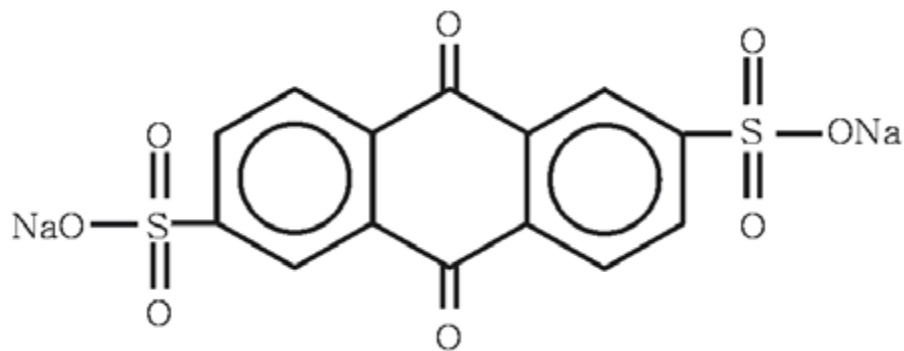
Nutriente	Concentração (mg/L)
NH_4Cl	280
K_2HPO_4	250
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10

Fonte: Dos Santos (2005b).

O tampão utilizado era o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (VETEC) mantendo o pH próximo a 7. Este era utilizado com concentração de 1g/L.

Em algumas Fases, foi utilizado o mediador redox AQDS, Antraquinona-2,6-dissulfonato (*Sigma Aldrich*, USA) (Figura 6), a fim de avaliar seu efeito na eficiência do sistema biológico na remoção de cor.

Figura 6 – Estrutura química do mediador redox AQDS



Fonte: Silva (2011)

4.1. Reator UASB

Durante a etapa do tratamento biológico do efluente sintético foi utilizado um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) confeccionado a partir de tubos de acrílico e conexões de PVC. O volume útil do reator UASB era de 3,2 L, e foi operado com tempo de detenção hidráulica, TDH, de 24 horas. O reator apresentou $V_{\text{útil}}$ de 3,5 L/dia, diâmetro de 100 mm e altura total de 90 cm.

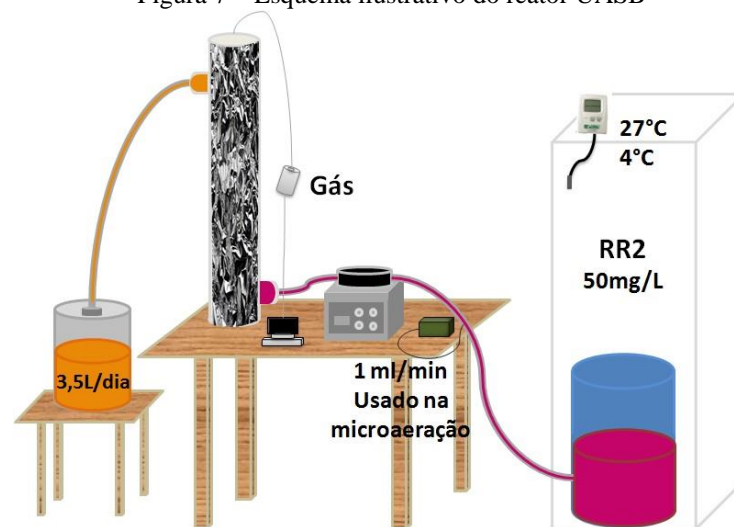
O afluente ao sistema era mantido em refrigerador a uma temperatura de aproximadamente 5°C, de forma a evitar possível proliferação de microrganismos e, logo, sua degradação prematura. Era, então, transferido para o reator através de uma bomba peristáltica modelo Minipuls 3, fabricada pela Gilson, EUA, em uma vazão nominal de 3,2 L/dia em temperatura ambiente, aproximadamente 27°.

O biogás produzido era coletado e medido quantitativa e qualitativamente, respectivamente por um medidor de gás previamente calibrado e por cromatografia gasosa (*Gas Chromatograph, Shimadzu – GC 17A*).

Nas Fases em que houve a microaeração, foi utilizado um sistema de microaeração através da bomba Resun Air Pump AC 1000 que foi anteriormente calibrada para uma vazão de 1 mL/min de ar atmosférico.

A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo do reator UASB e a Figura 8 mostra o reator UASB utilizado no experimento.

Figura 7 – Esquema ilustrativo do reator UASB



Fonte: Autor (2016).

Figura 8 – Reator UASB utilizado no experimento



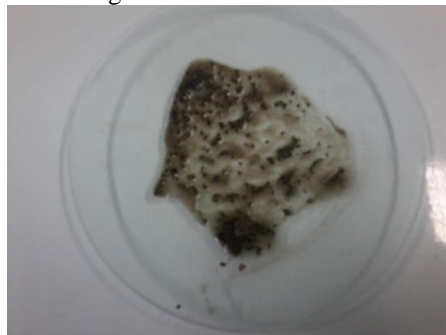
Fonte: Autor (2016).

4.1.1. Lodo de inóculo

O lodo anaeróbio, granular, utilizado nos experimentos dessa pesquisa, foi coletado de um reator UASB mesofílico da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de cerveja localizada no Distrito Industrial da Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, e inoculado no reator a uma concentração de aproximadamente 30 g SSV/L.

A Figura 9 apresenta o lodo de inóculo utilizado no experimento.

Figura 9 – Lodo de inóculo



Fonte: Autor (2016).

4.1.2. Procedimento experimental da etapa biológica

O experimento com o reator biológico foi dividido em aclimação, na qual o etanol era a única fonte de carbono e energia, e outras quatro etapas com a presença do corante na composição do esgoto, como demonstrado na Tabela 8. Durante todas as etapas não houve variação no tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator, que foi fixado em 24 horas.

Após atingir condições operacionais estáveis durante o período de aclimação, o reator passou a ser alimentado com corante RR2 a uma concentração de 50 mg/L (Fase I). Posteriormente, foi iniciada a microaeração do reator a uma vazão de 1,0 mL/min de ar atmosférico (Fase II). A vazão de microaeração foi determinada a partir de Firmino (2011), que utilizou essa vazão de microaeração para tratamento de águas residuárias contaminadas com BTEX.

Em seguida, o mediador redox AQDS foi introduzido a uma concentração de 25 μ M (Fase III). Finalmente, o sistema de microaeração foi desligado, permanecendo o mediador redox (Fase IV). A transição entre as etapas foi feita após a verificação da estabilidade (variação de até 10%) da concentração efluente de corante nos três últimos pontos analisados (equivalente a uma semana de operação).

Tabela 8 – Condições de operação do reator UASB

Fase	Parâmetros operacionais				
	Aclimação	I	II	III	IV
Final da fase (dias)	84	211	260	361	456
TDH (h)	24	24	24	24	24
Substrato (g DQO/L)	2	2	2	2	2
RR2 (mg/L)	-	50	50	50	50
Mediador Redox AQDS (μ M)	-	-	-	25	25
Microaeração (mL/min)	-	-	1,0	1,0	-

Fonte: Autor (2016).

4.1.3. Análises

A cor era determinada três vezes na semana através de espectrofotômetro (HACH, DR – 6000). O efluente sintético era previamente diluído (1:5) em água e depois

diluído (1:2) em tampão de fosfato (10,86 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 5,98 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), resultando em um fator de diluição de 10. O efluente após tratamento no UASB era filtrado e diluído (1:2) em tampão fosfato.

Após preparo, as amostras eram centrifugadas por 2 minutos a 13000 rpm (Eppendorf – Mini Spin) e as absorbâncias da cor eram lidas no comprimento de onda (λ) característico do corante *Reactive Red 2*, 513 nm. Além disso, era realizada a varredura das amostras, com mesmo fator de diluição, entre os comprimentos de onda de 190 e 700 no espectrofotômetro (HACH, DR – 6000).

A DQO e a alcalinidade eram determinados de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998), os ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de Kapp (BUCHAUER, 1998), o biogás era lido no cromatógrafo de gás (*Gas Chromatograph, Shimadzu – GC 17A*) e o pH na sonda (Hanna, H9828). A caracterização de biogás foi realizada, em termos de ar ($\text{O}_2 + \text{N}_2$), CO_2 e CH_4 , por cromatografia gasosa com detecção por condutividade térmica (GC-TCD, *gas chromatography-thermal conductivity detection*) (GC-17A, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de biogás (1,0 mL) era injetada no modo *splitless*, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Rt-QPLOT (polímero poroso de divinilbenzeno, 30 m, 0,53 mm D.I.) (Restek Corporation, EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 40, 50 e 200 °C, respectivamente. Hélio (White Martins, Brasil) era utilizado como gás de arraste a um fluxo de $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, e o tempo de corrida, 5 min (FIRMINO, 2013).

Ao término de cada Fase, era feita coleta de lodo para análise microbiológica a fim de analisar a evolução da microbiota.

4.2. Fotoreator

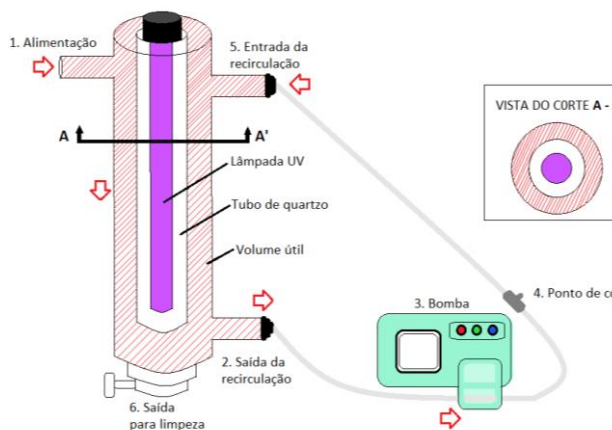
O fotoreator utilizado tinha geometria anelar, era constituído de aço inox e na parte central ficava um tubo de quartzo contendo uma lâmpada UV (Phillips) de potência 60 W e emissão com comprimento de onda de 254 nm. O volume útil do fotoreator era de aproximadamente 400 mL. Além disso, contava com um sistema de recirculação, bomba peristáltica, para garantir a homogeneidade da solução.

O fotoreator possuía uma tubulação de entrada constituída por um funil e uma mangueira na parte superior esquerda que ficava em contato com a atmosfera, caracterizando assim um reator de estrutura aberta. Além disso, nessa tubulação era adicionada a solução contendo o efluente e os reagentes era inserida no fotoreator. Na parte inferior, possuía uma saída da recirculação realizada pela bomba peristáltica Watson Marlon, modelo 323.

Ao passar pela bomba havia um registro onde eram realizadas as coletas. Na parte superior direita localizava-se a entrada da recirculação e na extremidade inferior havia uma válvula de descarte de amostra.

A Figura 10 apresenta um esquema ilustrativo do fotoreator e a Figura 11 mostra o fotoreator utilizado nos ensaios.

Figura 10 – Esquema ilustrativo do fotoreator



Fonte: Autor (2016).

Figura 11 – Foto reator utilizado nos experimentos



Fonte: Autor (2016).

4.2.1. Procedimento experimental do pós-tratamento com os processos UV/H₂O₂ e foto-fenton

Os ensaios de pós-tratamento do efluente do reator UASB foram realizados aplicando os processos oxidativos avançados do tipo UV/H₂O₂ e foto-fenton utilizando o fotoreator descrito no item anterior.

O fotoreator era operado em ciclos de 30 minutos com recirculação através da bomba com rotação de 90 rpm. Em geral, durante os estudos de pós-tratamento, foram avaliados os tempos de reação, as concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas, relações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e o pH do meio reacional.

A) Foto-fenton

Durante os ensaios realizados com o processo foto-fenton no pós-tratamento do efluente foram avaliados os efeitos do pH, da concentração de H_2O_2 e também da razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Na Fase I, foram realizados ensaios com o efluente do reator UASB em pH natural e em pH 3, foi fixada a concentração de H_2O_2 em 200 mg/L e a quantidade de Fe^{2+} variava em função da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. O ajuste do pH era realizado com a adição de H_2SO_4 7N.

Na Fase II, os ensaios foram realizados com o pH aproximadamente 3 e concentração de H_2O_2 igual a 200 mg/L e variou-se a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Em seguida, fixou-se a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em 20 e variou-se as concentrações de H_2O_2 .

Na Fase IV, os ensaios foram realizados com o pH em torno de 3, com a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 20 e variando-se a concentração de H_2O_2 .

A Tabela 9 apresenta um resumo dos ensaios realizados com o processo foto-fenton.

Tabela 9 – Condições dos ensaios com o foto-fenton

Fase	C_{RR2} (mg/L)	pH	H_2O_2 (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
I	14,1	7	200	1, 5, 10, 15, 20, 25
	22,7	3	200	1, 5, 10, 15, 20, 25
II	21,7	3	200	1, 5, 10, 15, 20, 25
	20,5	3	1000, 800, 600, 400, 200	20
IV	6,2	3	1000, 800, 600, 400, 200	20

Fonte: Autor (2016).

Durante os ensaios, adicionava-se a quantidade pré-estabelecida da solução de sulfato de ferro (II) e, em seguida, de peróxido de hidrogênio. A mistura era então transferida para o fotoreator, a bomba era acionada e a lâmpada UV ligada juntamente com o cronômetro.

As coletas para análise de cor eram realizadas nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos por meio de um registro de coleta onde eram retiradas alíquotas de 2 mL diretamente em frascos Eppendorf. Após a coleta, as amostras eram levadas imediatamente para a centrífuga de modelo Eppendorf-Minispin por 2 minutos em uma frequência de 13000 rpm. Em seguida, eram realizadas as varreduras na região UV/visível (190 a 700nm) utilizando o espectrofotômetro, modelo HACH DR6000. A Figura 12 mostra o espectrômetro (A) e centrífuga (B) utilizados nas análises.

Figura 12 – Espectrofotômetro e centrífuga utilizados



Fonte: Autor (2016).

As varreduras tinham por objetivo identificar quais os picos eram provenientes dos grupos cromóforos e encontrar um intervalo de comprimento que demonstrasse a formação de aminas provenientes da quebra das ligações azo do corante.

As amostras para análise da demanda química de oxigênio (DQO) foram coletadas no início e no final da reação e o ensaio era realizado de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005). Vale-se ressaltar que se adicionava uma solução de catalase às amostras coletadas a fim de anular a interferência do peróxido de hidrogênio nos resultados de DQO. A catalase é uma enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas do oxigênio, como o peróxido de hidrogênio, que se formam nos ambientes aquosos que contem oxigênio dissolvido. A enzima converte o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular (GALVIN, 1999 *apud* VAZQUEZ, 2002), como demonstrado abaixo.



B) Fotoquímico (UV/H₂O₂)

Os ensaios com UV/H₂O₂ foram todos realizadas sem ajuste de pH, variando-se somente as concentrações do peróxido de hidrogênio com o intuito de avaliar sua influência na remoção de cor e DQO do efluente sintético.

A Tabela 10 mostra as condições de todos os ensaios realizados com os efluentes de cada Fase no processo fotoquímico.

Tabela 10 - Condições de ensaios com fotoquímico

Fase	C_{RR2} (mg/L)	H₂O₂ (mg/L)	UV
I	14,8	1000, 800, 600, 400, 200	SIM
II	20,6	1000, 800, 600, 400, 200 1000 -	SIM NÃO SIM
III	5,5	1000 -	NÃO SIM
IV	6,2	5000, 1000, 800, 600, 400, 200	SIM

Fonte: Autor (2016).

