

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

APLICAÇÃO DE FOTO-FENTON SOLAR EM
EFLUENTE TÊXTIL VISANDO À OBTENÇÃO DE
ÁGUA DE REUSO

Maria Clara Vieira Martins Starling

Belo Horizonte

2016

**APLICAÇÃO DE FOTO-FENTON SOLAR EM
EFLUENTE TÊXTIL VISANDO À OBTENÇÃO DE
ÁGUA DE REUSO**

Maria Clara Vieira Martins Starling

Maria Clara Vieira Martins Starling

APLICAÇÃO DE FOTO-FENTON SOLAR EM EFLUENTE TÊXTIL VISANDO À OBTENÇÃO DE ÁGUA DE REUSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Controle e Prevenção da Poluição

Orientadora: Prof^ª Dr^ª. Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2016

S795a

Starling, Maria Clara Vieira Martins.

Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso [manuscrito] / Maria Clara Vieira Martins Starling. - 2016. xi, 120 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.112-120.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.
3. Água - Reutilização - Teses. I. Amaral, Camila Costa de Amorim.
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 628(043)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e por todas oportunidades, desafios e virtudes a mim concedidas; pela fé que me guia diariamente; e pelas pessoas que colocou em meu caminho durante essa jornada.

Agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional, pela educação que me proporcionaram e valores os quais me transmitiram e que me permitiram chegar até aqui. Às minha irmãs agradeço pelos momentos de descontração e alegria, por colorirem os dias nublados. Agradeço ao Caio pela companhia e por me ensinar a ver a vida de maneira mais leve. Sou grata a todos os meus amigos e demais familiares pelo apoio durante esse período de extrema dedicação.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Camila Costa de Amorim, agradeço por me abrir as portas e janelas do desconhecido e de maneira tão “escancarada”. Muito obrigada pela confiança, pelo aprendizado diário, pelas lições de dedicação e coesão, por estar sempre disposta a nos dar força, discutir e compartilhar.

Aos integrantes do GruPOA agradeço a convivência diária, leve e descontraída; por sempre estarem dispostas(os) a dividir conhecimento, dúvidas (técnicas ou não), casos, risadas e suspiros... A convivência com todos vocês é prazerosa e enriquecedora. Deixo aqui o meu agradecimento à pequena grande Lulú, cujos olhos brilham diante dos desafios apresentados pela pesquisa e com quem eu muito aprendi. Agradeço à Rília por sua sensibilidade, sempre atenta às necessidades de cada uma de nós; à Sue pelo conhecimento incrível das profundezas da química; à Rafa por ser um exemplo de força e fé; à Fê pelos gritos e risadas contagiantes; ao Lú pelos abraços apertados e cantorias no corredor; à Eliz por nos inspirar com seu foco e dedicação. Muito obrigada à Thaís pela ajuda prestada a todos nós da salinha e pelas lições de simplicidade. Agradeço aos ICs: Luiz, Felipe, Paulo e Letícia, por terem se dedicado ao meu trabalho com tanto empenho e seriedade e aos outros ICs por suas contribuições diretas e indiretas.

Agradeço a todos os professores do PPGSMARH com os quais tive a chance de aprender e conviver, especialmente à Prof^a Dr^a Sílvia, pelos ensinamentos estatísticos extremamente “significativos” para o desenvolvimento desse trabalho, e ao programa por me proporcionar um curso tão enriquecedor.

Agradeço ao Sr. Wilson Barbosa e ao corpo técnico da Ematex têxtil (especialmente ao Clauberto e a Lyndiara) pela colaboração e abertura que proporcionaram o desenvolvimento dessa pesquisa. Ao Walney, mostorista da UFMG, pelas idas e vindas a Ribeirão das Neves e pelos “*deliveries*” frequentes de efluente.

À CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo financiamento dos recursos necessários ao desenvolvimento desse trabalho.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse projeto. Obrigada!

RESUMO

O tratamento do efluente têxtil constitui um desafio às indústrias devido a sua complexidade - oriunda das elevadas concentrações de corantes, sais e outros produtos químicos - e alta variabilidade. Além disto, no atual contexto mundial da escassez de água, há uma demanda crescente por tecnologias robustas que permitam o reuso do efluente tratado na indústria. Nesse contexto, os POA, dentre eles o processo de foto-Fenton solar, vêm sendo estudados para o tratamento do efluente têxtil, tanto para polimento do efluente final quanto para a geração de água de alta qualidade para reutilização industrial. Desse modo, o presente trabalho, avalia a eficiência e aplicabilidade do foto-Fenton solar no tratamento do efluente têxtil visando à geração de água de reuso. Primeiramente, foram realizados ensaios laboratoriais para a avaliação inicial da eficácia dos sistemas de foto-Fenton (UV-Vis; >310 nm), convencional (pH 3) e ferrioxalato (pH 5), no tratamento do efluente têxtil se comparados a outros POA. Na sequência, o processo de foto-Fenton solar convencional foi otimizado por meio de um delineamento experimental conduzido em um foto reator solar do tipo CPC (escala semi piloto) que avaliou a influência de concentrações distintas de Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação de COD e descoloração do efluente. Definida a condição ótima para o foto-Fenton solar convencional ($20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$), ela foi testada no tratamento de 10 amostras distintas ($n=10$), com o objetivo de validar o tratamento proposto diante da variabilidade do efluente têxtil. O processo de foto-Fenton solar apresentou medianas de remoção de DQO, COD e absorvância superiores a 90% e os efluentes tratados se mostraram semelhantes a uma água já reutilizada na indústria têxtil. Além disso, a análise estatística de Mann-Whitney apontou valores significativamente menores ($p<0,05$) de DQO, COD, Absorvância (Int 400-900nm), Alcalinidade, Turbidez e Sólidos Voláteis nos efluentes tratados por foto-Fenton solar comparados ao efluente bruto. Finalmente, foram realizados testes de reuso nas etapas de tingimento e lavagem para confirmar a viabilidade do reuso do efluente tratado por foto-Fenton solar. Os testes de reuso confirmam que o efluente tratado pelo processo proposto pode ser reutilizado na indústria têxtil, uma vez que não foram observados danos ao produto final. Os resultados apresentados nesse trabalho indicam que o foto-Fenton solar convencional, tratamento que explora uma fonte alternativa de irradiação, representa uma tecnologia robusta para a geração de água de reuso na indústria têxtil, uma vez que a eficácia desse processo não é comprometida pela variabilidade do efluente têxtil.

Palavras chave: efluente têxtil, foto-Fenton solar, água de reuso.

ABSTRACT

Textile wastewater treatment represents a challenging task to industries due to textile wastewaters complexity and variability which are mainly due their high concentrations of dyes, salts and chemicals. Also, there is increasing demand for effective treatment technologies which are able to produce industrial reuse water. In this context, Advanced Oxidation Processes have been studied for the treatment of textile wastewaters aiming either at their final treatment or at the production of high quality water which is suitable for reuse. Thus, this work aims at evaluating the efficiency of solar photo-Fenton in the treatment of a textile wastewater and, also, at validating its feasibility considering textile wastewater high variability. At first, laboratory scale experiments were performed in order to confirm the efficiency of photo-Fenton (UV-Vis) processes, conventional (pH 3) and ferrioxalate (pH 5), in the treatment of textile wastewater when compared to other AOPs. Then, solar photo-Fenton was optimized through different experiments conducted in a CPC solar photo reactor (semi-pilot scale) as according to a factorial design which considered different concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 . The best condition for the conventional solar photo-Fenton was defined as $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ and $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. Considering textile wastewater high variability, 10 distinct samples ($n=10$) of textile wastewater were submitted to solar photo-Fenton treatment in the optimized condition in order to validate the treatment. Solar photo-Fenton process efficiency was confirmed for all samples and median COD, DOC and absorbance removals were higher than 90%. Also, treated textile wastewater was similar to a water which is already reused the industry. Mann-Whitney statistical tests were performed comparing textile wastewater before and after treatment and indicated significantly lower values for COD, DOC, Absorbance (Int 400-900nm), Alkalinity, Turbidity and Volatile Solids in treated textile wastewaters. Finally, reuse tests were performed for the dyeing and washing stages in order to confirm treated wastewater reuse feasibility. Reuse tests confirm that wastewater treated by the solar photo-Fenton process may be reused in the textile industry, once dyed and washed fabrics were not damaged (no stains nor changes in color were detected). Results presented in this work indicate that conventional solar photo-Fenton, a technology which explores an alternative light source, is an effective and stable alternative for the production of reuse water in the textile industry once its efficiency was not influenced by textile wastewater variability.

