



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - SANEAMENTO AMBIENTAL

JEFFERSON PEREIRA RIBEIRO

**ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO H_2O_2/UV PARA
DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%**

FORTALEZA

2011

JEFFERSON PEREIRA RIBEIRO

**ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO H_2O_2 /UV PARA
DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2011

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Umbelina Caldas Neta - CRB558-CE

R369e Ribeiro, Jefferson Pereira
 Estudo da otimização do processo H₂O₂/UV para degradação do corante
 remazol vermelho RB 133%. / Jefferson Pereira Ribeiro, 2011.
 109 f. ; il. ; enc.

 Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
 Área de concentração: Saneamento Ambiental
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Departamento
de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Fortaleza, 2011.

 1. Saneamento. 2. Efluentes industriais. 3. Águas residuais – eliminação.
I. Nascimento, Ronaldo Ferreira do (orient.) II. Universidade Federal do
Ceará – Programa de Pós – Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD 628

JEFFERSON PEREIRA RIBEIRO

**ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO H₂O₂/UV PARA
DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Aprovada em 25/05/2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

Universidade Federal do Ceará – UFC

(Examinador interno)

Prof. Dr. Danilo Caldas de Queiroz

Santana Textiles L.T.D.A

(Examinador externo)

“ Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é alguém que acredite que ele possa ser realizado. ”

Roberto Shinyashiki

Dedico este trabalho aos meus pais, Terezinha Pereira e Manoel Ribeiro, pelo exemplo de amor e dedicação, e a minha esposa Cristiane, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará e ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química, pela infraestrutura e oportunidade que possibilitou a realização desta obra.

Aos amigos Douglas e Lissa, Wagner e Nete, Cristiano e Priscila, Rivelino e Jéssica pelos momentos de alegria e apoio constante.

Ao Professor Ronaldo Ferreira do Nascimento, meu orientador e professor, pelo carinho, apoio, confiança, dedicação e amizade. Exemplo a ser seguido como pessoa e profissional.

Ao Francisco Wagner de Sousa, André Gadelha de Oliveira e Rivelino Martins Cavalcante pela amizade, confiança, momentos de descontração e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

Ao professor André Bezerra dos Santos pelo fornecimento da estrutura e espaço físico (LABOSAN) para realização deste trabalho.

A Tecia Vieira por ceder gentilmente equipamentos para realização dos experimentos.

Ao amigo Eliezer Abdala pela construção do equipamento para a realização do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Saneamento (LABOSAN): Igor, Elisângela, Neiliane, Germana, Antônio, Márcia, Lucas, Patrícia, Gilmar, Marcos Erick pelos momentos de descontração durante o trabalho.

Aos amigos André Gadelha e Juliene pelo incentivo constante e apoio laboratorial.

Aos amigos do Laboratório de Análises de Traços (LAT): Aparecida, André Gadelha, Sarah, Juliene, Giselle, Wagner, Carla, Rouse, Cícero, Fernando, Regina, Ari, Diego, Clérton, Cláudio, Nonato, Allen, André Henrique, Isabelle, Vicente, Paula Marcelle.

A todos os funcionários do departamento de Química Analítica e Físico-Química, e aos funcionários da limpeza pelos momentos de descontração e serviços prestados.

Aos companheiros da turma de Mestrado em Saneamento Ambiental 2009, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

Ao CNPq, pelo apoio Financeiro.

A Deus pela oportunidade de trabalhar e crescer e por me permitir concluir mais uma etapa importante na minha vida.

Alguns colaboraram o tempo todo, outros em algum intervalo de tempo também houve aqueles que em um breve momento me brindaram com uma idéia, uma pergunta ou simplesmente um sorriso. Agradeço a todos.

RESUMO

As atividades industriais que consomem excesso de água no seu processo industrial, geralmente geram um elevado volume de efluentes, onde a indústria têxtil é um exemplo típico. A oxidação química é um dos processos alternativos para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, entre eles destacam-se os POAs que são baseados na geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) no qual são altamente oxidantes, podendo decompor compostos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante. O presente trabalho estudou o uso de processo oxidativo avançado para a degradação do corante Remazol Vermelho RB 133%. Os estudos foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa, no reator com 710 mL de volume útil, foram realizados estudos de otimização dos parâmetros: cinética de descoloração, dosagem do peróxido de hidrogênio, pH, temperatura, adição de peróxido de hidrogênio em linha. A cinética de descoloração, e o efeito inibitório de ânions também foram estudados. O estudo de cinética mostrou que em 250 minutos houve uma descoloração completa da solução usando uma dosagem de peróxido de hidrogênio de 1% H_2O_2 mediante o uso da radiação UV. Nestas condições houve uma remoção de 78,41% na DQO. O pH não influenciou no processo de descoloração da solução, em contraste, para valores de pH iniciais 8 e 10 houve uma maior remoção na DQO. O estudo do efeito da temperatura do sistema mostrou que com o aumento temperatura a velocidade de descoloração é pouco influenciada, ao passo que o aumento da temperatura (80°C) diminuiu a eficiência do processo de remoção da DQO. A adição de H_2O_2 em linha do processo aumentou a eficiência na remoção de DQO. Os resultados das eficiências de remoção ao final do processo indicaram que não houve diferença entre os tratamentos na presença dos ânions na concentração estudada (10 mM) quando comparada a degradação sem a presença desses ânions, pois ao final de todos os tratamentos a solução ficou incolor. Na segunda etapa, no reator com 520 mL de volume útil, foram realizados estudos de vazão e potência de radiação UV. O estudo mostrou que para as vazões estudadas 1,0; 2,0 e 3,0 L/min não houve uma

diferença significativa no processo de descoloração. As concentrações da matéria orgânica ao final de 480 minutos de experimento para as três vazões foram 36,63%; 51,08% e 48,35%, respectivamente. O aumento da potência de radiação UV proporcionou um aumento na eficiência do processo de descoloração e degradação da matéria orgânica. O estudo com efluente real mostrou uma baixa eficiência na redução de cor e de demanda química de oxigênio.

Palavras-chave: POA, descoloração, corante, Remazol Vermelho RB 133%, DQO.

ABSTRACT

Industrial processes that consume excess of water, typically generates a high volume of effluent, where the textile industry is a typical example. The oxidation chemistry is one of the alternative processes for the textile dyes treatment. In this context, the Advanced Oxidation Processes (AOPs) are based on the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) on which are highly oxidizing compounds can decompose quickly and non-selective contaminant solutes, for a partial or complete mineralization. This study investigated the use of advanced oxidation process for degradation of the dye Remazol Red RB 133%. The studies were conducted in two stages. For first step, in the reactor with 710 mL of working volume , were studies the parameters: kinetic effect, hydrogen peroxide dosage, temperature, pH, addition of hydrogen peroxide in the line. The kinetics study decolorization and the inhibitory effect of anions were also studied. The study of kinetic showed that in 250 minutes there was a complete decolorization of the solution using a H_2O_2 dose of 1% (v/v) through the use of UV radiation, and a 78.41% removal in Chemical Oxygen Demand (COD) was observed. The pH effect not influenced in the decolorization process; however has been influenced in removal of COD. The study of temperature effect showed that for an increase in temperature the decolorization rate increases, but a small improvement in the efficiency of COD removal. The addition of H_2O_2 during the process increased the efficiency of COD removal. The results of the efficiencies of the end of the process indicated that there was no difference between treatments in the presence of anions in the studied concentration (10 mM) when compared to degradation without the presence of these anions, since the end of all treatments, the solution was colorless. In the second stage, was carried in the reactor with 520 mL of working volume flow studies were performed and power of UV radiation. The studies of flow rate showed that for flow rate of 1.0; 2.0 and 3.0 L/min there was no significant difference in the process decolorization process. The of organic matter concentrations at 480 minutes of experiment for the three flow rates were 36.63%, 51.08% and 48.35% respectively. The increased power of UV radiation caused an increase in the

efficiency of discolouration and degradation of organic matter. The study showed a real effluent with low efficiency to reduce color and chemical oxygen demand.

Keywords: AOP, decolorization, dye, Remazol Red RB 133%, COD.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Corantes	4
3.2. Indústria Têxtil	8
3.3. Meio Ambiente e Efluente Têxtil	9
3.3.1. Leis Ambientais	10
3.4. Tratamento do Efluente Têxtil	11
3.4.1. Processos Oxidativos Avançados	14
3.4.1.1. Fotólise Direta	17
3.4.1.2. Sistema Ozônio/Ultravioleta	18
3.4.1.3. Sistema de <i>Fenton</i>	19
3.4.1.4. Sistema Foto- <i>Fenton</i>	20
3.4.1.5. Fotocatálise Heterogênea	21
3.4.1.6. Sistema H ₂ O ₂ /UV	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Reagentes	25
4.2. Reator de Fluxo Contínuo com 710 mL de volume útil	26
4.2.1. Efeito do Tempo de Descoloração do Corante.....	28
4.2.2. Efeito da Dosagem do Peróxido de Hidrogênio.....	29
4.2.3. Efeito do pH Inicial.....	29
4.2.4. Efeito da Temperatura.....	29
4.2.5. Efeito da Adição de Peróxido de Hidrogênio (em linha)	30
4.2.6. Efeito de Ânions Interferentes	30
4.2.7. Efeito do Ajuste do pH.....	30
4.3. Reator de Fluxo Contínuo com 520 mL de volume útil	31
4.3.1. Efeito do Estudo de Vazão	33
4.3.2. Efeito da Potência de Radiação UV	34

4.3.3. Aplicação do Tratamento em Efluente Real	34
4.4. Amostragem do Efluente Têxtil	34
4.5. Análises Físico - Químicas	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Efeito do Tempo de Descoloração do Corante	37
5.2. Efeito da Dosagem do Peróxido de Hidrogênio	38
5.3. Efeito do pH	42
5.4. Efeito da Temperatura.....	46
5.5. Efeito da Adição de Peróxido de Hidrogênio em Linha	49
5.6. Efeito de Ânions Interferentes	52
5.7. Efeito do Ajuste do pH	59
5.8. Reator de Fluxo Contínuo com 520 mL de volume útil	62
5.8.1. Efeito do Estudo de Vazão	62
5.8.2. Efeito da Potência de Radiação UV	66
5.8.3. Tratamento do Efluente Têxtil	70
5.9. Adequação às Leis Ambientais.....	73
6. CONCLUSÕES	76
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%. FONTE: WWW.CHEMICALBOOK.COM/CHEMICAL.	25
FIGURA 2. ESPECTRO UV-VIS DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB 133%, A 1G/L.	26
FIGURA 3. ESQUEMA GERAL DO REATOR FOTOQUÍMICO USADO NO TRATAMENTO DO CORANTE PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA H ₂ O ₂ /UV. VISTA SUPERIOR (A) E VISTA FRONTAL (B).	27
FIGURA 4. FOTO DO REATOR FOTOQUÍMICO USADO NO TRATAMENTO DO CORANTE PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA H ₂ O ₂ /UV.	28
FIGURA 5. ESQUEMA GERAL DO REATOR FOTOQUÍMICO PILOTO USADO NO TRATAMENTO DO CORANTE E EFLUENTE PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA H ₂ O ₂ /UV. VISTA SUPERIOR (A) E VISTA FRONTAL (B).	32
FIGURA 6. FOTO DO REATOR EM ESCALA PILOTO USADO NO TRATAMENTO DO CORANTE E EFLUENTE PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA H ₂ O ₂ /UV. (LABOSAN).....	33
FIGURA 7. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR PARA O ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE DESCOLORAÇÃO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 25°C E PH INICIAL 10. COLETA* É QUANDO A SOLUÇÃO NÃO RETORNAVA PARA O RESERVATÓRIO DE ALIMENTAÇÃO DO REATOR.	37
FIGURA 8. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO EFEITO DA DOSAGEM DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 25°C E PH INICIAL 10.....	38
FIGURA 9. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DA DOSAGEM DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 25°C E PH INICIAL 10.	41
FIGURA 10. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DO PH INICIAL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1%H ₂ O ₂ /UV E 25°C.	43
FIGURA 11. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.	45
FIGURA 12. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DO PH INICIAL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1%H ₂ O ₂ /UV E 25°C.	46
FIGURA 13. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1% H ₂ O ₂ /UV E PH INICIAL 10.....	47

FIGURA 14. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO EM DIFERENTES TEMPERATURAS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1% H_2O_2 /UV E PH INICIAL 10.	49
FIGURA 15. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO COM DIFERENTES MÉTODOS DE ADIÇÃO DE H_2O_2 . CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: PH INICIAL 10 E TEMPERATURA DE 60°C.....	50
FIGURA 16. RESULTADOS REFERENTES AO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DE DQO EM DIFERENTES MÉTODOS DE ADIÇÃO DE H_2O_2 . CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: PH INICIAL 10 E TEMPERATURA DE 60°C.....	51
FIGURA 17. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DOS ÂNIONS INTERFERENTES. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H_2O_2 EM LINHA /UV, PH INICIAL 10 E TEMPERATURA DE 60°C.....	54
FIGURA 18. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DOS ÂNIONS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H_2O_2 NA LINHA /UV, PH INICIAL 10 E TEMPERATURA DE 60°C.	56
FIGURA 19. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO NITRATO.....	57
FIGURA 20. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO CLORETO.....	57
FIGURA 21. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO CO_3^{2-} E HCO_3^-	58
FIGURA 22. CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO FOSFATO.....	59
FIGURA 23. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO COM AJUSTE DE PH. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1% H_2O_2 /UV E TEMPERATURA DE 25°C.....	60
FIGURA 24. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO REFERENTE AO ESTUDO COM AJUSTE DE PH. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1% H_2O_2 /UV E TEMPERATURA DE 25°C.....	62
FIGURA 25. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO COM TRÊS VAZÕES DIFERENTES. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H_2O_2 EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E POTÊNCIA DE 210 W.	63
FIGURA 26. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO REFERENTE AO ESTUDO DE VAZÕES. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H_2O_2 EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E 210 W.....	65
FIGURA 27. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DURANTE O ESTUDO DE VAZÕES. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H_2O_2 EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E POTÊNCIA DE 210 W.....	66

FIGURA 28. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR REFERENTE AO ESTUDO DO EFEITO DA POTÊNCIA DE RADIAÇÃO UV. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E FLUXO DE 2L/MIN.....	67
FIGURA 29. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DQO REFERENTE AO ESTUDO DE POTÊNCIA DE RADIAÇÃO UV. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E FLUXO DE 2L/MIN.	69
FIGURA 30. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DURANTE O ESTUDO DE POTÊNCIA DE RADIAÇÃO UV. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E FLUXO DE 2L/MIN.	70
FIGURA 31. RESULTADOS REFERENTES AO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ NA LINHA /UV E FLUXO DE 2L/MIN.	72

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS, SUAS ASSOCIAÇÕES COM AS FIBRAS E SUAS RESPECTIVAS ESTIMATIVAS DE PERDAS EM EFLUENTES.....	5
TABELA 2. PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	13
TABELA 3. POTENCIAL PADRÃO DE OXIDAÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES QUÍMICAS.	15
TABELA 4. SISTEMAS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	15
TABELA 5. RESUMO DOS TRABALHOS UTILIZANDO H ₂ O ₂ /UV PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS SINTÉTICOS E REAIS.	23
TABELA 6. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO DA DOSAGEM DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 25°C E PH INICIAL 10.....	40
TABELA 7. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO DO EFEITO DO PH INICIAL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1%H ₂ O ₂ /UV, TEMPERATURA DE 25°C.....	44
TABELA 8. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1%H ₂ O ₂ /UV E PH INICIAL 10..	48
Tabela 9. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO COM DIFERENTES MÉTODOS DE ADIÇÃO DE H ₂ O ₂ . CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: PH INICIAL 10 E TEMPERATURA DE 60°C.....	51
TABELA 10. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO COM O TRATAMENTO H ₂ O ₂ /UV NA PRESENÇA DE ÂNIONS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ NA LINHA /UV, PH INICIAL 10 E TEMPERATURA DE 60°C.....	58
Tabela 11. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO COM AJUSTE DE PH. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: 1%H ₂ O ₂ /UV E TEMPERATURA DE 25°C	61
TABELA 12. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO DE VAZÕES. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E POTÊNCIA DE 210 W.....	64

TABELA 13. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MONITORADOS NO ESTUDO DE POTÊNCIA DE RADIAÇÃO UV. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ EM LINHA /UV, PH INICIAL 10, CORREÇÃO PARA PH EM TORNO DE 8 E FLUXO DE 2L/MIN.	68
TABELA 14. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL PROVENIENTE DE UMA INDÚSTRIA DE REDES.	71
TABELA 15. RESULTADOS DOS PARÂMETROS ANALISADOS PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: H ₂ O ₂ NA LINHA /UV E FLUXO DE 2L/MIN.. ..	76
TABELA 16. COMPARAÇÃO ENTRE O TRATAMENTO ESTUDADO COM O PADRÃO ESTABELECIDO PELA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL VIGENTE.	75

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)
pH	Potencial Hidrogeniônico
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio (%)
C.I	<i>Color Index</i>
ASFARJA	Associação dos Fabricantes de Redes do Município de Jaguaruana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POAs	Processos Oxidativos Avançados
•OH	Radical hidroxila
UV	Ultravioleta
E	Energia
h	constante de <i>Planck</i>
v	frequência
J	<i>Joule</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica (min)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
h⁺	Vacância
TiO₂	Dióxido de Titânio
H₂O₂/UV	Peróxido de Hidrogênio com radiação UV
W	<i>Watts</i>
LABOSAN	Laboratório de Saneamento
LAT	Laboratório de Análises de Traços

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta especial destaque, pois associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes e amaciantes) gera grandes volumes de efluentes têxteis, devido ao uso excessivo de água. (Souza & Zamora, 2005).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, além disso, possuem uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, Demanda Química de Oxigênio (DQO) elevada e considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni e Cu) (Araújo *et al*, 2006). Estima-se que cerca de 1 a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e lançados como efluente (Galindo *et al*, 2001).

O lançamento destes efluentes no ecossistema aquático pode diminuir a transparência da água e a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, a atividade fotossintética e a solubilidade dos gases, provocando danos irreversíveis a fauna e flora (Herrmann *et al*, 2001). Assim, a necessidade de leis ambientais mais rígidas, bem como normas para o lançamento de efluentes, pode ajudar a diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais dessa natureza, visando atingir os limites máximos permitidos.

Existem hoje vários processos para o tratamento de diferentes tipos de poluentes da indústria têxtil. Dentre estes processos comumente utilizados destacam-se os tratamentos físico-químico e o biológico, os quais como outros processos tecnológicos de tratamento de efluentes apresentam vantagens e desvantagens. As desvantagens desses processos é que demandam bastante tempo e apenas transferem de fase os corantes, gerando outro passivo ambiental (lodo), podendo ainda originar traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta (Schrank, 2000, Nogueira & Jardim, 1998). Devido a estas limitações o desenvolvimento de tecnologias mais efetivas e

limpas vem sendo incentivadas para o tratamento de efluentes oriundos de indústrias têxteis.

Um método alternativo bastante eficaz e versátil utilizado no tratamento de efluentes têxteis são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (Araújo *et al*, 2006).

Os POAs são tecnologias extremamente eficientes para a destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e são baseados na geração de radicais hidroxila como agente oxidante que podem decompor compostos de maneira rápida e não seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa dos contaminantes. Os principais métodos utilizados são tratamentos combinados, tais como: Fe/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/TiO₂, O₃/UV/H₂O₂, O₃/Mn⁺², O₃/ultrassom, H₂O₂/UV (Almeida *et al*, 2004; Araújo *et al*, 2006).

Neste trabalho estudou-se o emprego do tratamento combinado H₂O₂/UV na remoção de cor de efluente sintético contendo o corante Remazol Vermelho RB 133% e de efluente têxtil visando o enquadramento nos padrões exigidos pela legislação vigente.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Estudar os fatores operacionais e ambientais que interferem na degradação do corante remazol vermelho RB 133% oriundo da indústria têxtil pelo processo oxidativo avançado em reatores de fluxo contínuo utilizando fotólise homogênea.

2.2. Objetivos Específicos

- Verificar o efeito da concentração do H_2O_2 , pH, temperatura, adição de H_2O_2 em linha e ânions interferentes na degradação do corante em um reator de fluxo contínuo com 710 mL de volume útil.
- Verificar o efeito da vazão e potência de radiação ultravioleta na degradação do corante em um reator de fluxo contínuo com 520 mL de volume útil.
- Avaliar a eficiência do tratamento através da variação dos parâmetros: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor, condutividade e peróxido residual.
- Verificar a aplicação do tratamento H_2O_2/UV em efluente proveniente de uma indústria de redes em um reator de fluxo contínuo com 520 mL de volume útil.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corantes

O Brasil sempre teve uma posição de destaque na produção de corantes. A madeira pau-brasil, muito explorada na época do descobrimento, foi fonte importante de corante avermelhado. No século XIX também foi um dos mais importantes produtores de índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*) (Guaratini *et al.*, 2000).

O primeiro corante sintético com significância técnica foi descoberto por *William H. Perkin* em 1856, através de tentativas de produzir a quinina. Este corante foi denominado de malveina por causa de sua tonalidade lilás (*mauve*, em inglês). Posteriormente *Perkin* fundou a primeira fábrica para a produção de corantes sintéticos (Gomes, 2009). Diante disso ocorreu o surgimento de inúmeros corantes. Segundo Carreira (2006), os corantes sintéticos possuem características vantajosas em relação a sua eficiência, pois apresentam propriedades como: estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem. Há mais de 10.000 diferentes corantes disponíveis para o tingimento e estampagem de artigos têxteis.

Os corantes são bastante empregados para diversas finalidades tais como: aditivos em alimentos, na indústria farmacêutica, de cosméticos e artefatos de couro e plástico. Na indústria têxtil é usado no processo de tingimento que consiste na aplicação de corantes aos substratos têxteis objetivando a modificação da sua cor original (Alcântara *et al.*, 1996). Os produtos que provocam estas modificações são denominados “matérias corantes”. Os corantes caracterizam-se por dois componentes: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido (Durán *et al.*, 2000). Os cromóforos mais importantes são o azo (-N=N-), a carbonila (-C=O), o meteno (-CH=), o nitro (=NO₂) e os grupos quinóides. Os auxocromos mais importantes são os grupos amina (-NH₃), carboxila (-COOH), sulfonato (-SO₃H) e hidroxila (-OH) (Dos Santos *et al.*, 2005b; Dos Santos *et al.*, 2006; Dos Santos *et al.*, 2007b)

No processo de fabricação, uma parcela do corante é perdida e provocam graves problemas ambientais (Tanaka *et al.*, 2000). A presença de corante no efluente têxtil produz elevada coloração, mesmo que em concentrações muito

pequenas, e o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes, sob o ponto de vista estético, é a cor.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular (azóicos, antraquinônicos, indigóides, etc) ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibras (Soares, 1998). Eles se ligam às fibras por adsorção, retenção mecânica, ligações iônicas ou covalentes (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação de Corantes Têxteis, suas Associações com as Fibras e suas Respectivas Estimativas de Perdas em Efluentes.