Como apresentado na Tabela 10, na etapa III, foram avaliados o desempenho do fotoreator na presença apenas da radiação ultravioleta (fotólise direta) e, também, utilizando apenas o peróxido de hidrogênio como oxidante. Para todos os ensaios, as coletas para as análises de cor e DQO seguiram a mesma metodologia adotada para o processo foto-fenton.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Aplicação do sistema anaeróbio e microaeróbio do tratamento do efluente sintético

A primeira etapa desta pesquisa foi a aplicação de um reator biológico operado em condições anaeróbias e microaeróbias no tratamento do efluente sintético contendo o corante azo RR2. Na Tabela 11, é apresentado o desempenho do sistema biológico na remoção da cor e DQO, além do monitoramento do pH, alcalinidade total (AT) e AGV/AT do efluente em todas as Fases do experimento.

Tabela 11 – Desempenho do sistema biológico durante o tratamento do efluente sintético contendo o corante RR2.

Fase	Concentração do RR2			DQO			pH	AT	AGV/AT
	Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	E (%)	DQOi (mg/L)	DQOf (mg/L)	E (%)			
I	54,3	26,8	51,0	2247,7	251,5	88,7	7,25	854	0,20
	(8,8)	(6,4)	(9,4)	(241,9)	(47,7)	(3,4)	(0,40)	-	-
II	45,6	22,5	50,6	1529,3	214,4	85,6	7,62	786	0,06
	(2,3)	(1,5)	(5,0)	(228,3)	(20,5)	(3,4)	(0,33)	(23)	(0,02)
III	47,9	8,2	82,8	2100,4	195,1	90,4	7,85	820	0,23
	(2,8)	(0,9)	(2,7)	(235,4)	(63,5)	(5,1)	(0,26)	-	-
IV	45,2	8,1	81,9	1572,0	101,0	93,0	7,59	676	0,16
	(3,5)	(0,8)	(2,6)	(207,4)	(30,1)	(2,2)	(0,16)	(32)	(0,07)

Fonte: Autor (2016). Os valores entre parênteses tratam-se dos desvios padrões obtidos.

Os valores médios de pH dos efluentes ao longo do experimento variaram de 7,25 a 7,85, estando próximos da faixa (6,6 - 7,4) recomendada por Chernicharo (2007) para um bom desempenho de reatores anaeróbios. Esses resultados estão, ainda, de acordo com o indicado por Pearce *et al.* (2003 *apud* FIRMINO (2009), os quais afirmam que o pH ótimo para remoção de cor é, geralmente, um valor neutro ou levemente alcalino e que as taxas de remoção de cor tendem a decrescer rapidamente em valores de pH bastante ácidos ou bastante alcalinos. Valores de pH acima de 8 e abaixo de 6 podem inibir por completo microrganismos formadores de metano (BRAÚNA, 2009 *apud* VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). A fim de anular a influencia do pH no comportamento do corante, foi utilizado uma solução de tampão fostato.

A relação entre AGV/AT também pode ser utilizada como indicador de estabilidade, este deve ser abaixo de 0,4. Em geral, a relação abaixo de 0,4 indica que a alcalinidade gerada é suficiente para neutralizar os ácidos formados, incluindo os AGV's, que

não foram consumidos pelas arqueias metanogênicas (FIRMINO, 2009). Como os efluentes apresentaram valores médios de AGV/AT abaixo de 0,4 durante todo o experimento, supõe-se que a alcalinidade total de todos os reatores foi suficiente para garantir a neutralização dos AGV não consumidos pelos microrganismos metanogênicos, evitando a acidificação dos reatores, o que comprometeria o seu desempenho.

Com relação à remoção de DQO, observa-se que na Fase I a eficiência média foi de 88,7%. Levando em consideração que o etanol é provavelmente de fácil degradação pelo lodo anaeróbio utilizado nesta pesquisa e que o TDH é de 24 horas, conclui-se que o etanol, nas concentrações utilizadas, tenha sido quase todo degradado.

Já na Fase II, ao se adicionar microaeração, essa remoção caiu para 85,6%. Logo, os resultados obtidos estão em concordância com Oliveira (2013) que utilizou microaeração a uma vazão de 0,2 mL/min em reator UASB que tinha etanol como fonte de matéria orgânica não obtendo diferenças significativas. Essa redução na eficiência de remoção de DQO pode estar associada a alterações da microbiota presente no sistema em virtude da adição de pequenas quantidades de oxigênio. Nas Fases III e IV foi adicionado o mediador redox AQDS (25 µM). Na Fase III, houve um aumento da eficiência de 85,6% para 90,4% de remoção de DQO. Já na Fase IV, houve novo aumento, saindo de 90,4% para 93,0%, ocorrendo efeito similar entre as Fases II e III, indicando que a presença da microaeração causou um efeito ligeiramente negativo na remoção de DQO.

No que se refere à remoção de cor, durante a Fase I a eficiência média de descoloração foi de 51,0% e desvio padrão de 9,4%. Esses resultados corroboram com os obtidos por Dos Santos (2005), o qual obteve 56% de eficiência em um reator EGSB com TDH de 10 horas e concentração de 1,25 g/L de corante RR2. Esse autor destaca ainda que, durante essa Fase em que foi introduzido o corante RR2 (1,2 g/L), ocorreram oscilações na eficiência, onde as reduções das taxas de descoloração podem ser explicadas pela competição dos microrganismos redutores e não redutores de corante que compunham o lodo e o aumento subsequente pode ser resultado de uma mudança na comunidade microbiana em que as bactérias redutoras de corante passaram a prevalecer.

Ao adicionar-se a microaeração, Fase II, o desempenho na remoção de cor foi similar ao da Fase I, entretanto mostrou-se mais estável visto que o desvio padrão foi inferior na Fase II. Esperava-se que a adição de baixas concentrações de oxigênio pudesse favorecer a degradação inicial dos compostos, pois, sob condições microaeróbias, alguns microrganismos

podem utilizar oxigênio para introduzir grupos hidroxila no anel aromático como nas rotas aeróbias clássicas, facilitando sua clivagem por meio de rotas metabólicas (FUCHS, 2008).

Dessa forma, nas condições em que o experimento foi elaborado não foi possível evidenciar o efeito da microaeração no reator UASB quanto à remoção de cor do efluente sintético.

A partir da Fase III, adicionou-se a composição do efluente sintético o mediador redox AQDS a fim de avaliar seu efeito em sistemas anaeróbios e microaeróbios. Durante a Fase III, observou-se que o aumento da eficiência foi quase imediato, obtendo-se remoção média de 82,8% de cor e concentração do RR2 no efluente de 8,2 mg/L. Os resultados obtidos foram semelhantes aos encontrados por Dos Santos, Cervantes e Van Lier (2007b) ao utilizarem reatores EGSB (TDH = 10 h) na descoloração de 0,17 g/L de RR2 suplementados com 25 μ M do mesmo mediador redox. Esses autores reportam que a eficiência foi de 88% na presença de AQDS e 56% na ausência do mesmo.

Já na Fase IV, em que houve a retirada da microaeração, o comportamento foi similar ao da Fase anterior, com remoção de cor média de 81,9%, desvio padrão de 2,6% e concentração média do efluente de 8,1 mg/L, demonstrando uma redução de apenas 1% na eficiência em relação à etapa anterior. Entretanto, de acordo com Fuchs (2008), era esperado que ao se retirar as baixas concentrações de oxigênio a degradação dos compostos fosse dificultada e a eficiência fosse reduzida.

Assim como na avaliação das Fases I e II, ao comparar as Fases III e IV não foi possível evidenciar o efeito da microaeração do reator UASB suplementado por MR quanto ao desempenho da remoção de cor.

Os subprodutos gerados no processo de descoloração dos corantes, normalmente são tóxicos, carcinogênicos ou mutagênicos, como as aminas aromáticas. Essas são produtos da degradação do corante, sendo conhecidas por serem extremamente tóxicas para as metanogênicas ainda que em pequenas concentrações (DOS SANTOS, 2005b). Além disso, em algumas etapas, II e III, a DQO residual ainda foi elevada e ultrapassou os limites estabelecidos pela Portaria nº 154/2002 da SEMACE que estabelece os parâmetros de lançamento de águas residuárias em corpos receptores. Logo, a fim de atender os parâmetros estabelecidos pela legislação vigente, promover a remoção da cor residual e mineralizar os

compostos gerados, é necessário um pós-tratamento, sendo os processos oxidativos avançados uma boa alternativa.

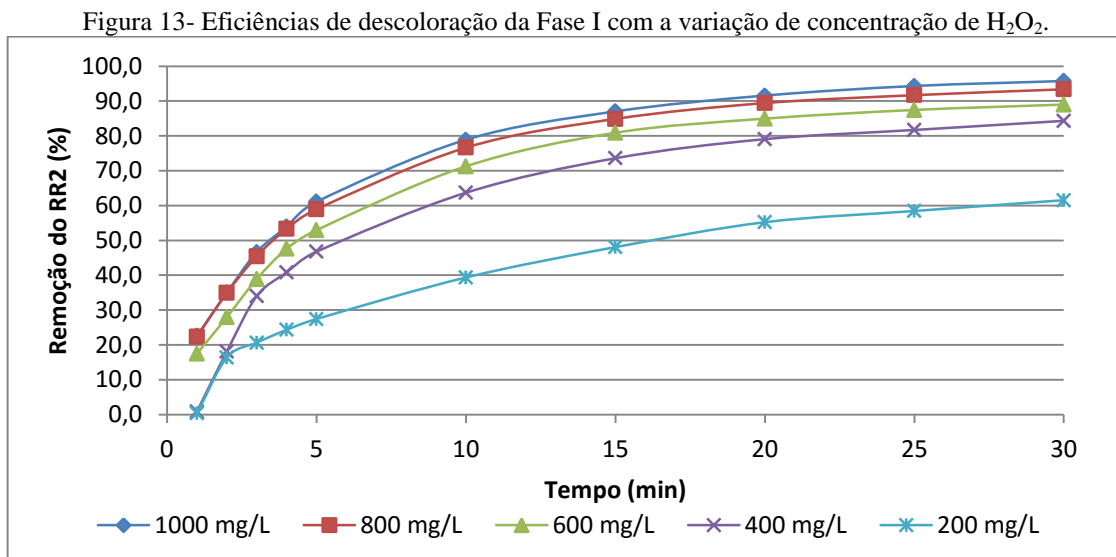
5.2. Aplicação do processo fotoquímico

Fase I

Os estudos de pós-tratamento do efluente sintético proveniente do reator UASB foram realizados no fotoreator descrito no item 4.3. Nessa Fase, a concentração inicial do corante RR2 era de aproximadamente 15 mg/L. A concentração de H₂O₂ aplicada variou de 200 a 1000 mg/L.

A eficiência de remoção de cor no processo H₂O₂/UV é influenciada pela intensidade de radiação UV, pH, concentração de H₂O₂, estrutura do corante e concentração (SLOKAR, LE MARECHAL, 1997 *apud* ROBINSON *et al.*, 2000).

A Figura 13 mostra as eficiências das concentrações estudadas ao longo dos 30 minutos de reação. De acordo com os resultados, observou-se que a eficiência de remoção de cor elevou-se com o aumento da concentração de H₂O₂.



Fonte: Autor (2016).

Ghodbane e Hamdaoui (2010) destacaram que, quanto maior a concentração inicial de H₂O₂, maiores são as taxas de descoloração. Isso ocorre porque, quando grandes quantidades de H₂O₂ estão presentes no meio, a fração de radiação absorvida por ele, e

consequentemente, sua velocidade de fotólise aumenta. Logo, mais radicais hidroxila são produzidos para a oxidação do corante.

No presente trabalho, com o efluente sintético contendo o corante *Reactive Red 2* (RR2), foi observado que as taxas de descoloração aumentaram com a concentração de H_2O_2 dentro do intervalo estudado, ocorrendo a melhor remoção de cor em cerca de 95,8% para pH de aproximadamente 7 e $C_{H_2O_2}$ de 1000 mg/L.

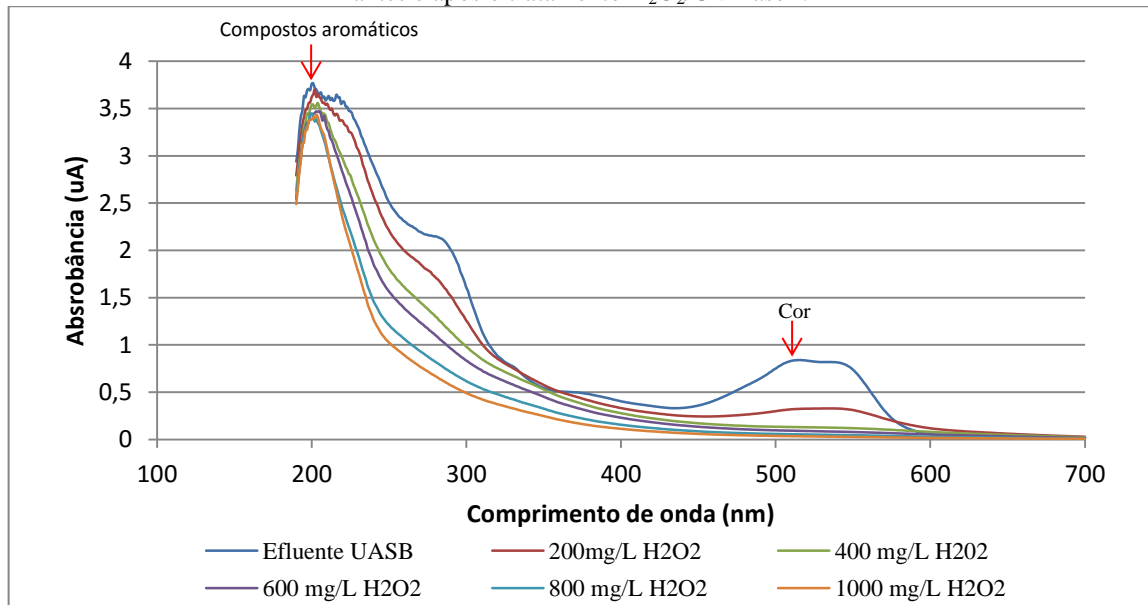
O aumento da eficiência de remoção de cor deixa de ocorrer com o aumento das concentrações de H_2O_2 em uma concentração máxima, a partir da qual as taxas de remoção de cor se reduzem. Chang *et al.* (2010) verificaram esse efeito e destacaram que o excesso de H_2O_2 consome os radicais hidroxila presentes no meio produzindo o radical hidroperoxila ($HO_2\cdot$) que possui menor capacidade de oxidação. Dessa forma, elevadas dosagens de H_2O_2 podem acelerar o consumo dos radicais hidroxila e reduzir as taxas de reação do corante.

Diante deste comportamento, torna-se importante a otimização da dose de H_2O_2 para maximizar a eficiência do processo.

A Figura 14 apresenta as alterações nos espectros de absorção do efluente sintético contendo o corante RR2, onde se verifica o abatimento dos espectros das amostras ao final dos ciclos de 30 minutos contendo diferentes concentrações de H_2O_2 em comparação ao efluente bruto proveniente do reator UASB. As varreduras mostram que todas as concentrações, de um modo geral, apresentam absorção inferior à amostra bruta, evidenciando assim a destruição de grande parte dos compostos aromáticos, no espectro da região UV, e do corante, no espectro da região visível.

A cor do efluente, poluído com corantes orgânicos, se reduz quando ocorre a quebra ou divisão das ligações $-C\equiv C-$ e $-N=N-$, grupos cromóforos, ou dos anéis aromáticos e heterociclos e gerando como produtos e/ou subprodutos compostos aromáticos que são identificados na região UV do espectro. Dessa forma, a absorção da luz pelas moléculas associadas, muda da região visível, onde a absorção é advinda dos grupos cromóforos, para região UV, onde a absorção vem dos compostos aromáticos, do espectro eletromagnético após a redução da cor (SLOKAR; LE MARECHAL, 1998; KURBUS *et al.*, 2002 *apud* HASSEMER, 2006).