Key words: textile wastewater, solar photo-Fenton, reuse water

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 O CONSUMO DE ÁGUA E A COMPLEXIDADE DO EFLUENTE GERADO NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	4
3.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS	10
3.2.1 <i>Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	13
3.2.2 <i>Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton Solar</i>	19
3.2.3 <i>Reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto (CPC)</i>	26
3.3 LEGISLAÇÃO APLICÁVEL AO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS E REQUISITOS PARA REUSO.....	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 AMOSTRAGEM E COLETA	32
4.1.1 <i>Métodos analíticos</i>	34
4.2 ETAPA 1: EXPERIMENTOS DE BANCADA - FOTOPEROXIDAÇÃO UV E FOTO-FENTON (UV-Vis)	38
4.2.1 <i>Condições experimentais em laboratório</i>	38
4.2.2 <i>Levantamento preliminar de custos operacionais dos tratamentos propostos em bancada</i>	41
4.3 ETAPA 2: EXPERIMENTOS EM FOTO REATOR SOLAR EM ESCALA SEMI PILOTO	42
4.3.1 <i>Projeto do foto reator solar</i>	42
4.3.2 <i>Delineamento experimental</i>	44
4.3.3 <i>Análise estatística da incidência da radiação solar</i>	45
4.4 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DO EFLUENTE TÊXTIL.....	45
4.4.1 <i>Determinação do tamanho da amostra (n) que represente a variabilidade do efluente têxtil</i>	45
4.4.2 <i>Validação da condição ótima de reação para o foto-Fenton solar</i>	47
4.4.3 <i>Comparação das características físico-químicas do efluente tratado com a água “recuperada” da indústria</i>	48
4.4.4 <i>Avaliação estatística do tratamento por foto-Fenton solar</i>	49
4.5 ETAPA 4: TESTES DE TINGIMENTO E LAVAGEM COM O EFLUENTE TRATADO	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 ETAPA 1: EXPERIMENTOS DE BANCADA - FOTOPEROXIDAÇÃO-UV E FOTO-FENTON (UV-Vis).....	54
5.1.1 <i>Caracterização do efluente têxtil utilizado na Etapa 1</i>	54
5.1.2 <i>Delineamento experimental dos sistemas de foto-Fenton (UV-Vis)</i>	54
5.1.3 <i>Cinética de degradação dos processos de foto-Fenton (UV-Vis) e comparação com outros processos</i>	57
5.1.4 <i>Comparação dos efluentes tratados por foto-Fenton solar e fotoperoxidação UV com a água recuperada</i>	61
5.1.5 <i>Avaliação dos intermediários de degradação</i>	62
5.1.6 <i>Análise preliminar do custo operacional</i>	64
5.2 ETAPA 2: EXPERIMENTOS EM FOTO REATOR SOLAR	65
5.2.1 <i>Caracterização do efluente têxtil utilizado na Etapa 2</i>	65
5.2.2 <i>Delineamento experimental do foto-Fenton solar em escala semi piloto</i>	66
5.2.3 <i>Cinéticas de remoção de COD e absorbância das condições testadas no delineamento experimental</i>	69
5.2.4 <i>Foto-Fenton solar convencional Vs. foto-Fenton solar Ferrioxalato</i>	74

5.3	ETAPA 3: VALIDAÇÃO DO TRATAMENTO PROPOSTO DE ACORDO COM A VARIABILIDADE DO EFLUENTE TÊXTIL.....	83
5.3.1	<i>Caracterização das amostras de efluente têxtil coletadas na Etapa 3</i>	83
5.3.2	<i>Resultados obtidos no tratamento das dez amostras compostas</i>	85
5.3.3	<i>Análises estatísticas</i>	98
5.4	ETAPA 4: TESTES DE REUSO	105
6	CONCLUSÕES	108
7	RECOMENDAÇÕES	110
	REFERÊNCIAS	112

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Fluxograma simplificado das etapas do processamento úmido dos tecidos executadas dentro da indústria têxtil.....	9
FIGURA 3.2 - Tipos de combinações utilizadas na formação de radicais hidroxila nos POA.....	14
FIGURA 3.3 - Espectro luminoso UV e Visível.....	21
FIGURA 3.4 – Gráficos de especiação do Ferro em relação ao pH.	25
FIGURA 3.5 – Tipos de design de coletores para reatores solares.	27
FIGURA 4.1 – Fluxograma representativo das etapas desenvolvidas no presente trabalho.....	32
FIGURA 4.2 – Fluxo de água no processo produtivo da indústria têxtil em questão.....	33
FIGURA 4.3 – Esquema ilustrativo do reator utilizado nos experimentos de bancada (FONTE: AMORIM <i>et al.</i> , 2013).....	39
FIGURA 4.4 – Foto reator-solar escala semi-piloto utilizado nas Etapas 2 e 3 e especificações do seu projeto.....	43
FIGURA 4.5 – Fluxograma representativo das análises estatísticas utilizadas.....	50
FIGURA 4.6 – Máquina piloto utilizada nos testes de tingimento.....	51
FIGURA 4.7 – Fluxograma do teste de tingimento utilizando o efluente tratado.....	53
FIGURA 5.1 – Gráficos de superfície resposta gerados a partir dos resultados de remoção de COD para o foto-Fenton convencional (5.1 A) e o ferrioxalato (5.1 B).....	55
FIGURA 5.2 – Cinética de remoção de COD, absorbância (425nm) e consumo de peróxido para todos os processos testados em bancada.....	58
FIGURA 5.3 – Resultados da análise de Ácidos Carboxílicos realizada em HPLC para o Ácido Oxálico, efluente bruto e cada um dos tratamentos propostos.....	62
FIGURA 5.4 – Gráfico de superfície resposta obtido a partir dos resultados de remoção COD para o delineamento experimental em foto reator solar.....	67
FIGURA 5.5 – Box-Plot obtidos a partir dos valores de radiação solar incidentes em cada um dos experimentos do delineamento experimental com a porcentagem da remoção de COD e resultados da análise estatística de Kruskal-Wallis.....	68
FIGURA 5.6 – Cinética de remoção de COD, absorbância (669nm) e consumo de peróxido de hidrogênio.....	70
FIGURA 5.7 – Correlação de Spearman entre a radiação acumulada e o consumo de H ₂ O ₂ para cada um dos testes.....	73
FIGURA 5.8 – Cinética de remoção de COD, consumo de peróxido de hidrogênio e absorbância (669nm) para o FFS convencional e FFS ferrioxalato.....	76
FIGURA 5.9 – Avaliação da toxicidade aguda e da remoção de COD durante os tratamentos por FFS convencional e FFS ferrioxalato.....	79
FIGURA 5.10 – Espectrofotometria de varredura das amostras retiradas durante o FFS convencional.....	80
FIGURA 5.11 – Perfil cromatográfico obtido a partir da análise de ácidos carboxílicos das amostras do FFS convencional (5.9A) e ferrioxalato (5.9B) em HPLC.....	82
FIGURA 5.12 – Porcentagens de remoção de COD, DQO e Absorbância para cada uma das dez amostras tratadas durante a Etapa 3.....	85