Tipo de corante	Tipo de fixação e fibras de aplicação	Estimativa de perda em efluentes (%)
Ácido	Ligações iônicas, nylon e lã	5-20
Pré-metálicos	Ligações iônicas, nylon e lã	2-10
Diretos	Ligações iônicas, algodão e viscose	5-30
Básicos	Ligações iônicas, fibras acrílicas	0-5
Dispersos	Impregnação coloidal e adsorção, poliéster, nylon, fibras acrílicas, acetato de celulose	0-10
Reativos	Ligações covalentes, algodão, viscose e lã	10-50
Enxofre	Precipitação in situ ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	10-40
Vat ou à Cuba	Precipitação in situ ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	5-20
Azóico	Precipitação in situ ¹ do corante na fibra, algodão e viscose	2-3

¹ Precipitação in situ: Por serem insolúveis, esses corantes necessitam de adição de compostos como o ditonito de sódio em solução alcalina, que os transforma em um composto solúvel, que posteriormente, com o contato com o ar, retornam à sua forma original(Guaratini *et al.*, 2000). Fonte: Adaptado de Santana (2010).

Os corantes têxteis podem ser classificados nas seguintes categorias:

- ✓ **Corantes Básicos:** Também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água e possui cor brilhante, boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam elevado número de cores. São empregados basicamente para fibras sintéticas como acrílico, seda e lã, e em menor quantidade para fibras naturais. Contribuem para a alcalinização das estações de tratamento (Andrade, 2003).
- ✓ **Corantes Ácidos:** Chamados também de corantes aniônicos. A maior parte dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. São solúveis em água, o grupo cromóforo é um ânion que geralmente tem de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos têm a função de deixar o corante solúvel na água, também são responsáveis pelo método de aplicação do corante em fibras como lã, seda, e poliamida sintética (Hunger, 2003).
- ✓ **Diretos ou Substantivos:** São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas, sendo retido por ligações de *Van der Waals* ou pontes de hidrogênio (Ueda, 2006). São constituídos de sais de ácidos colorados, podendo tingir em banho salino, neutro ou ligeiramente alcalino, as mais comuns fibras têxteis, com exceção do acetato, triacetato, acrílico e do poliéster (Araujo et al., 2006).
- ✓ **Corantes ao Enxofre:** São insolúveis em água, devido à presença de macromoléculas com pontes de polissulfetos ($-S_n-$). Possuem estruturas intermediárias e formam um grupo relativamente pequeno de corantes de baixo custo, no qual são mais resistentes aos agentes oxidantes, à remoção por lavagem, apresentam média e boa solidez a luz. Entretanto, estes corantes originam resíduos bastante tóxicos (Ueda, 2006).
- ✓ **Corantes a Cuba:** São corantes insolúveis em água e podem ser convertido em compostos solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o ditonito de sódio. Esses corantes têm afinidade pela celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no

interior da fibra, apresentando excelentes propriedades de fixação (Guaratini *et al.*, 2000).

- ✓ **Corantes Dispersos:** São denominados de corantes não iônicos. São substâncias insolúveis em água que são normalmente aplicadas a fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Apresentam boa solidez à luz, resistência à transpiração e lavagens a úmido e a seco. Esses corantes se aderem com facilidade ao substrato devido à presença de agentes dispersantes, com longas cadeias, que dão estabilidade à suspensão do corante (Guaratini *et al.*, 2000).
- ✓ **Corantes Azóicos (Azo):** Essa classe de corantes se caracteriza pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) que se unem aos grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos (Andrade, 2003). Os corantes azos são substâncias orgânicas sintéticas bastante utilizadas na indústria têxtil e em cartuchos de impressão, além de outras finalidades como a produção de medicamentos, brinquedos e alimentos (Lucas *et al.*, 2007). Produzem um tingimento de alto padrão de fixação e alta resistência contra a luz e umidade.
- ✓ **Corantes Reativos:** São compostos aniônicos solúveis em água no qual contêm um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas, tornando-se parte delas e contribuindo para uma excelente estabilidade química (Soares, 1998). Os principais grupos reativos encontrados nos corantes são a clorotriazina e a vinilsulfona. O tingimento acontece pela ligação entre o grupo eletrofílico (reativo) do corante e os grupos hidroxila das fibras celulósicas, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Para que esta ligação ocorra, o banho de tingimento deve ser aquecido e o pH alcalino.

Os corantes reativos podem ser subdivididos em subclasses no qual se enquadram os corantes do tipo remazóis, utilizado nos experimentos desta dissertação. Esses tipos de corantes apresentam em sua estrutura um grupamento sulfato-etilsulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) como substituinte

característico no qual é hidrolisado a vinil sulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) e então é formada uma ligação covalente forte com uma amina livre ou outro grupo substituinte na fibra têxtil (Guaratini *et al.*, 2000).

Atualmente os corantes reativos são os mais utilizados nos processos de tingimento. Cerca de 60% dos corantes do grupo azo são também classificados como reativos. Essa classe de corantes apresenta boas vantagens tais como: rapidez da reação de tingimento, solidez, estabilidade química, facilidade de operação e o baixo consumo de energia na aplicação contribuindo para a sua popularidade industrial. Entretanto, a taxa de fixação do corante nas fibras varia entre 60 a 90%, portanto grandes concentrações de corantes são perdidos durante o processo, sendo descartados nos efluentes (Gomes, 2009). A outra dificuldade é que esses corantes não são removidos por processos convencionais de tratamento (Andrade *et al.*, 2009; Carneiro *et al.*, 2004).

3.2. Indústria Têxtil

As primeiras indústrias têxteis brasileiras foram implantadas em 1850. Em um processo contínuo de evolução da tecnologia, completa mais de 150 anos todos os segmentos que compõem a cadeia produtiva têxtil, evidenciando sua importância econômica e social (D'Oca & Pinto, 2007).

A atividade têxtil é responsável atualmente por grande parte da economia dos países desenvolvidos e principal atividade econômica de alguns países em desenvolvimento. Desde 1950 a indústria têxtil apresentou grande evolução tecnológica, devido à incorporação e inovação nos produtos químicos, emprego de novas tecnologias no processo produtivo e desenvolvimento de novos produtos (Ueda, 2006). O setor têxtil também é responsável pela criação de outras indústrias que compreendem máquinas têxteis, fibras artificiais e sintéticas, embalagens e corantes que favorece a atividade agrícola, a lavoura e pecuária ovina (Forgiarini, 2006).

A indústria têxtil brasileira, em especial, a do nordeste produz predominantemente fios, tecidos e malhas de fibras naturais, particularmente o algodão. O Ceará é o estado do nordeste que mais tem atraído indústrias têxteis,

evidenciando a importância do setor, pois é destacado pelo segmento de fiação (Viana, 2005). As indústrias têxteis têm seu processo produtivo muito variado, ou seja, algumas podem ter todas as etapas do processo (fiação, tecelagem e beneficiamento) outras podem ter apenas um dos processos (somente fiação, somente tecelagem, somente beneficiamento ou somente fiação e tecelagem, etc).

3.3. Meio Ambiente e Efluente Têxtil

Antigamente a água doce disponível no planeta era considerada um recurso natural, renovável e abundante, tornando o seu uso indiscriminado. Apenas as regiões áridas e semi-áridas possuíam um controle mais rigoroso para a utilização e o aproveitamento da água devido às condições climáticas da região, contudo a maior parte da população mundial não se preocupava com a economia e conservação desse recurso (Franco, 2010).

O crescimento populacional e a necessidade de desenvolvimento dos processos produtivos durante o século passado, tem aumentado significativamente a demanda por água, provocando mudanças drásticas no conceito de “*recurso renovável e abundante*”. Tão relevante quanto à questão da quantidade de água disponível, é a qualidade desta água. O grande volume de efluentes descartados de maneira inadequada nos corpos hídricos é um dos responsáveis pela deterioração da qualidade desses mananciais (Franco, 2010).

A indústria têxtil consome grandes volumes de água potável, respondendo por até 15% do consumo industrial (Dos Santos, *et al.*, 2007b; Twardokus *et al.*, 2005). Nos países onde existe escassez de água potável, o consumo de água tornou-se crítico e o reaproveitamento da água residuária tem sido recomendada, visando diminuir a demanda desse recurso (Balan *et al.*, 2002).

A indústria têxtil é considerada uma das mais poluidoras dos diversos setores industriais, devido ao grande volume e variação da composição de seus efluentes (Vandevivere *et al.*, 1998). Essas empresas descartam grandes quantidades de corantes que não se fixam nas fibras durante o tingimento (Kunz *et al.*, 2002), ficando em torno de 50 mil toneladas (Fernandes *et al.*, 2004). O potencial de

poluição de uma indústria têxtil de baixo a médio porte equivale à quantidade de resíduos gerados por aproximadamente 7000 a 20000 pessoas, em relação ao teor de material orgânico (Pereira & Freire, 2005).

Muitos pesquisadores relatam que os efluentes têxteis são difíceis de serem tratados, devido à baixa biodegradabilidade que está relacionada com altas concentrações de corantes, óleos e graxas, surfactantes e aditivos (Andrade, 2003; Rodrigues *et al.*, 2002). O descarte de efluentes coloridos no ambiente provoca interferência não somente na estética, transparência e solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (Banat *et al.*, 1996; Weisburger, 2002).

A toxicidade dos efluentes têxteis pode variar consideravelmente em função das instalações e dos processos envolvidos. A toxicidade pode ser alta ou até mesmo nula dependendo das substâncias utilizadas nos processos de fabricação. Os insumos compreendem corantes, sais, agentes tensoativos, metais orgânicos tóxicos, biocidas e ânions tóxicos (Leão *et al.*, 2002).

A origem e a composição dos efluentes gerados nas várias etapas do processo industrial são importantes não apenas para operação da estação de tratamento, mas também para o estudo de impacto ambiental da indústria têxtil e o enquadramento dos padrões de lançamento (Firmino, 2009; Dos Santos, *et al.*, 2006). Diante disso a caracterização dos efluentes têxteis tem se mostrado relevante.

3.3.1. *Leis Ambientais*

Os órgãos ambientais tem se mostrado cada vez mais atuantes e rigorosos, não só em relação à quantidade de água disponível para uso, mas também no que se diz respeito à qualidade dos nossos corpos hídricos, haja vista que está havendo um consumo desordenado desse recurso natural. Diante dessa nova situação econômica e ecológica, os órgãos estão pressionando as empresas a se enquadrarem dentro dessa política de conservação, ainda que de maneira lenta.

O artigo 4º do capítulo II da resolução CONAMA 357/05 classifica as águas doces em cinco classes diferentes (especial, classe 1, 2, 3 e 4), destinando o uso destas para atividades compatíveis com as suas características. O parágrafo único do capítulo II define que “as águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em uso menos exigente, desde que este não prejudique a qualidade da água, atendidos outros requisitos pertinentes”.

Corantes provenientes de fonte antrópicas devem estar virtualmente ausentes nas águas de classe 1. Para as classes 2 e 3, a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas são permitidas, desde que estes não possam ser removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

A água pode apresentar coloração proveniente de fenômenos naturais, como presença de substâncias húmicas, íons metálicos naturais (ferro e manganês) e também a presença de plâncton. A coloração artificial é proveniente das descargas de corantes e pigmentos originados de processos industriais, como por exemplo, os têxteis, farmacêuticos e químicos (Franco, 2010).

A dificuldade no tratamento de efluentes industriais, em especial, os têxteis tem levado a busca constante de novas tecnologias para tratamento destes rejeitos. Existe uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos e a escolha do melhor método deve ser feita levando-se em conta os objetivos a serem alcançados com o tratamento (Kunz *et al.*, 2002).

3.4. Tratamento do Efluente Têxtil

Uma dificuldade da indústria têxtil é a adaptação a legislação ambiental cada vez mais atuante e rigorosa. O principal problema é a remoção da cor dos efluentes líquidos, devido aos corantes utilizados no processo de tingimento. Os tratamentos tornam-se maioria das vezes difíceis devido às constantes trocas de corantes nos processos de tingimento, causando uma considerável variação nas características do efluente, principalmente no pH, na cor e na Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Devido às exigências ambientais, tanto as empresas têxteis como os cientistas vem investindo cada vez nas pesquisas na busca por novos tratamentos e tecnologias visando a descoloração dos efluentes têxteis.

A composição dos efluentes têxteis é muito diversificada e dependente do tipo de processo e dos insumos químicos utilizados. Os processos existentes não possuem a mesma eficiência para o tratamento de todos os tipos de corantes, devido à grande diversidade molecular que estes apresentam. Para o tratamento de cada tipo de efluente tem uma sequência adequada, desta maneira é necessário estudar caso a caso e nunca descartar a possibilidade de acoplamento entre as tecnologias (Machado, 2007).

De acordo com Cravotto *et al.*(2007), a sequência de processos de tratamento mais utilizada para o tratamento de efluentes têxteis compreende o tratamento preliminar, primário (mecânico), secundário (biológico) e terciário (físico-químicos). Na Tabela 2 estão resumidos o tipo de processo e a operação unitária.

✓ **Tratamento Preliminar**

Compreende a remoção de sólidos grosseiros e areia.

✓ **Tratamento Primário**

Os processos físico-químicos têm a finalidade de remover sólidos em suspensão (materiais flutuantes) e dependem, essencialmente, das propriedades físicas da impureza, como por exemplo, tamanho de partícula, massa específica, viscosidade. Os processos químicos dependem das propriedades químicas de uma impureza ou das propriedades químicas dos reagentes adicionados.

✓ **Tratamento Secundário**

Os processos biológicos consistem na utilização de micro-organismos para a degradação da matéria orgânica através de reações bioquímicas para remover substâncias solúveis ou impurezas coloidais, geralmente orgânicas. Processos biológicos aeróbios incluem filtração biológica e lodos ativados. Processos de

oxidação anaeróbia são utilizados para a estabilização das lamas orgânicos e de alta resistência de resíduos orgânicos (Tebbut, 1998).

✓ **Tratamento Terciário**

Diante da ineficiência dos tratamentos convencionais e das severas restrições à qualidade de descarte de efluentes surge à necessidade de aplicação de outros métodos de tratamento, principalmente devido a elevada DQO, toxicidade e cor (Tambosi, 2005). Assim o tratamento terciário torna-se uma alternativa interessante para a resolução desses problemas.

As técnicas de tratamento por adsorção em carvão ativado, filtração com membranas e processos avançados de oxidação são algumas das possibilidades para a redução da cor dos efluentes têxteis. A utilização destas técnicas, adequadamente, pode produzir efluentes dentro dos padrões estabelecidos pelas leis ambientais, e ainda podem ser reutilizados dentro do próprio processo, reduzindo os custos.

Tabela 2. Processos Convencionais de Tratamento de Efluentes.

<i>Tratamento</i>	<i>Tipo de Processo</i>	<i>Operação Unitária</i>
Primário	Físico	Equalização, Gradeamento, Clarificação, Sedimentação, Flotação.
	Químico	Neutralização, Coagulação, Precipitação.
Secundário	Biológico	Lodos ativados, Lagoas de esterificação, Filtros biológicos.
Terciário	Físico	Carvão ativado, Ultra filtração.
	Químico	Coagulação, Precipitação, Ozonização, Oxidação Avançada.
Avançado	Químico	Osmose reversa, Evaporação.

Fonte: Andrade, 2003.

3.4.1. Processos Oxidativos Avançados

Diante da ineficiência dos métodos de tratamento convencionais, os POAs surgiram como alternativa interessante para degradação de poluentes que apresentam uma elevada estabilidade química. As indústrias têxteis são caracterizadas por produzir efluentes com elevada cor, pH alto, grandes concentrações de DQO, sólidos suspensos, metais pesados (Cr, Ni, Cu, etc.) e surfactantes (Cisneros *et al.*, 2002). Essas características favorecem a ineficiência dos métodos tradicionais de tratamento.

Os POAs são processos físico-químicos baseados na oxidação da maioria dos compostos contaminantes a CO₂, água e íons inorgânicos, através de reações em que estão envolvidas espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Pignatello *et al.*, 2006; Machado *et al.*, 2003; Polezi, 2003). Esses radicais reagem de maneira rápida e não seletiva com diferentes compostos orgânicos (Neyens e Baeyens, 2003).

A oxidação de um composto orgânico pelo radical hidroxila pode ocorrer via um dos três mecanismos gerais (Will *et al.*, 2004; Polezi, 2003):

- 1) Remoção de hidrogênio ($\text{HO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$);
- 2) Transferência de elétrons ($\text{HO}\cdot + \text{RX} \rightarrow \text{HO}^- + \text{XR}^{\cdot+}$);
- 3) Adição do radical a uma ligação insaturada ($\text{HO}\cdot + \text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\cdot\text{X}_2$)

A Tabela 3 mostra o potencial de oxidação dos radicais hidroxila em relação a outros espécies oxidantes.

Tabela 3. Potencial Padrão de Oxidação de Algumas Espécies Químicas.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (Volts)
Flúor	3,00
Radical hidroxila ·OH	2,80
Oxigênio atômico, O (¹ D)	2,42
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de Hidrogênio H ₂ O ₂	1,78
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular, O ₂	1,23

Fonte: Dantas, 2005.

Os POAs são divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, tais como H₂O₂, O₃ e/ou ultravioleta e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais fotoativos (Teixeira et al., 2004 e Dantas, 2005). Na tabela 4 são listados alguns dos tipos de sistemas homogêneos e heterogêneos de POAs.

Tabela 4. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação	H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton O ₃ /UV
	Sem irradiação	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ O ₃ /H ₂ O ₂
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação	TiO ₂ /O ₃ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV TiO ₂ /UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton

As principais vantagens do uso dos POAs são (Polezi, 2003):

- ✓ Não trocam somente de fase o contaminante, e sim o transforma quimicamente;
- ✓ Geralmente se consegue a mineralização completa do contaminante;
- ✓ Usualmente não geram lodo evitando processos de tratamento ou disposição posteriores;
- ✓ São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
- ✓ Servem para tratar contaminantes em concentração muito baixa (por exemplo, ppb);
- ✓ São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção;
- ✓ Geralmente, melhoram as qualidades organolépticas de água tratada;
- ✓ Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como cloro;
- ✓ Os POAs podem auxiliar na degradação parcial dos contaminantes orgânicos não biodegradáveis, transformando em intermediários biodegradáveis, favorecendo a eficiência dos processos biológicos.

Porém, esse mesmo processo apresenta algumas desvantagens:

- ✓ Em alguns casos, os subprodutos formados na reação são tão tóxicos quanto os seus compostos precursores;
- ✓ Conforme, o caso, os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos;
- ✓ É necessária mão-de-obra treinada de bom nível.

É valido salientar que a utilização de POAs antes dos processos biológicos pode afetar nas condições de sobrevivência dos microorganismos. Outro fator importante que deve ser levado em consideração é a carga de poluentes presentes nos efluentes, pois uma quantidade de DQO acima de 5g/L não seria conveniente a utilização de POAs, pois esses processos geralmente demandam reagentes caros e podem apresentar um elevado consumo de eletricidade (Andreozzi et al., 1999).

3.4.1.1. Fotólise Direta

A utilização da radiação UV-visível vem sendo aplicado de diversas maneiras, principalmente, na desinfecção de água e ar contaminados, todavia sua principal função no processo de tratamento de efluentes é potencializar a ação de oxidantes auxiliares ou fotocatalizadores, contribuindo para o aumento da eficiência de remoção de toxidade, purificação ou remediação, incluindo remoção de cor e odor.

Espécies moleculares e atômicas são capazes de absorverem comprimentos de onda característicos da radiação eletromagnética. Para ocorrer à dissociação de uma molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton seja maior que a energia de ligação a ser clivada (equação 1):

$$E = hv, (J) \quad (1)$$

Onde: E é a energia,

h é a constante de *Planck*,

v é a frequência.

J é a unidade *Joule*.

Quando a energia do fóton é transferida para a molécula, a molécula passa para o seu estado de energia mais alto, estado excitado (equação 2):



A molécula sendo excitada pode formar produtos fotoquímicos pela decomposição dos átomos e ligações com as moléculas. As radiações no ultravioleta são usadas em processos oxidativos avançados.

A radiação ultravioleta é dividida em:

- UV-A: comprimento de onda entre 315-400nm
- UV-B: comprimento de onda entre 280-315nm
- UV-C: comprimento de onda entre 200-280nm
- UV-V: comprimento de onda entre 100-200nm

A maior parte dos equipamentos utilizados para o tratamento de águas utiliza lâmpadas UV envolvida por um bulbo de quartzo, que evita o contato da água com a superfície da lâmpada. Esse tipo de configuração ajuda a manter a temperatura ótima da lâmpada que é em torno de 40°C (EPA, 1999). Vale salientar que o bulbo de quartzo absorve 5% da radiação produzida, entretanto aumenta o tempo de vida útil da lâmpada, pois evita a formação de um filme na superfície da mesma.

3.4.1.2. Sistema Ozônio/Ultravioleta

A oxidação de substâncias químicas apenas por ozônio de uma maneira geral não permite que compostos recalcitrantes sejam totalmente degradados a CO₂ e água, podendo gerar em alguns casos compostos intermediários mais tóxicos que os iniciais (Kuo,1999). Desta maneira a combinação entre a radiação UV e ozônio torna-se uma alternativa viável.

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV é interessante, pois coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, gerando reações rápidas e não seletivas. (Beltrán *et al*, 1994, Beltrán *et al*, 1995; Lai *et al*, 1995).

O sistema O₃/UV baseia-se na fotólise do O₃, que se decompõe rapidamente em oxigênio e espécies radiculares (oxigênio singlete O(¹D)), por se tratarem de átomos altamente reativos, eles reagem com a água produzindo H₂O₂ (equações 3 e 4)(Munter, 2001).