Figura 14 – Espectro de absorção na região UV + visível em tempo de 30 minutos do efluente têxtil sintético antes e após o tratamento H_2O_2 /UV Fase I.

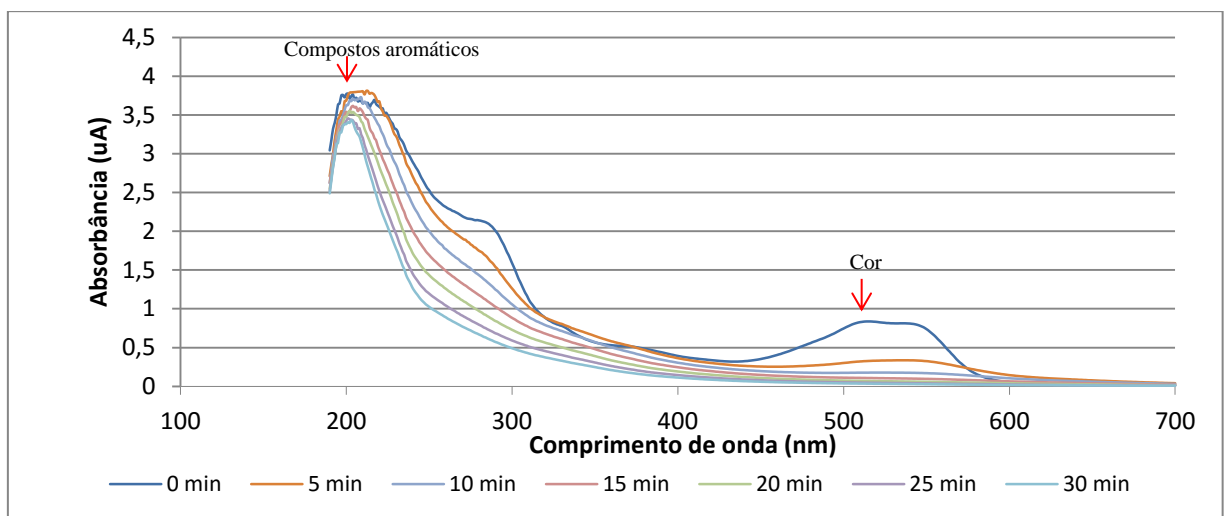


Fonte: Autor (2016).

A redução da cor foi avaliada em termos de redução percentual da área espectral, justamente com comprimentos de onda de interesse. Dessa forma, detectou-se que as menores absorbâncias foram encontradas na concentração de H_2O_2 igual a 1000 mg/L, demonstrando assim maiores degradações dos compostos aromáticos e do corante.

A Figura 15 demonstra o comportamento das varreduras ao longo do tempo durante a corrida de maior eficiência.

Figura 15 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 1000$ mg/L – Fase I



Fonte: Autor (2016).

Gun e Yildirim (2009) utilizaram o decréscimo na absorbância em $\lambda = 280$ nm como parâmetro da degradação dos compostos aromáticos, e verificaram remoções de 85 e

77% para os corantes RR194 e RY145 (100mg/L cada), respectivamente, utilizando cerca de 1400 mg/L de H₂O₂ durante 2h de reação.

No presente trabalho, foram observadas as varreduras ao longo do tempo e constatou-se um pico em aproximadamente 211 nm, região UV, que é abatido ao longo do tempo, evidenciando a degradação dos compostos aromáticos presentes no efluente utilizado. Já na região visível, observou-se o pico no comprimento de onda de 513 nm, evidenciando o ponto de absorção máxima do corante, que ao longo do tempo também se reduz.

Além disso, observa-se que, na região UV, a diminuição das absorbâncias foi menor em relação à faixa do visível, no mesmo tempo de radiação, mostrando, assim, que para a redução dos compostos aromáticos, um tempo maior de irradiação é necessário.

Vale ressaltar que foram testados os modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem. No entanto, apenas os resultados obtidos pelo modelo cinético de 1ª ordem estão exibidos na Tabela 12, a qual mostra também as concentrações do corante ao longo de 30 minutos, as taxas de reação de descoloração (k_{app}), tempos de meia vida ($t_{1/2}$) e os coeficientes de determinação (R^2). Quanto à cinética da reação, esses resultados estão em concordância com Chu e Ma (1998 *apud* ALATON, 2002) que encontraram em seus ensaios com UV-C e H₂O₂ taxas de decaimento de primeira ordem.

Tabela 12 – Estudos cinéticos no processo fotoquímico Fase I

Tempo	Concentrações de H ₂ O ₂ (mg/L)				
	200	400	600	800	1000
	Concentração de corante RR2 (mg/L)				
0 min	15,0	15,0	15,0	14,9	14,9
1 min	14,9	14,8	12,4	11,6	11,6
2 min	12,5	12,2	10,8	9,7	9,7
3 min	11,9	9,9	9,2	8,1	8,0
4 min	11,3	8,9	7,9	7,0	6,9
5 min	10,9	8,0	7,1	6,1	5,8
10 min	9,1	5,4	4,3	3,5	3,1
15 min	7,8	4,0	2,9	2,3	1,9
20 min	6,7	3,1	2,3	1,6	1,3
25 min	6,2	2,7	1,9	1,2	0,8
30 min	5,8	2,3	1,7	1,0	0,6
k_{app} (x1000)	31,78	63,24	74,19	89,12	132,54

$t_{1/2}$	21,80	10,95	9,34	7,77	5,23
R^2	0,9476	0,9409	0,9442	0,9594	0,9761

Fonte: Autor (2016).

A remoção de cor é diretamente influenciada pela concentração dos reagentes. Quanto maior a concentração, maior é a remoção de cor num menor intervalo de tempo. Assim, constatou-se as maiores taxas de descoloração com $C_{H_2O_2} = 1000$ mg/L, com um tempo de meia vida de 5,2 minutos. É possível perceber que o tempo meia vida apresenta relação inversa com a concentração de H_2O_2 . Esses resultados corroboram com o trabalho realizado por Hassemer (2006), a qual reporta um aumento na velocidade de descoloração com o processo UV/ H_2O_2 a medida que a concentração de peróxido foi elevada.

A Tabela 13 apresenta o pH do efluente UASB e após o pós-tratamento com o processo fotoquímico ao final de 30 minutos de reação.

Tabela 13 – pH no efluente UASB e após o processo fotoquímico – Fase I

	Concentração de H_2O_2 (mg/L)				
	1000	800	600	400	200
pH_i	8,13	8,11	7,97	8,31	8,26
pH_f	7,67	7,75	7,74	8,15	8,14

Fonte: Autor (2016).

O pH inicial dos efluentes estudados variou em todas as fases entre 7,0 e 8,5, dentro da faixa neutra e levemente alcalina, não sendo, portanto, avaliado o efeito do pH ácido e/ou alcalino na eficiência de descoloração e mineralização do corante no fotoreator (UV/ H_2O_2).

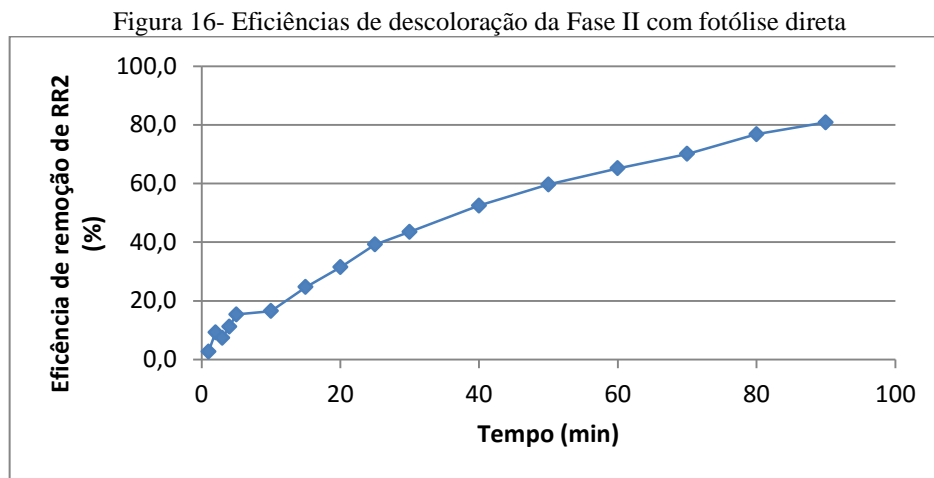
Foi possível observar que, após o tratamento no fotoreator, o pH dos efluentes apresentou uma leve queda. Elmorsi *et al.* (2010) verificaram tendência similar, os quais destacaram que em meio alcalino o pH decresceu de 8,7 para 6,5 após a reação no fotoreator. Os autores atribuem essa tendência à produção de ácidos intermediários resultantes da degradação dos corantes azo.

Fase II

Nessa Fase, a concentração inicial do corante RR2 era de aproximadamente 21,5 mg/L, sendo aproximadamente 36,5% mais alta que na Fase anterior. Como a concentração

do contaminante influencia diretamente o processo catalítico, têm-se que a taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial.

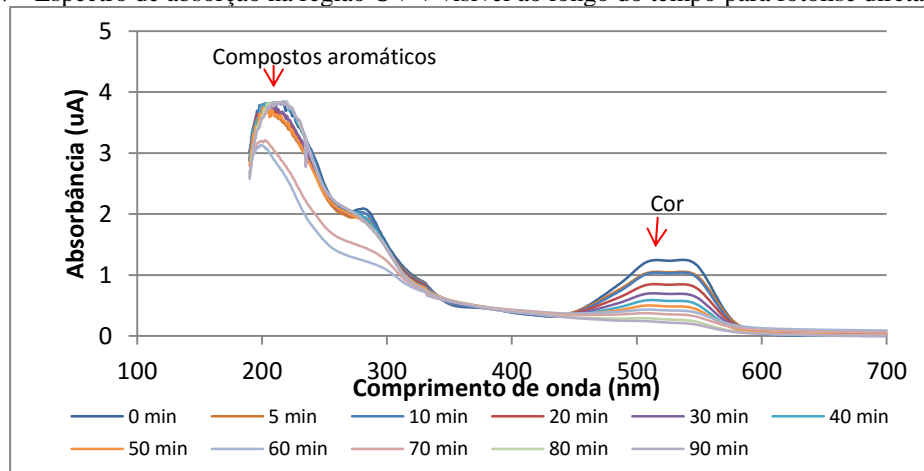
Os ensaios com fotólise direta e só com H_2O_2 tiveram como objetivo analisar o efeito destes dois parâmetros separados e comparar as remoções obtidas com as remoções do processo fotoquímico. Como é possível perceber na Figura 16, o ensaio de fotólise direta teve eficiência de remoção de aproximadamente 80,9% aos 90 minutos e de 43,5 % aos 30 minutos.



Fonte: Autor (2016).

A Figura 17 demonstra o comportamento das absorvâncias ao longo do espectro eletromagnético de 190-700 nm. É possível identificar a redução dos picos característicos de compostos aromáticos e dos grupos cromóforos.

Figura 17 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para fotólise direta – Fase II

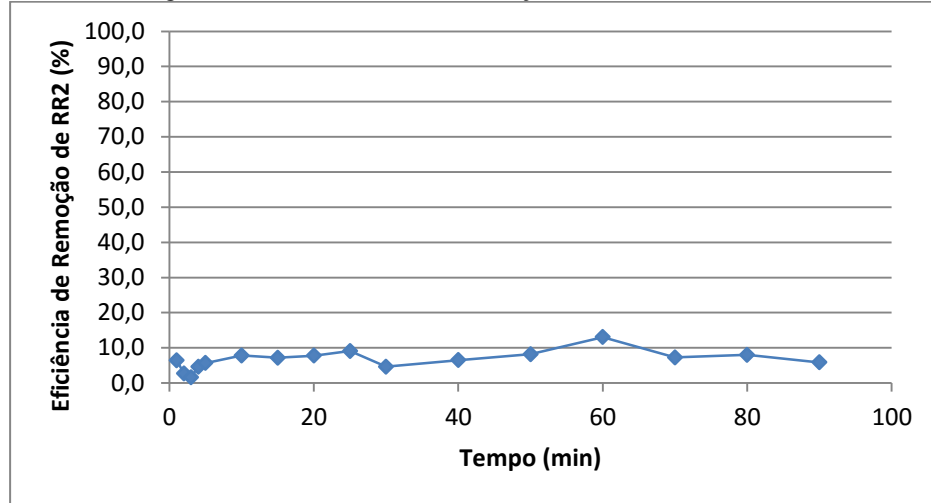


Fonte: Autor (2016).

No ensaio de oxidação por peróxido de hidrogênio na concentração de 1000 mg/L, foram obtidas eficiências muito baixas, o que demonstra a não aplicabilidade desse

reagente sozinho, para oxidar os corantes. Como mostra a Figura 18, obteve-se remoção de aproximadamente 6,0% ao final de 90 minutos e de 4,6% ao final de 30 minutos de reação.

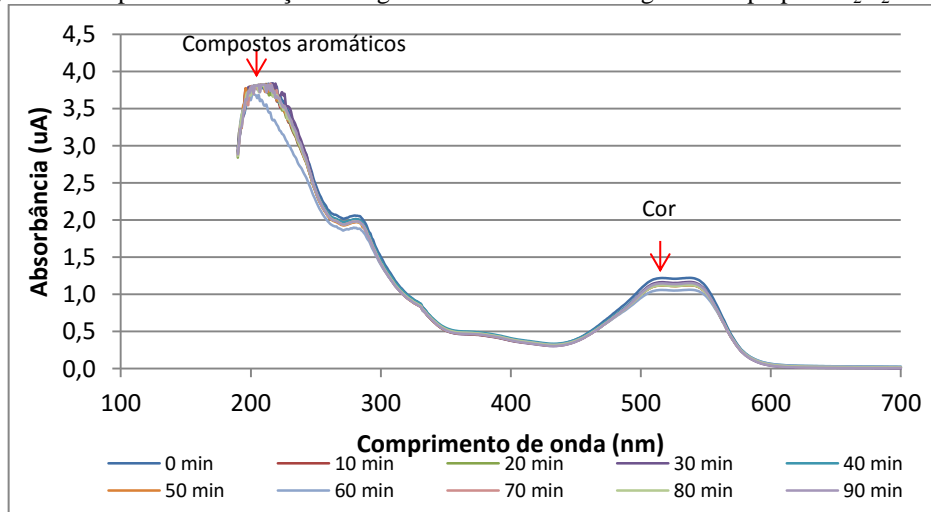
Figura 18- Eficiências de descoloração da Fase II com H₂O₂



Fonte: Autor (2016).

Diante das baixas remoções, as varreduras praticamente não sofrem alterações (Figura 19), evidenciando que houve insignificante remoção nas concentrações dos grupos de interesse.

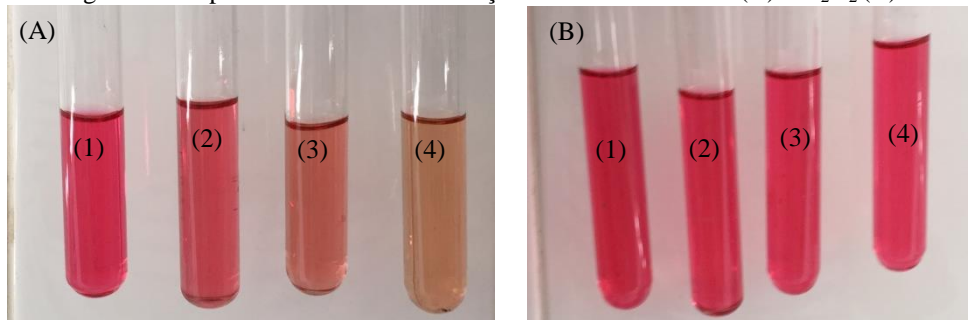
Figura 19 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para H₂O₂ – Fase II



Fonte: Autor (2016).