FIGURA 5.13 – Cinética de remoção de COD (A), Abs (B) e consumo de H ₂ O ₂ (C) , fotos das amostras e evolução da radiação incidente (D) e acumulada (E), T(°C) (F), pH (G) e COS (H) para as dez amostras tratadas.....	87
FIGURA 5.14 – Comparação entre a mineralização (%) obtida pelo Fenton e pelo FFS convencional, consumo de peróxido durante as reações de Fenton e cinéticas de remoção de COD e fotos do tratamento de N ₅ e N ₆	92
FIGURA 5.15 – Concentração dos ácidos carboxílicos encontrados durante o tratamento por foto-Fenton solar para a amostra N1.....	95
FIGURA 5.16 – Evolução da toxicidade aguda e da remoção de COD durante o FFS e o TiO ₂ /H ₂ O ₂	97
FIGURA 5.17 – Fotos das amostras retiradas durante o tratamento por Foto-Fenton solar (5.17 A) e fotocatalise solar com TiO ₂ (5.17 B).....	98
FIGURA 5.18 – Gráfico de Box-Plot da radiação incidente durante os dez experimentos e os resultados da análise de Kruskal-Wallis.....	99
FIGURA 5.19 – Gráficos de Box-Plot com os valores dos parâmetros físico-químicos apresentados pelas dez amostras antes e após o tratamento por foto-Fenton solar.....	101
FIGURA 5.20 – Resultados das análises de Mann-Whitney para os valores de DQO, COD e Absorbância após o Fenton e FFS convencional.....	105
FIGURA 5.21 – Fotos das amostras padrão e tingidas com a mistura do efluente tratado e a água recuperada.....	106
FIGURA 5.22 – Fotos das amostras lavadas com o efluente tratado por FFS convencional logo após o tingimento.....	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Valores obtidos por diferentes autores para a caracterização físico-química de efluentes têxteis.....	5
TABELA 3.2 - Classes de corantes utilizados na indústria têxtil de acordo com o modo de aplicação e suas características.....	7
TABELA 3.3 – Comparação entre os tipos de tratamento utilizados para o tratamento de efluente têxteis.....	11
TABELA 3.4 – Trabalhos publicados com a utilização de diferentes POA no tratamento de efluentes têxteis.....	17
TABELA 3.5 – Trabalhos publicados com a utilização de foto-Fenton solar no tratamento do efluente têxtil.....	23
TABELA 3.6 - Padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes em corpo d’água.....	29
TABELA 3.7 – Parâmetros determinados para o reuso de água em diferentes fases da produção.....	30
TABELA 4.1 – Parâmetros físico-químicos de caracterização, métodos analíticos e equipamentos utilizados (APHA, 2005).....	36
TABELA 4.2 – Processos testados em bancada na Etapa 1 e suas condições experimentais.....	40
TABELA 4.3 – Reagentes químicos utilizados nos POA.....	41
TABELA 4.4 – Preços dos reagentes utilizados nos processos de foto-Fenton convencional e ferrioxalato.....	41
TABELA 4.5 – Variância da DQO do efluente de lavagem e cálculo do tamanho da amostra.....	46
TABELA 4.6 – Caracterização físico-química da água recuperada.....	49
TABELA 4.7 – Produtos auxiliares e corantes utilizados nos testes de tingimento.....	52
TABELA 5.1 – Caracterização físico-química do efluente coletado para a realização da Etapa 1.....	54
TABELA 5.2 – Caracterização físico-química do efluente tratado pelos processos de Foto-Fenton e fotoperoxidação (UV) comparados ao efluente bruto e água recuperada.....	61
TABELA 5.3 – Custos preliminares obtidos para os sistemas de foto-Fenton propostos nas condições ótimas de reação.....	64
TABELA 5.4 – Caracterização físico-química do efluente utilizado na Etapa 2.....	65
TABELA 5.5 – Condições testadas e resultados obtidos para o delineamento experimental realizado com o sistema de foto-Fenton solar convencional.....	66
TABELA 5.6 – Caracterização físico-química dos efluentes tratados por FFS convencional e Ferrioxalato comparados à água recuperada.....	77
TABELA 5.7 – Caracterização físico química das dez amostras e valores medianos obtidos para cada um dos parâmetros analisados.....	84
TABELA 5.8 – Caracterização físico-química das dez amostras tratadas pela condição ótima estabelecida para o FFS convencional.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a.T.U.	Unidade de Toxicidade Aguda (<i>Acute Toxicity Unit</i>)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs (nm)	Absorbância (em nanômetros)
APHA	Associação Americana de Saúde Pública (<i>American Health Public Association</i>)
A _r	Área irradiada
B	Efluente Bruto
C	Coefficiente de variação
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	EDDS
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	EDTA
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido Cítrico
CCP	Coletor Concentrador Parabólico
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CI	Carbono Inorgânico
CNC	Coletor Não-Concentrador
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
COS	Estado de Oxidação do Carbono (<i>Carbon Oxidation State</i>)
COT	Carbono Orgânico Total
CPC	Coletor Parabólico Composto
CT	Carbono Total
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DWAF	Departamento de Águas e Florestas da África do Sul (<i>Department of Water Affairs & Forestry</i>)
E	Erro admissível
EC ₅₀	Concentração efetiva (50%)
Eh	Potencial redox
Eq	Equação
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
Fe[(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	Ferrioxalato
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /solar	Foto-Fenton solar
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-Vis	Foto-Fenton convencional sob irradiação visível
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-Vis	Foto-Fenton ferrioxalato sob irradiação visível
Fe-Oxalato	Ferrioxalato
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato Ferroso Heptahidratado
FFS	Foto-Fenton solar
gl	Grau de liberdade

H ₂ C ₂ O ₄	Ácido Oxálico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ O ₂ /UV	Fotoperoxidação UV
H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	Razão de peróxido de hidrogênio e ferro
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HO [•]	Radical hidroxila
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IC	Intervalo de Confiança
Int (400-900nm)	integral da absorvância de 400 a 900 nanômetros
IO	Luminescência da bactéria no tempo zero
It	Luminescência da bactéria no tempo t
Máx	Máximo
n	Número de amostras
NBR	Norma Brasileira
OI	Osmose inversa
PA	Pureza analítica
pH	Potencial hidrogenionico
POA	Processos Oxidativos Avançados
Q _{UV,n}	Radiação acumulada
Rc	Fator de concentração da radiação
SF	Sólidos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
t	Tempo
T	Efluente Tratado
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /solar	Fotocatálise solar com dióxido de titânio
t _n	Tempo relacionado a uma amostra específica
US	Ultrassom
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
UV (254 nm)	Espectro ultravioleta
Vis (>300 nm)	Espectro visível
V	Volume
V _t	Volume total
Δt _n	Tempo de reação
λ	Comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das indústrias de maior potencial poluidor sendo reconhecida pela elevada demanda de água ($>100\text{L.kg}^{-1}$ de tecido produzido), e pela heterogeneidade dos produtos químicos sintéticos utilizados nos diferentes processos integrantes da produção, o que contribui para a geração de grandes volumes de um efluente extremamente complexo e variável (SOON e HAMEED, 2011; VAJNHANDL e VALH, 2014).

No contexto mundial da escassez de água e aumento do preço desse recurso, cresce a busca por tecnologias eficazes de tratamento do efluente gerado pela indústria têxtil que permitam o enquadramento do mesmo às exigências de reuso. O reuso do efluente tratado permite a redução do volume de água limpa captada pela indústria com conseqüente redução dos gastos. Entretanto, para que a qualidade do produto final não seja danificada, tal como pela geração de manchas, o efluente tratado deve apresentar qualidade específica de acordo com a etapa do processo úmido na qual ele será reutilizado (VAJNHANDL e VALH, 2014).

O processamento úmido do tecido segue uma seqüência de etapas (branqueamento, tingimento, lavagem e acabamento) realizadas em batelada, cada uma com uma exigência singular em relação à qualidade da água utilizada. Uma vez que os produtos químicos aplicados são próprios à cada uma dessas etapas e ao tipo de tecido processado, os efluentes gerados também são distintos. Deste modo, linhas de efluentes mais concentrados e outros menos concentrados, que podem ser segregados durante o processo produtivo, são geradas na indústria têxtil. A aplicação de processos físico-químicos para o tratamento de efluentes menos concentrados representa uma oportunidade mais viável à geração de água de reuso para a indústria, pois ela requer a utilização de concentrações reduzidas de reagentes químicos com a produção de água de alta qualidade (VAJNHANDL e VALH, 2014).

O emprego de processos físico-químicos se faz necessário para garantir o tratamento adequado do efluente têxtil já que a degradação e descoloração dos compostos presente neste tipo de efluente é insuficiente quando aplicados apenas os tratamentos biológicos (aeróbios ou anaeróbios). Além disso, a alta variabilidade do efluente têxtil (diária e sazonal) requer o estabelecimento de um tratamento robusto e não seletivo (HAYAT *et al.*, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo testados no tratamento do efluente têxtil tanto como sistemas complementares, anteriormente a degradação biológica, quanto

para a geração de água de reuso (GERNJAK *et al.*, 2003; BLANCO *et al.*, 2012), ou até mesmo para o tratamento final. Tais processos baseiam-se na geração, de radicais com alto potencial redutor, e, principalmente, do radical hidroxila (HO^\bullet) que é altamente reativo e não seletivo. Dentre os POA mais eficientes para o tratamento do efluente têxtil e sua descoloração, destacam-se os processos de fotoperoxidação UV (254 nm), Fenton e foto-Fenton (luz artificial ou solar) (VILAR *et al.*, 2011).

A grande maioria dos estudos publicados em revistas científicas sobre o tratamento de efluente têxtil por processos de oxidação avançada, utilizam soluções sintéticas que simulam o efluente têxtil. Isso ocorre devido ao desafio apresentado pela variabilidade desse efluente (VAJNHANDL e VALH, 2014). Além disso, apesar da necessidade atual de redução do consumo da água em processos industriais, são poucos os estudos que visam ao reuso do efluente tratado enquanto muitos deles objetivam o polimento do efluente final anteriormente ao lançamento.

O foto-Fenton solar, processo estudado detalhadamente neste trabalho, é uma das mais inovadoras variações do sistema de foto-Fenton e possibilita a utilização da irradiação solar como uma alternativa de baixo custo, principalmente no contexto de países tropicais como é o caso do Brasil. Apesar do enorme potencial de utilização dessa tecnologia em nosso país, ainda são incipientes os estudos que exploram este sistema (MARCELINO *et al.*, 2015), sendo esse o primeiro trabalho a explorar o processo de foto-Fenton solar para o tratamento de efluente têxtil real e conduzido, em sua totalidade, em território nacional.