Desta forma, a irradiação ultravioleta provoca a fotólise do H₂O₂, gerando radicais hidroxila (equações 5-7):



Alguns parâmetros operacionais com pH alcalino, adição de peróxido de hidrogênio e incidência de radiação UV são maneiras de aumentar a probabilidade de ocorrer a reação indireta, contribuindo para um incremento na geração de radicais hidroxila nos processos envolvendo o ozônio (Kunz, 1999; Wu *et al.*, 2004).

3.4.1.3. Sistema de Fenton

O reagente *fenton* é um dos POAs mais antigos e mais estudados. Em 1894 H.J.H. Fenton descobriu que a combinação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio promoveu a oxidação do ácido málico (Huang *et al.*, 1993). Deste então o processo *fenton* vem sendo aplicado em diversos países visando à degradação de compostos orgânicos.

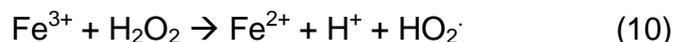
O sistema de *Fenton* é constituído por íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, onde os radicais hidroxila (HO·) são gerados através da seguinte reação (equação 8).



O radical hidroxila gerado pode reagir com Fe²⁺ (equação 9).



Os íons férricos formados podem reagir com o peróxido de hidrogênio formando íons ferrosos e radicais livres (peroxil) e a reação do radical HO₂· com Fe³⁺ promove a formação de Fe²⁺ e O₂ (equação 10 e 11) (Perez *et al.*, 2002; Dos Santos, *et al.*, 2007b).



Para esse tipo de sistema é importante otimizar a concentração do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos, pois os mesmos podem ser prejudiciais na formação dos radicais hidroxila, e assim diminuir a eficiência do processo de degradação (Tang et al., 1997; Kang et al., 1999).

3.4.1.4. Sistema Foto-Fenton

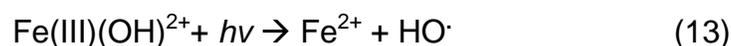
O processo que combina a radiação UV com a reação de *fenton* é chamado de *foto-fenton* e pode proporcionar uma maior eficiência de degradação, pois o processo de fotólise do peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração da formação de radicais HO[·] (Teixeira et al., 2004; Nuñez et al., 2007).

O aumento da velocidade de reação deve-se provavelmente a: (Perez et al., 2002; Cunha et al., 2007; Teixeira et al., 2004)

✓ Processo *Fenton*



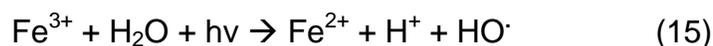
✓ Foto-redução do Fe³⁺ a Fe²⁺



✓ Fotólise de H₂O₂



A equação geral do mecanismo do processo *Foto-Fenton* é mostrada na equação 15. (Chen et al., 2001; Garcia – Montano et al., 2008)



Para ambos os sistemas *Fenton* e *Foto-Fenton* é importante avaliar o pH, pois o mesmo afeta na velocidade de degradação das substâncias orgânicas. Segundo Pacheco (2004) e Nogueira et al.(2007) a melhor faixa de pH para esses processos é abaixo de 4,0, porque em valores de pH mais elevados ocorre a precipitação de íons férricos (Fe³⁺) acarretando numa alteração brusca da interação entre o peróxido de

hidrogênio (H₂O₂) e os íons férricos (Fe³⁺) que conseqüentemente diminuirá a formação dos radicais hidroxilas.

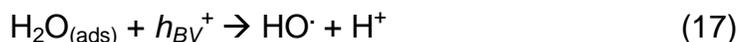
3.4.1.5. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia de POA de grande importância dentro do âmbito de busca por novos tratamentos para degradação de substâncias químicas. Dentro desse contexto vários pesquisadores têm utilizado esta técnica de modo a entender e melhorar a sua eficiência catalítica.

O processo de fotocatalise acontece quando um catalisador (semicondutor, SC) é iluminado com fótons, cuja energia é igual ou superior à sua energia de *band-gap* ($h\nu > E_G$), haverá absorção desses fótons, fazendo com que as partículas do catalisador se dissociem em elétrons na banda de condução (BC) e vacâncias (h⁺) na banda de valência (BV) (equação 16) (Nogueira *et al.*, 1998; Herrmann, 1999).



Os radicais hidroxila são gerados pelas vacâncias (h_{BV}⁺) nas seguintes reações (equações 17 e 18):



Outras espécies radicalares oriundas do oxigênio são formadas (O₂⁻, HO₂[·]) (Nogueira *et al.*, 1998) (equações 19 e 20):



A matéria orgânica pode ser oxidada diretamente pelas vacâncias formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio presente no meio (equação 21):



A diferença dos sistemas heterogêneos para os sistemas homogêneos é a presença de catalisadores semicondutores (SC). O semicondutor mais empregado atual nos processos de fotocatalise é o dióxido de titânio (TiO₂) pois apresenta características importantes como: insolubilidade em água, baixa toxicidade, quimicamente inerte, estável frente à fotocorrosão e apresenta custo reduzido.

(Peralta-Zamora *et al.*, 1998; Freire *et al.*, 2000). Entretanto outros óxidos semicondutores com ZnO, CdS, ZnS e Fe₂O₃ também são usados na fotocatalise heterogênea.

3.4.1.6. Sistema H₂O₂/UV

A combinação entre a fotólise ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um dos POAs mais adequados para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas, uma vez que este processo ocorre de forma espontânea na natureza (Catalkaya *et al.*, 2007; Tambosi, 2005; Alshamsi *et al.*, 2007).

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante, sendo empregado na indústria têxtil, de papel e celulose. Sua eficiência se torna mais destacada quando combinada com a radiação UV (Teixeira *et al.*, 2004). O peróxido de hidrogênio é um oxidante de boa solubilidade em água e termicamente estável.

O mecanismo para a fotólise do peróxido de hidrogênio é a clivagem da molécula por fótons produzindo dois radicais hidroxila (HO·) (Shu *et al.*, 2006; Hernandez *et al.*, 2002; Legrini *et al.*, 1993; Ribeiro *et al.*, 2010), como mostrado na equação 22:



A fotólise do H₂O₂ utiliza geralmente lâmpadas de baixa e média pressão de vapor de mercúrio (com intensidade máxima em 254nm) como fonte de radiação ultravioleta. Contudo, a absorção máxima do peróxido de hidrogênio é 220 nm, então, o uso de lâmpadas de xenônio seria mais vantajoso, já que emitem num intervalo de 210-240 nm, entretanto, essas lâmpadas têm um custo mais elevado do que as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e media pressão (Polezi, 2003).

Fatores como pH, estrutura química e concentração dos contaminantes, concentração dos oxidantes, sequestradores de radicais livres, cor, turbidez, temperatura e a presença de oxidantes auxiliares podem afetar a eficiência do processo.

A Tabela 5 mostra um resumo de trabalhos realizados por alguns pesquisadores que utilizam o sistema H₂O₂/UV em suas pesquisas científicas.

Tabela 5. Resumo dos Trabalhos utilizando H₂O₂/UV para Tratamento de Efluentes Têxteis Sintéticos e Reais.

Efluente		Resultados			Referência
Corante	Condições experimentais	D (%)	K (min ⁻¹)	R.M.O (%)	
Methylene Blue	H ₂ O ₂ 30% (0,2-14ml/L); volume do reator (2L); Potência (10W); Concentração do corante (10-40mg/L); Tempo de tratamento (30-150 min); vazão (0,5-2L/min); 25°C	75-100	0,0251-0,0770	-	Banat <i>et al.</i> 2005
Reactive Blue 214	H ₂ O ₂ 30% (5-30 mM); volume do reator (300mL); Potência (45W); Concentração do corante (100mg/L); Tempo de tratamento (60min); 25°C	70-98,3	0,0205-0,0676	94,9	Araújo <i>et al.</i> 2006
Reactive Red 243		82-99,8	0,0289-0,1036	95,0	
Basic Violet 10	H ₂ O ₂ 35% (0,835-6,68 mM); volume do reator (50mL); Potência (6W); Concentração do corante (2,5-20 µM); pH (1-9); Tempo de tratamento (30 min); 25°C	21-96	0,0079-0,1030	-	Alhamedi <i>et al.</i> 2009
Mordante Red 73	H ₂ O ₂ 30% (0,025- 500 mM); volume do reator (250mL); Potência (20W); Concentração do corante (0,025 -0,1mM); pH (2-9); Tempo de tratamento (10-60 min); 25°C	30-100	0,0810	71,0	Elmorsi <i>et al.</i> 2010
Acid Blue 25	H ₂ O ₂ 30% (0- 1928 mg/L); volume do reator (100mL); Potência (15mW); Concentração do corante (10-150 mg/L); pH (1,4-11,8); Tempo de tratamento (20-300 min); 20°C	7-100	-	-	Ghodbane <i>et al.</i> 2010
Procion H-exl	H ₂ O ₂ 50% (0,1-1,0%); volume do reator (310mL); Potência (9W); Concentração do corante (75-200mg/L); pH (4-10); Tempo de tratamento (15-360 min); 20°C	13-99	-	80,0-85,0	Riga <i>et al.</i> 2007

D = descoloração, K= constante de velocidade e R.M.O = redução de matéria orgânica

Cristal Violet	H ₂ O ₂ 35% (0,33-6,66mM); volume do reator (50mL); Concentração do corante (5-27µM); pH (4-10); Tempo de tratamento (30 min); 20°C	87	0,0260-0,1030	-	Alshamsi <i>et al.</i> 2007
Basic Green 4	H ₂ O ₂ 30% (50-700mg/L); volume do reator (500mL); Potência (30W); Concentração do corante (4-12mg/L); Tempo de tratamento (20-120min); 25°C	98-100	0,0739-1,0060	-	Modirshahla <i>et al.</i> 2006
Natural Red 04	H ₂ O ₂ 35% (0,83-66,4mM); Concentração do corante (20-160µM); pH (2-10); Tempo de tratamento (30min); 25°C	32-75	0,0130-0,1010	-	Abdullah <i>et al.</i> 2007a
Basic Red 02	H ₂ O ₂ 35% (0,21-1,67mM); Concentração do corante (5-50uM); pH (3-11); Tempo de tratamento (30min); 25°C	23-84	0,0086-0,0590	-	Abdullah <i>et al.</i> 2007b
Reactive Yellow 145	H ₂ O ₂ 30% (5-80 mM); volume do reator (1L); Potência (20W); Concentração do corante (20-100 mg/L); pH (3-11); Tempo de tratamento (120 min); 25°C	62- 96	0,0007-0,0371	8,0-20,0	Gul <i>et al.</i> 2009
Reactive Red 194		65-91	0,0021-0,0466	10,0-15,0	
Vat Green 01	H ₂ O ₂ 30% (0,25-2g/L); volume do reator (1,5L); Potência (125W); Concentração do corante (100mg/L); pH (2-11); Tempo de tratamento (120 -180min); 28°C	2-52	0,0030	-	Schrack <i>et al.</i> 2007
Efluente		28-74	-	13,0-69,0	
Acid Black 1	H ₂ O ₂ 35% (23,27-232,70 mM); volume do reator (1-2L); Potência (14-72W); Concentração do corante (1000mg/L); Tempo de tratamento (120-180min); 25°C	100	-	-	Shu <i>et al.</i> 2006
Efluente 1		69-99,5	0,0145-0,0993	42,0-97,6	
Efluente 2		71-87,6	-	67,0-81,4	

D = descoloração, K= constante de velocidade e R.M.O = redução de matéria orgânica

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

O corante Remazol Vermelho RB 133% foi fornecido pela empresa *DyStar* e foi usado para os ensaios de degradação, peróxido de hidrogênio (30% m/m) (SYNTH), hidróxido de sódio (NaOH) (VETEC), ácido sulfúrico (H₂SO₄) (SYNTH), carbonato de sódio PA (Na₂CO₃) (VETEC), bicarbonato de sódio PA (NaHCO₃) (VETEC), cloreto de sódio PA (NaCl) (VETEC), fosfato de sódio dibásico heptahidratado PA (Na₂HPO₄.7H₂O) (VETEC), nitrato de sódio PA (NaNO₃) (VETEC), tiosulfato de sódio P.A (Na₂S₂O₃.5H₂O)(VETEC). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema milli-Q).

O corante Remazol Vermelho RB 133%, C.I. *Reactive Red 198*, pertencente ao grupo dos corantes reativos, possui como grupo cromóforo uma ligação azo (-N=N-) e como reativo o sulfatoetilsulfonila (linha Remazol). Sua estrutura química pode ser vista na Figura 1.

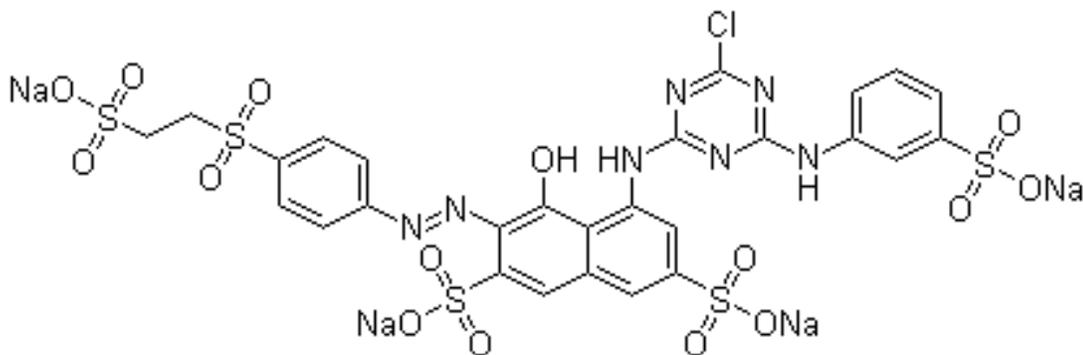


Figura 1. Estrutura do Corante Remazol Vermelho RB 133%.

Fonte: www.chemicalbook.com/chemical.

O peso molecular do corante Remazol Vermelho RB 133% é aproximadamente 968,2g. A concentração da demanda química de oxigênio (DQO) em uma solução contendo 1g/L do corante é de 2381,30 mg O₂/L. Seu espectro de absorção UV-VIS, na concentração de 1g/L (desprezando-se a pureza), mostra uma forte absorção em 530 nm (cor vermelha) como pode ser visto na Figura 2.

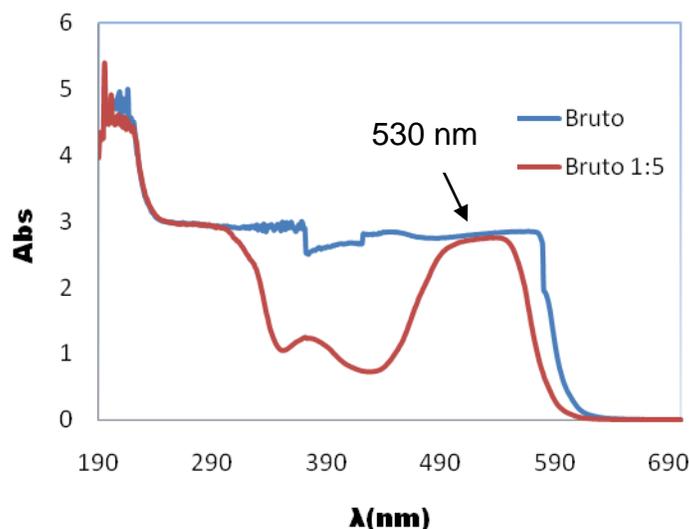


Figura 2. Espectro UV-VIS do Corante Remazol Vermelho RB 133%, a 1g/L.

4.2. Reator de Fluxo Contínuo com 710 mL de Volume Útil

O estudo de degradação do corante foi realizado em uma câmara de irradiação (95 cm de comprimento e 2,8 cm de diâmetro interno) constituída por um tubo de quartzo, com fonte de irradiação ultravioleta (UV) obtida por uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 30 *watts* (PHILLIPS) (figuras 3 e 4).

A fonte UV foi posicionada dentro do tubo de quartzo, ou seja, a solução do corante passava pela parte externa do tubo não havendo o contato direto entre a fonte de UV e o corante a ser irradiado. A proteção contra a incidência da radiação UV para o ambiente externo foi feita por uma cúpula refletora de aço inox. Os experimentos foram conduzidos em um recipiente de vidro, recoberto com papel alumínio, com uma chapa aquecedora com agitação magnética e a recirculação da solução do corante a ser tratado foi realizada por uma bomba peristáltica (GILSON, modelo Miniplus 3).

Foram usados três sistemas de degradação: UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂. Todos os experimentos foram realizados com um volume total de 2 litros de solução contendo o corante em estudo. Primeiramente era feita a dissolução do corante em água, onde posteriormente era aquecida a uma temperatura pré-determinada, logo após, um

volume conhecido de peróxido de hidrogênio e volumes de NaOH ou H₂SO₄, para ajustar o pH, eram adicionados à solução. Todos os experimentos foram realizados em uma vazão de 25 mL/min e o TDH foi de 28,4 minutos. Nesse reator foram realizados os estudos de efeito da descoloração, temperatura, pH, dosagem do peróxido de hidrogênio, adição de peróxido de hidrogênio em linha e ânions interferentes. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

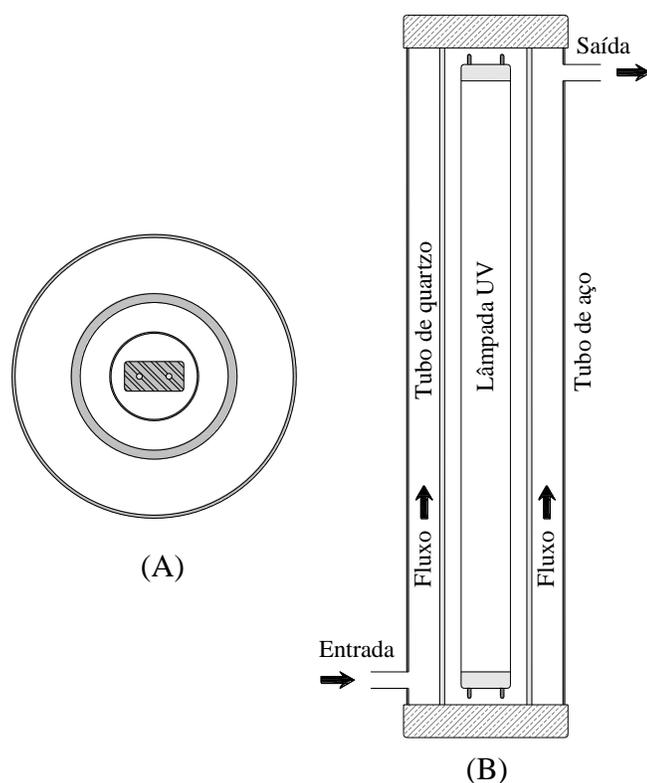


Figura 3. Esquema Geral do Reator Fotoquímico usado no Tratamento do corante pelo Processo de Oxidação Avançada H₂O₂/UV. Vista Superior (A) e Vista Frontal (B).

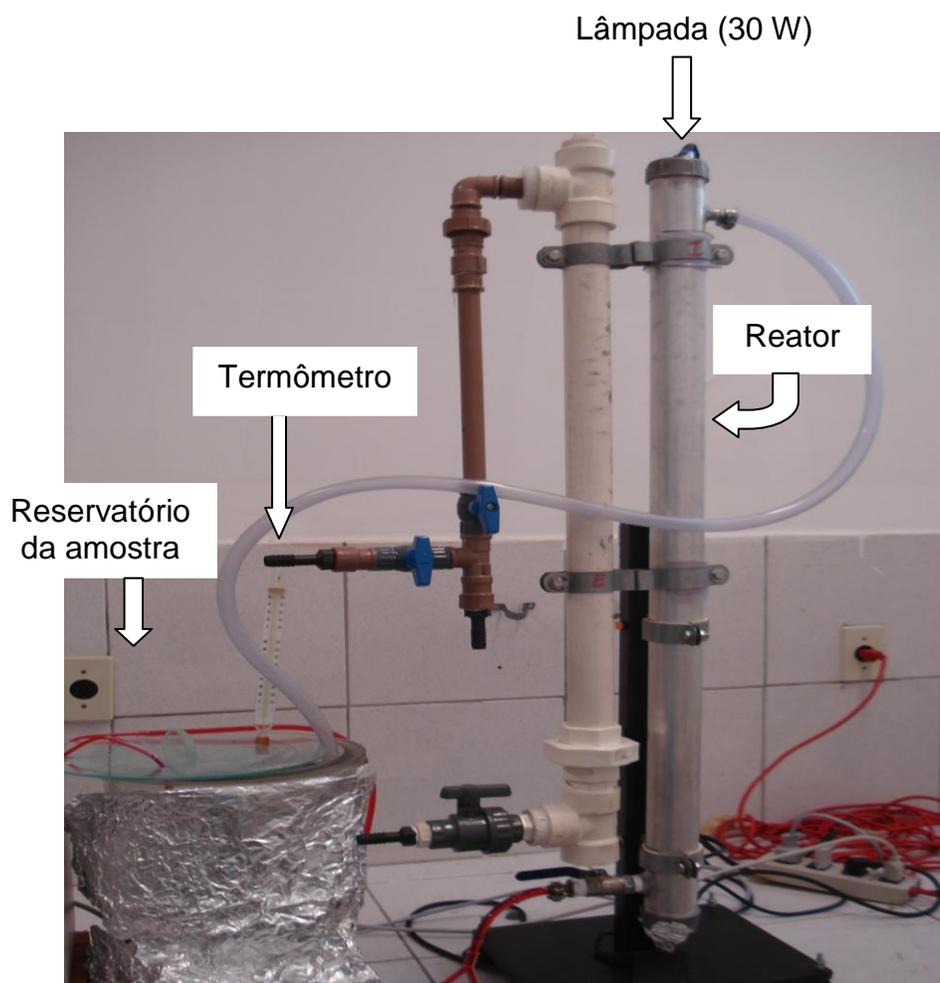


Figura 4. Foto do Reator Fotoquímico usado no Tratamento do Corante pelo Processo de Oxidação Avançada H_2O_2/UV .

4.2.1. Efeito do Tempo de Descoloração do Corante

Este estudo verificou o efeito do tempo de tratamento na descoloração do corante de duas formas distintas: primeiramente foi realizado o tratamento com 1% de H_2O_2 e radiação UV com recirculação em pH inicial 10 até a completa descoloração da solução, a outra foi realizado um tratamento com 1% de H_2O_2 e radiação UV com recirculação em pH inicial 10, todavia quando houve a percepção de que a solução que circulava no reator estivesse incolor foi feita a coleta total da solução. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. A análise de cor verdadeira foi realizada a cada 60 minutos de experimento.