A Figura 20 demonstra as remoções por fotólise direta e somente H₂O₂ ao olho humano.

Figura 20- Aspecto visível de descoloração da Fase II com UV (A) e H₂O₂ (B).

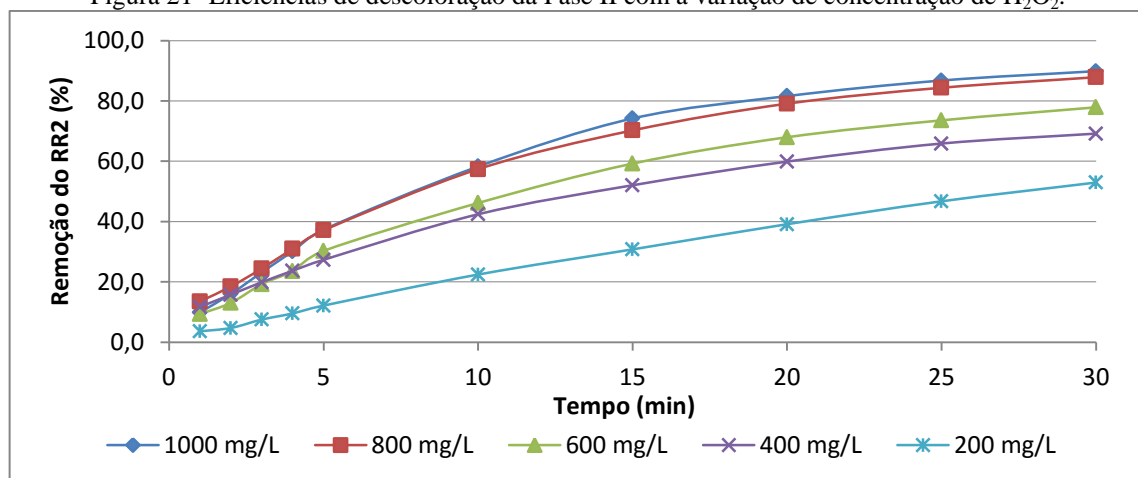


Fonte: Autor (2016). (1) Amostra antes do tratamento, (2) amostra em 30 minutos, (3) amostra em 60 minutos e (4) amostra em 90 minutos.

A priori, a taxa de oxidação aumenta com o aumento da concentração do substrato, porém, ao atingir um valor crítico, passa a não ser alterada por mudanças na concentração do substrato.

O comportamento da eficiência em função do acréscimo de H₂O₂ seguiu a mesma tendência que a Fase I, como mostra a Figura 21.

Figura 21- Eficiências de descoloração da Fase II com a variação de concentração de H₂O₂.

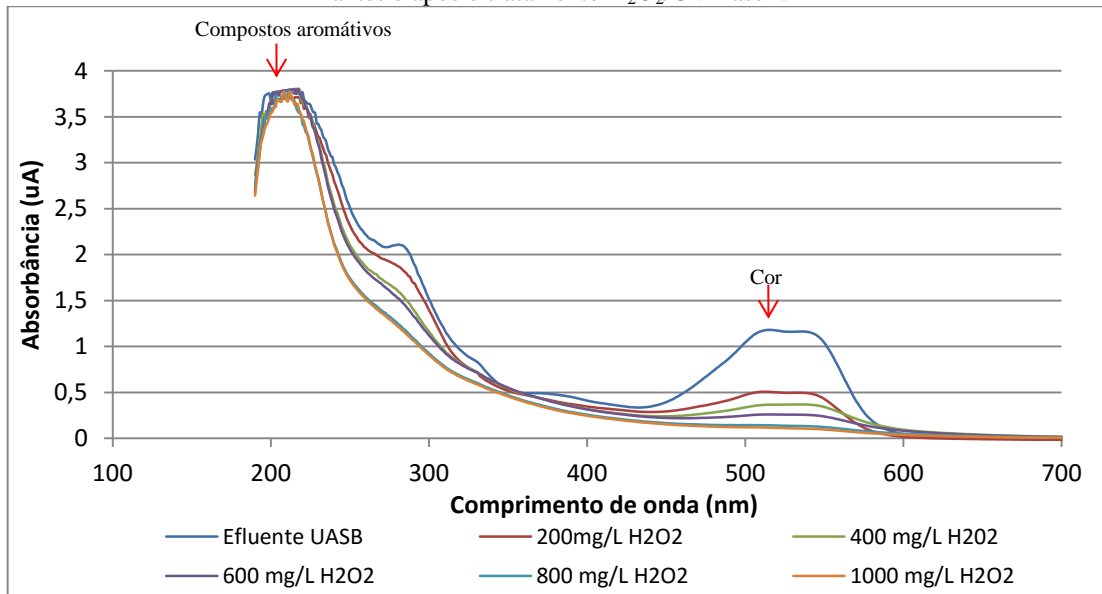


Fonte: Autor (2016).

Sottoriva (2006) também concluiu que o aumento da concentração de H₂O₂ favoreceu a degradação dos compostos que absorvem na região do visível. Seguindo a mesma tendência, os resultados obtidos nesta pesquisa demonstram que a concentração de 1000 mg de H₂O₂/L foi a mais eficiente, com remoção de aproximadamente 89,9%.

A Figura 22 mostra os espectros na região UV e visível onde foi detectado as menores absorções ao final de 30 minutos no efluente tratado com concentração de H₂O₂ de 1000 mg/L.

Figura 22 – Espectro de absorção na região UV + visível em tempo de 30 minutos do efluente têxtil sintético antes e após o tratamento H_2O_2 /UV Fase I.

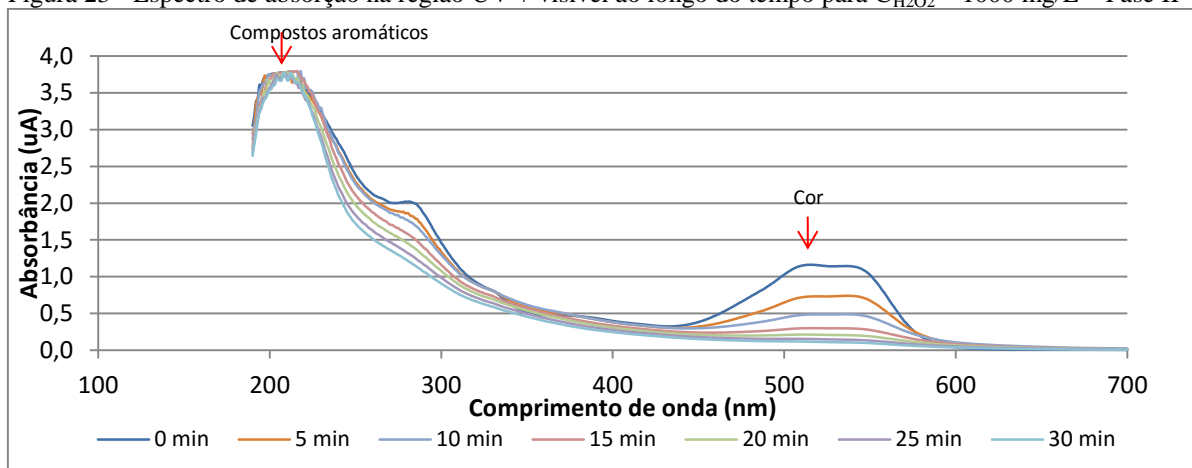


Fonte: Autor (2016).

Sottoriva (2006) verificou que os compostos que absorvem na região de 280 nm sofreram degradação superior a 90%. As moléculas dos corantes estão associadas à presença de um ou mais anéis benzenos (CONCHON, 1999; GUARATINI E ZANONI, 2000; SOUZA, 2004; PERALTA-ZAMORA, 2005), isto é, compostos aromáticos que absorvem fortemente na região de 280 nm. Logo, a redução dos compostos de baixa massa molar e desaparecimento dos picos em 280 nm confirmam que os compostos dos corantes foram reduzidos. Assim sendo, pode-se inferir que os compostos dos corantes foram degradados, uma vez que os picos sofrem abatimento.

A Figura 23 mostra o comportamento das absorbâncias ao longo de 30 minutos para a concentração 1000 mg H_2O_2 /L, seguindo a tendência apresentada por Sottoriva (2006).

Figura 23 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 1000$ mg/L – Fase II



Fonte: Autor (2016).

A Tabela 14 apresenta as taxas de reação de descoloração (k_{app}), tempos de meia vida ($t_{1/2}$) e os coeficientes de determinação (R^2) para a cinética de 1ª ordem da Fase II.

Tabela 14 – Estudos cinéticos no processo fotoquímico, fotólise direta e oxidação por peróxido de hidrogênio - Fase II.

Tempo	Fotoquímico					Fotólise direta	Oxidação por peróxido de hidrogênio
	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)					UV	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)
	200	400	600	800	1000	-	1000
	Concentração de RR2 (mg/L)						
0 min	19,2	21,2	21,0	21,0	20,7	22,2	21,7
1 min	18,5	18,7	19,1	18,1	18,7	21,6	20,2
2 min	18,3	17,8	18,3	17,1	17,4	20,1	21,0
3 min	17,8	16,9	17,0	15,8	15,9	20,5	21,3
4 min	17,4	16,1	16,1	14,5	14,5	19,7	20,6
5 min	16,9	15,4	14,7	13,2	13,0	18,8	20,4
10 min	14,9	12,2	11,3	8,9	8,6	18,5	20,0
15 min	13,3	10,1	8,6	6,2	5,3	16,7	20,1
20 min	11,7	8,5	6,7	4,4	3,8	15,2	20,0
25 min	10,3	7,2	5,6	3,3	2,7	13,5	19,7
30 min	9,1	6,5	4,6	2,5	2,1	12,5	20,7
K_{app} (x1000)	24,93	38,70	50,88	70,89	89,36	18,04	1,56
$t_{1/2}$	27,79	17,91	13,62	9,77	7,75	38,40	444,27
R^2	0,9996	0,9839	0,9918	0,9945	0,9940	0,9824	0,2998

Fonte: Autor (2016).

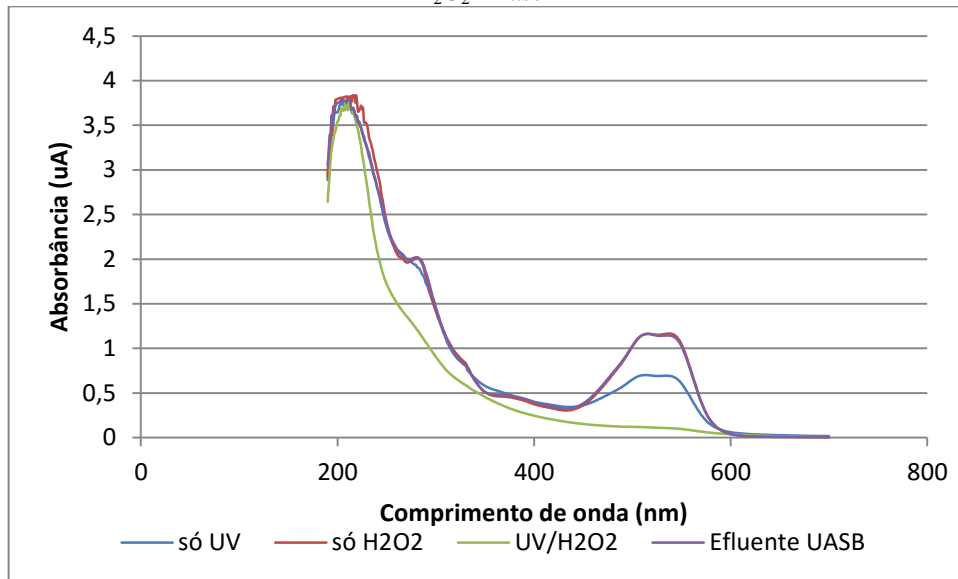
A análise experimental mostrou que a remoção de cor segue uma cinética de primeira ordem em relação à concentração de corante. A taxa de descoloração foi maior quanto maior a concentração de H_2O_2 estudada, obtendo-se remoção de praticamente 90%. Essa fase apresentou taxa máxima de descoloração com 1000 mg H_2O_2/L , como pode ser observado na Tabela 15, sendo a taxa de reação máxima igual a $89,36 * 10^{-3}$ e tempo de meia vida de 7,8 minutos.

Comparando os ensaios de fotólise direta, somente com o H_2O_2 e o UV/ H_2O_2 , pode-se observar que as maiores taxas de remoção são obtidas no processo fotoquímico, apresentando tempo de meia vida mais de quatro vezes menor que na fotólise direta. As remoções na presença somente do peróxido de hidrogênio foram as menores.

Além disso, como mostra a Figura 24, foi observado através das absorvâncias no tempo de 30 minutos que o processo UV/ H_2O_2 não somente favorece a descoloração, como também a destruição dos anéis aromáticos das moléculas de corante, assim como em Malik e

Sanyal (2004 *apud* HASSEMER, 2006). Tal fato é comprovado pela diminuição da absorbância em 280 nm que indica que houve fragmentação dos compostos aromáticos, transformando-os em compostos menores e geralmente sem cor, em virtude das interações entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e as estruturas-matriz dos corantes (ARSLAN *et al.*, 2004).

Figura 24 - Espectro de absorção na região UV + visível no tempo de 30 min para fotólise direta, só H_2O_2 e UV/ H_2O_2 – Fase II



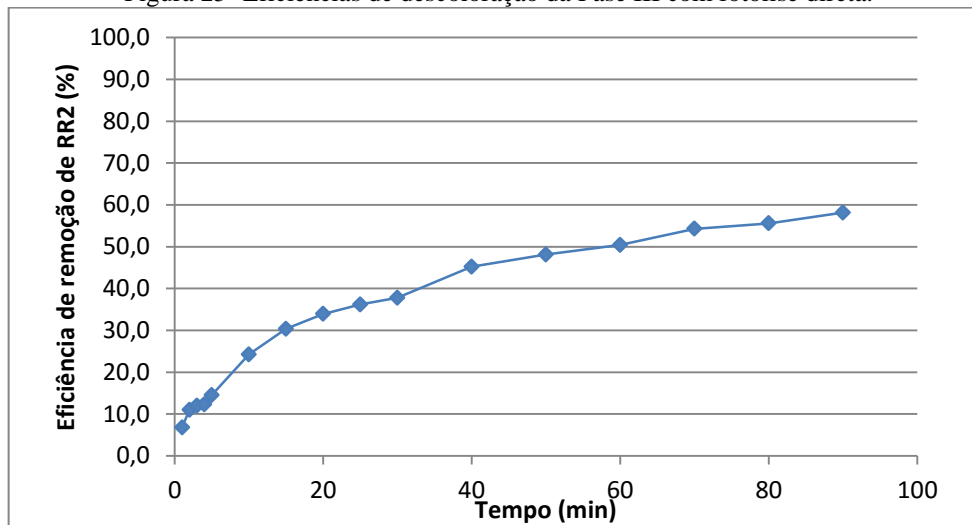
Fonte: Autor (2016).

Fase III

A Fase III foi acompanhada de considerável aumento da eficiência de remoção pelo reator UASB devido à introdução do AQDS. Desta forma, as concentrações do corante RR2 no afluente ao processo fotoquímico, nessa etapa, eram de cerca de 5,5 mg/L.

No ensaio realizado apenas com UV em reator aberto durante 90 minutos foi obtida eficiência de 58,2%, como mostra a Figura 25.

Figura 25- Eficiências de descoloração da Fase III com fotólise direta.