Nesse contexto, o presente estudo visa a obtenção de água de reuso por meio do tratamento de efluente têxtil real pelo processo de foto-Fenton solar, aliando a utilização de uma fonte de energia alternativa ao reuso da água na indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a eficiência dos processo de foto-Fenton solar aplicado ao efluente têxtil de lavagem para a produção de água de reuso.

2.2 *Objetivos específicos*

- avaliar a eficiência dos processos de fotoperoxidação UV (254nm) e foto-Fenton (UV-Vis; > 300 nm), em escala de bancada, e determinar as condições ótimas de reação, em termos de tipo de ferro (Fe^{2+} e $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$), concentração do ferro e concentração de peróxido de hidrogênio;
- otimizar as condições da reação de foto-Fenton solar em um foto reator solar em escala semi piloto;
- validar a condição ótima encontrada para o tratamento de foto-Fenton solar diante da variabilidade dos efluentes têxteis e avaliar estatisticamente a eficiência desse processo;
- avaliar a toxicidade e a formação de produtos de degradação para os diferentes tratamentos estudados;
- avaliar o reuso do efluente tratado para o tingimento e lavagem de diferentes tecidos na indústria têxtil.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *O consumo de água e a complexidade do efluente gerado na indústria têxtil*

A indústria têxtil é conhecida pela geração de grandes volumes de efluente líquido em diferentes etapas do processo produtivo, bem como pela utilização dos mais variados produtos químicos tóxicos e recalcitrantes que, na maior parte das vezes, são lançados nos corpos d'água como constituintes do efluente final. De acordo com VAJNHANDL E VALH (2014), são utilizados mais de 100 L de água por quilograma de tecido produzido na indústria têxtil. Entretanto, esse volume pode ser ainda maior, uma vez que ele varia de acordo com a maquinaria utilizada, as técnicas de tingimento empregadas e o tipo de tecido trabalhado.

Apesar de ser um recurso indispensável nessa indústria, principalmente nas etapas que englobam o processamento úmido dos tecidos (preparação, tingimento, lavagem e acabamento), a fração de água incorporada ao produto final é mínima. Logo, o efluente gerado é uma mistura da água utilizada com diferentes compostos químicos adicionados em cada uma dessas etapas (VOLMAJER VALH *et al.*, 2011). A **Tabela 3.1** traz os valores obtidos a partir da caracterização físico-química dos efluentes têxteis que foram estudados por diferentes autores, nos âmbitos nacional e internacional.

TABELA 3.1 – Valores obtidos por diferentes autores para a caracterização físico-química de efluentes têxteis.

Parâmetro	Unidade	Valores médios				
		RIBEIRO (2009)	VILAR et al., (2011)	BLANCO et al., (2012)	SOARES et al., (2015)	MANENTI et al., (2014)
pH		7,7	10,8	7,32	6,8	11,3
DQO	mg.O ₂ .L ⁻¹	195	1020	2100	836	1200
CDT	mg.L ⁻¹			465		
COD	mg.L ⁻¹		382		295	408
DBO ₅	mg.O ₂ .L ⁻¹		110		30	200
Relação DQO:DBO ₅			0,11		0,03	0,16
Alcalinidade	mg.CaCO ₃ .L ⁻¹	368			52	
SDT	mg.L ⁻¹	4220				900
SST	mg.L ⁻¹	31	<3	52,05	55	<3
SVT	mg.L ⁻¹				45	
Turbidez	UNT	11		75,75		
UV _{254nm}	Unidade de Abs			3,5	0,043	0,417
UV-Vis _{610nm}	Unidade de Abs				0,355	0,076*
Condutividade	mS.cm ⁻¹		13,6		1309	18
Nitrogênio Total	mg.L ⁻¹		32,4		20	45,5
Nitrogênio Amoniacal	mg.L ⁻¹		0,8		0,1	32,5
Nitrato (NO ³⁻)	mg.L ⁻¹	3,1	7,5		3,8	3,3
Nitrito (NO ²⁻)	mg.L ⁻¹	0,65	<0,2		0,8	<0,2
Cloreto (Cl ⁻)	mg.L ⁻¹	1865	4578		41	
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	mg.L ⁻¹	267	265			119
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	mg.L ⁻¹		<0,2		0,8	<0,2
Nitrogênio Amoniacal	mg.L ⁻¹	15				
Sódio (Na ⁺)	mg.L ⁻¹				344	1200
Cálcio (Ca ²⁺)	mg.L ⁻¹				34	
Ferro (Fe ²⁺)	mg.L ⁻¹	0,15		0,03		
Cobre	mg.L ⁻¹	<0,05				
Magnésio (Mg ²⁺)	mg.L ⁻¹				6	6
Temperatura	°C		31,2			31,4

* Diluído 10 vezes (641 nm)

Os valores médios apresentados na **Tabela 3.1** ilustram a variabilidade do efluente têxtil que varia de acordo com os tipos de processos conduzidos diariamente dentro da indústria e com a etapa do processamento úmido após a qual o efluente é coletado, como detalhado a seguir.

Durante o processo produtivo têxtil, a primeira etapa do processamento úmido é a preparação, na qual impurezas indesejáveis são extraídas do tecido. A preparação é um processo químico e depende da aplicação de soluções alcalinas e detergentes ou enzimas às fibras para a remoção de impurezas. Em seguida, ainda na preparação, peróxido de hidrogênio ou compostos clorados são utilizados no branqueamento dos tecidos (MOORE e AUSLEY, 2004).

Na sequência ocorre o tingimento, etapa na qual corantes sintéticos são aplicados ao tecido para sua coloração. Cerca de 7×10^5 toneladas de corantes são utilizados por ano pela indústria têxtil (CRINI, 2005; EREN, 2012). Os corantes são compostos orgânicos aromáticos que podem ser classificados quanto a sua estrutura química ou o modo de aplicação nas fibras. A classificação química dos corantes é feita de acordo com a composição dos cromóforos, estruturas responsáveis pelas cores desses compostos, sendo os principais: azo ($-N=N$), carbonila ($-C=O$), metina ($-CH=$), nitro ($-NO_2$) e quinonas (DOS SANTOS *et al.*, 2007). Vale ressaltar, que 70% dos corantes utilizados na indústria têxtil são do tipo azo, compostos não-biodegradáveis (GOMATHI DEVI *et al.*, 2009), tóxicos aos organismos aquáticos e mutagênicos quando no organismo humano (ARSLAN *et al.*, 2013). Os corantes azo tiveram sua utilização limitada em 2004 pela DIRETIVA 2004/21/CE da Comunidade Européia (CCE, 2004).

Outros tipo de classificação dos corantes considera o modo de aplicação de cada um deles às fibras, como detalhado no **Tabela 3.2**. Produtos auxiliares específicos a cada classe são aplicados aos tecidos juntamente com os corantes para garantir sua fixação, sendo também constituintes do efluente final como poluentes associados, já que a fixação dos mesmos nos tecidos não é total (ASGHAR *et al.*, 2015).

TABELA 3.2 - Classes de corantes utilizados na indústria têxtil de acordo com o modo de aplicação e suas características.

Classe de Corante	Descrição	Tipo de Fibras	Fixação Típica (%)	Poluentes Associados
Azóicos*	Insolúveis em água.	Celulósica	90-95	Corante, naftol, formaldeído, soluções básicas, sabões.
Ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.	Lã e poliamida	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados
Catiônicos ou Básicos	Compostos catiônicos, solúveis em água, aplicáveis em banho fracamente ácido.	Acrílico e poliéster (alguns)	97-98	Corante não fixado, sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
Diretos	Compostos aniônicos solúveis em água. Aplicados diretamente ao tecido ou com mordente (metais cromo e cobre).	Algodão, raion, e demais fibras celulósicas	70-95	Cor, sal, corante não-fixado, fixadores, agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc.
Dispersos	Compostos não-iônicos, insolúveis em água.	Poliéster, acetato, outras sintéticas	80-90	Cor, ácidos orgânicos, agente de igualização, fosfatos, anti-espumantes, lubrificantes, dispersantes.
Reativos	Compostos aniônicos solúveis em água. Classe mais importante de corantes	Algodão, lã, outras fibras celulósicas	60-90	Cor sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, anti-redutores orgânicos, antiespumantes, etc.
Enxofre	Mercapto corantes. Compostos orgânicos contendo enxofre e polisulfetos em sua formulação	Algodão e outras fibras celulósicas	60-70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados, etc.
Cuba ou Tina	Tipo Redox, insolúveis em água. Classe mais "nobre".	Algodão e outras fibras celulósicas	80-95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.