4.2.2. Efeito da Dosagem do Peróxido de Hidrogênio

Este estudo verificou o efeito da dosagem do peróxido de hidrogênio na degradação do corante usando cinco concentrações diferentes: 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 e 2,0% (v/v). A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. Para essa etapa, os experimentos foram realizados nos três sistemas: UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂. O tempo de degradação foi de 250 minutos e pH inicial de 10. As análises de H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO foram analisadas a cada 60 minutos de experimento.

4.2.3. Efeito do pH Inicial

Com a dosagem de peróxido otimizada foi realizado um estudo para verificar qual o melhor valor de pH para degradação do corante. Foram realizados experimentos com quatro valores de pH inicial: 3, 6, 8 e 10 apenas no início dos experimentos. Essa etapa foi realizada no sistema UV/H₂O₂. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. Para esse estudo foi usado um tempo de degradação de 250 minutos, sendo analisados H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO a cada 60 minutos de experimento.

4.2.4. Efeito da Temperatura

Com a dosagem de peróxido de hidrogênio e pH inicial otimizados foi realizado um estudo para verificar a influência da temperatura na degradação do corante. As temperaturas estudadas foram: 25, 45, 60 e 80°C. Essa etapa foi verificada no sistema UV/H₂O₂. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. O tempo de degradação foi de 250 minutos e pH inicial de 10. As análises de H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO foram analisados a cada 60 minutos de experimento.

4.2.5. Efeito da Adição de Peróxido de Hidrogênio (em linha)

Com a dosagem de peróxido, temperatura, e pH otimizados realizou-se um estudo com adição de peróxido de hidrogênio em pequenos volumes com auxílio de uma bomba peristáltica (GILSON, modelo *Miniplus 3*). Essa etapa foi realizada no sistema UV/H₂O₂ em pH inicial 10. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. Para esse estudo foi usado um tempo de degradação de 250 minutos, sendo analisados H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO a cada 60 minutos de experimento.

4.2.6. Efeito de Ânions Interferentes

Nesses experimentos foram usados os sais de bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, nitrato de sódio, tiosulfato de sódio, cloreto de sódio e fosfato de sódio. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. A concentração de cada ânion foi de 10,0 mM. O tempo de experimento foi de 250 minutos usando o sistema UV/H₂O₂, sendo que em intervalos de 60 minutos foram realizadas análises de pH, peróxido residual, condutividade, cor verdadeira e DQO. A dosagem do H₂O₂, temperatura, pH e adição de H₂O₂ na linha otimizados nos experimentos anteriores foram usados nesse estudo.

4.2.7. Efeito do Ajuste do pH

Embora o pH tenha sido otimizado anteriormente, houve a necessidade de realizar um estudo para verificar a real influência de cada valor de pH na degradação do corante, pois observou-se que para alguns valores de pH houve uma variação rápida para a faixa de valores de pH ácido. Diante disso foram realizados experimentos com quatro valores de pH: 3, 6, 8 e 10 com adição de NaOH para a correção de pH em intervalos de 30 minutos. Essa etapa foi realizada no sistema UV/H₂O₂. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. Para esse estudo foi usado um tempo de degradação de 250 minutos, sendo analisados H₂O₂ residual, pH,

condutividade, cor verdadeira e DQO a cada 60 minutos de experimento. Para esse estudo foi utilizado uma concentração de 1% H₂O₂ otimizada em estudos anteriores.

4.3. Reator de Fluxo Contínuo com 520 mL de Volume Útil

O estudo de degradação do corante em solução sintética e em efluente têxtil em escala piloto foi realizado em uma câmara de irradiação de 1,20m de comprimento e 2,8 cm de diâmetro interno constituída de um tubo de quartzo, com fonte de irradiação ultravioleta (UV) obtida por 7 lâmpadas germicida de baixa pressão de vapor de mercúrio de 30 watts (Phillips)(figuras 5 e 6).

A fonte UV foi posicionada externamente a câmara de irradiação, ou seja, sem contato direto entre a fonte de radiação UV e o corante ou efluente a ser irradiado. A proteção contra a incidência da radiação UV para o ambiente externo foi feita por uma cúpula refletora de aço inox. Os experimentos foram conduzidos em um recipiente de plástico com capacidade de 50 litros, e a recirculação da solução do corante ou efluente a ser tratado foi realizado por uma bomba de aquário Master (modelo M-100).

Foi usado um sistema de degradação: UV/H₂O₂. Todos os experimentos foram realizados com um volume total de 10 litros da solução contendo o corante ou efluente. Primeiramente era feita a dissolução do corante em água na temperatura ambiente, logo após, um volume conhecido de peróxido de hidrogênio era adicionado com auxílio de uma bomba dosadora *Exatta* e volumes de NaOH eram adicionados na solução com uma outra bomba dosadora *Exatta* para ajustar o pH a cada 30 minutos de experimento. A homogeneização da solução era realizada com agitador mecânico *Contrac* Fanem. A temperatura do reator foi realizada com um Amperímetro *Minipa* ET-1110 DMM. Nesse reator foram realizados os estudos de fluxo, intensidade de radiação UV e aplicação em efluente real. Todos os experimentos foram realizados no LABOSAN, em duplicata.

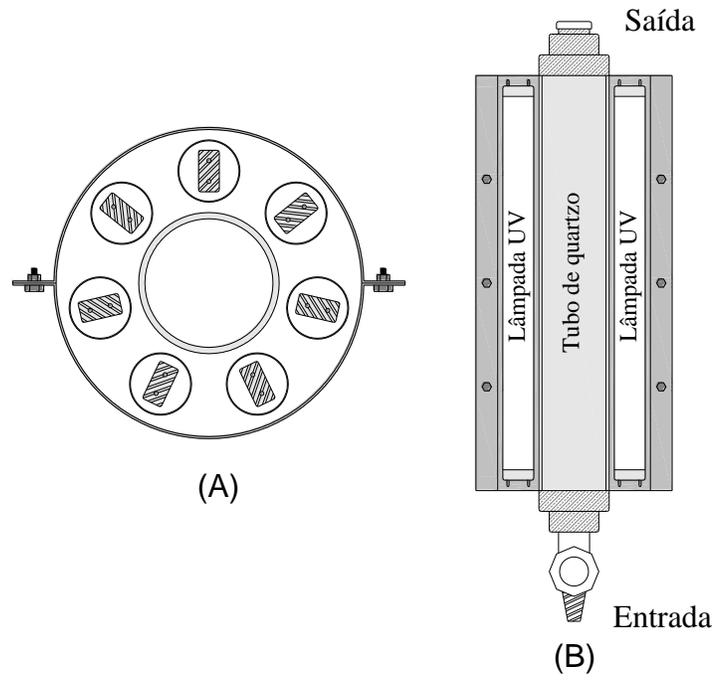


Figura 5. Esquema Geral do Reator Fotoquímico Piloto usado no Tratamento do Corante e Efluente pelo Processo de Oxidação Avançada H_2O_2/UV . Vista Superior (A) e Vista Frontal (B).

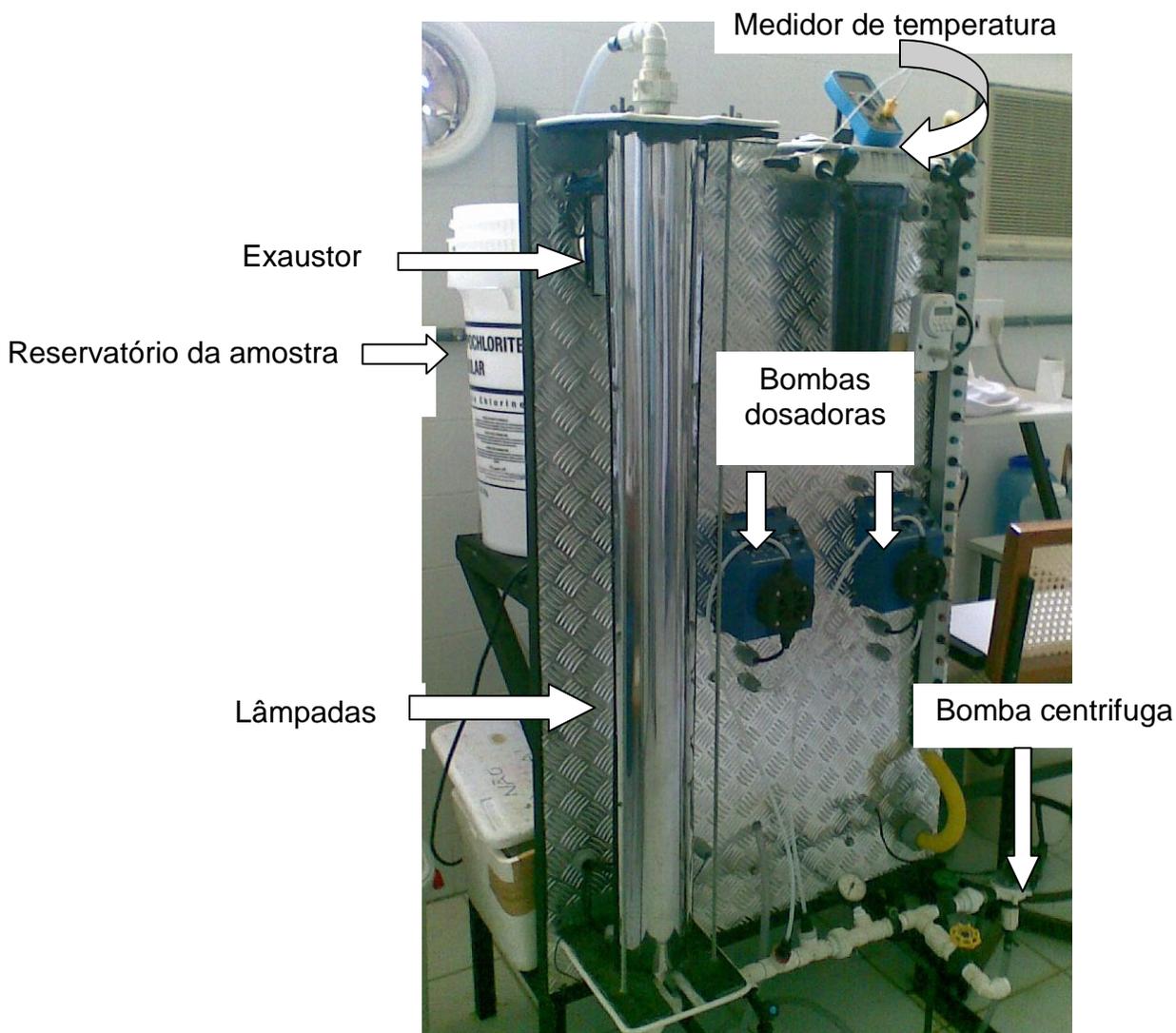


Figura 6. Foto do Reator em Escala Piloto usado no Tratamento do Corante e Efluente pelo Processo de Oxidação Avançada H_2O_2/UV . (LABOSAN)

4.3.1. Efeito do Estudo de Vazão

Este estudo verificou a influência da vazão na degradação do corante através de três vazões distintas: 1, 2 e 3 L/min. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. Para essa etapa foi utilizada a adição de H_2O_2 em linha referente ao volume correspondente a uma concentração de 1% e radiação UV em pH inicial 10. Para esse estudo houve a correção do pH para valores próximos de 8 a cada 30 minutos

de experimento. O tempo de degradação foi de 480 minutos. As análises de H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO foram analisadas a cada 60 minutos de experimento.

4.3.2. Efeito da Intensidade de Radiação UV

Após a otimização da vazão, realizou-se um estudo para verificar a influência da intensidade de radiação UV na degradação do corante com 60 W, 120 W e 210 W. A concentração do corante utilizada foi de 1g/L. Para essa etapa foi utilizada a adição de H₂O₂ em linha referente ao volume correspondente a uma concentração de 1% e radiação UV em pH inicial 10. Para esse estudo houve a correção do pH para valores próximos de 8 a cada 30 minutos de experimento. O tempo de degradação foi de 480 minutos. As análises de H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO foram analisadas a cada 60 minutos de experimento.

4.3.3. Aplicação do Tratamento em Efluente Real

Após a otimização da vazão e intensidade de radiação UV, verificou-se a aplicação do tratamento em um efluente real. Para essa etapa foi utilizada a adição de H₂O₂ em linha referente ao volume correspondente a uma concentração de 1% e radiação UV no pH real da amostra. O tempo de degradação foi de 480 minutos. As análises de H₂O₂ residual, pH, condutividade, cor verdadeira e DQO foram analisadas a cada 60 minutos de experimento.

4.4. Amostragem do Efluente Têxtil

Nesta etapa utilizou-se o efluente de uma indústria de redes do município de Jaguaruana, interior do estado do Ceará. A amostra foi coletada em um frasco de 30L de polietileno e armazenada em isopor a 4°C descritos conforme na NBR 9898, e levadas para o Laboratório de Análises de Traços (LAT) localizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará.

4.5. Análises Físico-Químicas

A caracterização do corante e do efluente foi realizada através das análises de cor verdadeira, peróxido residual, pH, condutividade elétrica e DQO. O pH foi determinado através de um medidor de pH digital microprocessado TECNAL (modelo TEC-5). A concentração do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi determinada pelo método de titulação volumétrica permanganimetria. A condutividade foi medida por um condutivímetro THERMO SCIENTIFIC (modelo Orion 5 Star). As análises de cor verdadeira, condutividade e DQO foram realizadas no LABOSAN.

A cor era analisada e determinada em um espectrofotômetro (*Thermo - Nicolet Evolution 100*). Para o corante sintético, era realizada uma varredura a cada 60 minutos de experimento. As amostras eram previamente diluídas (1:5) em água *Milli-Q* e, então, eram centrifugadas por 2 minutos a 13000rpm (*Eppendorf - Mini Spin*). Para o efluente real, era realizada uma varredura a cada 60 minutos de experimento. As amostras eram previamente diluídas (1:10) em água *Milli-Q* e, então, eram centrifugadas por 2 minutos a 13000rpm (*Eppendorf - Mini Spin*). A eficiência de descoloração foi estimada a partir das absorvâncias medidas segundo a Equação 23:

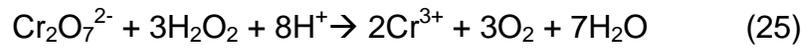
$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - A_f / A_0) \times 100 \quad (23)$$

Com base nos dados referentes à cor, aplicou-se o modelo de pseudo-primeira ordem utilizando a equação do modelo não-linear (equação 24):

$$(A_f / A_0) = e^{-k \cdot t} \quad (24)$$

Onde k é uma constante (min^{-1}), t é o tempo de tratamento (minutos) e A_0 e A_f são as absorvâncias iniciais e finais de DQO (mg/L).

A DQO foi determinada fotometricamente (*Thermo - Nicolet Evolution 100*), pelo método de refluxo fechado de acordo com *Standard Methods* (APHA, 2005). A concentração residual de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) interfere na medida de DQO ao consumir K₂Cr₂O₇ (Equação 25) (Talinli & Anderson, 1992).



Esta interferência foi corrigida conhecendo-se a DQO de uma solução de peróxido de hidrogênio. Foram realizadas medidas de DQO em soluções de peróxido de hidrogênio de concentração 1g/L e, conhecendo-se então a concentração de peróxido de hidrogênio residual, as correções eram realizadas. Lin e Lo (1997) encontraram em seu trabalho que 1 g/L de peróxido de hidrogênio corresponde a 270 mg/L de DQO.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Efeito do Tempo de Descoloração do Corante

No estudo do tempo de descoloração do corante foi verificado o melhor método de tratamento para remoção de cor. Os resultados da eficiência de remoção de cor são mostrados abaixo (figura 7). Nesta figura verificou-se que o sistema de recirculação com coleta total proporcionou uma descoloração total da solução em um menor tempo.

Os resultados do estudo cinético comprovaram essa eficiência, mostrando uma maior taxa de descoloração ($k = 0,0079 \text{ min}^{-1}$) para o sistema com recirculação com coleta total do que o sistema com recirculação sem coleta total ($k = 0,0074 \text{ min}^{-1}$). A literatura relata que a redução de cor utilizando processos oxidativos avançados é devido à quebra de ligações dos grupos cromóforos, os quais são responsáveis pela coloração do corante (Araújo *et al.*, 2006). Diante disso adotou-se o sistema de recirculação com coleta para os demais experimentos.

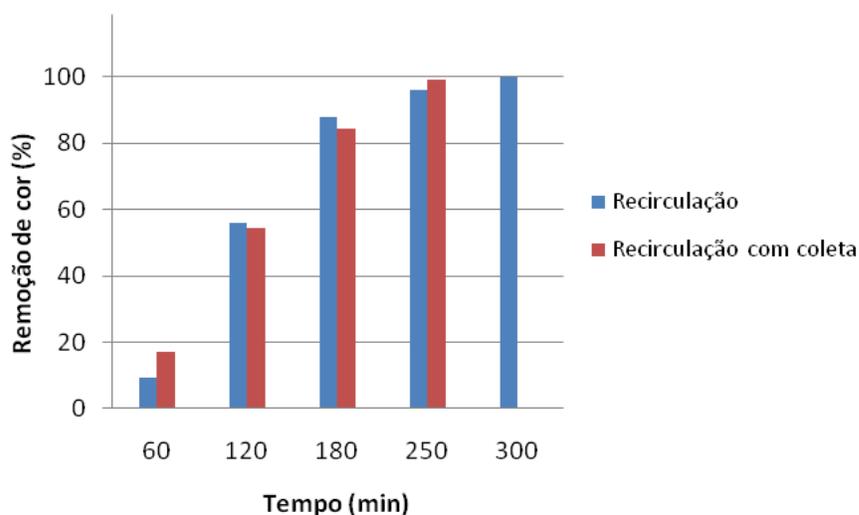


Figura 7. Eficiência de Remoção de Cor para o Estudo do Efeito do Tempo de Descoloração. Condições Experimentais: 25°C e pH inicial 10. Coleta* é quando a solução não retornava para o reservatório de alimentação do reator.

5.2. Efeito da Dosagem do Peróxido de Hidrogênio

A concentração do oxidante no meio reacional é um parâmetro de processo bastante importante, pois o mesmo pode influenciar significativamente na degradação das substâncias em estudo.

O efeito da dosagem do oxidante (H_2O_2) foi realizado nos sistemas H_2O_2 , H_2O_2/UV e UV. Podemos observar que pelas eficiências de remoção de cor do tratamento H_2O_2/UV (figura 8), que quando há um aumento na concentração do peróxido de hidrogênio de 0,3% para 1% há um incremento na descoloração do corante. Entretanto, quando se usa uma concentração de 2% de peróxido de hidrogênio há uma diminuição na eficiência do processo frente à concentração de 1% (figura 8). Os resultados referentes às taxas de descoloração comprovaram que o tratamento 1% H_2O_2/UV proporcionou uma taxa de descoloração superior aos outros sistemas mencionados ($k = 0,0079 \text{ min}^{-1}$). Resultados similares foram observados por Chang et al. (2010) e Ghodbane et al. (2010). Os resultados dos tratamentos utilizando peróxido de hidrogênio sozinho e UV sozinho não se mostraram satisfatórios. Banat et al. (2005) e Elmorsi et al. (2010) também observaram este mesmo efeito em seus estudos, evidenciando que a combinação H_2O_2/UV é necessária.

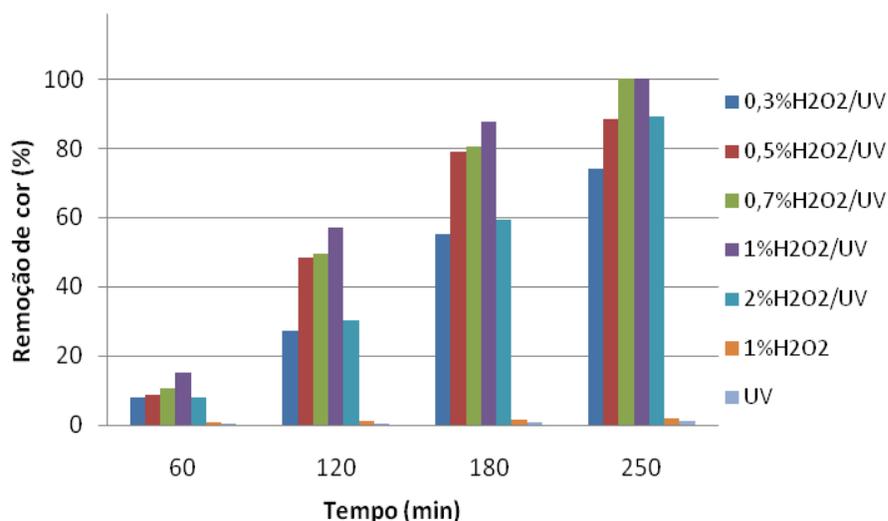


Figura 8. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Efeito da Dosagem do Peróxido de Hidrogênio. Condições Experimentais: 25°C e pH inicial 10.

Na Tabela 6 são mostrados os resultados da variação dos parâmetros físico-químicos para cada dosagem estudada. Os resultados de condutividade mostram em geral um aumento nos valores para todos os tratamentos realizados, que se deve provavelmente tanto pela adição de peróxido de hidrogênio no início do experimento quanto pela formação de íons em solução no decorrer do tratamento resultante do processo de degradação do corante. As análises de pH mostram uma diminuição nos valores para todos os tratamentos realizados, devido provavelmente a formação de substâncias ácidas oriundas do processo de degradação provocado pelos radicais hidroxila (Elmorsi et al., 2010; Neyens & Baeyens, 2003). Os resultados de peróxido residual mostram uma diminuição gradual nos valores em todos os tratamentos, provavelmente devido à formação de radicais hidroxila no processo resultante da clivagem do peróxido de hidrogênio.

Tabela 6. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo da Dosagem de Peróxido de Hidrogênio. Condições Experimentais: 25°C e pH inicial 10.