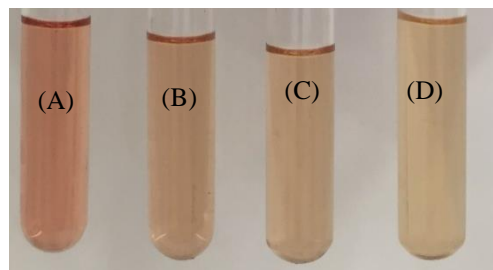


Fonte: Autor (2016).

Yassumoto, Monezi e Takashima (2009) submetem os azocorantes AO7, DO34, DR23 e DY86 a fotólise direta em fotoreator aberto à atmosfera e obtiveram eficiências de descoloração de 5,76, 22,1, 8,35 e 3,91% após 2h a 30°C e sugeriram que a descoloração dependia, além da radiação ultravioleta emitida por lâmpada de mercúrio, da quantidade de moléculas de oxigênio dissolvidas na solução e sobre a superfície, bem como pela natureza e estrutura do corante (PETERNEL; KOPROVANAC; KUSIC, 2006). Assim, a descoloração do azocorante depende da capacidade de formação do radical hidroxila através da interação entre a radiação ultravioleta, a molécula de água e o oxigênio presente na solução (COOPER *et al.*, 1998; VAUGHAN; BLOUGH, 1998). Dessa forma, a remoção obtida é consequência desta interação da radiação UV com as moléculas de oxigênio formando radicais hidroxila que degradam os componentes cromóforos presentes no efluente.

A Figura 26 apresenta o aspecto visível do efluente durante o processo.

Figura 26- Aspecto visível de descoloração da Fase III com UV.



Fonte: Autor (2016). Efluente UASB (A), 30 minutos (B), 60 minutos (C) e 90 minutos (D).

A Figura 27 demonstra o comportamento das absorvâncias ao longo de 90 minutos e o abatimento dos picos, seguindo a tendência de redução observada anteriormente.

da reação (CHAMARRO *et al.*, 2001 *apud* LOURES, 2011). Entretanto, o excesso de qualquer um dos reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo, uma vez que tanto o H_2O_2 como o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG; TASSOS, 1997). A fim de otimizar o processo, concluiu-se que as maiores remoções ocorreram com a razão de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 20 onde a concentração do H_2O_2 foi de 1000 mg/L.

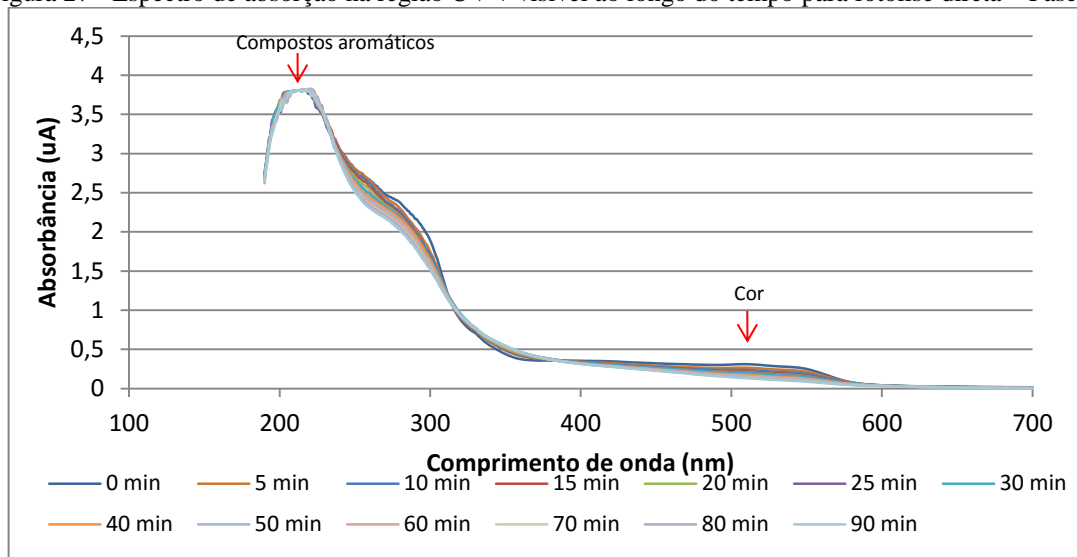
Estudos verificaram que o percentual de degradação de poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio (KNOW *et al.*, 1999; KANG; HWANG, 2000; RIVAS *et al.*, 2001; PERES *et al.*, 2004 *apud* LOURES, 2011), assim como os resultados obtidos no presente trabalho.

A Tabela 18 tem como objetivo de analisar a cinética de reação do processo foto-fenton nesta fase.

Tabela 18 – Estudos cinéticos no processo foto-Fenton na Fase II para diferentes relações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$

Tempo	pH 3					
	Relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$					
	1	5	10	15	20	25
	Concentração de RR2 (mg/L)					
0 min	21,6	21,5	21,6	21,2	21,8	22,5
1 min	11,2	9,4	13,9	11,2	13,4	17,4
2 min	11,3	9,3	13,6	10,7	12,6	17,3
3 min	10,8	9,0	13,4	10,4	12,1	16,2
4 min	10,6	8,8	13,2	10,3	11,5	15,8
5 min	11,1	8,8	13,0	9,7	10,9	15,3
10 min	9,8	7,7	11,7	8,4	9,1	12,4
15 min	8,9	7,2	10,7	7,7	7,6	10,6
20 min	7,8	6,5	9,9	7,1	6,6	9,2
25 min	7,0	6,2	9,0	6,4	5,8	7,6
30 min	7,5	5,8	8,5	5,9	5,2	6,0
K_{app} (x 1000)	34,56	25,00	21,43	28,13	37,77	37,99
t 1/2	20,05	27,72	32,34	24,64	18,35	18,24
R²	0,6341	0,5569	0,7730	0,7149	0,8769	0,9758
Tempo	pH 3					
	Relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$, variando $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$					
	200	400	600	800	1000	
	Concentração de RR2 (mg/L)					
0 min	21,78	20,12	20,24	19,89	20,37	
1 min	13,39	9,54	6,41	3,99	7,22	
2 min	12,57	9,04	6,27	4,56	6,75	
3 min	12,11	8,61	5,99	3,67	6,09	
4 min	11,46	8,31	5,88	4,65	5,84	
5 min	10,93	8,31	5,45	3,22	5,41	

Figura 27 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para fotólise direta – Fase III



Fonte: Autor (2016).

Além disso, é possível perceber, em comparação com as Fases anteriores, uma diminuição das absorbâncias na região do espectro que caracteriza a cor, isso ocorre porque a concentração de corante RR2 nesta Fase é menor que nas Fases anteriores.

O estudo cinético foi considerado de primeira ordem com K_{app} ($\times 1000$) de 9,23 e $t_{1/2}$ de aproximadamente 75,05 minutos, como exibido na Tabela 15, que também exibe o estudo cinético na presença somente do peróxido de hidrogênio.

Tabela 15 – Estudo cinético fotólise direta e oxidação por H_2O_2 Fase III

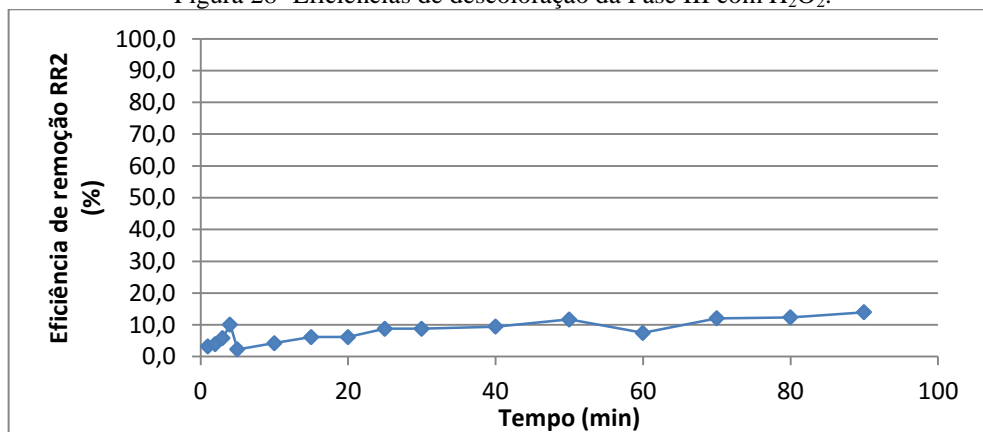
Tempo (min)	Concentração de RR2 (mg/L)	
	UV	H_2O_2
0	5,5	5,5
1	5,1	5,3
2	4,9	5,3
3	4,9	5,2
4	4,8	4,9
5	4,7	5,4
10	4,2	5,3
15	3,8	5,1
20	3,6	5,1
25	3,5	5,0
30	3,4	5,0
40	3,0	5,0
50	2,9	4,8
60	2,7	5,1
70	2,5	4,8
80	2,5	4,8
90	2,3	4,7

K_{app} (x1000)	9,23	1,18
t_{1/2}	75,08	586,99
R2	0,9354	0,6923

Fonte: Autor (2016).

Também foi realizado ensaio contendo somente peróxido de hidrogênio em concentração de 1000 mg/L, onde foi obtida remoção de 14% após 90 minutos de reação, como mostra a Figura 28. Assim, na avaliação da oxidação com o peróxido de hidrogênio, a partir do coeficiente de determinação, conclui-se que a reação de descoloração não seguiu uma cinética de 1ª ordem.

Figura 28- Eficiências de descoloração da Fase III com H₂O₂.

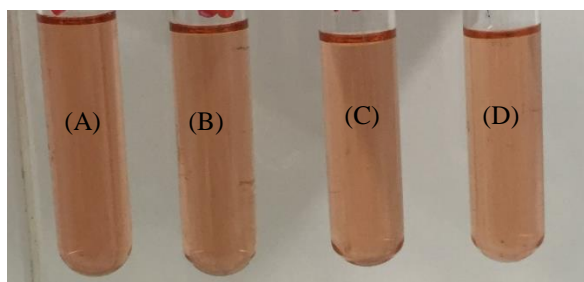


Fonte: Autor (2016).

As baixas remoções se devem a ausência de fornecimento de energia para quebra das ligações O-O do peróxido, que, no caso do processo fotoquímico, é fornecida pela irradiação em comprimento de onda e intensidade adequados.

Na Figura 29, pode ser observado o aspecto visível das amostras ao longo do tempo de 90 minutos.

Figura 29- Aspecto visível de descoloração da Fase III com H₂O₂.

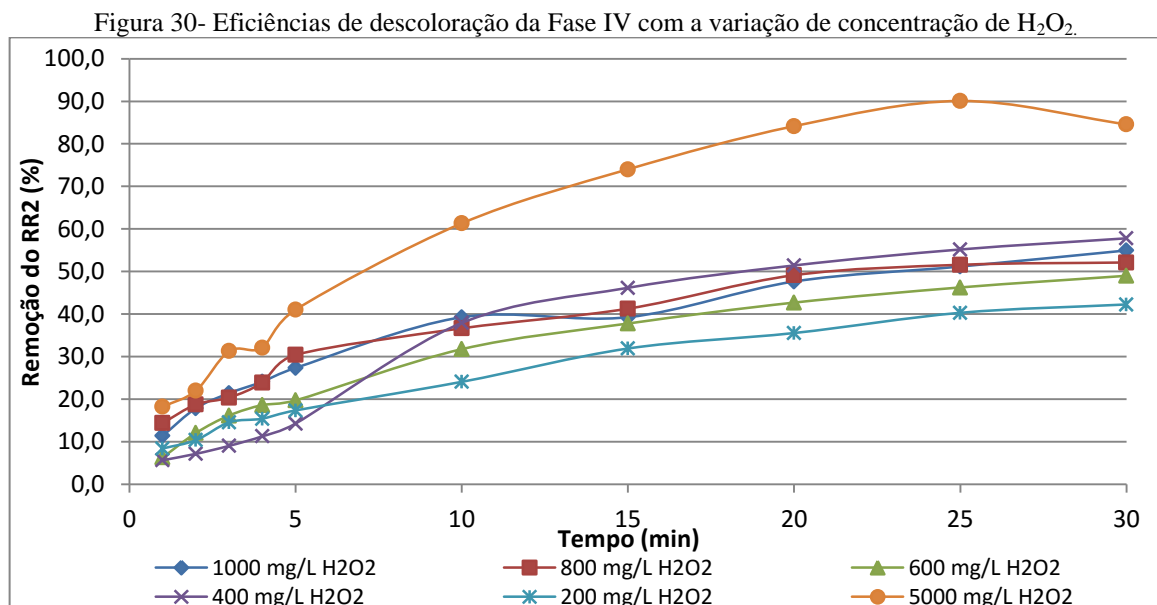


Fonte: Autor (2016). Efluente UASB (A), 30 minutos (B), 60 minutos (C) e 90 minutos (D).

Fase IV

A Fase IV foi acompanhada de considerável aumento da eficiência de remoção pelo reator UASB devido à introdução do AQDS. Desta forma, as concentrações iniciais do processo fotoquímico para esta Fase eram menores, de aproximadamente 5 mg/L. Texeira e Jardim (2004) afirmam que a taxa de oxidação fotocatalítica aumenta com o acréscimo da concentração de substrato, porém, após atingir um valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudança na concentração do poluente. Diante disso, com a redução de corante presente no efluente UASB da Fase IV, espera-se que menores remoções sejam obtidas, como na Fase III.

A Figura 30 mostra as eficiências de acordo com a variação da concentração de H_2O_2 aplicada ao processo.

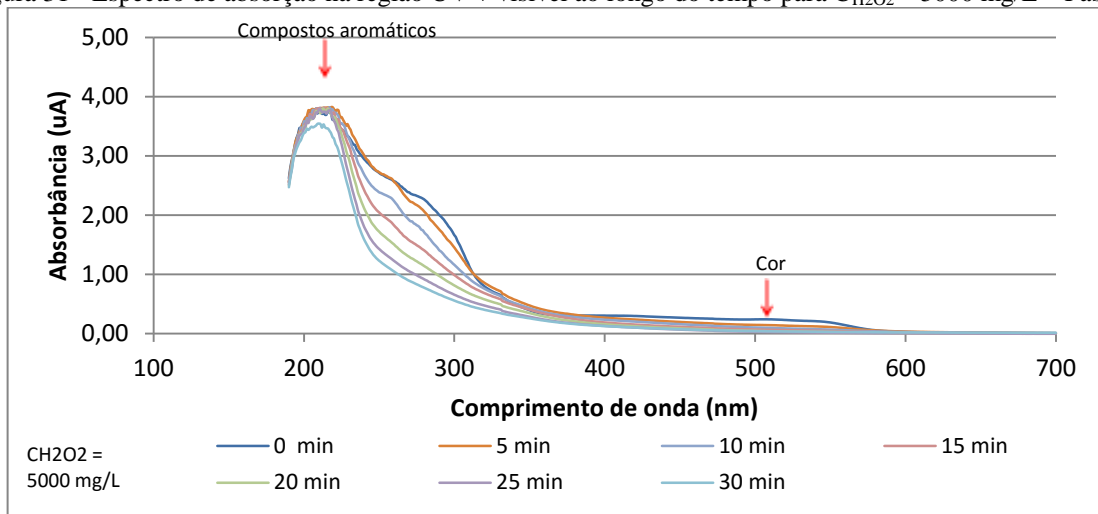


Fonte: Autor (2016).

Entre a faixa de 200 e 1000 mg H_2O_2/L , encontrou-se a maior eficiência em 400 mg H_2O_2/L , de aproximadamente 57,8 % em termos de remoção de cor.