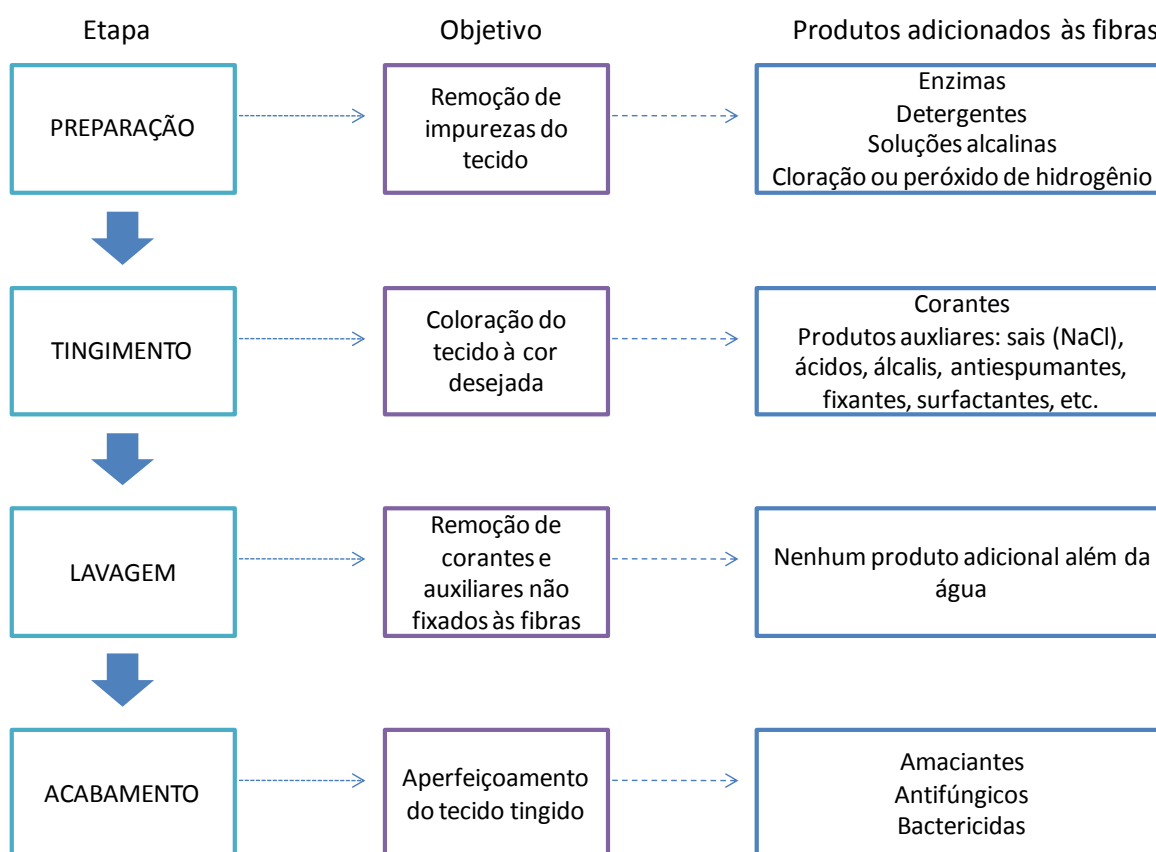
*(LEÃO *et al.*, 2002) . Adaptado de (CETESB, 2009) .

Após a aplicação dos corantes e seus auxiliares às fibras, é realizada a lavagem, responsável por extrair dos tecidos, já uniformemente tingidos, a fração de corantes não fixada aos mesmos. Não há um consenso geral em relação à fixação típica desses corantes às fibras. Isso ocorre devido à variação existente entre as diferentes indústrias têxteis e as técnicas de aplicação utilizada em cada uma delas. Estima-se que a porcentagem de perda dos corantes no efluente final varie entre 10%-50% (FORGACS *et al.*, 2004; CARNEIRO *et al.*, 2007; KHANDEGAR e SAROHA, 2013).

Além da contribuição de corantes e auxiliares ao efluente, as etapas de tingimento e lavagem também contribuem com uma grande quantidade de sais e a concentração de sais no efluente final está na ordem de 2000-3000 ppm (KOLTUNIEWICZ e DRIOLI, 2008). A presença de corantes e sais em concentrações elevadas em efluentes têxteis é agravante, pois ela pode inviabilizar o tratamento biológico do efluente têxtil ou torná-lo pouco eficaz (KHALID *et al.*, 2012). Alguns produtos auxiliares, como os carreadores de corantes que são utilizados em altas concentrações, também mostram-se tóxicos ao lodo biológico utilizado nesses tratamentos (ARSLAN ALATON *et al.*, 2006).

Ao final do processamento úmido ocorre o acabamento que consiste em medidas que acrescentarão valor ao tecido. Nessa etapa, o tecido é submetido ao tratamento químico por meio da adição de amaciantes, antifúngicos e bactericidas, dentre outras substâncias, que também contribuirão para a composição do efluente final (MOORE e AUSLEY, 2004). A **Figura 3.1** traz um fluxograma simplificado das etapas existentes no processamento úmido dos tecidos.

FIGURA 3.1 – Fluxograma simplificado das etapas do processamento úmido dos tecidos executadas dentro da indústria têxtil.



A descrição das etapas constituintes do processamento úmido dos tecidos (**Figura 3.1**) aponta para a variedade de compostos químicos que podem estar presentes no efluente têxtil culminando em alta variabilidade e complexidade. Tal variabilidade não ocorre apenas entre indústrias distintas, mas está presente mesmo dentro de uma mesma indústria, a depender do ciclo produtivo no qual ela se encontra, e pode influenciar negativamente a eficácia dos tratamentos biológicos convencionalmente existentes na indústria, principalmente se considerados os compostos tóxicos presentes no efluente têxtil (GOMATHI DEVI *et al.*, 2009; VAJNHANDL e VALH, 2014).

Novas tecnologias destinadas ao processamento de tecidos e que objetivam reduzir o consumo de água e produtos químicos utilizados nas indústrias têxtil tem sido desenvolvidas com o objetivo de otimizar os processos descritos acima (HASANBEIGI e PRICE, 2015). Entretanto, há uma resistência por parte das indústrias têxteis locais em relação à implantação dessas tecnologias, uma vez que o capital para investimento é reduzido e o espaço físico escasso. Deste modo, faz-se necessário o estabelecimento de um tratamento robusto, de custo-

reduzido, que comporte a alta variabilidade do efluente têxtil e permita a reutilização da água nesse processo.

3.2 Tratamentos de efluentes têxteis

O tratamento de efluentes industriais obteve destaque na década de 90 após o aumento de restrições impostas por legislações ambientais, principalmente em países desenvolvidos. A partir daí, as indústrias têxteis assumiram a responsabilidade de tratar, *in situ*, o efluente produzido, já que o tratamento aeróbio municipal provou-se ineficiente para a descoloração dos efluentes têxteis (ROBINSON *et al.*, 2001). Estimuladas pela alarmante escassez de água, preocupação crescente com as questões ambientais e maior fiscalização por parte dos órgãos ambientais, há uma tendência de que essas indústrias adotem tratamentos economicamente viáveis e que gerem um efluente de maior qualidade, se possível, que atendam aos padrões de reuso (VAJNHANDL e VALH, 2014).

Dentre as tecnologias utilizadas no tratamento do efluente têxtil, encontram-se os processos físico-químicos e biológicos (AHMAD e HAMEED, 2010). Entretanto, a presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e inibidores nesse efluente e seu alto teor salino, podem inviabilizar o tratamento por métodos convencionais (WANG *et al.*, 2008; ASGHAR *et al.*, 2015).

A **Tabela 3.3**, resume as vantagens e desvantagens dos tratamentos utilizados para a adequação do efluente proveniente da indústria têxtil e seus aspectos positivos e negativos.

De acordo com a literatura, a combinação do tratamento biológico com o físico-químico é a mais adequada para a remoção de matéria orgânica e cor dos efluentes têxteis. O tratamento biológico aeróbio garante a remoção de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), mas a remoção de cor é reduzida quando apenas esse tratamento é utilizado (VEDRENNE *et al.*, 2012), necessitando de um tratamento posterior. RIBEIRO (2009) obteve sucesso ao testar a aplicação de processos oxidativos avançados (POA) do tipo Fenton e foto-Fenton no pós-tratamento do efluente têxtil proveniente do reator biológico de lodos ativados para a geração de água de reuso.

TABELA 3.3 – Comparação entre os tipos de tratamento utilizados para o tratamento de efluente têxteis.