Tratamento	pH	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	H ₂ O ₂ residual (%)
0,3% H ₂ O ₂ /UV	10,00	0	811,00	0,30
	8,24	60	947,00	0,28
	3,93	120	982,50	0,26
	3,30	180	1097,50	0,23
	3,95	250	1345,00	0,20
0,5% H ₂ O ₂ /UV	10,00	0	811,00	0,50
	8,89	60	1068,00	0,47
	5,13	120	1137,00	0,44
	4,00	180	1241,00	0,39
	3,46	250	1385,50	0,30
0,7% H ₂ O ₂ /UV	10,00	0	811,00	0,70
	9,68	60	1246,00	0,67
	6,75	120	1293,00	0,64
	5,84	180	1330,00	0,58
	5,55	250	1445,00	0,41
1 % H ₂ O ₂ /UV	10,00	0	811,00	1,00
	9,96	60	1591,00	0,93
	7,99	120	1630,00	0,88
	6,66	180	1563,50	0,77
	6,59	250	1620,50	0,31
2 % H ₂ O ₂ /UV	10,00	0	811,00	2,00
	9,77	60	1890,00	1,86
	9,35	120	1942,00	1,63
	8,40	180	1957,50	1,36
	7,82	250	2011,00	1,04
1% H ₂ O ₂	10,00	0	811,00	1,00
	9,81	60	1488,00	0,94
	9,74	120	1506,00	0,90
	9,69	180	1510,00	0,87
	9,62	250	1518,50	0,86
UV	10,00	0	811,00	-
	8,47	60	832,00	-
	7,86	120	845,00	-
	7,73	180	859,00	-
	7,55	250	861,00	-

*Coleta = tempo de tratamento de 250 minutos

Os valores percentuais de remoção de DQO mostram uma variação de 14,83% a 78,41% (figura 9), onde o tratamento 1% H_2O_2 /UV foi o mais eficiente, apresentando uma redução de 78,41% de DQO, isso devido provavelmente à uma maior formação de radicais hidroxila no processo. Entretanto, com o acréscimo na concentração de 1% H_2O_2 para 2% H_2O_2 houve uma perda na eficiência do tratamento. Diante deste resultado adotou-se o tratamento 1% H_2O_2 /UV para os demais estudos.

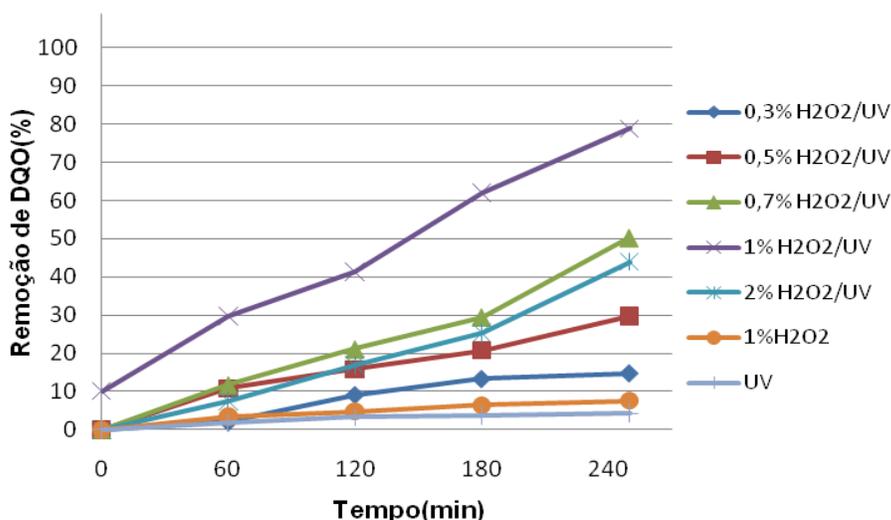
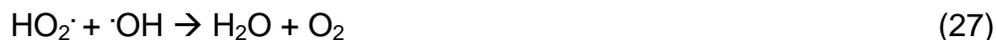


Figura 9. Eficiência de Remoção de DQO Referente ao Estudo do Efeito da Dosagem do Peróxido de Hidrogênio. Condições Experimentais: 25°C e pH inicial 10.

É bem conhecido que a utilização de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio e baixas concentrações de peróxido torna a absorção de UV insignificante e a geração de radicais hidroxila é prejudicada (Kowalska et al., 2004; Franco, 2010). A literatura reporta que o aumento da dosagem do peróxido de hidrogênio aumenta a produção de radicais hidroxilas ($OH\cdot$), todavia, o peróxido de hidrogênio em excesso no meio reacional pode interferir negativamente no processo, pois o mesmo sequestra os radicais hidroxila (equação 24) formando água e radical hidroperóxil ($HO_2\cdot$), desencadeando outras reações que prejudicam o processo de degradação (equações 26-30) (Alfano et al, 2001; Huang e Shu, 1995; Ju et al., 2009; Alhamedi et al., 2009; Chang et al., 2010, Araújo et al., 2006).



5.3. Efeito do pH

O estudo do efeito do pH é um parâmetro fundamental para um maior entendimento do processo oxidativo avançado, haja vista que existe uma grande discussão entre os pesquisadores em relação à influência do mesmo na degradação de um composto. Desta maneira nesse trabalho optou-se pela realização dos experimentos em uma ampla faixa de pH (3, 6, 8 e 10) com intuito de verificar o pH ideal para o favorecimento do processo de degradação do corante.

Os resultados de cor mostram que os diferentes valores de pH não influenciaram no processo de quebra dos grupos cromóforos presente no corante em estudo (figura 10). O estudo cinético mostrou que não houve diferença entre os valores das taxas de descoloração apresentando um valor de $0,0079 \text{ min}^{-1}$ para todos os pHs estudados. Alguns pesquisadores relatam que na forma desprotonada os corantes exibem baixa reatividade (Ghodbane et al., 2010), acarretando numa diminuição do processo de descoloração, todavia no processo de descoloração do corante em estudo não observou-se esse fenômeno. Elmorsi et al. (2010) também não observaram diferença na eficiência de descoloração numa faixa de pH de 2 – 9.

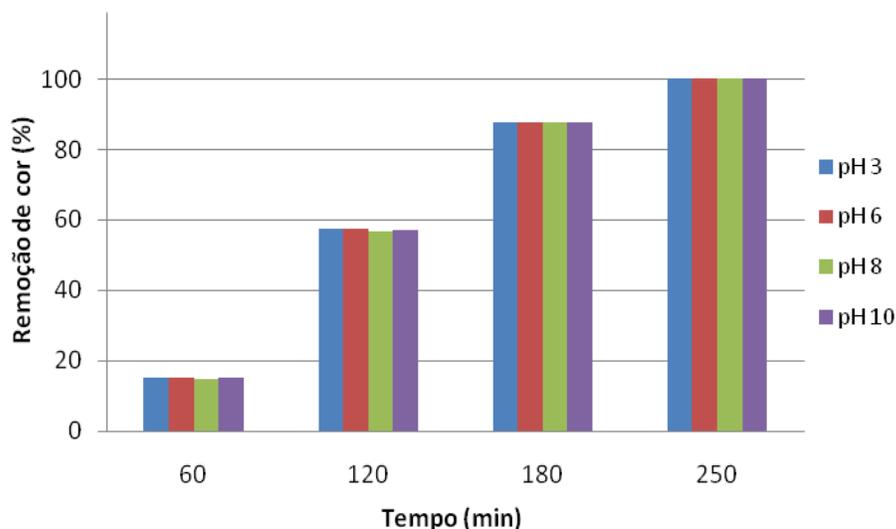


Figura 10. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo do Efeito do pH Inicial. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e 25°C.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das análises físico-químicas. Os resultados mostram que houve um aumento nos valores de condutividade após todos os tratamentos realizados, todavia foi observado que em valores de pH mais elevados, há uma maior variação entre os valores iniciais e finais dos tratamentos, evidenciando que houve uma maior fragmentação da molécula, produzindo uma maior quantidade de íons em solução.

Os resultados de peróxidos residuais mostram que houve um decréscimo nos valores em todos os tratamentos, entretanto é válido salientar que em valores de pH básico há uma maior taxa de decomposição do peróxido (Galindo e Kalt, 1998), além disso a clivagem do mesmo pela radiação UV para a formação dos radicais hidroxila também favorece essa redução. Legrini et al (1993) indicaram que em pH alcalino a taxa de fotólise do H_2O_2 aumenta, que pode ser atribuída à formação do ânion HO_2^- que apresenta maior coeficiente de absorção molar ($240 M^{-1}cm^{-1}$ em 254 nm) do que o próprio peróxido de hidrogênio ($18,6 M^{-1}cm^{-1}$ no mesmo comprimento de onda). Alguns autores relatam que a velocidade de decomposição do H_2O_2 (equação 31) aumenta à medida que o pH atinge o valor de pKa (11,7) (Legrini *et al.*, 1993; Mattos *et al.*, 2003). Aliado a isso, o radical hidroxila é desativado aproximadamente 100

vezes mais rápido na presença do ânion HO_2^- do que na presença do H_2O_2 (equações 32 e 33) (Galindo e Kalt, 1998).



Tabela 7. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo do Efeito do pH Inicial. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV, temperatura de 25°C.

pH Inicial	pH	Tempo (min)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	H_2O_2 residual (%)
3,0	3,00	0	1067,00	1,00
	2,86	60	1131,20	0,95
	2,73	120	1357,40	0,91
	2,69	180	1501,10	0,87
	2,85	250	1394,34	0,45
6,0	6,00	0	718,00	1,00
	3,54	60	826,40	0,95
	2,90	120	1119,80	0,91
	2,95	180	1279,30	0,80
	3,14	250	1195,60	0,43
8,0	8,00	0	761,00	1,00
	3,64	60	832,10	0,94
	3,25	120	1192,50	0,90
	3,04	180	1258,20	0,80
	3,57	250	1250,70	0,32
10,0	10,00	0	811,00	1,00
	9,96	60	1591,00	0,93
	7,99	120	1630,00	0,88
	6,66	180	1563,50	0,77
	6,59	250	1620,50	0,31

*Coleta = tempo de tratamento de 250 minutos

A Figura 11 mostra que a espécie HO_2^- começa a ser formada quando a solução atinge pH 8,5 (equação 34). No entanto, como houve uma diminuição do pH no decorrer de todos os tratamentos, provavelmente não houve uma formação de uma concentração suficiente dessa espécie ao passo de ter influenciado no processo de degradação.

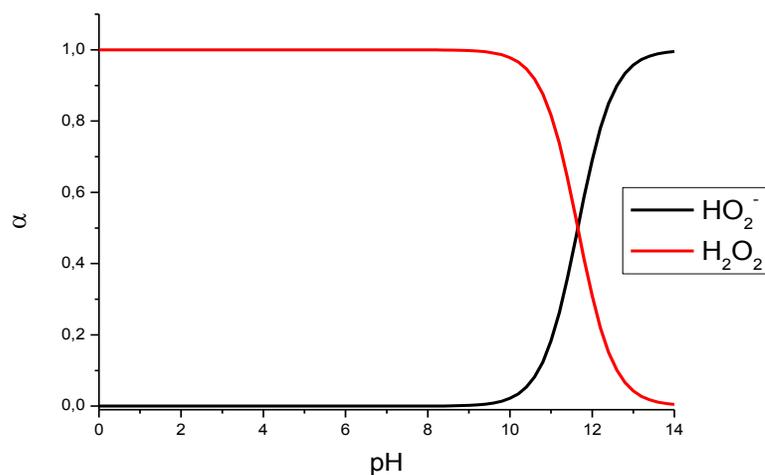


Figura 11. Curva de Distribuição de Espécies do Peróxido de Hidrogênio.

Os resultados de demanda química de oxigênio mostram que há uma diferença entre os valores de pH (3, 6, 8, e 10). A degradação do corante é mais efetiva em pH inicial 10, onde obteve-se um percentual de redução de 78,81% (figura 12), mostrando que provavelmente o processo de degradação do corante não foi afetado pela formação do ânion hidroperóxil (HO_2^-).

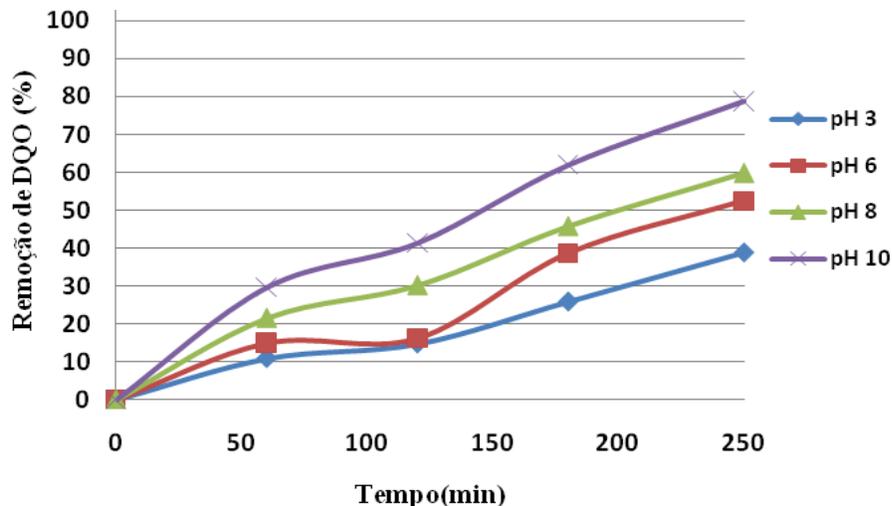


Figura 12. Eficiência de Remoção de DQO Referente ao Estudo do Efeito do pH Inicial. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e 25°C.

5.4. Efeito da Temperatura

As indústrias do setor têxtil de um modo geral produzem efluentes com elevadas temperaturas provenientes dos seus processos produtivos, desde modo foi realizado um estudo de efeito da temperatura na degradação do corante.

Os resultados apresentados na Figura 13 mostram um pequeno aumento na descoloração da solução à medida que a temperatura aumenta, porém o tratamento utilizando a temperatura de 80°C não se mostrou eficiente. As taxas de descoloração referentes ao estudo cinético comprovam que o aumento da temperatura proporcionou um aumento no valor de K de 0,0079 min^{-1} para 0,0093 min^{-1} , porém o aumento da temperatura para 80°C provocou um decréscimo no valor da constante cinética para 0,0078 min^{-1} . A literatura relata que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio aumenta à medida que a temperatura aumenta (Machado, 2007), tal fato pode ser observado na Tabela 8 no tratamento 1% H_2O_2 /UV/80°C onde o mesmo apresentou os menores valores de peróxido residual, desfavorecendo a produção de radicais hidroxila. Outro fator que provavelmente influenciou nesses baixos valores de peróxido foi à perda do peróxido por volatilização, pois a adição de peróxido de hidrogênio no início do experimento favorece esse fenômeno.

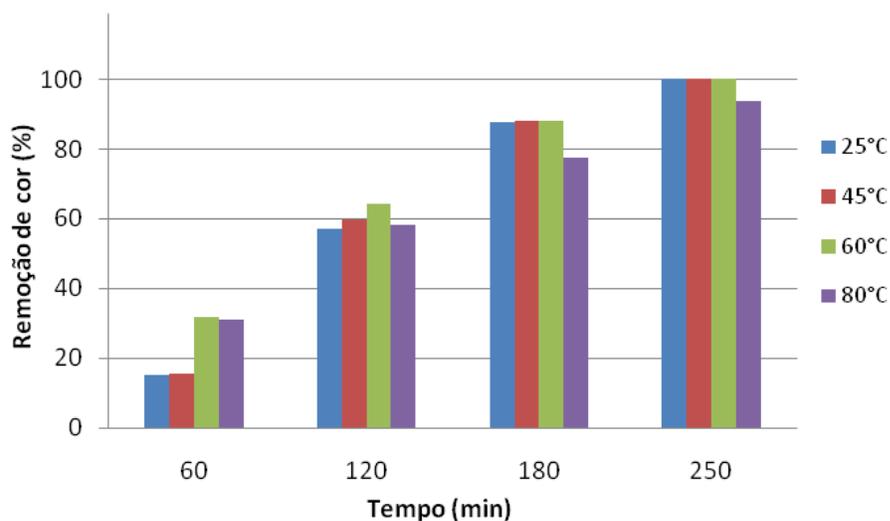


Figura 13. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo do Efeito da Temperatura. Condições Experimentais: 1% H₂O₂/UV e pH inicial 10.

A variação dos parâmetros físico-químicos envolvendo o tratamento 1%H₂O₂/UV submetido a diferentes temperaturas (25, 45, 60 e 80 °C) pode ser observado na Tabela 8. Os valores de pH mostraram que não houve grande variação entre os tratamentos, uma vez que os pH finais foram próximos. Os resultados das análises de condutividade mostraram um aumento nos valores com aumento da temperatura, resultado tanto do processo de degradação do corante que provavelmente liberou uma maior concentração de íons em solução, quanto da decomposição do peróxido de hidrogênio que é mais efetiva quando há um incremento na temperatura.

Tabela 8. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo do Efeito da Temperatura. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e pH inicial 10.

Temperatura (°C)	pH	Tempo (min)	Condutividade ($\mu S/cm$)	H_2O_2 residual (%)
25	10,00	0	811,00	1,00
	9,96	60	1591,00	0,93
	7,99	120	1630,00	0,88
	6,66	180	1563,50	0,77
	6,59	250	1620,50	0,31
45	10,00	0	811,00	1,00
	9,74	60	1682,50	0,90
	8,24	120	1693,80	0,78
	7,05	180	1727,30	0,58
	6,70	250	1790,70	0,29
60	10,00	0	811,00	1,00
	9,94	60	1695,40	0,60
	8,17	120	1712,20	0,36
	7,13	180	1766,30	0,29
	6,72	250	1802,10	0,05
80	10,00	0	811,00	1,00
	9,84	60	1783,20	0,29
	9,72	120	1799,70	0,14
	8,61	180	1831,50	0,08
	6,88	250	1884,20	0,04

*Coleta = tempo de tratamento de 250 minutos

Os resultados de remoção de DQO são mostrados na Figura 14. Nesta figura pode observar-se que o tratamento 1% H_2O_2 /UV/60°C foi o mais eficiente frente aos demais tratamentos, apresentando uma redução de 87,05%. Segundo Atkins (1990), isto provavelmente ocorre porque o aumento da temperatura provoca um aumento na taxa de velocidade de reação, provocado pelo aumento da energia do sistema que deixou as moléculas do corante mais susceptível a serem degradadas. Diante disso adotou-se o tratamento 1% H_2O_2 /UV/60°C para os demais estudos.

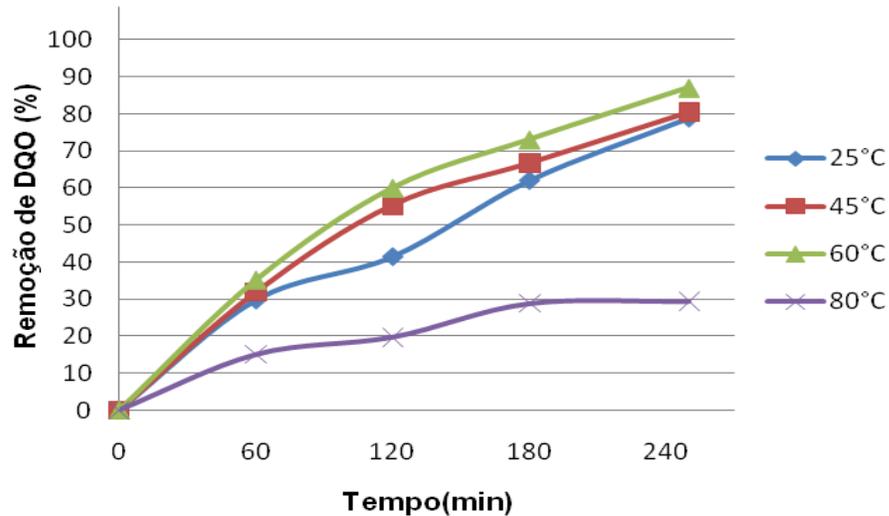


Figura 14. Eficiência de Remoção de DQO em Diferentes Temperaturas. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e pH inicial 10.

5.5. Efeito da Adição de Peróxido de Hidrogênio em Linha

O efeito da adição de peróxido em linha foi realizado com objetivo de verificar se haveria alguma influência no processo de degradação do corante, pois alguns pesquisadores relatam em seus estudos que a maneira como peróxido de hidrogênio é adicionado no experimento pode influenciar no tratamento (Bandara *et al.* 1997).

Os resultados de eficiência de remoção de cor (figura 15) mostram que o processo de descoloração não foi afetado significativamente, entretanto pode-se notar que em 3 horas de tratamento houve uma pequena melhora no processo de descoloração utilizando o sistema com adição de H_2O_2 em linha. Essa melhora pode estar relacionada possivelmente com o percentual de peróxido residual do tratamento que foi maior para o sistema com adição de H_2O_2 na linha. Outro fator que influencia na taxa de peróxido residual é a temperatura, pois observando os resultados da Tabela 9 podemos concluir que essa diferença entre os tratamentos realizados pode estar relacionada provavelmente com a perda do peróxido por volatilização, pois a adição de peróxido de hidrogênio no início do experimento favorece esse fenômeno. Os resultados da cinética de descoloração mostraram que não houve diferença, obtendo-se um mesmo valor de K ($0,0093 \text{ min}^{-1}$) para os dois tratamentos realizados.

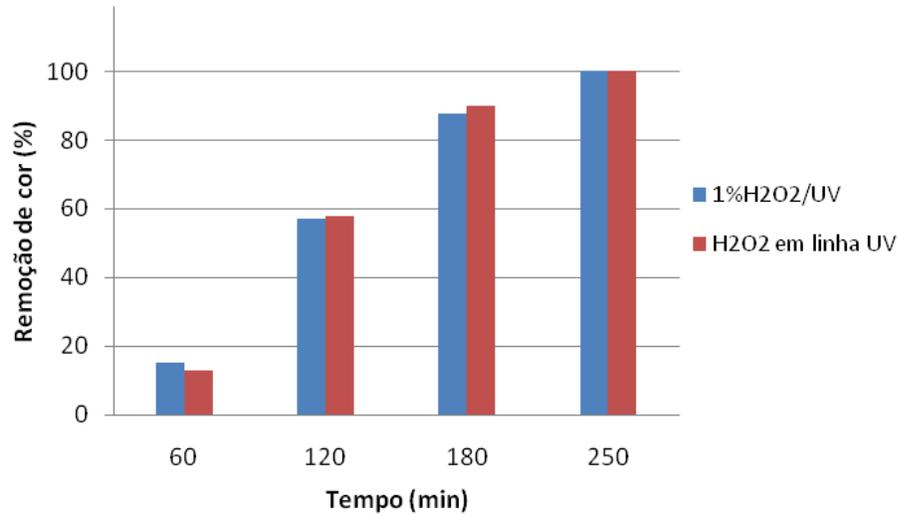


Figura 15. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo com Diferentes Métodos de Adição de H₂O₂. Condições Experimentais: pH inicial 10 e temperatura de 60°C.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises físico-químicas. Os resultados mostram que houve um aumento nos valores de condutividade para os dois sistemas de tratamentos, todavia pode ser observado que para o tratamento 1%H₂O₂/UV/60°C apresentou maiores valores de condutividade, isso pode estar relacionado com o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio no início do experimento que provavelmente aumentou a concentração de íons em solução. Em relação à análise de pH houve uma maior variação entre os valores iniciais e finais do sistema com adição de H₂O₂ em linha.