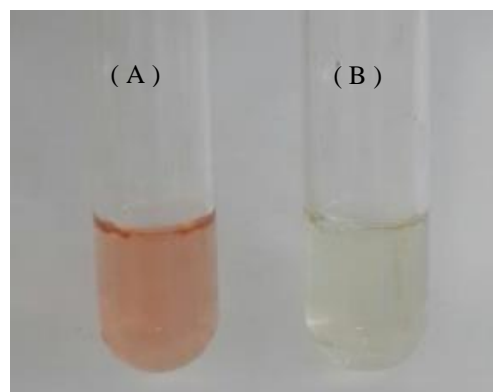
Além disso, nesta fase, foi realizada um ensaio com a concentração de 5000 mg/L, a fim de analisar a eficiência com a extrapolação da faixa de variação de concentração utilizada, sendo obtida uma eficiência de remoção de cor de 84,6 %. A Figura 31 ilustra o abatimento dos picos da Fase IV.

Figura 31 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 5000 \text{ mg/L}$ – Fase IV



A remoção de cor obtida durante o ensaio em que $C_{H_2O_2}$ foi 5000 mg/L se deve à maior produção de radicais hidroxila, uma vez que a quantidade de H_2O_2 foi bem mais elevada, mineralizando assim os poluentes presentes, como demonstrado pela redução dos picos tanto na região visível como na UV. A fim de demonstrar a descoloração nesse ensaio, a Figura 32 mostra o efluente sintético antes e após o processo fotoquímico.

Figura 32 – Efluente sintético da Fase IV após o tratamento UASB (A) e pós-tratamento UV/ H_2O_2 $5000 \text{ mg H}_2O_2 \text{ mg/L}$ (B) em $t=30 \text{ min}$.



A Tabela 16 apresenta o estudo cinético do processo fotoquímico com o efluente da Fase IV.

Tabela 16 – Estudo cinético do processo fotoquímico - Fase IV

Tempo (min)	Concentrações de H_2O_2 (mg/L)					
	200	400	600	800	1000	5000
	Concentração de RR2 (mg/L)					
0	3,44	3,74	3,14	2,72	2,03	2,47
1	3,53	3,79	3,20	2,88	2,15	2,67

2	3,55	3,81	3,26	2,93	2,22	2,72
3	3,60	3,83	3,31	2,95	2,27	2,85
4	3,61	3,86	3,34	2,99	2,30	2,83
5	3,64	3,89	3,35	3,08	2,34	3,00
10	3,72	4,22	3,52	3,18	2,52	3,42
15	3,83	4,36	3,61	3,25	2,52	3,82
20	3,88	4,46	3,69	3,39	2,67	4,31
25	3,96	4,54	3,76	3,45	2,74	4,78
30	3,99	4,60	3,81	3,45	2,82	4,34
K_{app} (x1000)	17,23	31,31	21,71	22,61	31,36	86,47
t_{1/2}	40,24	22,14	31,93	30,65	22,10	8,01
R2	0,9612	0,9540	0,9508	0,9107	0,9299	0,9326

Fonte: Autor (2016).

Conforme os resultados apresentados anteriormente, as maiores taxas de remoção de cor foram obtidas com as maiores concentrações de peróxido de hidrogênio, sendo a concentração de 5000 mg/L a mais eficiente com tempo de meia vida de 8,01 minutos e $K_{app}(x1000)$ de 86,47.

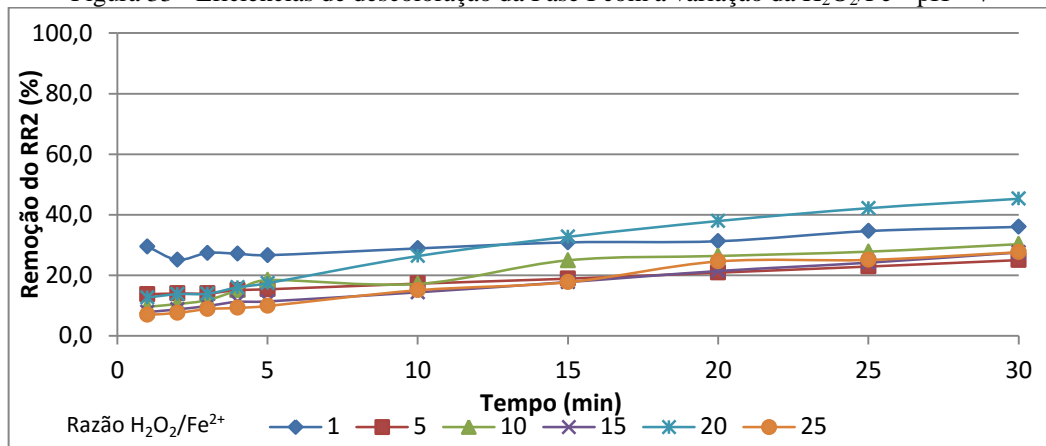
5.3. Aplicação do processo foto- Fenton

FASE I

Com o efluente sintético da Fase I, foram realizados experimentos variando a relação H_2O_2/Fe^{2+} de 1 a 25 com pH sem ajuste, variando entre 7 e 8, e com o ajuste, onde era adicionado H_2SO_4 7N até que se atingisse o pH = 3.

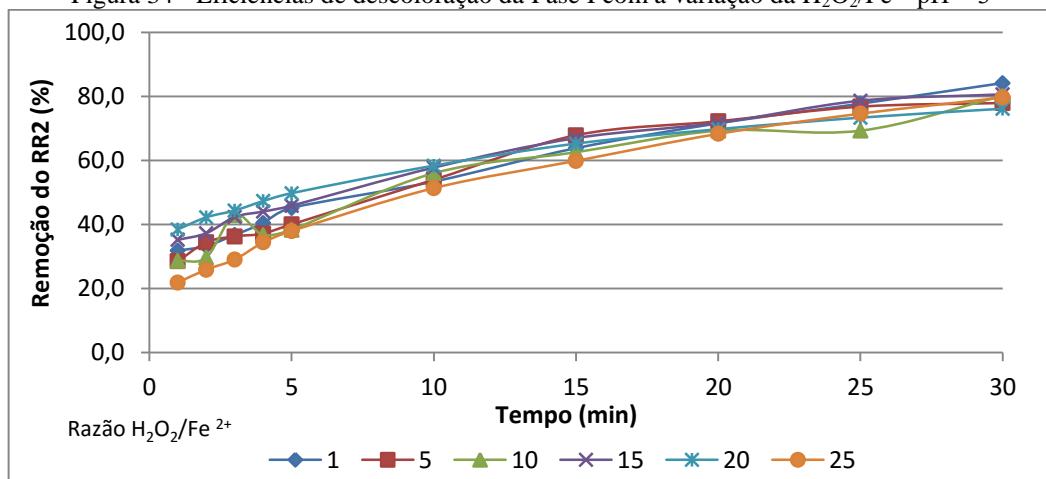
Na Figura 33, é apresentado o desempenho do processo foto-fenton na remoção da cor do efluente com pH 7, e, na Figura 34, estão apresentados os resultados com a correção para pH 3. Nas duas situações citadas, foram avaliadas o efeito da relação H_2O_2/Fe^{2+} na eficiência do processo.

Figura 33 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pH ≈ 7



Fonte: Autor (2016).

Figura 34 - Eficiências de descoloração da Fase I com a variação da $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pH ≈ 3



Fonte: Autor (2016).

Os resultados obtidos nessa etapa demonstram que, em pH igual a 3,0, as eficiências de remoção de cor são maiores que em pH de aproximadamente 7,0. Conforme Sassano (2008), o processo foto-fenton é catalisado por $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, e esses íons podem ser hidrolisados formando hidróxidos insolúveis. Assim, o pH do meio acaba exercendo importante papel na velocidade de degradação de compostos orgânicos, uma vez que os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos em pH maior que 6. No presente trabalho, não foram observadas precipitações nos ensaios. Pignatello e Sun (1995 *apud* SASSANO, 2008) afirmaram que o pH ótimo da reação foto-fenton é aproximadamente 3,0.

Parsons (2005) detectou que as máximas eficiências de degradação são obtidas na estreita faixa de pH de 2,5 a 3,0. Acima de pH 3, a interação do Fe^{3+} diminui consideravelmente a interação com H_2O_2 e, logo, a produção de radicais hidroxila, e, em pH

abaixo de 2,5 as espécies de Fe permanecem solúveis, porém elevadas concentrações de H^+ podem sequestrar os radicais hidroxila.

Benkelberg e Warneck (1995 *apud* RABELO, 2005) afirmaram que na faixa de pH 2 a 3, forma-se principalmente o íon pentaquahidroxoferro, $Fe(OH)^{2+}(H_2O_5)$, o qual apresenta elevado coeficiente de absorção de luz e rendimento quântico para geração de radicais $\bullet OH$ justamente com a regeneração de $Fe(II)$.

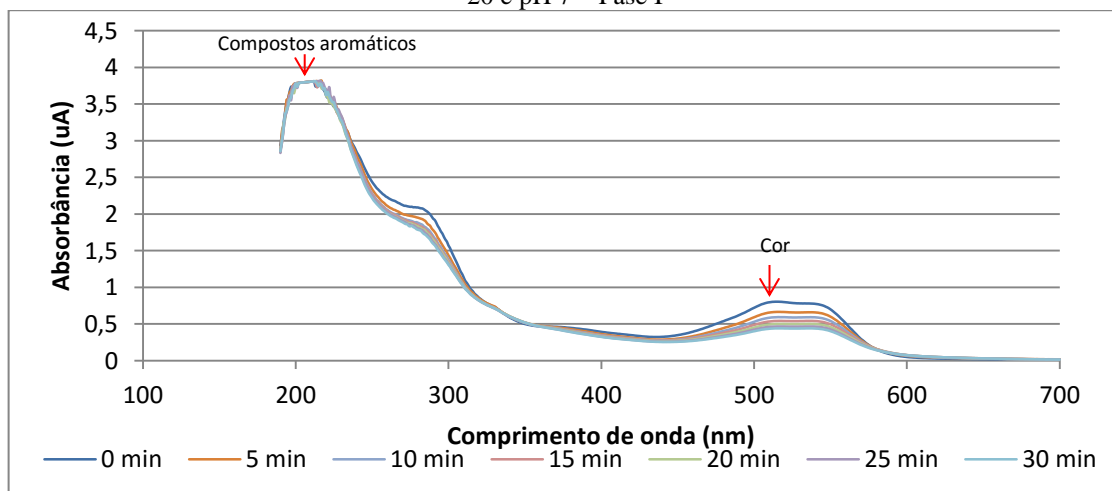
A fim de definir a melhor relação H_2O_2/Fe^{2+} , foi fixada a concentração de peróxido de hidrogênio em 200 mg/L e variada a relação entre 1 a 25. A determinação desta relação é uma forma de minimizar os efeitos sequestradores dos radicais hidroxila, provocados, em alguns casos, pelo excesso de H_2O_2 e definir a quantidade de ferro a ser adicionada para que haja maior produção de $\bullet OH$ (MARTINS *et al.*, 2011).

Segundo Domèch, Jardim e Litter (2001), em um meio com excesso de peróxido e altas concentrações de $\bullet OH$, há uma tendência de haver reações competitivas que produzem um efeito inibitório para degradação.

A melhor relação H_2O_2/Fe^{2+} , em $pH \approx 7$, obtida foi a de 20, com eficiência de 45,3% e, em $pH \approx 3$, foi a de 1 com eficiência de descoloração de 84, 2%.

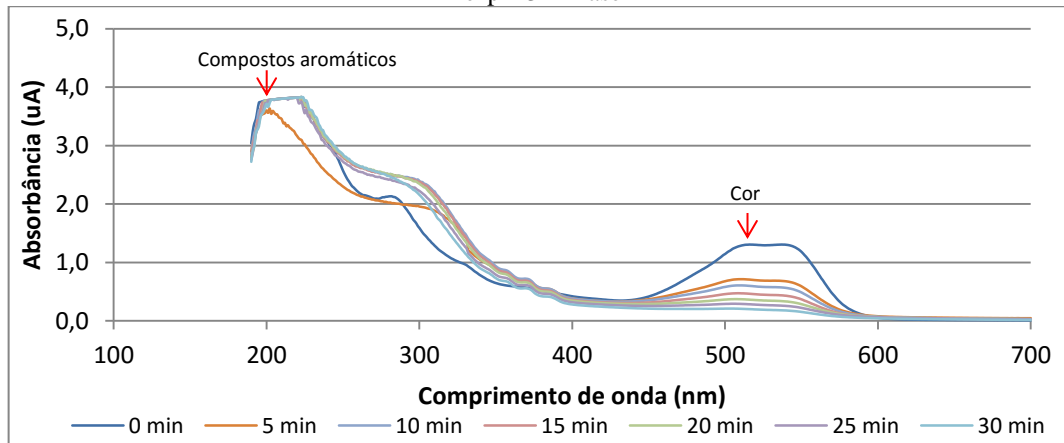
Na Figura 35, são mostradas as absorbâncias ao longo de 30 minutos da relação $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ e $pH 7$ e, na Figura 36, para $H_2O_2/Fe^{2+} = 1$ e $pH 3$.

Figura 35 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ e $pH 7$ – Fase I



Fonte: Autor (2016).

Figura 36 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e H_2O_2/Fe^{2+} 1 e pH 3 – Fase I



Fonte: Autor (2016).

Assim como discutido anteriormente, ocorreu uma queda no pico referente aos grupos cromóforos. Já o abatimento no pico que caracteriza os compostos aromáticos não foi evidente, podendo indicar que não houve a mineralização desses compostos.

A Tabela 17 apresenta o estudo cinético do processo foto-Fenton para $pH \approx 3$ e $pH \approx 7$.

Tabela 17 – Estudos cinéticos no processo foto-Fenton – Fase I.

		Relação H_2O_2/Fe^{2+}					
		pH = 7					
Tempo		1	5	10	15	20	25
		Concentração de RR2 (mg/L)					
0 min		23,2	23,4	22,0	23,2	21,8	22,6
1 min		15,8	16,7	15,7	15,1	13,4	17,7
2 min		15,5	15,3	15,5	14,6	12,6	16,8
3 min		14,7	14,9	12,6	13,4	12,1	16,0
4 min		13,8	14,7	13,9	13,0	11,5	14,8
5 min		12,7	14,0	13,6	12,6	10,9	14,0
10 min		10,8	10,7	9,7	9,8	9,1	11,0
15 min		8,4	7,5	8,2	7,7	7,6	9,1
20 min		6,6	6,5	6,8	6,6	6,6	7,2
25 min		5,2	5,4	6,8	5,0	5,8	5,7
30 min		3,7	5,1	4,4	4,5	5,2	4,6
Kapp (x1000)		12,59	6,12	9,23	8,79	18,27	9,79
t_{1/2}		55,04	113,25	75,11	78,82	37,93	70,77
R²		0,4729	0,7170	0,8005	0,9428	0,9650	0,9549
		pH = 3					
Tempo		1	5	10	15	20	25
		Concentração de RR2 (mg/L)					
0 min		21,6	21,5	21,6	21,2	21,8	22,5

1 min	11,2	9,4	13,9	11,2	13,4	17,4
2 min	11,3	9,3	13,6	10,7	12,6	17,3
3 min	10,8	9,0	13,4	10,4	12,1	16,2
4 min	10,6	8,8	13,2	10,3	11,5	15,8
5 min	11,1	8,8	13,0	9,7	10,9	15,3
10 min	9,8	7,7	11,7	8,4	9,1	12,4
15 min	8,9	7,2	10,7	7,7	7,6	10,6
20 min	7,8	6,5	9,9	7,1	6,6	9,2
25 min	7,0	6,2	9,0	6,4	5,8	7,6
30 min	7,5	5,8	8,5	5,9	5,2	6,0
K_{app} (x1000)	54,55	47,16	43,77	47,24	37,77	48,21
t_{1/2}	12,71	14,69	15,83	14,67	18,35	14,37
R²	0,9702	0,9463	0,9330	0,9436	0,8769	0,9830

Fonte: Autor (2016).