Tratamento	Vantagens	Desvantagens	Referências
Aeróbio	Eficiência na remoção de matéria orgânica (DBO) e Sólidos Suspensos Totais (SST).	Tratamento não eficaz na degradação de corantes. O efluente tratado pode ser mais tóxico que o original.	(WU et al., 2015)
Anaeróbio	Eficiência na descoloração do efluente. Menor custo do que o aeróbio uma vez que não é necessário aerar o sistema. Pode gerar energia limpa.	A descoloração é limitada ao tipo de corante, pois alguns deles podem ser tóxicos à atividade metanogênica dos organismos anaeróbios; O sistema não suporta altas vazões.	(HAYAT et al., 2015) (DOS SANTOS et al., 2007)
Oxidação Avançada	Alta eficiência na descoloração; Diferentes combinações podem ser utilizadas na geração do agente oxidante, possibilitando a escolha do sistema mais adequado ao efluente; Poluentes mineralizados, não apenas mudam de fase.	Pode gerar lodo, dependendo do sistema utilizado; Requer ajuste prévio do pH do efluente; O custo final pode crescer devido o consumo de reagentes e/ou energia; Intermediários gerados podem ser tóxicos ao meio ambiente.	(KHANDEGAR e SAROHA, 2013)
Fotoquímicos	Degrada os corantes à CO ₂ e H ₂ O; Não há formação de lodo.	A eficiência de degradação varia de acordo com a intensidade de radiação UV, pH, a estrutura do corante e os componentes da mistura do efluente; Alto gasto energético.	(DOS SANTOS et al., 2007)
Eletroquímicos	Baixo ou inexistente consumo de químicos; Compostos formados não são tóxicos;	O custo com a eletricidade é semelhante àquele com reagentes na oxidação avançada; Não eficaz em fluxos muito altos.	(DOS SANTOS et al., 2007)
Adsorção	Alta eficiência na remoção de compostos muito estáveis; Permite a regeneração do adsorvente e recuperação do composto adsorvido.	A retenção dos corantes na adsorção depende da interação do corante com o adsorvente utilizado; A regeneração do adsorvente é cara e leva a perda de material, uma alternativa é a destinação do subproduto.	(KHANDEGAR e SAROHA, 2013)
Separação por membranas	Quando apropriada, a membrana é capaz de reter corantes e condutividade/sais; A área é reduzida e o permeado pode ser diretamente reutilizado;	Pode ser de alto custo; Pode ocorrer a incrustação da membrana se não for feito um pré-tratamento e/ou limpeza frequentes; Gera um subproduto concentrado que deve ser disposto.	(VAN DER BRUGGEN et al., 2004) (KHANDEGAR e SAROHA, 2013)

O tratamento anaeróbio apresenta certa eficiência na remoção de cor proveniente dos corantes tipo azo, principalmente quando em soluções sintéticas, mas não é eficaz na degradação do efluente real, que possui variados tipos de corantes em sua composição, e se mostra sensível a altas concentrações de corantes (FIRMINO *et al.*, 2010). Uma comparação entre processo de oxidação avançada de Fenton e o sistema biológico anaeróbio foi realizada no tratamento de efluente têxtil real proveniente do acabamento do algodão. Os resultados indicaram maior remoção de cor (98%) para o processo de Fenton e remoção elevada de DQO (87%) para o processo anaeróbio, sugerindo que a combinação entre os dois processos seja a melhor opção (HAYAT *et al.*, 2015).

LIU *et. al.*, (2011), comparou a aplicação de membranas de nanofiltração (NF90) e Osmose inversa (BW30) no tratamento de efluente têxtil, após o tratamento biológico, para a geração de água de reuso. Os resultados indicam remoção satisfatória de DQO ($<10 \text{ mg.L}^{-1}$), cor, salinidade e DBO. Os Processos de separação por membranas apresentam alta eficiência de remoção de íons inorgânicos gerando um permeado de alta qualidade que pode ser reutilizado, a depender do tipo de membrana utilizada e da qualidade do efluente anteriormente ao tratamento. Contudo, esses sistemas também geram um “concentrado” que deve ser posteriormente disposto, o que envolve custos adicionais. Além disso, dependendo da qualidade do efluente a ser tratado, pré-tratamentos do tipo coagulação e floculação ou microfiltração tornam-se necessários para reduzir a incrustação (*fouling*) das membranas e aumentar o fluxo do tratamento (ELLOUZE *et al.*, 2012).

Uma das limitações relacionadas à aplicação de processos físico-químicos no tratamento de efluentes têxteis - principalmente se considerado o volume de efluente a ser tratado - é o custo dessas técnicas. Esses custos geralmente estão relacionados ao alto consumo de reagentes e/ou de consumíveis e recursos (energia), à vazão na qual o efluente é gerado ou a necessidade da aplicação pré-tratamento do efluente têxtil (DOS SANTOS *et al.*, 2007; HAYAT *et al.*, 2015).

Com a finalidade de viabilizar a aplicação dos tratamentos físico-químicos e facilitar o reuso da água na indústria têxtil, alguns projetos tem explorado esses tratamentos para linhas específicas de efluentes, a partir da segregação das fontes de geração de efluentes dentro de uma mesma indústria. Desse modo, efluentes menos concentrados e provenientes de processos específicos e não-contínuos (batelada) são selecionados e tratados por processos físico-químicos com obtenção de água de qualidade e que pode ser reutilizada. O efluente de

lavagem de tecidos é um dos exemplos que pode ser explorado nesses casos e corresponde a 60-95% de todo o efluente gerado nas indústrias têxteis, podendo levar à economia de 40% em termo do volume de água limpa originalmente utilizado na indústria (CONSTAPEL *et al.*, 2009; VAJNHANDL e VALH, 2014).

Nesse contexto, a tecnologia de tratamento mais adequada varia de acordo com (i) o objetivo a ser alcançado, ou seja, padrões de lançamento ou requisitos para reuso estabelecidos pela legislação local ou determinados pela indústria; (ii) a viabilidade de segregação dos efluentes provenientes de diferentes linhas de produção; (iii) a área disponível para a instalação do sistema a ser utilizado e (iv) ao capital disponível para investimento em novas tecnologias de tratamento. Além dessas considerações, faz-se necessária a realização de análises de custo para cada uma das alternativas aplicáveis, pois elas geram informações importantes quando na decisão do tratamento a ser implantado (SÁNCHEZ PÉREZ *et al.*, 2013).

3.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

O tratamento do efluente têxtil representa um grande desafio para a indústria por sua alta variabilidade e por apresentar compostos recalcitrantes e tóxicos. Os processos oxidativos avançados (POA) vem sendo explorados como alternativas interessantes para o tratamento desse efluente já que eles são os responsáveis pela geração de espécies oxidantes não seletivas capazes de degradar até os compostos mais resistentes, como os corantes (DOUMIC *et al.*, 2015).

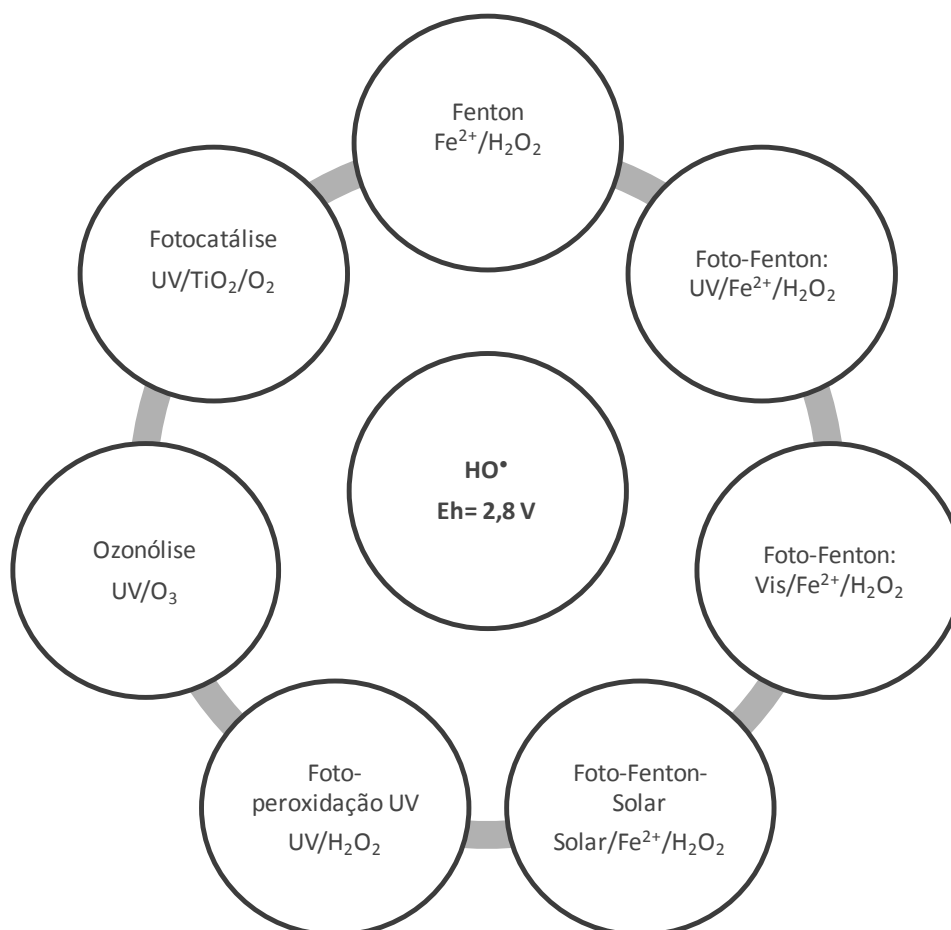
Os POA, em condições ideais, podem levar à mineralização da matéria orgânica a gás carbônico (CO₂), água (H₂O) e íons inorgânicos (SO₄⁻, PO₄⁻, NO₃⁻, etc), distinguindo-se de alguns outros processos onde ocorre apenas a mudança de fase dos poluentes (BRILLAS *et al.*, 2009). O potencial redox do radical hidroxila formado nesses sistemas é considerado alto (Eh= 2,8 V) se comparado a outros oxidantes (Eh_{Oxigênio}= 2,42 V; Eh_{Ozônio}= 2,08 V; Eh_{H₂O₂}= 1,78 V) (METCALF *et al.*, 2004). Deste modo, o ataque do radical HO[•] a moléculas orgânicas chega à ordens de 10⁶-10⁹ L/mol⁻¹.s⁻¹ (PAPIC *et al.*, 2009). Essa é uma das vantagens da utilização dessa técnica para o tratamento de efluentes têxteis, já que os corantes são resistentes a agentes oxidantes medianos (CATANHO *et al.*, 2006).