Tabela 9. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo com Diferentes Métodos de Adição de H₂O₂. Condições Experimentais: pH inicial 10 e temperatura de 60°C.

Tratamento	pH	Tempo (min)	Condutividade (µS/cm)	H ₂ O ₂ residual (%)
1%H ₂ O ₂ /UV/60°C (início do experimento)	10,00	0	811,00	1,00
	9,94	60	1695,40	0,60
	8,17	120	1712,20	0,36
	7,13	180	1766,30	0,29
	6,72	250	1802,10	0,05
H ₂ O ₂ /UV/60°C (adição de H ₂ O ₂ em Linha)	10,00	0	811,00	0,00
	7,23	60	1228,40	0,74
	6,07	120	1326,70	0,69
	5,23	180	1347,20	0,71
	4,43	250	1433,90	0,18

*Coleta = tempo de tratamento de 250 minutos.

Os resultados obtidos do estudo de DQO indicam que houve um aumento na eficiência do processo de degradação do corante em estudo (figura 16). O processo de degradação foi mais efetivo para o sistema com adição de H₂O₂ em linha, onde se obteve um percentual de redução de 94%, evidenciando que o sistema de alimentação de peróxido influencia na degradação.

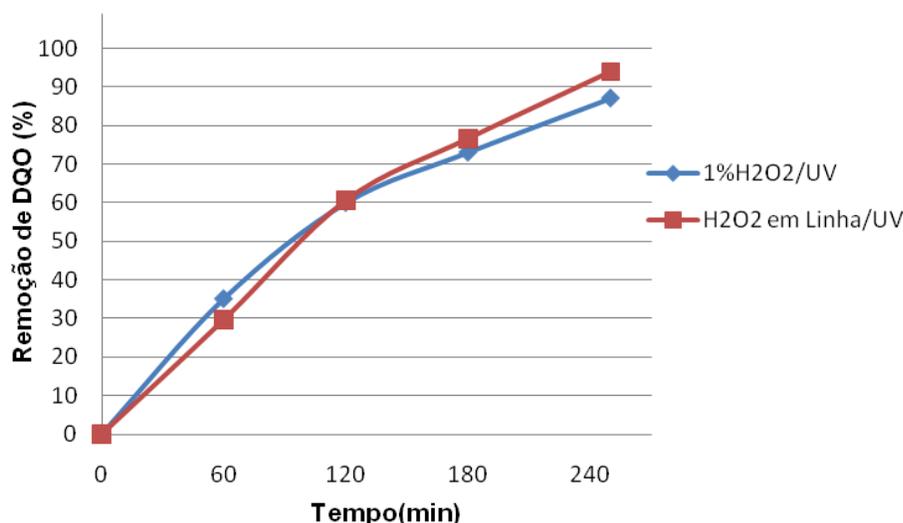


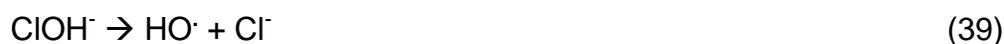
Figura 16. Resultados Referentes ao Percentual de Remoção de DQO em Diferentes Métodos de Adição de H₂O₂. Condições Experimentais: pH Inicial 10 e Temperatura de 60°C.

Segundo Bandara *et al.*(1997), a taxa de adição de peróxido de hidrogênio pode influenciar na mineralização. Esses autores observaram um aumento na taxa de mineralização com a adição de peróxido aos poucos na reação, ao invés de adicioná-lo no início da reação. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo fato de o H₂O₂, mesmo em condições ótimas de operação, poder atuar como capturador de radicais hidroxila (HO·) e pela ocorrência de intermediários que competem com o poluente alvo do radical HO·. Devido a essa problemática é importante avaliar a possibilidade de um sistema com alimentação de peróxido com pequenas taxas de aplicação no decorrer da reação com intuito de melhorar a eficiência do tratamento (Cruz, 2000).

5.6. Efeito de Ânions Interferentes

O estudo dos ânions interferentes vem sendo estudado por diversos pesquisadores, pois os mesmos podem retardar o processo de descoloração através do processo de captura dos radicais hidroxila.

Alguns ânions sequestram os radicais livres (HO·, HO₂· e O₂⁻), podendo modificar a eficiência do processo (Galindo *et al.*, 2001; Gao *et al.*, 2009). As equações 35 - 44 mostram como o radical hidroxila é desativado na presença de ânions:





Os resultados do estudo de efeito dos ânions tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), nitrato (NO_3^-), cloreto (Cl^-), carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e mistura de ânions podem ser observados pelas Figuras 17 e 18 e Tabela 10. Os resultados das eficiências de remoção ao final do processo (figura 17) indicaram que não houve diferença entre os tratamentos na presença dos ânions na concentração estudada (10mM) quando comparada a degradação sem a presença desses ânions, pois ao final de todos os tratamentos a solução ficou incolor. Porém, as taxas de degradação nos mostram que os ânions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($0,0072 \text{ min}^{-1}$), NO_3^- ($0,0073 \text{ min}^{-1}$) e mistura de ânions ($0,0068 \text{ min}^{-1}$) interferiram negativamente no decorrer do processo de descoloração. Em contrapartida os ânions Cl^- ($0,0086 \text{ min}^{-1}$), CO_3^{2-} ($0,0094 \text{ min}^{-1}$), HCO_3^- ($0,0089 \text{ min}^{-1}$) e PO_4^{3-} ($0,0081 \text{ min}^{-1}$) aceleraram o processo de descoloração, pois os mesmos apresentaram taxas superiores ao processo de tratamento sem a presença dos ânions ($0,0079 \text{ min}^{-1}$).

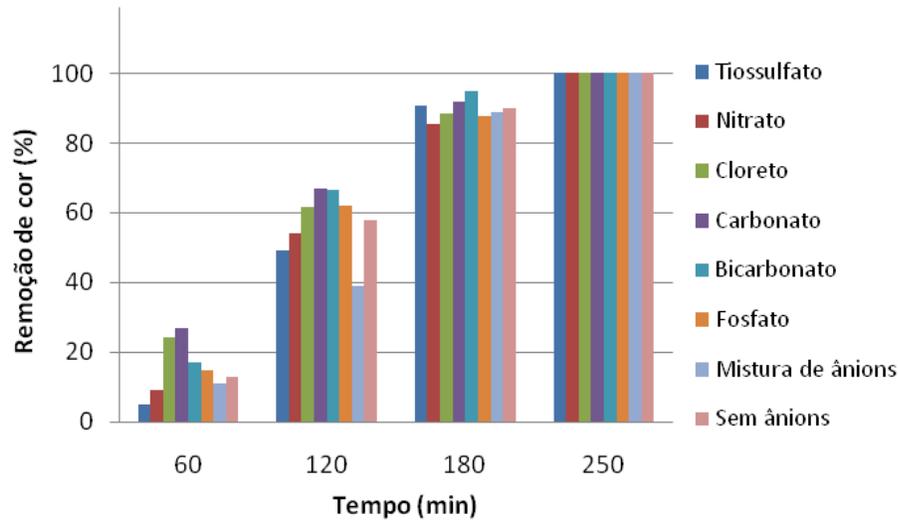


Figura 17. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo do Efeito dos Ânions interferentes. Condições Experimentais: H_2O_2 na Linha /UV, pH Inicial 10 e Temperatura de $60^\circ C$.

Os resultados de condutividade mostram um aumento nos valores finais para todos os tratamentos realizados, devido provavelmente a degradação do corante que liberou íons para solução (tabela 10). Os resultados de peróxido residual mostram um decréscimo nos valores em todos os tratamentos, todavia podemos destacar os resultados de $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} e mistura de ânions que apresentaram os menores valores. Uma das hipóteses para esses baixos valores é a faixa de pH dos tratamentos que ficaram entre 7-10 com exceção do $S_2O_3^{2-}$, pois a literatura relata que o peróxido de hidrogênio se decompõe mais rapidamente em pH alcalino. Embora a faixa de pH do tratamento na presença de $S_2O_3^{2-}$ tenha ficado entre 2- 4, o mesmo apresentou um valor final de peróxido próximo ao tratamento na presença de HCO_3^- . Esse baixo valor nesse tratamento pode está relacionado provavelmente à decomposição do H_2O_2 na presença da espécie $S_2O_3^{2-}$ (equação 46 e 47) (Yang *et al.*, 2010; Salari *et al.*, 2010).

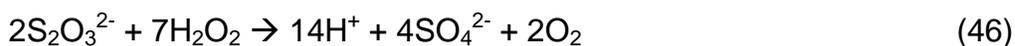


Tabela 10. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo com o Tratamento H₂O₂/UV na Presença de Ânions. Condições Experimentais: H₂O₂ na linha /UV, pH inicial 10 e temperatura de 60°C.

Ânions	pH	Tempo (min)	Condutividade (µS/cm)	H ₂ O ₂ residual (%)
S ₂ O ₃ ²⁻	10,00	0	2729,50	0,00
	3,66	60	2815,40	0,21
	2,32	120	4640,70	0,47
	2,29	180	5030,20	0,61
	3,45	250	3060,50	0,07
NO ₃ ⁻	10,00	0	1388,00	0,00
	5,94	60	1649,20	0,26
	4,16	120	1809,80	0,41
	2,90	180	1945,10	0,55
	3,36	250	1923,20	0,36
Cl ⁻	10,00	0	1571,90	0,00
	6,11	60	1585,30	0,39
	3,27	120	1648,40	0,50
	2,95	180	1755,30	0,77
	3,25	250	1754,70	0,51
CO ₃ ²⁻	10,00	0	1924,50	0,00
	9,01	60	2176,30	0,28
	8,01	120	2283,60	0,62
	8,29	180	2248,40	0,78
	7,25	250	2331,80	0,13
HCO ₃ ⁻	10,00	0	1554,20	0,00
	9,04	60	1632,60	0,26
	7,42	120	1620,40	0,44
	7,60	180	1682,50	0,40
	7,50	250	1707,10	0,04
PO ₄ ³⁻	10,00	0	1593,40	0,00
	7,95	60	1702,70	0,33
	7,31	120	1716,20	0,53
	6,79	180	1738,60	0,47
	7,35	250	1771,20	0,17
Mistura de ânions	10,00	0	7223,40	0,00
	7,80	60	7332,50	0,17
	7,20	120	7456,70	0,34
	7,24	180	7475,40	0,68
	7,43	250	7493,80	0,09

*Coleta = tempo de tratamento de 250 minutos

Os resultados da Figura 18 mostram que não houve influência negativa na remoção de DQO para os tratamentos na presença dos ânions $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , HCO_3^- . Todavia para os tratamentos na presença dos ânions NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} e mistura de ânions houve uma interferência significativa no processo de degradação do corante. Essa redução na eficiência do processo pode está relacionada provavelmente com a faixa de pH do tratamento e com a captura dos radicais responsáveis pela oxidação das moléculas.

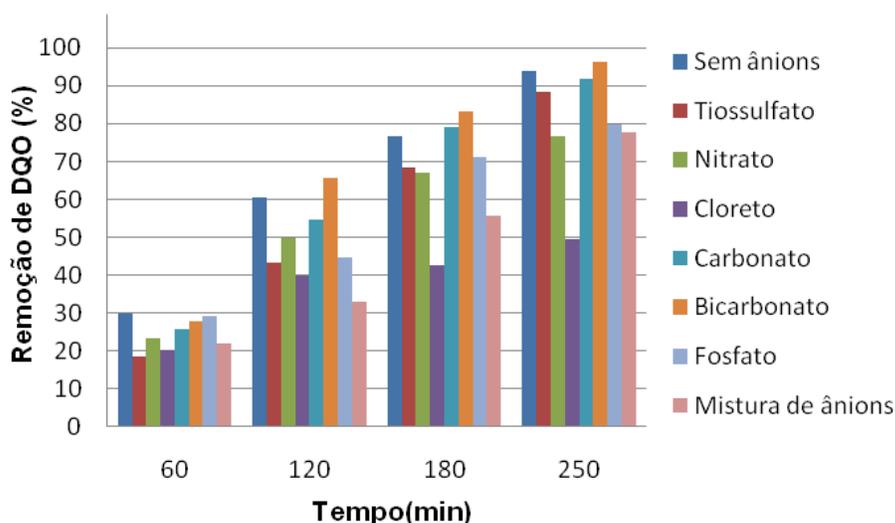


Figura 18. Eficiência de Remoção de DQO Referente ao Estudo do Efeito dos Ânions. Condições Experimentais: H_2O_2 na linha /UV, pH Inicial 10 e temperatura de $60^\circ C$.

É sabido que o pH da solução afeta a distribuição das espécies existentes na solução (Oliveira, 2009). As figuras 19-22 mostram a distribuição das espécies nitrato, cloreto, carbonato, bicarbonato e fosfato de acordo com o valor de pH.

Para o experimento usando o nitrato, o pH variou de um valor inicial de 10 até 2,90. De acordo com a Figura 19, na faixa de pH em estudo, a espécie NO_3^- apresenta-se disponível na solução, sendo provavelmente a espécie inibitória no tratamento do corante.

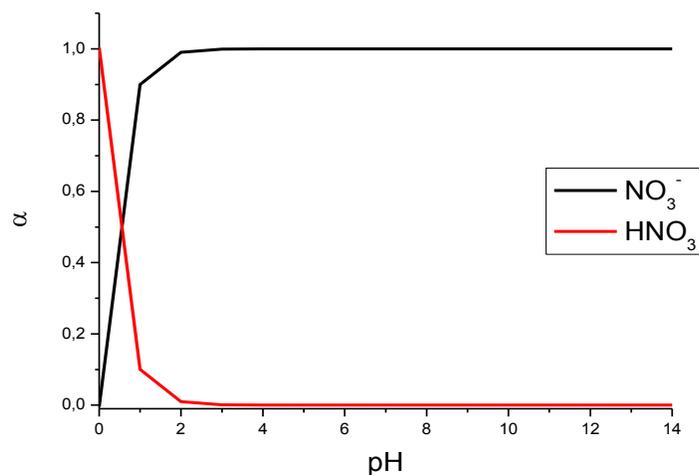


Figura 19. Curva de Distribuição de Espécies do Nitrato.

Para o ânion cloreto, em toda faixa de pH, este apresenta-se disponível na solução (figura 20), constatando que a espécie química que reduziu a eficiência de remoção de DQO foi o cloreto.

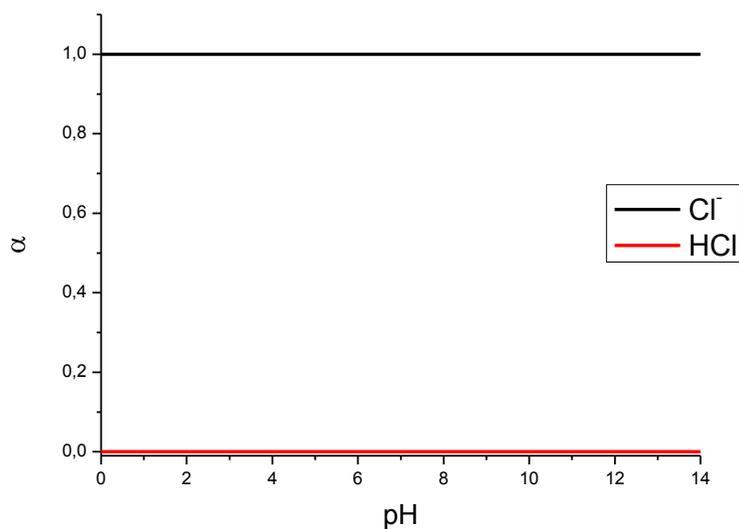


Figura 20. Curva de Distribuição de Espécies do Cloreto.

A Figura 21 mostra a distribuição de espécies em função do pH para os ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- . Quando o experimento é realizado na presença de carbonato, o pH

inicial da solução decai de 10 até um valor final de 7,25. O experimento na presença de bicarbonato mostra uma variação de 10 (inicial) até 7,5 (final). Ao longo do experimento existe uma variação das espécies presentes, onde em 1 hora de tratamento as espécies predominantes na solução são os ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- para ambos experimentos. Ao final dos tratamentos a espécie CO_3^{2-} não existe na solução, ao passo que as espécies H_2CO_3 e HCO_3^- predominam na solução. É válido salientar que a melhor eficiência do processo com HCO_3^- se dá provavelmente devido ao tamponamento do sistema provocado pelas espécies presentes que deixam o pH numa faixa ótima de produção de radicais hidroxila.

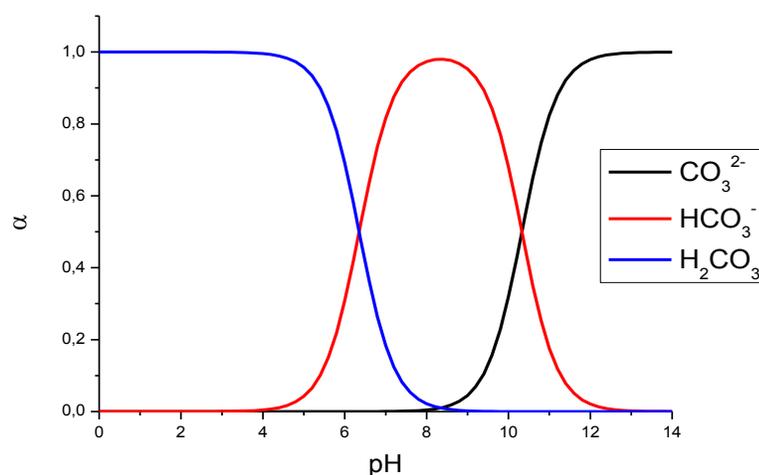


Figura 21. Curva de Distribuição de Espécies do CO_3^{2-} e HCO_3^-

No experimento realizado com o fosfato, o pH inicial da solução foi 10, onde a espécie predominante no meio é HPO_4^{2-} (figura 22). Ao final do experimento, o pH final é 7,35. Portanto, neste caso, o efeito negativo na eficiência de remoção de DQO não se dá pelo ânion PO_4^{3-} , e sim, pelos ânions H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} .

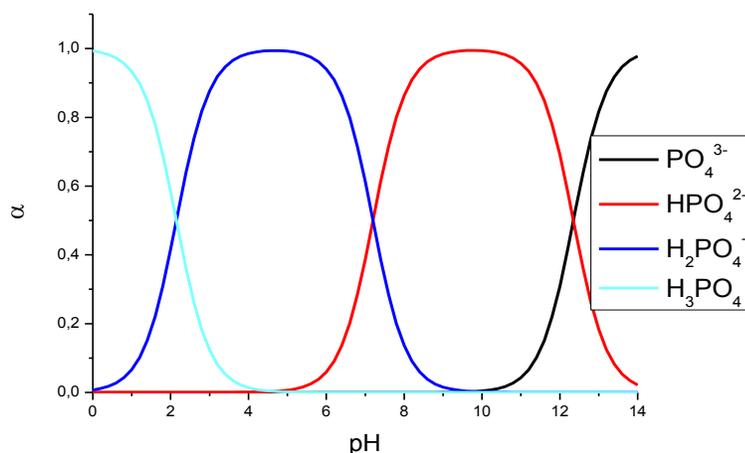


Figura 22. Curva de Distribuição de Espécies do Fosfato.

5.7. Efeito do Ajuste do pH

O estudo do efeito do ajuste de pH foi realizado com o intuito de avaliar a real influência de cada pH na degradação do corante em estudo, haja vista que o processo de degradação produz substâncias ácidas que diminuem o pH inicial da solução.

Os resultados das eficiências de remoção de cor da Figura 23 mostram que não houve diferença para os pH 3, 6 e 8. Entretanto, os resultados do processo de descoloração no pH 10 mostram que a espécie química HO_2^- provavelmente influenciou no processo, pois nesse pH possivelmente houve a formação desse ânion numa concentração elevada o que contribuiu para uma redução na eficiência do processo, já que o mesmo tem um coeficiente de absorvidade molar maior que o peróxido de hidrogênio diminuindo a formação dos radicais $\cdot\text{OH}$. Os resultados referentes às taxas de descoloração se correlacionam com as eficiências de remoção de cor, pois realmente para o pH 10 obteve-se um menor valor de K ($0,0053 \text{ min}^{-1}$) comparados com os demais pHs estudados que apresentaram um valor de $0,0079 \text{ min}^{-1}$. Chang et al.(2010) observaram este mesmo efeito em seus estudos.

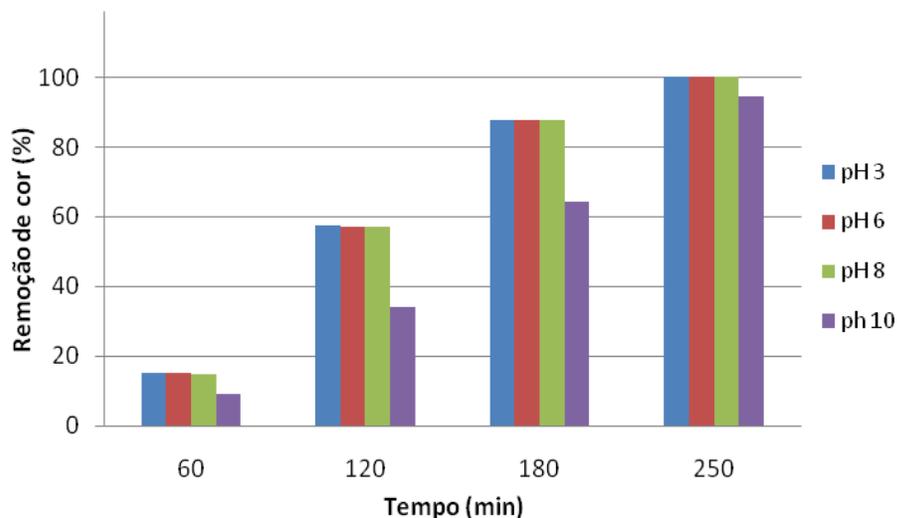


Figura 23. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo com Ajuste de pH. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e temperatura de 25°C.