É possível notar que as maiores taxas de descoloração ocorrem em $\text{pH} \approx 3$, sendo o maior k_{app} (x1000) o da relação 1 de 54,55 e tempo de meia vida de 12,70 min. Já em $\text{pH} \approx 7$, o maior k_{app} (x1000) ocorre na relação 20 com tempo de meia vida de 37,9 minutos.

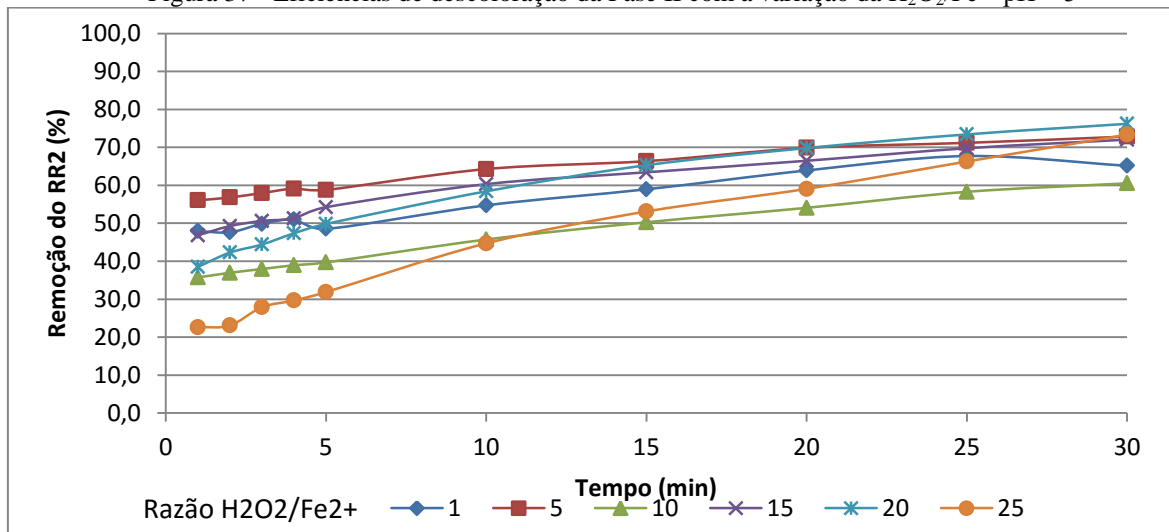
FASE II

Considerando que as eficiências obtidas em $\text{pH} 3$ foram mais elevadas, os ensaios do processo foto-fenton realizados a seguir foram todos com ajuste de pH .

De acordo com Chamarro *et al.* (2001), a dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, já a concentração do íon ferroso influi na cinética da reação, sendo, portanto, fundamental obter a relação ótima.

A relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ também foi estudada com o efluente da Fase II. Utilizando o intervalo de 1 a 25 com a concentração de peróxido de hidrogênio igual 200 mg/L, onde concluiu-se que a etapa mais eficiente foi a de relação 20, com eficiência de 76,2% em corridas de 30 minutos. A Figura 36 demonstra as eficiências das relações ao longo desse intervalo de tempo.

Figura 37 - Eficiências de descoloração da Fase II com a variação da H_2O_2/Fe^{2+} pH \approx 3



Fonte: Autor (2016).

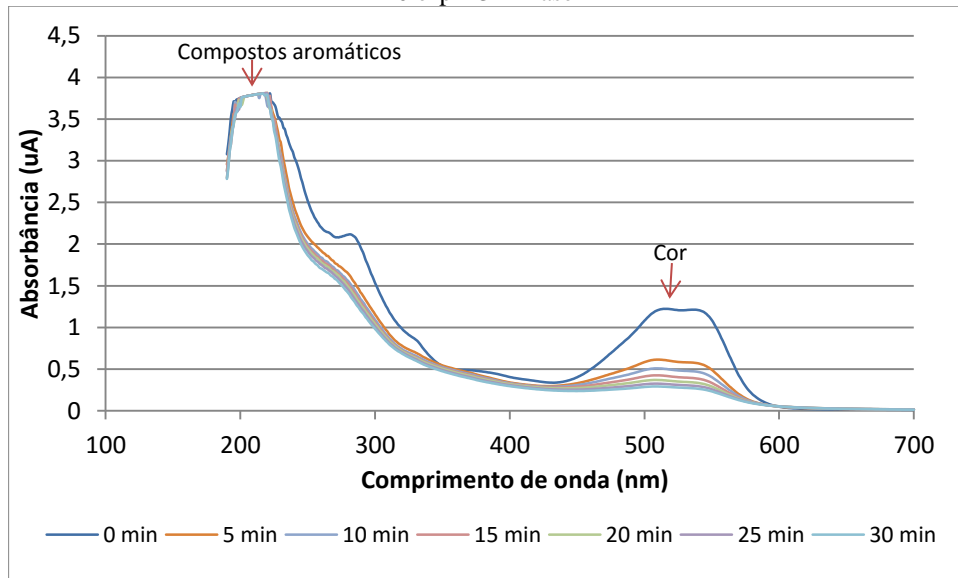
Os resultados obtidos seguiram a tendência apresentada por Martins *et al.* (2011) que encontrou em seu estudo como relação H_2O_2/Fe^{2+} mais eficiente a de 20, utilizando a remoção de cor como critério após a aplicação do processo.

Rabelo (2005) afirmou que, em trabalhos anteriores com diferentes concentrações de Fe^{2+} , foi mostrado que, quanto mais elevadas as concentrações de Fe^{2+} no início da reação, maiores foram as velocidades de degradação dos contaminantes orgânicos, porém, em alguns casos, não houve aumento apreciável da eficiência do processo (PÉREZ, *et al.*, 2002; KATSUMATA *et al.*, 2003, KAVITHA, PALANIVELU, 2003; MORAES *et al.*, 2004). As maiores concentrações de Fe^{2+} favorecem a formação de radicais $\bullet OH$, o que explica a maior velocidade de degradação no início da reação, porém, quando em concentrações maiores desse íon, aumenta-se o efeito deletério do ferro sobre os radicais livres, contribuindo para diminuir a eficiência do processo de foto-fenton. Entretanto, este comportamento não ficou evidente durante os ensaios realizados.

A Figura 37 evidencia o acima exposto, uma vez que nos minutos iniciais as maiores eficiências são encontradas nas razões de 5, 15 e 1, respectivamente, e ao final do processo as maiores eficiências correspondem as relações de H_2O_2/Fe^{2+} igual a 20 e 25.

A Figura 38 demonstra o abatimento dos picos característicos na corrida mais eficiente, $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, onde foi identificada a mesma tendência de redução do pico referente ao corante RR2, evidenciando assim a quebra das estruturas cromóforas, as ligações azo, entretanto não é possível afirmar que houve mineralização, pois não houve queda expressiva no comprimento de onda referente aos compostos aromáticos.

Figura 38 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ e pH 3 – Fase II

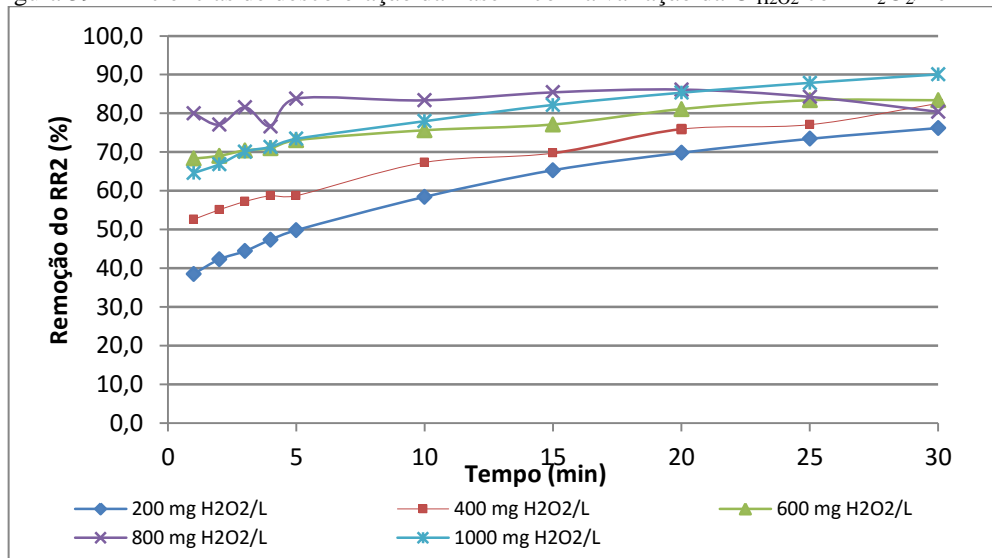


Fonte: Autor (2016).

A cinética de reação foi considerada como de 1ª ordem, e obtiveram a taxa de descoloração (k_{app}) de $34,55 \times 10^{-3}$ e tempo de meia vida de 20,1 minutos.

A fim de analisar o comportamento do aumento da concentração dos reagentes, H_2O_2 e Fe^{2+} , fixou-se a $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ e variou-se a $C_{H_2O_2}$ no intervalo de 200 a 1000 mg/L. Os resultados obtidos nessa etapa estão mostrados na Figura 39.

Figura 39 - Eficiências de descoloração da Fase II com a variação da $C_{H_2O_2}$ com $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$.



Fonte: Autor (2016).

A dosagem de peróxido de hidrogênio é essencial para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para cinética

10 min	9,05	6,57	4,93	3,31	4,49
15 min	7,56	6,09	4,63	2,9	3,63
20 min	6,57	4,84	3,83	2,76	2,99
25 min	5,79	4,61	3,36	3,13	2,47
30 min	5,18	3,51	3,36	3,9	2,02
K_{app} (x 1000)	53,13	39,36	34,61	23,55	52,46
t 1/2	13,04	17,61	20,03	29,42	13,21
R²	0,8769	0,7886	0,5488	0,2047	0,7663

Fonte: Autor (2016).

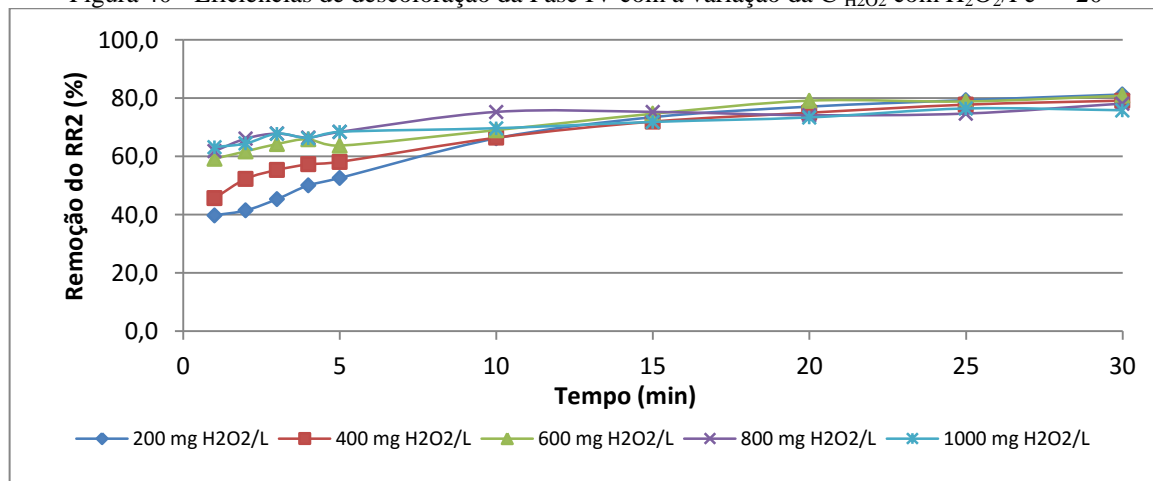
Para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$ e $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 200 \text{ mg/L}$ o tempo de meia vida obtido foi de 18,35 minutos e taxa de descoloração (x1000) de 37,77. Já para a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$ e $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1000 \text{ mg/L}$ o tempo de meia-vida obtido foi de 13,21 minutos e a taxa de remoção (x1000) 52,46. É possível notar as maiores eficiências de remoção de cor foram obtidas quando as concentrações dos reagentes aplicados foram as mais elevadas.

FASE IV

Com o efluente sintético da Fase IV, foram realizados estudos das concentrações dos reagentes envolvidos no processo foto-fenton fixando a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em 20. Com esta razão foram obtidas as melhores remoções na Fase I pH 3 e nos ensaios da Fase II. As eficiências encontradas com esse efluente são demonstradas na Figura 40.

Assim como na fase anterior, é necessário que se utilizem as quantidades corretas de H_2O_2 e Fe^{2+} .

Figura 40 - Eficiências de descoloração da Fase IV com a variação da $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$



Fonte: Autor (2016).

A Figura 40 mostra que, para todas as concentrações testadas, as eficiências de remoção de cor apresentam, praticamente, o mesmo comportamento, em especial, após os primeiros 5 minutos de reação. Isso ocorre devido as concentrações de Fe^{2+} como discutido anteriormente em estudo realizado por Rabelo (2005).

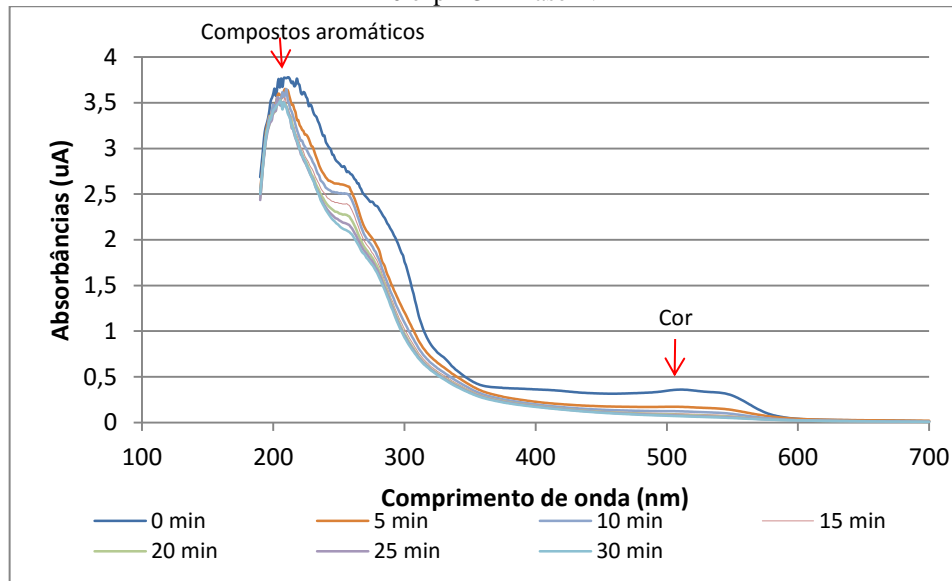
Segundo Texeira e Jardim (2004), a taxa de oxidação catalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico, aumentando com o aumento da concentração de substrato. Dessa forma, em menores concentrações, ocorrem menores eficiências de remoção de cor. Com pouca quantidade de substrato, um outro fator que poderia justificar a diferença de comportamento diante de diferentes concentrações de H_2O_2 é que estes são oxidados nos minutos iniciais do experimento, reduzindo ainda mais as concentrações de substrato e dificultando que este seja oxidado.

Em alguns casos, observa-se que, apesar de a eficiência de descoloração crescer com o aumento da dosagem de peróxido, acima de determinados valores o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo da eficiência de degradação (MALIK, SASHA, 2003; GUEDES *et al.*, 2003; MACIEL *et al.*, 2004) e pode inclusive provocar a redução da eficiência do processo (LUNAR *et al.*, 2000).