Os POA surgiram da adaptação do processos oxidativos convencionais por meio da utilização de agentes oxidantes fortes ou pela adição de catalisadores (Fe, Mn, TiO₂) ao sistema que

contém o agente oxidante. Tal modificação resulta em rotas adicionais de produção de radicais hidroxila e maior eficiência na degradação dos poluentes (DOS SANTOS *et al.*, 2007). A exposição à luz artificial ou solar (UV ou UV-Vis) é opcional e também é um fator que gera novas rotas de produção desses radicais oxidantes e, conseqüentemente, leva a uma maior eficiência de degradação dos compostos recalcitrantes (ANJANEYULU *et al.*, 2005; MALATO *et al.*, 2009).

Os POA são considerados versáteis, uma vez que diferentes sistemas podem ser utilizados para a formação de radicais HO[•] como ilustra a **Figura 3.2**, o que permite a escolha daquele sistema que se ajuste melhor ao efluente a ser tratado em relação à eficiência de degradação dos compostos e custos operacionais (VILAR *et al.*, 2011).

FIGURA 3.2 - Tipos de combinações utilizadas na formação de radicais hidroxila nos POA.



*(METCALF *et al.*, 2004)

Dentre os processos ilustrados na **Figura 3.2**, existem algumas diferenças significativas entre eles e que devem ser destacadas. A formação de lodo, por exemplo, ocorre apenas nos sistemas de Fenton, foto-Fenton e fotocatalise (ROBINSON *et al.*, 2001). Posteriormente,

esse lodo deve ser adequadamente disposto, o que pode aumentar o custo total de tratamento. A utilização da luz solar como intensificadora dos processos, surge como uma alternativa de redução de custos e é possível apenas nos sistemas de foto-Fenton e alguns sistemas de fotocálise, a depender do fotocatalisador utilizado (MALATO *et al.*, 2009).

Apesar de serem comprovadamente eficazes no tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes, alguns compostos existentes em efluentes têxteis podem influenciar na reatividade dos POA por interferirem nas reações de oxidação realizadas pelos HO[•] ao reagirem com os mesmos. Sais e detergentes, e alguns íons inorgânicos (Cl⁻, CO₃⁻, SO₄⁻) que são utilizados no processo produtivo têxtil, podem sequestrar radicais hidroxila ou até impedir a produção dos mesmos, diminuindo a eficiência de alguns sistemas (MACHULEK *et al.*, 2007).

Além disso, a eficiência dos POA varia no que diz respeito à remoção de toxicidade aguda. A variação da toxicidade ocorre de acordo com o tipo de processo aplicado ou até no decorrer da aplicação de um mesmo processo. Desse modo, intermediários mais tóxicos do que os originais podem vir a ser formados durante o tratamento por POA (TROVÓ *et al.*, 2012; PUNZI *et al.*, 2015). Aminas aromáticas, por exemplo, são produtos tóxicos comuns da degradação de alguns corantes e podem ser detectadas por sua absorbância singular na faixa entre 280-300 nm (WANG *et al.*, 2008).

Logo, considerando a tendência de legislações ambientais cada vez mais restritivas, o monitoramento da toxicidade durante o tratamento por POA deve ser feito adicionalmente às análises de remoção de carbono orgânico e cor do efluente têxtil (PUNZI *et al.*, 2015). Nos casos em que o objetivo final do tratamento é o lançamento do efluente tratado em corpos d'água, o ideal é que a toxicidade seja avaliada para, ao menos, dois gêneros distintos e ao longo do tempo como garantia de que a reação será interrompida apenas após a remoção completa da toxicidade aguda (RIZZO, 2011). Caso o objetivo do tratamento proposto seja o reuso do efluente tratado no processo industrial, as análises de toxicidade aguda durante o tratamento são importantes para investigação da rota de oxidação e dos tipos de subprodutos formados a partir da interação dos radicais oxidantes com os contaminantes presentes no efluente têxtil.

Dentre os testes de toxicidade aguda disponíveis no mercado, um dos mais reconhecidos é o teste que avalia a sensibilidade de bactérias marinhas *Allivibrio fischeri* (AZUR, 1994) às

amostras aquosas. Esse teste é um dos mais adequados à esse tipo de análise para efluentes têxteis, devido à resistência natural desses organismos à altas concentrações de Cl^- , íon presente nos efluentes têxteis (PUNZI *et al.*, 2015) em altas concentrações.

À medida que os poluentes são oxidados e a toxicidade é removida, ocorre a formação de ácidos carboxílicos ou ácidos orgânicos de cadeia curta (Ácido Acético, Oxálico, Cítrico, Fórmico, Málico, Propiônico, Butírico e Isobutírico, etc). Tais ácidos são os últimos produtos de oxidação de compostos orgânicos, sendo, em seguida, degradados à CO_2 e H_2O a partir da oxidação pelo HO^\bullet . Os ácidos carboxílicos são compostos orgânicos e biodegradáveis que podem ser identificados por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com detector UV (210 nm) (MOREIRA *et al.*, 2013). Por se tratarem de compostos atóxicos, o tratamento pode ser interrompido a partir da conversão dos poluentes à ácidos carboxílicos quando o objetivo é o lançamento (caso os outros parâmetros também sejam cumpridos). Entretanto, por serem compostos orgânicos, a presença dos mesmos em altas concentrações no efluente tratado pode interferir no reuso ao gerar manchas, nos tecidos sendo mais interessante a mineralização completa, que pode demandar um alto gasto de reagentes químicos no caso de efluentes muito concentrados.

Dentre todos os processos oxidativos avançados, os sistemas de ozonização, fotoperoxidação UV (254 nm), Fenton e foto-Fenton têm se destacado para o tratamento de efluentes com alta concentração de corantes, por promoverem a degradação completa dos corantes e degradação parcial da matéria orgânica em um tempo total de reação reduzido (VILAR *et al.*, 2011; MÓDENES *et al.*, 2012). A **Tabela 3.4** lista alguns trabalhos que utilizaram diferentes POA ou POA conjugados com outros tipos de processos no tratamento de efluente têxtil ou solução sintética de corantes e produtos auxiliares.

TABELA 3.4 – Trabalhos publicados com a utilização de diferentes POA no tratamento de efluentes têxteis.

Efluente	Tratamento(s) proposto(s)	Condições experimentais	Resultados	Referência
Efluente de tingimento de algodão (solução sintética)	O ₃ , H ₂ O ₂ /UV-C e TiO ₂ /UV-A	Volume reator = 2500 mL pH = 3, 7, 11 [H ₂ O ₂] = 5, 10, 20 e 40 mM Tempo = 60'	A ozonização foi o processo mais rápido e obteve 40,5% de mineralização. O H ₂ O ₂ /UV foi mais atrativo devido ao menor custo. A H ₂ O ₂ /UV obteve descoloração completa independentemente do pH, mas a remoção de COT se mostrou sensível ao pH. O TiO ₂ /UV-A se mostrou um processo mais lento e a remoção máxima de COT foi de 10%. Seria interessante apenas se feito no reator solar em termos de custo.	(ALATON <i>et al.</i> , 2002)
Efluente sintético de Methyl Red [50µM] e sais como auxiliares	Fenton	Vol = 4mL Ions = 0,5 mg.mL ⁻¹ Tempo = 2'	42% de remoção de cor em 2 min com o Fenton. Para os diferentes sais adicionados, o Ca ₃ (PO ₄) ₂ teve efeito positivo levando a 92% de degradação e o NaIO ₃ levou a descoloração a apenas 26%. Íons Iodo reagem com H ₂ O ₂ ou radicais Hidroxila.	(ASHRAF <i>et al.</i> , 2006)
Efluente de lavagem contendo 4 corantes reativos específicos e efluente sintético contendo cada corante hidrolisado	Ozonização	V = 500 mL pH >11.8 e 12 t = 60' - 120'	A ozonização foi capaz de degradar cada um dos corantes à ácidos carboxílicos de cadeia curta (Oxálico, fórmico, etc.) Houve 100% de descoloração e 39% de remoção de TOC após 50' de reação. Na ozonização da mistura de três corantes, o caminho de degradação foi diferente daquele individual. Logo, estabelece-se que esse caminho não pode ser extrapolado à mistura. Para o efluente de lavagem houve descoloração completa após 2h de reação com degradação a ácidos carboxílicos.	(CONSTAPEL <i>et al.</i> , 2009)

TABELA 3.4 – Trabalhos publicados com a utilização de diferentes POA no tratamento de efluentes têxteis (Continuação).