Os resultados de peróxido residual mostram que o aumento no pH provocou uma diminuição na concentração de peróxido de hidrogênio, devido ao processo de produção de radicais hidroxila e da maior decomposição do mesmo em pH elevados (tabela 11). Os resultados de condutividade mostram que houve um aumento nos valores entre os pH estudados, o qual está relacionado provavelmente com o processo de degradação do corante que aumentou a concentração de íons em solução e da adição de NaOH que foi usado para o ajuste do pH.

Tabela 11. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo com Ajuste de pH. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e temperatura de 25°C.

pH	Tempo (min)	Condutividade (μ S/cm)	H_2O_2 residual (%)
3,0	0	1067,00	1,00
	60	1186,30	0,95
	120	1437,20	0,90
	180	1584,80	0,82
	250	1474,10	0,43
6,0	0	718,00	1,00
	60	895,10	0,94
	120	1323,60	0,91
	180	1446,70	0,70
	250	1532,30	0,37
8,0	0	761,20	1,00
	60	867,70	0,92
	120	1234,20	0,79
	180	1356,80	0,64
	250	1478,50	0,29
10,0	0	811,00	1,00
	60	2196,20	0,87
	120	2209,10	0,69
	180	2447,90	0,54
	250	2435,30	0,24

*Coleta = tempo de tratamento de 250 minutos

Os resultados de DQO indicam que houve um aumento na eficiência do processo de degradação do corante com o ajuste do pH. Entretanto para o estudo com pH 10 foi observado que houve uma diminuição na eficiência do processo de degradação, devido provavelmente a presença do ânion perhidroxila (HO_2^-). O processo de degradação foi mais efetivo em pH 8, onde o tratamento apresentou um percentual de redução de 81,9%, evidenciando que o ajuste do pH é uma alternativa para melhorar a eficiência do processo (figura 24).

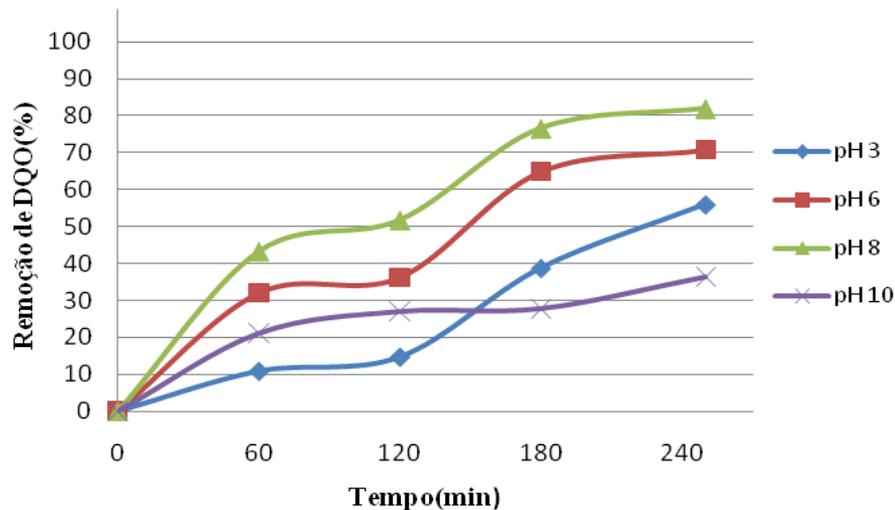


Figura 24. Eficiência de Remoção de DQO Referente ao Estudo com Ajuste de pH. Condições Experimentais: 1% H_2O_2 /UV e temperatura de 25°C.

5.8. Reator de Fluxo Contínuo com 520 mL de Volume Útil

5.8.1. Efeito do Estudo de Vazão

O estudo de vazão foi realizado para verificar a influência da mesma na degradação do corante em estudo. Na Tabela 12 e nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados referentes a esse estudo. Algumas otimizações do experimento com reator de 710 mL de volume útil foram usadas no reator com 520 mL de volume útil como: adição de H_2O_2 em linha, pH inicial 10, sistema de recirculação com coleta e correção para pH em torno de 8 .

Os resultados referentes ao processo de descoloração são apresentados na Figura 25. Os resultados mostram que houve uma pequena diferença entre as vazões estudadas, onde podemos destacar o tratamento na vazão de 2L/min que apresentou uma descoloração mais eficiente frente às demais vazões (figura 25). As taxas de descoloração referentes ao estudo cinético nos mostram que a vazão de 2L/min apresenta um valor de K ($0,0070 \text{ min}^{-1}$) superior às outras vazões estudadas que apresentaram valores de $0,0060 \text{ min}^{-1}$ e $0,0066 \text{ min}^{-1}$ para as vazões de 1L/min e 3L/min, respectivamente

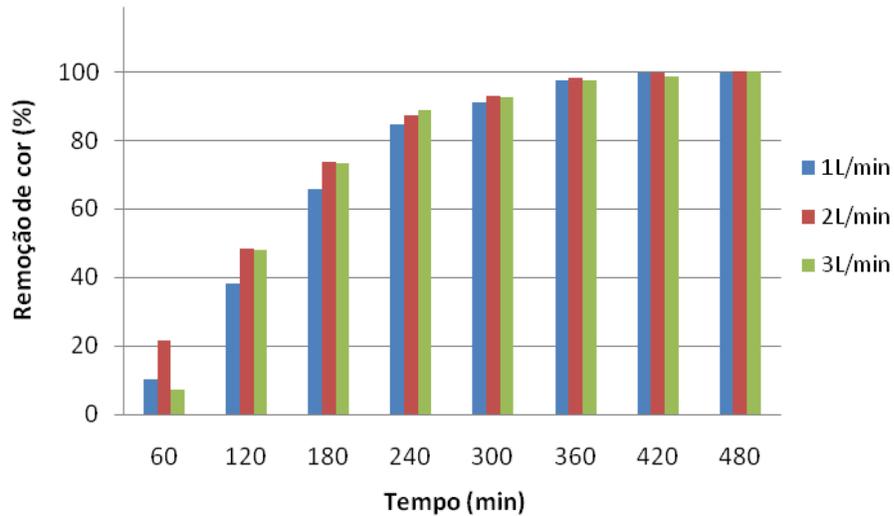


Figura 25. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo com três Vazões Diferentes. Condições Experimentais: H_2O_2 em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e potência de 210 W.

Os resultados referentes ao comportamento dos parâmetros físico-químicos durante os tratamentos são mostrados na Tabela 12. Os resultados de condutividade mostram um aumento nos valores para as três vazões estudadas, evidenciando que provavelmente houve a degradação do corante que proporcionou a liberação de íons em solução. Os valores de peróxido residual indicam que não houve uma grande diferença entre as vazões estudadas, mostrando que a vazão não influenciou na taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Tabela 12. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo de Vazões. Condições Experimentais: H₂O₂ em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e potência de 210 W.

Vazão (L/min)	pH final	Tempo (min)	Condutividade (µS/cm)	H ₂ O ₂ residual (%)
1,0	10,00	0	690,00	0,00
	8,69	60	1125,30	0,40
	8,57	120	1145,10	0,71
	9,04	180	1661,60	0,80
	8,71	240	1756,10	0,63
	8,95	300	2010,50	0,52
	9,08	360	2181,70	0,41
	8,81	420	2256,10	0,29
	8,28	480	2389,80	0,19
2,0	10,00	0	690,00	0,00
	9,08	60	860,40	0,35
	8,90	120	1306,10	0,61
	8,72	180	1322,80	0,69
	8,56	240	1579,90	0,53
	9,16	300	1878,10	0,49
	9,05	360	2033,30	0,38
	8,75	420	2001,70	0,26
	8,19	480	1992,10	0,16
3,0	10,00	0	690,00	0,00
	9,67	60	734,10	0,40
	9,50	120	1085,30	0,58
	9,08	180	1255,40	0,71
	8,69	240	1268,60	0,61
	9,11	300	1597,10	0,46
	8,79	360	1696,70	0,36
	9,00	420	1896,50	0,20
	8,58	480	1930,00	0,13

Os resultados de remoção da matéria orgânica indicam que para o tratamento usando um fluxo de 2L/min houve uma redução de 51,08 % na DQO, enquanto que os demais tratamentos obtiveram uma redução de 48,35% para 3L/min e 36,63% para 1L/min (figura 26).

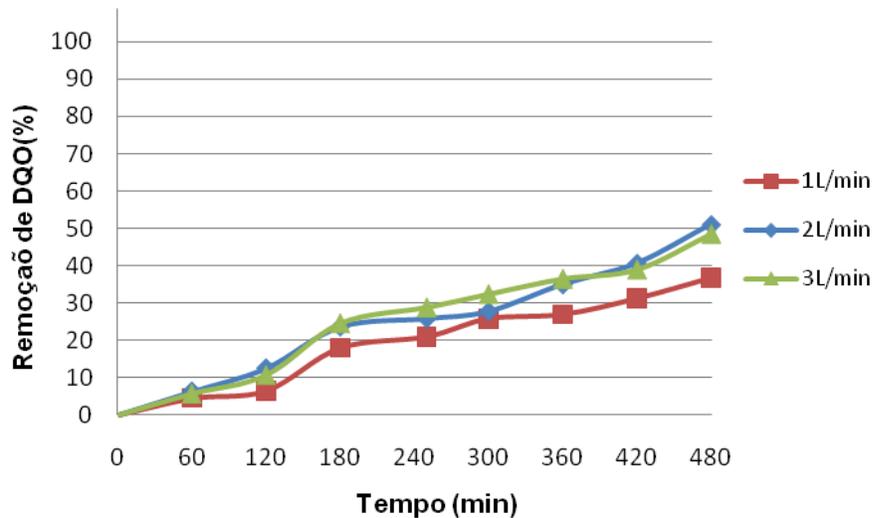


Figura 26. Eficiência de Remoção de DQO Referente ao Estudo de Vazões. Condições Experimentais: H₂O₂ em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e 210 W.

O controle da temperatura não foi realizado para os tratamentos em escala piloto, entretanto foi feito o monitoramento da mesma dentro do reservatório (figura 27). Os resultados desse monitoramento indicam que para uma vazão mais baixa (1L/min) houve um maior aumento na temperatura frente às demais vazões estudadas (2L/min e 3L/min). Esse aquecimento da solução é ocasionado pela transferência do calor das lâmpadas para a solução do reservatório. É importante salientar que o aumento da temperatura não é mais intenso devido à utilização de um exaustor dentro da câmara de radiação UV.

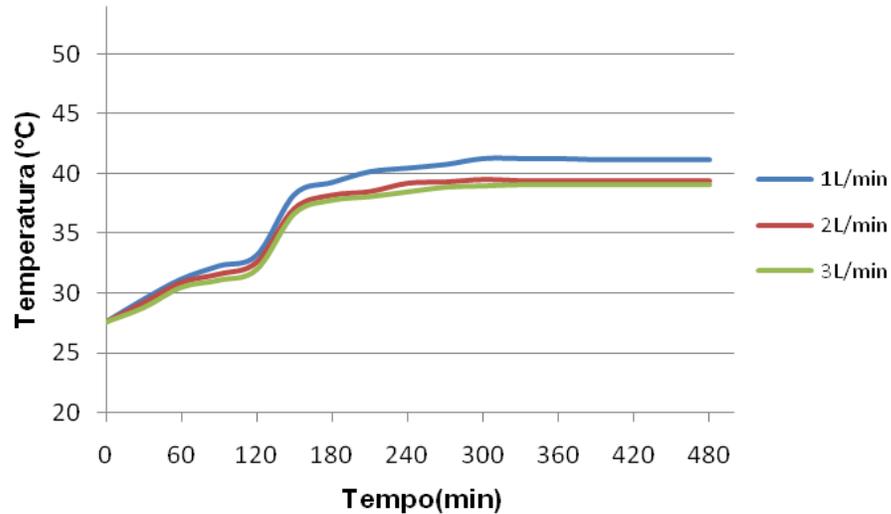


Figura 27. Monitoramento da Temperatura durante o Estudo de Vazões. Condições Experimentais: H₂O₂ em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e potência de 210 W.

5.8.2. Efeito da Potência de Radiação UV

O estudo do efeito da potência de radiação UV foi realizado com intuito de avaliar a influência da mesma na degradação do corante. As otimizações realizadas nos experimentos anteriores foram utilizadas nesse estudo como: H₂O₂ em linha, pH inicial 10, fluxo de 2 L/min, sistema de recirculação com coleta e correção para pH em torno de 8.

Os resultados apresentados na Figura 28 indicam que o aumento na potência de radiação UV melhora a eficiência do processo de descoloração. Essa eficiência pode está relacionada provavelmente com uma maior formação de radicais hidroxila que agem na quebra das ligações dos grupos cromóforos presentes nos corantes. Os dados referentes às taxas de descoloração evidenciam que a potência de 210W foi mais eficiente, pois a mesma apresentou um valor de K (0,0070 min⁻¹) maior que as demais potências estudadas que obtiveram 0,0019 min⁻¹ e 0,0036 min⁻¹ para 60W e 120W de potência, respectivamente.

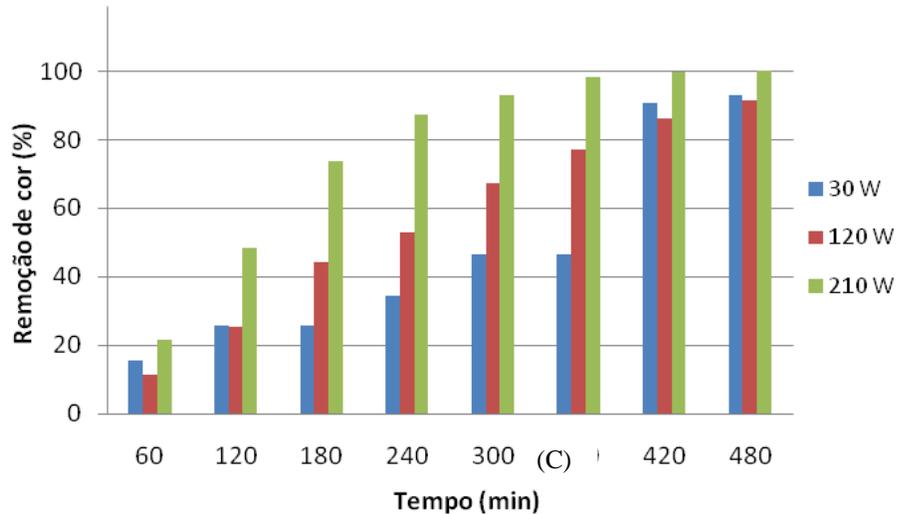


Figura 28. Eficiência de Remoção de Cor Referente ao Estudo do Efeito da Potência de Radiação UV. Condições Experimentais: H_2O_2 em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e fluxo de 2L/min.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 13. Os resultados de condutividade mostram um aumento gradual para os tratamentos com diferentes intensidades de radiação UV. Esse aumento se dá provavelmente devido a degradação do corante que liberou íons para a solução, proporcionando o aumento da condutividade. Os resultados revelam que o aumento na intensidade de radiação UV diminui o percentual de peróxido residual final no tratamento. Essa diminuição ocorre provavelmente devido a maior quantidade de fótons que é emitido pelas lâmpadas o que proporciona uma decomposição mais acelerada do peróxido de hidrogênio que rapidamente gera os radicais hidroxila.

Tabela 13. Parâmetros Físico-Químicos monitorados no Estudo de Potência de Radiação UV. Condições Experimentais: H₂O₂ em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e fluxo de 2L/min.

Intensidade de radiação (W)	pH	Tempo (min)	Condutividade (µS/cm)	H ₂ O ₂ residual (%)
60	10,00	0	690,00	0,00
	9,53	60	943,50	0,33
	9,23	120	992,50	0,66
	9,39	180	1296,20	0,85
	9,33	240	1355,50	0,77
	8,63	300	1415,10	0,69
	8,92	360	1574,30	0,63
	9,02	420	1634,70	0,60
	8,60	480	1641,20	0,54
120	10,00	0	690,30	0,00
	9,45	60	1037,80	0,37
	9,04	120	1031,20	0,63
	9,32	180	1440,90	0,81
	9,26	250	1460,10	0,73
	9,12	300	1505,50	0,63
	8,92	360	1522,20	0,60
	9,20	420	1798,30	0,54
	9,02	480	1783,20	0,48
210	10,00	0	690,00	0,00
	9,08	60	860,40	0,35
	8,90	120	1306,10	0,61
	8,72	180	1322,80	0,69
	8,56	240	1579,90	0,53
	9,16	300	1878,10	0,49
	9,05	360	2033,30	0,38
	8,75	420	2001,70	0,26
	8,19	480	1992,10	0,16

Os resultados apresentados na Figura 29 revelam que o aumento na potência de radiação UV do reator, proporcionou um aumento na eficiência de remoção de DQO. O tratamento utilizando uma potência de 210W apresentou uma eficiência de 51,08%. Chang et al. (2010) e Shu et al. (2006) observaram em seus experimentos

que o aumento na intensidade de radiação UV acarreta num aumento na eficiência do processo de remoção de DQO.

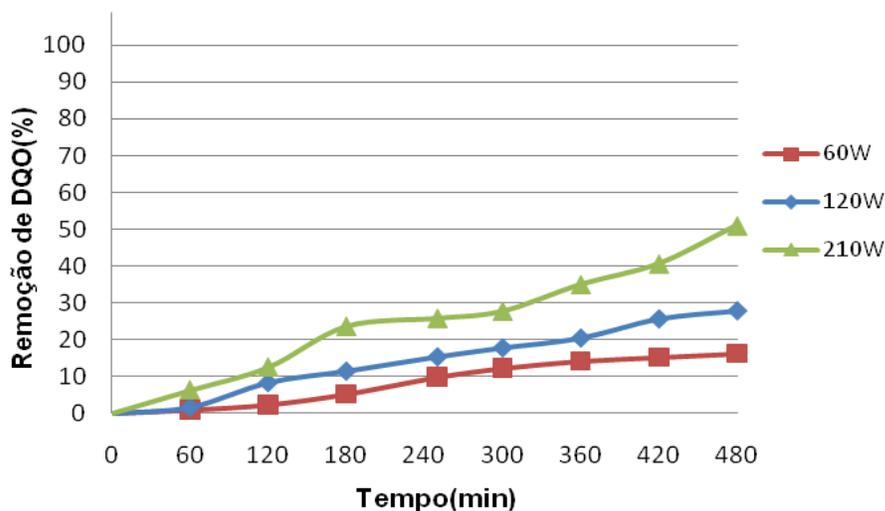


Figura 29. Eficiência de Remoção de DQO Referente ao Estudo de Potência de Radiação UV. Condições Experimentais: H_2O_2 em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e fluxo de 2L/min.

Com intuito de melhor entender as variáveis que envolvem o tratamento, foi realizada a medição da temperatura dentro da câmara de radiação através de um Amperímetro *Minipa* ET-1110 DMM. Os resultados da Figura 30 mostram que a temperatura dentro da câmara de radiação é maior que a temperatura da solução. Outro fator importante é que o aumento na potência das lâmpadas também favorece o aumento da temperatura do sistema.

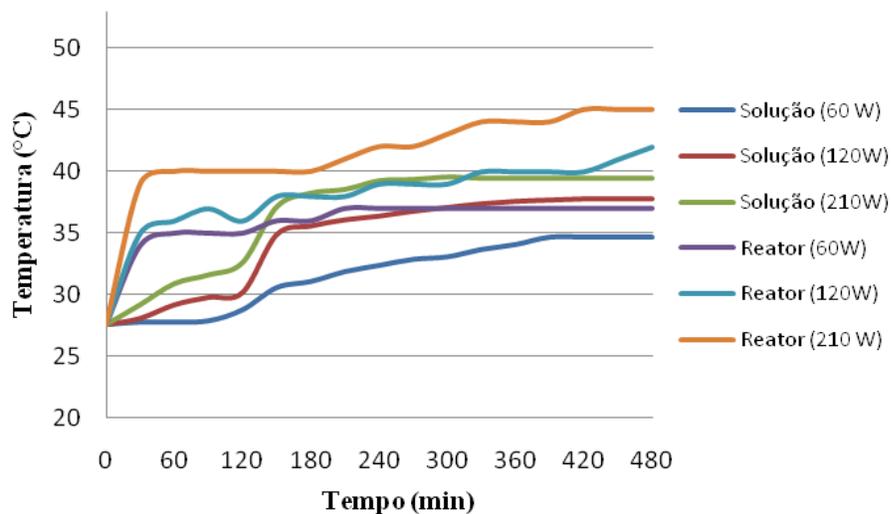


Figura 30. Monitoramento da Temperatura durante o Estudo de Potência de Radiação UV. Condições Experimentais: H_2O_2 em linha /UV, pH inicial 10, correção para pH em torno de 8 e fluxo de 2L/min.

5.8.3. Tratamento do Efluente Têxtil

O estudo com efluente real foi realizado com intuito de verificar a aplicação do tratamento em escala real. A Tabela 14 mostra a composição química de um processo de tingimento de uma indústria de redes do efluente em estudo. Algumas otimizações realizadas nos experimentos anteriores foram utilizadas nesse tratamento como: H_2O_2 em linha e fluxo de 2 L/min.

Tabela 14. Composição Química do Efluente Têxtil Proveniente de uma Indústria de Redes.

Receituário de Tingimento		
1. Pré- Alvejamento		
Produtos Químicos	g/L	%
Goldcom TA	0,50	-
Goldcom NE	0,50	-
Peróxido de hidrogênio 50%	2,00	-
Hidróxido de sódio (soda cáustica)	3,00	-
Sera com M-TS líquido	1,00	-
Ácido acético	0,50	-
2. Tingimento		
Produtos químicos	g/L	%
Sera quest M-PP	1,00	-
Sera Sperse M-SE	0,50	-
Cloreto de sódio (sal)	75,00	-
Remazol amarelo ouro RNL 150%	-	2,0 (4,040Kg)
Remazol vermelho RB 133%	-	4,5 (9,090Kg)
Carbonato de sódio (barrilha)	5,00	-
Hidróxido de sódio (soda cáustica)	3,00	-
3. Lavagem		
Produtos químicos	g/L	%
Ácido acético	1,50	-
Sera Sperse M-SE	0,50	-
Sera Sperse M-PP	0,50	-
Amaciante Goldsoft COB	-	1,2

Os resultados apresentados no espectro mostrados na Figura 31 indicam que não houve uma boa eficiência de descoloração. Essa baixa eficiência pode estar relacionada provavelmente com a elevada concentração de íons no efluente devido

algumas substâncias químicas utilizadas no processo de tingimento (Tabela 14), desde que os valores de condutividade (Tabela 15) são bastante elevados o que possivelmente pode ter contribuído para captura dos radicais hidroxila gerados pela clivagem do peróxido de hidrogênio, prejudicando o processo de descoloração.