Outra hipótese é de que a faixa de concentração de peróxido trabalhado na presente pesquisa seja pequeno para tornar o comportamento da descoloração evidente, uma vez que o prolongamento da oxidação é determinado pela quantidade de H_2O_2 presente no sistema (MACHADO, 2014). Considerando que, após 5 minutos, nas diversas concentrações utilizadas, obteve-se a mesma tendência de remoção de cor, a utilização de concentrações maiores de peróxido de hidrogênio talvez torne mais evidente os efeitos da variação da concentração de H_2O_2 .

Assim sendo, a maior remoção obtida foi com a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 20 e $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 200$ mg/ L, obtendo-se a eficiência de 81,2%. Na Figura 41, pode ser observado o efeito da remoção na redução dos picos característicos. Essas reduções são de menor variação que nas Fases anteriores, devido as pequenas concentrações de corante RR2 presente no efluente da Fase IV.

Figura 41 - Espectro de absorção na região UV + visível ao longo do tempo para $C_{H_2O_2} = 200$ mg/L e $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$ e pH 3 – Fase IV



Fonte: Autor (2016).

O estudo cinético também foi considerado de primeira ordem, com a maior taxa de remoção na $C_{H_2O_2}$ 200 mg/L, apresentando tempo de meia vida igual a 9,9 minutos e taxa de descoloração igual a $73,03 \times 10^{-3}$, como mostra a Tabela 19.

Tabela 19 – Estudos cinéticos no processo foto-Fenton na Fase IV para diferentes relações H_2O_2/Fe^{2+} e $C_{H_2O_2}$

Tempo	Relação $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$, variando $C_{H_2O_2}$				
	200	400	600	800	1000
	Concentração de RR2 (mg/L)				
0 min	6,41	6,45	6,36	6,24	5,79
1 min	3,86	3,51	2,60	2,38	2,13
2 min	3,76	3,08	2,44	2,11	2,06
3 min	3,51	2,88	2,27	2,01	1,86
4 min	3,20	2,76	2,17	2,10	1,95
5 min	3,04	2,70	2,31	1,97	1,83
10 min	2,17	2,17	1,97	1,54	1,76
15 min	1,70	1,81	1,61	1,54	1,63
20 min	1,47	1,61	1,33	1,61	1,54
25 min	1,33	1,44	1,35	1,58	1,36
30 min	1,20	1,35	1,22	1,36	1,40
K_{app} (x 1000)	73,03	38,73	35,13	25,64	24,18
$t_{1/2}$	9,49	17,89	19,73	27,03	28,65
R^2	0,8914	0,7910	0,6532	0,4237	0,4202

Fonte: Autor (2016).

6 CONCLUSÕES

Para as condições aplicadas neste experimento, não foi possível evidenciar o efeito da microaeração no reator UASB quanto ao desempenho na descoloração e mineralização do efluente sintético utilizado no presente estudo. O aumento no desempenho de remoção foi devido à adição do mediador redox AQDS.

Nos estudos com fotólise direta e somente na presença de H_2O_2 foram obtidas eficiências de remoção de cor de aproximadamente 81% e 6%, respectivamente, no tempo de 90 minutos para o efluente UASB da Fase II, já para o efluente da Fase III, as remoções foram cerca de 58% para fotólise direta e de 14% na presença do oxidante peróxido de hidrogênio. Dessa forma, a utilização desse oxidante sozinho não é uma alternativa viável devido ao longo período necessário para se obter remoções efetivas.

Foram comparados os tempos de meia-vida entre os processos fotoquímicos, fotólise direta e na presença de H_2O_2 , onde foi possível observar que o processo fotoquímico apresenta maiores remoções de cor em menores tempos e, chegando a obter $K_{app}(x1000)$ maiores que 100 e tempo de meia vida de pouco mais de 5 minutos.

No que concerne o processo fotoquímico, os ensaios mostraram que é um processo efetivo na remoção de cor e que a eficiência deste se eleva com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio dentro da faixa considerada (200 a 1000 mg/L). Por meio das varreduras, foi possível concluir que o processo mineraliza os compostos aromáticos presentes na faixa UV do espectro eletromagnético e que quebra os grupos cromóforos do corante utilizado, uma vez que também ocorre a redução no pico característico deste.

Referente ao processo foto-fenton, foi possível perceber a grande influência do pH nas eficiências de remoção de cor, sendo este processo mais eficiente em pH 3,0. Tal característica meio que limita a real aplicação desse processo para efluentes têxteis reais, os quais são conhecidos por sua natureza alcalina.

A relação H_2O_2/Fe^{2+} que gerou melhores remoções foi 20, com remoções maiores que 80%. Além disso, foi possível observar que quanto maior as concentrações dos poluentes orgânicos, mais elevadas foram as taxas de oxidação fotocatalítica.

A dosagem de peróxido de hidrogênio influencia na eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para cinética da reação.

Os processos fotoquímicos apresentaram nas fases I e II, melhores remoções que os processos foto-fenton. Já na fase IV, o processo mais eficiente foi processo foto-fenton.

7 SUGESTÕES

Avaliar estaticamente a influencia da microaeração e da presença de mediador redox em reator UASB.

Estudar o efeito do pH no processo fotoquímico.

Aumentar as concentrações de peróxido de hidrogênio em processo fotoquímico a fim de avaliar as remoções de cor.

Realizar estudos que envolvam a determinação de peróxido residual ao final dos processos oxidativos avançados.

Estudos mais aprofundados sobre a influencia da concentração inicial do íon Fe^{2+} no processo foto-fenton.

Avaliar o processo de mineralização de contaminantes a fim de garantir que os contaminantes estão realmente sendo mineralizados.

8 BIBLIOGRAFIA

- ABIT. Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção 2015 a 2018. São Paulo, São Paulo
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2002.
- APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 ed. American Public Health Association, Washington D.C.
- BALAN, D. S. L. Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis. **Revista ABTT**, n. 0, p. 16-19, 2002.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.
- BASTIAN, E.Y.O. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. São Paulo: CETESB – SINDITEXTIL, 2009.
- BERGAMINI, R.B.M. **Degradação de corantes têxteis ácidos reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador. 2007.82f.** Dissertação de Mestrado-Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007
- BRÁS, R.; GOMES, A; FERRA, M. I. A.; PINHEIRO, H. M.; GONÇALVES, I. C. Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 115, p. 57-66, 2005.
- BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 2001. 579 p.
- BEZERRA, F.D.; LIMA, L.D.; OLIVEIRA, H.R.; LOURENÇO, I.A. Análise Retrospectiva e Prospectiva do Setor Têxtil no Brasil e no Nordeste. Em BEZERRA, F.D.; LIMA, L.D.; OLIVEIRA, H.R.; LOURENÇO, I.A. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, Fortaleza, Ano VIII, n. 2, 2014, p. 3-11. Disponível em: <http://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/iis_ano8_n03_2014_textil.pdf/d9c9bcd-c-38ac-4991-bf84-d25669d9c818> Acesso em: 30 de dezembro de 2015.
- CERVANTES, F. J.; VAN DER ZEE, F. P.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Enhanced decolourisation of Acid Orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. **Water Science and Technology**, v. 44, p. 123-128, 2001.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical. Biodegradability. **Water Research**, v. 35, n.4, p. 1047, 2001.
- CLEMENTINO, M. L.M. **A evolução da indústria têxtil no contexto da afirmação do imperialismo americano.** 2012, p.13. Disponível em: <<http://www.ub.edu/geocrit/coloquio2012/actas/01-M-Miranda.pdf>> Acesso em: 31. dez. 2015.

- CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S.J. **Characterization of textile wastewater- a review**, *Environ. Technol.* 15, 917–929, 1994
- DEPA. **Environmental assessment of textiles**. Denmark: Danish Environmental Protection Agency, 1997. 220 p.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. *Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes*. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.
- DONLON, B. A.; RAZO-FLORES, E.; LUIJTEN, M.; SWARTS, H.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, p. 83-90, 1997.
- DOS SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbico termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 253-259, 2005a.
- DOS SANTOS, A. B. **Reductive decolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. 2005. 176 f. (PhD Thesis). Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, 2005b.
- DOS SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment. In: CERVANTES, F. J.; VAN HAANDEL, A. C.; PAVLOSTATHIS, S. G. (Org.). **Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters**. London: International Water Association, 2006. p. 298-320.
- DOS SANTOS, A. B.; BISSCHOPS, I. A. E.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30°) and termophilic (55°) treatments for decolourisation of textile wastewaters. **Chemosphere**, v.55, p. 1149-1157, 2004.
- DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; YAYA-BEAS, R. E.; VAN LIER, J. B. Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, p. 942-951, 2003.
- DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369-2385, 2007b.
- FIRMINO, P.I. M.; **Remoção de cor de corantes de efluentes sintéticos e real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox**. 2009, 116f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Aplicação de enzimas para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. **Química Têxtil**, n. 85, p. 24-31, 2006.
- FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, n. 1, p. 82-99, 2008.

- GEMEAY, A. H.; MANSOUR, I. A.; EL-SHARKAWY, R. G.; ZAKI, A. B. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 193, p. 109-120, 2003.
- GONÇALVES, M. J.; SAAR, J. H. ; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Descoloração biológica de efluentes têxteis: um processo ecologicamente correto para a remoção de corantes azóicos. *Química Têxtil*, n.90, p. 70-75, 2008
- GORINI, A. P. F. Panorama do setor têxtil no Brasil e no mundo: reestruturação e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 12, p. 17-50, 2000.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71 – 78, 2000
- HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 449-505, 2000.
- HASSANI, A. H; MIRZAYEE, R.; NASSERI, S.; BORGHEI, M.; GHOLAMI, M.; TORABIFAR, B. Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.5, p.401-408, 2008.
- HASSEMER, Maria E.N. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂ – Para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil**. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.
- INCE, N.H.; STEPHEN, M.I.; BOLTON, J.R. UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes. **Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 2, p. 442–448, 1997.
- INCE, N.H.;GONENC, D.T. Treatability of a textile azo dye by UV/H₂O₂. **Environmental Technology**, v. 18, p. 179–185, 1997.
- ISIK, M. Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, p. 399-404, 2004.
- KANDELBAUER, A.; CAVACO-PAULO, A.; GÜBITZ, G. M. Biotechnological treatment of textile dye effluent. In: CHRISTIE, R. M. (Org.). **Environmental aspects of textile dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. p. 212-231.
- KAPDAN, I. K.; ALPARSLAN, S. Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, p. 273-279, 2005.
- LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 163-174, 2001.
- LOURES, Carla Cristina Almeida. **Estudo da Aplicação UV/FENTON (Fe²⁺/H₂O₂) no Tratamento de Efluente de Laticínio**. 2011. 229 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

- MACHADO, G. C. X. M. P. **Tratamento de efluentes de serviço de saúde por processos oxidativos avançados**. 2014. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- MARTINS, L.M.; SILVA, C.E.; NETO, J.M.M.; LIMA, A.S.; MOREIRA, R.F.P.M. **Aplicação de Fenton, Foto-fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC**. *Eng. Sanit Ambient*, v.16, n.3, jul/set 2011, 261-270.
- MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúdo**. Dissertação de mestrado, UFPI, Teresina, PI, Brasil, 2011b.
- MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2005.
- MOUTINHO, L. M. G.; CAMPOS, M. J. C. Globalização e competitividade da indústria têxtil da Paraíba e do Nordeste: Um estudo comparativo de 1986 a 1998. **Revista Econômica do Nordeste**, v. 31, n. Especial, p. 576-592, 2000.
- NAGEL-HASSEMER, Maria Eliza; CORAL, Lucila A.; LAPOLLI, Flávio R.; AMORIM, Maria T.S.P. **Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis**. *Rev. Química Nova*, Vol. 35, No. 5, 900-904, 2012.
- OLIVEIRA, A. **Indústria têxtil movimentou economia e gera empregos na região nordeste**. 2013. Disponível em: <<http://m.g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2013/05/industria-textil-movimentou-economia-e-gera-empregos-na-regiao-nordeste.html>> Acesso em: 30 de dezembro de 2014.
- PARSONS, S. **Advanced oxidation process for water treatment**. 2nd ed. United Kingdom, 2005.
- RABELO, M. D. **Avaliação da aplicação combinada dos processos foto-fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. 2005. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
- RAJAGURU, P.; KALAISELVI, K.; PALANIVEL, M.; SUBBURAM, V. Biodegradation of azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 54, p. 268-273, 2000.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- SANDHYA, S.; SWAMINATHAN, K.; KAUL, S. N. Kinetics of detoxification and mineralization of mono azo dyes in a up-flow anaerobic fixed film reactors. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 19, p. 81-85, 2005.
- SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L.

- Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation. *Water Research*. V32 N9 (1998), p.2721-2727.
- SASSANO, F. C. N. **Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. 2008. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- SESHADRI, S.; BISHOP, P. L.; AGHA, A. M. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. **Waste Management**, v. 14, p. 127-137, 1994.
- SILVA FILHO, H. A. **Remoção de corante têxtil em reator biológico com fungos**. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Gestão em Tecnologia Ambiental) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (CEFETCE), Fortaleza, 2006.
- SILVA, M. E. R.; **Tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes e estudos de pós-tratamento e ecotoxicidade**. 2011. 183f. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) – Centro de Tecnologias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- SINGH, P.; SANGHI, R.; PANDEY, A.; IYENGAR, L. Decolorization and partial degradation of monoazo dyes in sequential fixed-film anaerobic batch reactor (SFABR). **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2053-2056, 2007.
- SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, SP, Brasil, 2006.
- SPONZA, D. T.; ISIK, M. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 102-110, 2002.
- STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 69-80, 2001.
- TALARPOSHTI, A. M; DONNELLY, T; ANDERSON, G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. **Water Research**, v. 35, p. 425-432, 2001.
- TANG, W.; TASSOS, S. Oxidation and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, v.13, n.5, p. 1117-1125, 1997.
- TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004. (Caderno Temático, v.3)2. Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 31 dez. 2015.
- WILLETTS, J. R. M.; ASHBOLT, N. J.; MOOSBRUGGER, R. E.; ASLAM, M. R. The use of a thermophilic anaerobic system for pretreatment of textile dye wastewater. **Water Science and Technology**, v. 42, p. 309-316, 2000.
- VAN DER ZEE, F. P.; BISSCHOPS, I. A. E.; BLANCHARD, V. G.; BOUWMAN, R. H. M.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. **Water Research**, v. 37, p. 3098-3109, 2003.

- VAN DER ZEE, F. P.; BOUWMAN, R. H. M.; STRIK, D. P. B. T. B.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. Application of redox mediators to accelerate the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 75, p. 691-701, 2001.
- VAN DER ZEE, F. P.; VILLAVERDE, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes – A short review of bioreactor studies. **Water Research**, v. 39, p. 1425-1440, 2005.
- VÁZQUEZ, Julia Cáceres. **Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar**. 2002. 368 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias Químicas, Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Uniserdidad de Almería, Almería, 2002.
- VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA,P. **A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colourfron textile wastewaters**. *Journal of Environmental Management*, 93 (2012), 154-168
- VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.
- VIANA, F. L. E, ROCHA, E.V, NUNES, F.R.M. **A indústria têxtil na região nordeste: gargalos, potencialidades e desafios**. Associação Brasileira de Engenharia de Produção – ABEPRO Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2008. Disponível em:<<http://producaoonline.org.br/rpo/article/viewFile/132/160>>. Acesso em: 31 dez. 2015
- VILAR, D. L. F; DOS SANTOS, L. C.; ALBUQUERQUE, B. K. A.G.; CARMO, K. R. C.; DA SILVA, D. M. O. B. A indústria têxtil e de confecções e desenvolvimento regional.
- YASSUMOTO, LÍZIA; MONEZI, Natalia Mariana; TAKASHIMA, Keiko. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂ O₂ /UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 30, n. 2, p.117-124, Não é um mês valido! 2009. Semestral. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/download/3305/4686>>. Acesso em: 14 jan. 2016.