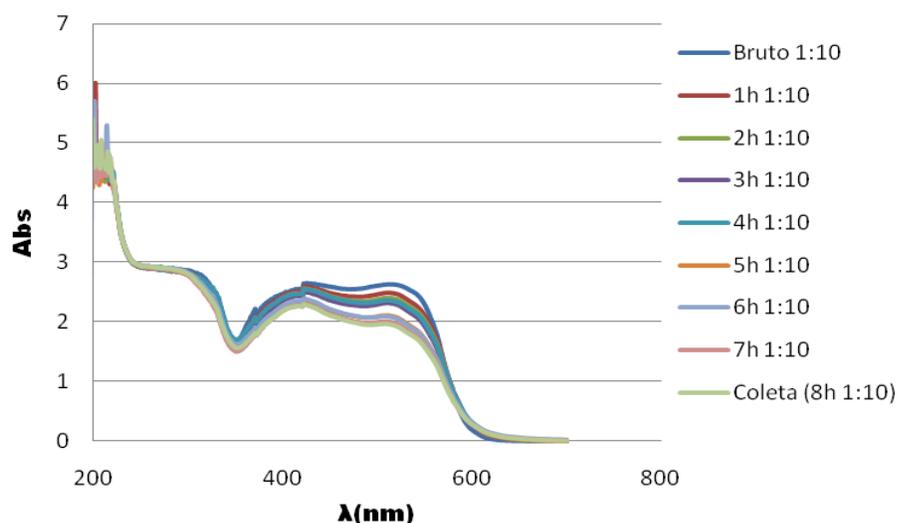


Figura 31. Resultados Referentes ao Processo de Descoloração do Efluente. Condições Experimentais: H_2O_2 em linha /UV e fluxo de 2L/min.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados referentes aos demais parâmetros físico-químicos. Os resultados mostram que não ocorreu uma variação brusca de pH como no efluente sintético, que se deve possivelmente ao tamponamento do efluente por espécies como carbonato e bicarbonato. Os valores finais de peróxido residual mostram que não houve uma decomposição intensa do mesmo, que pode ter sido ocasionado provavelmente pelas altas concentrações dos corantes presentes no efluente (Tabela 14), no qual os mesmos impediam que a maior parte da radiação UV fosse absorvida pelo H_2O_2 , diminuindo a produção de radicais hidroxilas. Os resultados de remoção da matéria orgânica apresentaram uma baixa eficiência (15,67%), devido à grande complexidade do efluente em estudo. Shu et al. (2006) realizaram diluições de 10% e 20% no efluente para aumentar a eficiência do processo de tratamento, pois o mesmo apresentava uma elevada carga orgânica (5720 mg/L). Schrank et al. (2007) utilizaram em seus experimentos

efluentes provenientes de tratamento físico-químico, onde os resultados mostraram uma boa eficiência tanto de remoção de cor (74%) como de DQO (69%), evidenciando que o tratamento combinado é uma boa alternativa para tratamento de efluentes têxteis.

Tabela 15. Resultados dos Parâmetros Analisados para o Tratamento do Efluente Têxtil. Condições Experimentais: H₂O₂ na linha/UV e fluxo de 2L/min.

pH	Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)	H ₂ O ₂ residual (%)	DQO (mg/L)	Remoção de DQO(%)
9,02	0	111,10	0,17	8265,86	0,00
9,02	60	109,40	0,40	8180,33	1,04
8,87	120	108,80	0,59	7906,58	4,35
8,83	180	108,00	0,91	7755,55	6,17
8,90	240	107,70	0,98	7377,44	10,75
8,73	300	108,50	0,85	7222,67	12,62
8,61	360	109,30	0,82	7121,85	13,84
8,62	420	109,80	0,79	7064,73	14,53
8,66	480	111,40	0,78	6970,62	15,67

5.9. Adequação às Leis Ambientais

Antes do descarte dos efluentes industriais, estes têm que enquadrar-se dentro do padrão estabelecido pelas leis ambientais, uma vez que o descarte de maneira inadequada pode alterar de forma irreversível o meio ambiente. A resolução CONAMA N°357 de 2005 e portaria SEMACE n°154 de 2002 (tabela 16) mostra os valores dos parâmetros para descarte de efluentes industriais.

A Tabela 16 mostra a comparação entre os parâmetros estudados após o processo oxidativo H₂O₂/UV com a legislação vigente. Os resultados do reator em escala laboratorial para os parâmetros cor e DQO mostram que os mesmos se enquadraram a legislação, com exceção ao pH. No reator em escala piloto, os resultados mostram que se adéquam bem aos parâmetros de cor e pH, com exceção a DQO. Os resultados referentes ao tratamento do efluente não foram satisfatórios, pois não se enquadram dentro dos padrões exigidos pela legislação vigente.

Os resultados do tratamento com efluente real indicam que os mesmos devem ser diluídos antes do processo oxidativo avançado ou devem ser expostos a um pré-tratamento para aumentar a eficiência do tratamento H_2O_2/UV .

Tabela 16. Comparação entre o Tratamento Estudado com o Padrão Estabelecido pela Legislação Ambiental Vigente.

Parâmetros	Tratamento H₂O₂ em linha/UV/60°C Reator com 710 mL de volume útil (Efluente sintético)	Tratamento H₂O₂ em linha /UV Reator com 520 mL de volume útil (Efluente sintético)	Tratamento H₂O₂ em linha /UV Reator com 520 mL de volume útil (Efluente real)	PADRÃO CONAMA Nº357 (Classe 1)	PADRÃO DA PORTARIA SEMACE 154
pH	4,43	8,19	8,66	5- 9	5-9
Condutividade (mS/cm)	1,433	1,992	111,4	-----	-----
Peróxido residual (%)	0,18	0,16	0,78	-----	-----
Cor (mg Pt/L)	Incolor	Incolor	Cor	Nível de cor natural do corpo d'água	-----
DQO (mg O₂/L)	143,00	1225,82	6970,62	< 200	200

6. CONCLUSÕES

- O tratamento de recirculação com coleta total mostrou-se mais eficiente que o tratamento com recirculação sem coleta total.
- No estudo de dosagem do peróxido de hidrogênio, o tratamento 1% H_2O_2 /UV propiciou uma maior degradação do corante, entretanto um aumento da concentração no tratamento 2% H_2O_2 /UV acarretou uma diminuição na eficiência do tratamento.
- O aumento na temperatura do sistema H_2O_2 /UV proporcionou um aumento na eficiência do tratamento em relação à DQO e cor, todavia quando se utilizou uma temperatura de 80°C houve uma diminuição na eficiência do tratamento.
- A descoloração do corante apresentou um comportamento semelhante para os valores de pH estudados. No entanto, para o parâmetro de DQO houve uma maior degradação do corante em pH iniciais 8 e 10.
- A eficiência do tratamento H_2O_2 /UV aumentou quando se utilizou a adição de peróxido na linha.
- Os resultados das eficiências de remoção de cor indicaram que não houve diferença entre os tratamentos na presença dos ânions na concentração estudada (10mM) quando comparada a degradação sem a presença desses ânions, pois ao final de todos os tratamentos a solução ficou incolor. Para o parâmetro de DQO, não houve influência negativa para os tratamentos na presença dos ânions $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} e HCO_3^- . Todavia para os tratamentos na

presença dos ânions NO_3^- , Cl^- e PO_4^{3-} houve uma interferência negativa no processo de degradação do corante.

- O ajuste do pH para 8 proporcionou um aumento na eficiência do processo.
- No reator com 520 mL de volume útil, os resultados do estudo de vazões indicaram que a vazão de 2L/min proporcionou uma maior eficiência para tratamento, pois apresentou a maior taxa de descoloração dentre as vazões estudadas.
- O estudo de potência de radiação UV mostrou que utilizando uma potência de 210 W ocorreu uma maior eficiência para tratamento, pois o mesmo apresentou uma maior taxa de descoloração.
- O estudo com efluente real não se mostrou satisfatório, necessitando de mais estudos para que o mesmo se enquadre na legislação vigente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando continuidade e aperfeiçoamento da pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Otimizar a geometria do reator com 520 mL de volume útil, para que se possa aproveitar melhor a radiação;
- Verificar e identificar a formação de compostos intermediários durante o tratamento;
- Quantificar a formação de ânions durante o processo de degradação;
- Verificar a toxicidade da solução depois do tratamento;
- Utilizar outras tecnologias de processos oxidativos avançados;
- Verificar a possibilidade do tratamento combinado POA/ Adsorção;
- Verificar a utilização do POA como pré-tratamento de processos biológicos de tratamentos têxteis;
- Avaliar os custos para a implantação do tratamento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDULLAH, F.H.; RAUF, M. A., ASHRAF, S.S. Photolytic oxidation of Safranin-O with H_2O_2 . *Dyes and Pigments*, v.72, p.349-352, 2007a.
2. ABDULLAH, F.H.; RAUF, M. A., ASHRAF, S.S. Kinetics and optimization of photolytic decoloration of carmine by UV/ H_2O_2 . *Dyes and Pigments*, v.75, p.194-198, 2007.
3. ALCÂNTARA, M.R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. *Química Nova*, v.19, n.3, p.320-330, 1996.
4. ALFANO, O.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing Hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 82, p. 209–218, 2001.
5. ALHAMEDI, F.H.; RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/ H_2O_2 . *Desalination*, v.239, p.159-166, 2009.
6. ALMEIDA, E; ASSALIN, M.R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, *Química Nova*, v. 27, n.5, p.818-824, 2004.
7. ALSHAMSI, F.A.; ALBADWAWI, A.S.; ALNUAIMI, M.M.; RAUF, M.A.; ASHRAF, S.S. Comparative efficiencies of the degradation of crystal violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. *Dyes and Pigments*, v. 74, p.283-287, 2007.
8. ANDRADE, F.. Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis, 2003.
9. ANDRADE, L.S.; TASSO, T.T.; DA SILVA, D.L.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing containing the reactive orange 16 dye. *Electrochimica Acta*, V.54, n.7, p.2024-2030, 2009.

10. ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MARROTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p.51–59, 1999.
11. APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed., New York, U.S.A, 1998.
12. ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, v. 29, n.1, p.11-14, 2006.
13. ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*, 4^a Edição, editora Oxford, Oxford, 1990.
14. BANDARA, J., NADTOCHENKO, V., KIWI, J. Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies, *Water Science & Technology*, v. 35, n. 4, p. 87-93, 1997.
15. BALAN, D.S.L. Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis. *Revista ABTT*, n.0, p.16-19, 2002.
16. 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.
17. BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-RAWASHDEH, M.; NUSAIR, M. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. *Desalination*, v.181, p.225-232, 2005.
18. BELTRÁN, F.J.; GARCIA-ARAYA, J.F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water-II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water Research*, v.28, p. 2165-2174, 1994.
19. BELTRÁN, F.J.; OVEJERO, G., GARCIA-ARAYA, J.F.; RIVAS, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, p.1607-1615, 1995.
20. CARNEIRO, P.A.; OSUGI, M.E.; SENE, J.J.; ANDERSON M.A.; ZANONI, M.V.B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Eletrochimica Acta*, v.49, n.22-23, p.3807-3820, 2004.

21. CARREIRA, M.F. Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis, 2006.
22. CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal Hazardous materials*, v.39, n.2, p.244-253, 2007.
23. CHANG, M-W.; CHUNG, C-C.; CHERN, J-M.; CHEN, T-S. Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. *Chemical Engineering Science*. v.65, p.135-140, 2010.
24. CHEN G.; HOAG, G.E.; CHEDDA, P.; NADIMB, F.; WOODY, B.A.; DOBBS, G. M. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*. v. B87, p. 171–186, 2001.
25. CISNEROS, R.L., ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, v.48, p.393-399, 2002.
26. CONAMA. Resolução nº. 357/2005. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministério do meio ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2005.
27. CRAVOTTO, G.; CARLO, S.; ONDRUSCHRA, B.; TUMIATTI, V.; ROGGERO, C.M. Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid fenton- like reagents and microwaves. *Chemosphere*, v.69, n.8, p.1326-1329, 2007.
28. CRUZ, R. M., Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.
29. CUNHA, G.M.A.; NETO, A.A.E.; MEDEIROS, G.G.D.; SILVA, D.N.; MATA1, A.L.N. CIAVONE-FILHO. Uso do processo foto-fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. 4º PEDPETRO, v.6, n.2, p.1-10, 2007.
30. DANTAS, T.L.P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.
31. D`OCA ; SELIMAR IRMA PAIS MONTES & PINTO, FLÁVIA SANTOS TWARDOWSKI. Testes de qualidade têxtil, SENAI-RS/ CEP SENAI DE MODA E DESIGN, 02 de Maio, 2007.
 32. DOS SANTOS, A. B. Reductive descolourisation of dyes thermophilic anaerobic granular sludge. PhD thesis. Sub- department of environmental technology, Wageningen University, Wageningen, 2005.
 33. 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 HANDEL, A. C.; PAVLOSTATHIS, S. G. (Org.). Advanced biological treatment process for industrial wastewaters. London: International Water Association, p.298-320, 2006.
 34. DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textiles wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v.98, p.2369-2385, 2007.
 35. DURÁN N., MORAIS S. G., FREIRE R. S.. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, v.40, p.369-373, 2000.
 36. EPA- Enviromental Protection Agency Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.Center for Environmental Research Information, 1999.
 37. ELMORSI, T.M.; RIYAD, Y.M.; MOHAMED, Z.H.; BARY, H.M.H.A.E. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.174, p.352-358, 2010.
 38. FERNANDES, A.; MORAO, A.; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONÇALVES, I. Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, v. 61, n.3, p. 287-296, 2004.
 39. FIRMINO, P.I.M. Remoção de cor de corantes de efluentes sintético e real em sistemas anaeróbios de um e dois estágios suplementados ou não com doador de elétrons e mediador redox (Dissertação em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Saneamento Ambiental, UFC, Fortaleza, 2009.

40. FORGIARINI, E. Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima *Horseradish Peroxidase*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2006.
41. FRANCO, M.S. Estudo da otimização do processo H_2O_2/UV para o descolorimento de um efluente de indústria têxtil. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Curso de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade de São Carlos – São Paulo, 2010.
42. FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; ZAMORA, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.
43. GALINDO, C.; KALT, A. UV- H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, v.40, p.27-35, 1998.
44. GALINDO, C.; JACQUES P.; KALT A. Photooxidação of the phenylazonaphthol A020 on TiO_2 : kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, v.45, p.997-1005, 2001.
45. GAO, N., DENG, Y., ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H_2O_2) treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.640-645, 2009.
46. GARCIA- MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; PÉREZ-ESTRADA, L.A.; MALATO, S.; OLLER, I.; MALDONADO, M.I.; PERAL, J. Degradation pathways of the commercial reactive azo dye Procion Red H- E7B under solar- assisted photo-fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v.42, n.17, p.6663-6670, 2008.
47. GHODBANE, H.; HAMDAR, O.; Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/ H_2O_2 and UV/Fe (II) processes. *Chemical Engineering Journal*, v.160, p.226-231, 2010.
48. GOMES, L. Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos. Tese (Doutorado em ciências). Curso de Pós-Graduação em Fisico-Química, Universidade de São Paulo (São Carlos), 2009.
49. GOMES, L.M. Estudo da otimização do processo fenton para o descolorimento de corante azo. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Curso de Pós-

- Graduação em Química Analítica, Universidade de São Paulo (São Carlos), 2009.
50. GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v.23, n.1, p.320-330, 2000.
 51. GUL, S.; OZCAN-YILDIRIM, O.; Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes. *Chemical Engineering Journal*, v.155, p.684-690, 2009.
 52. HERNANDES, R.; ZAPPI, M.; COLUCCI, J.; JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, v.92, p. 33-50, 2002.
 53. HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p.115 –129, 1999.
 54. HERRMANN, J. M.; VAUTIER M.; GUILLARD C. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, v. 201, p.46-59, 2001.
 55. HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 31, p. 361-377,1993.
 56. HUANG, C.R.; SHU, H.Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Hazardous Materials*, v.41, p. 47-64,1995.
 57. HUNGER, K. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, p.685, 2003.
 58. JU, Y.; YANG, S.; DING, Y.; SUN, C.; GU, C.; HE, Z.; QIN, C.; HE, H.; XU, B. Microwave-enhanced H₂O₂-based process for treating aqueous malachite green solutions: intermediates and degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v.171, p.123-132, 2009.
 59. KANG, S.F.; LIAO, C.H.; HUNG, H.P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *Journal of Hazardous Materials*, B65, p. 317–333, 1999.

60. KOWALSKA, E.; JANCZAREK, M.; HUPKA, J. & GRYNKIEWICZ. H₂O₂/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater. *Water Science Technology*, v.49, p.261-266, 2004.
61. KUO, W.S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. *Chemosphere*, v.39, p.1853- 1860, 1999.
62. KUNZ, A. Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico. Tese, UNICAMP, Campinas, 1999.
63. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n.1, p.78-82, 2002.
64. LAI, M.S.; JENSEN, J.N.; WEBER, A.S. Oxidation. *Water Environmental Research*, v. 76, 340-346, 1995.
65. LEÃO, M.M.D.; CARNEIRO, V.C.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SAORES, A.F.S.; NETO, M.L.F..Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas. Segrac Editora e Gráfica Limitada. MG. Belo Horizonte, 2002.
66. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698, 1993.
67. LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton process for treatment desizing wastewater. *Water Research*, v. 31, p. 2050-2056, 1997.
68. LUCAS, M.S.; DIAS, A.A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PEREZ, J.A. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical- biological process: Fenton's reagent yeast. *Water Research*, v.41, n.5, p.1103-1109, 2007.
69. MACHADO, A.E.H., MIRANDA, J.A., FREITAS, R.F., DUARTE, E.T.F.M., FERREIRA, L.F., ALBUQUERQUE, Y.D.T., RUGGIERO, R., SATTTLER, C., OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, v. 155, p.231-241, 2003.
70. MACHADO, L.L. Utilização de Compósito de Carvão/ Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2007.

71. MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDSE J. R. Peróxido de hidrogênio: importância de determinação. *Química Têxtil*, v. 26, p.373-380, 2003.
72. MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M.A. Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters and Kinetic modeling. *Dyes and Pigments*, v.70, p.54-59, 2006.
73. MUNTER, R. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, v.50, p.59-80, 2001.
74. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. B98, p. 33-50, 2003.
75. NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
76. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILHA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v.30, p.400-408, 2007.
77. NUÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; TORRADES, F. study of kinetics related to the decolorization and mineralization of reactives dyes from textile dyeing using, fenton and photo-fenton processes. *Dyes and Pigments*, v.75, p.647-652, 2007.
78. OLIVEIRA, A.F. Equilíbrios Ácido-Base em Solução Aquosa: Orientados à Aplicação. 1ª Edição, editora Átomo, Campinas, 2009.
79. PACHECO, J. R. Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR, Curitiba, 2004.
80. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, H. D.; MANSILLA, H. D.; DURAN, N. Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. *Chemosphere*. v. 36, p. 2119-2133, 1998.
81. PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v.28, p.130-136, 2005.

82. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.36, p. 63-74, 2002.
83. PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.36 (1), p.1-84, 2006.
84. POLEZI, M., Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2003.
85. RIBEIRO, J. P.; ARAÚJO, D. S.; SOUSA, F. W.; FILHO, N. S. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F. Uso do processo H₂O₂/UV- Adsorção no tratamento de efluente têxtil. *Revista DAE*, v. 183, p. 4-8, 2010.
86. RIGA, A.; SOUTSAS, K.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H- exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination*, v.211, p.72-86, 2007.
87. RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.151, p.129–135, 2002.
88. SALARI, D.; NIAEI, A.; ABER, A.; RASOULIFARD, M.H. The photooxidative destruction of C.I. Basic Yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, v.166, p.61-66, 2009.
89. SEMACE. Portaria n°. 154/2002. Disposição dos padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Secretária do Meio Ambiente do Ceará. Fortaleza, 2002.

90. SCHRANK, S. G. Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2000.
91. SCHRANK, S.G.; DOS SANTOS, J.N.R.; SOUZA, D.S.; SOUZA, E.E.S. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.186, p.125-129, 2007.
92. SHU, H-Y.; HSIEH, W-P. Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H₂O₂ reactor with multi-UV lamp. *Separation and Purification Technology*, 2006.
93. SOARES, J.L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 1998.
94. SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/H₂O₂. *Química nova*, v. 28, p. 226-228, 2005.
95. TALINLI, I.; ANDERSON, G.K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Research*, v. 26, p.107-110, 1992.
96. TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, v. 34, p. 237-333, 2000.
97. TANG, W.; TASSOS, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, v. 31, p. 1117-1125, 1997.
98. TAMBOSI, J. L. Remediação de efluentes da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.
99. TEBBUTT, T. H. Y., *Principles of Water Quality Control*, 5^a Edição, editora Butterworth Heinemann, Oxford, 1998.
100. TWARDOKUS, R.G.; SOUSA, A.A.V.; SOUSA, S.M.A.G.V. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. *Química Têxtil*, n.79, p.32-54, 2005.

101. TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.
102. UEDA, A.C.. Aplicação de micelas reversas na remoção de corante têxteis catiônicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2006.
103. VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: review of emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.
104. VIANA, F.L.E. A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades. Fortaleza: Banco do nordeste do Brasil, p. 66, 2005.
105. WEISBURGER, J.H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, v.506-507, p.9-20, 2002.
106. WILL, I.B.S.; MORAES, J.E.F.; TEIXEIRA, A.C.S.C., GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, v.34, p.51-57, 2004.
107. WU, J. J.; WU, C-C.; MA, H-W.; CHANG, C-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. *Chemosphere*, v. 54, p.997-1003, 2004.
108. YANG, S.; WANG, P.; YANG, X.; SHAN, L.; ZHANG, W.; SHAO, X.; NIU, R. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by interaction of heat, UV and anions with commons oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, p.552-558, 2010.