Efluente	Tratamento(s) proposto(s)	Condições experimentais	Resultados	Referência
Solução sintética de corantes reativos do tipo azo (Reactive violet RV2 - 100;150 mg.L ⁻¹) e o surfactante (LAS 50;100 mg.L ⁻¹)	Fenton assistido por UV-A ou Ultrasom (US)	[Fe ²⁺] = 0,95 a 1,05 mol.L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 0,02 a 0,06 mol.L ⁻¹ Volume do reator = 750 mL US: 20Hz UV-A: 365nm	Apenas 26% de mineralização por Fenton e 43% por Foto-Fenton (UV-A) ou US. A concentração do surfactante provoca uma influência positiva no tratamento testado, com diminuição na quantidade de oxidantes exigidos.	(GRČIĆ <i>et al.</i> , 2011)
Efluente sintético contendo corante Azo (RR195), 100mg.L ⁻¹	Fenton-Like, foto-Fenton-like, Fenton, Foto-Fenton, UV/H ₂ O ₂ , UV	Volume reator = 900 mL pH = 3 [H ₂ O ₂] = 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L ⁻¹ Tempo = 20'	As eficiências de remoção apresentaram a seguinte ordem (maior para menor): foto-Fenton-like > Foto-Fenton > Fenton-like > Fenton > UV > BFD-UV > H ₂ O ₂ Houve o “ <i>scavenger effect</i> ” quando [H ₂ O ₂] > 60 mg.L ⁻¹	(AMORIM <i>et al.</i> , 2013)
Efluente de tingimento coletado de maneira composta durante o tingimento de 10 tipos de tecidos diferentes	UV/H ₂ O ₂	Efluente diluído de 1:4 Reator de bancada = 1L; pH=7 [H ₂ O ₂] = 0,0227 mol.L ⁻¹	O tratamento obteve 92% de remoção de cor e 88% de remoção de COT. Houve o tratamento do efluente diversos ciclos. Houve aumento da condutividade e da concentração de COT, o que indica que deve ser feita uma diluição do efluente tratado no caso de reuso.	(ROSA <i>et al.</i> , 2015)
Efluente têxtil real (COT = 390 mg.L ⁻¹ ; DQO = 1560 mg.O ₂ .L ⁻¹)	Foto-Fenton (FF) e Biológico aeróbio (Ba) seguido de foto-Fenton e osmose inversa (OI).	FF (ph=2.7): Volume reator = 2L [Fe ²⁺] = 216 mg.L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 4.95 g.L ⁻¹ Ba: (TDH = 1 dia) + FF [Fe ²⁺] = 66 mg.L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] = 1.52 g.L ⁻¹	FF: 79% de remoção de DQO e 75% de remoção de COT. Ba + FF: o Ba foi capaz de remover 75% de COT após 25 ciclos, remoção final de DQO e COT de 97% e 95%. O efluente tratado por ambos os sistemas não é próprio para o reuso devido a concentração de Fe ²⁺ (>0,05 mg.L), cloro e dureza, justificando a aplicação da OI.	(BLANCO <i>et al.</i> , 2014)

O sistema de fotoperoxidação UV (UV/H₂O₂) consiste na formação do radical HO[•] a partir da clivagem do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) sob a incidência de radiação ultravioleta (UV-C: 10-280 nm, luz artificial UV-C =254 nm) (Equação 3.1) (TARR, 2003).



A fotoperoxidação UV geralmente apresenta rápida descoloração (ROSA *et al.*, 2015). As vantagens desse sistema estão relacionadas à simplicidade do mesmo, uma vez que ele pode ser conduzido no pH natural do efluente e apenas um reagente é utilizado (H₂O₂). Além disso, não há formação de lodo, o que dispensa uma etapa de disposição de rejeitos posteriormente à aplicação do processo (DOS SANTOS *et al.*, 2007).

Todavia, a aplicação desse processo pode estar relacionada a altos custos energéticos uma vez que a fonte de luz UV é, necessariamente, artificial, já que uma fração reduzida (5%) da radiação proveniente do sol compreende a região do ultravioleta (MALATO *et al.*, 2009). Se comparada à ozonólise, a fotoperoxidação UV leva a níveis de degradação e descoloração dos efluentes têxteis reais, estando o menor custo associado à fotólise. Afinal, a ozonólise requer ozonização contínua no sistema, pois a meia vida do O₃ é reduzida e (ALATON *et al.*, 2002).

Por outro lado, a H₂O₂/UV-C geralmente apresenta menor eficácia de remoção de compostos orgânicos em comparação aos sistemas de Fenton e foto-Fenton. Isso ocorre devido ao menor número de rotas de formação de radicais hidroxila no sistema H₂O₂/UV-C. Logo, ela se iguala a esses processos em termos de descoloração dos efluentes têxteis, devido à degradação inicial dos cromóforos dos corantes em intermediários incolores (RODRIGUES *et al.*, 2013), mas resulta em menores taxas de mineralização (AMORIM *et al.*, 2013).

3.2.2 Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton Solar

Diferentemente do processo de fotoperoxidação UV, no processo de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), o radical hidroxila é formado quando o peróxido de hidrogênio é colocado na presença de sais ferrosos que são os catalisadores da reação (CARNEIRO *et al.*, 2007). A formação do HO[•] ocorre de acordo com as Equações 3.2 e 3.3, abaixo (TARR, 2003).



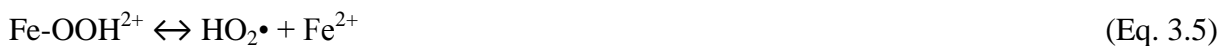
O processo de Fenton torna-se atraente ao passo que o ferro é um elemento abundante na litosfera e o peróxido de hidrogênio não causa danos ao meio ambiente (PAPIC *et al.*, 2009). É importante que o pH desse sistema seja ácido (≈ 3) e mantido como tal, uma vez que os sais ferrosos precipitam-se em condições próximas à neutralidade (DIAS *et al.*, 2014).

O sistema de Fenton pode ser homogêneo ou heterogêneo de acordo com a fonte de ferro adicionada. No sistema heterogêneo, o Fe^0 , sólido e imobilizado em uma superfície-suporte, é utilizado no sistema. A reação de oxidação da matéria orgânica ocorre nos sítios-ativos presentes na superfície-suporte. Ao final da reação, o produtos formados desprendem-se dos sítios-ativos e esses são utilizados sucessivamente na degradação de outras moléculas presentes no sistema (DALRYMPLE *et al.*, 2010). Logo, as propriedades dessa superfície sólida interferem na interação poluente-reagente (SOON e HAMEED, 2011). Já no sistema homogêneo, sais ferrosos se dissociam no meio gerando espécies de ferro hidroxiladas (CARNEIRO *et al.*, 2007) e a interação depende apenas da reação entre o radical oxidante e os compostos a serem degradados (NEYENS e BAEYENS, 2003).

No que diz respeito à degradação de matéria orgânica, resultados mais eficazes são obtidos pelos sistemas homogêneos (CHENG *et al.*, 2011). PAPIC e colaboradores (2009), ao compararem sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ com $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ para a degradação de corantes reativos alcançaram mineralização máxima de 84% para o sistema homogêneo enquanto o máximo obtido com o sistema heterogêneo foi de 73%. Entretanto, dependendo das concentrações de ferro aplicadas ao sistema homogêneo, ele exige uma etapa posterior de recuperação do ferro, para enquadramento à legislação (SOON e HAMEED, 2011). Essa etapa pode ser realizada por nanofiltração seguida de fotocatalise (DIAS *et al.*, 2014), mas não é necessária no sistema heterogêneo onde o catalisador pode ser reutilizado sem que seja necessário um pós-tratamento para sua recuperação. Desse modo, o estudo de meios suporte (densidade, volume e tamanho do poro, porosidade e área superficial) que confirmam grande eficiência aos sistemas heterogêneos têm ganhado destaque nos últimos anos (ZHAO *et al.*, 2013).

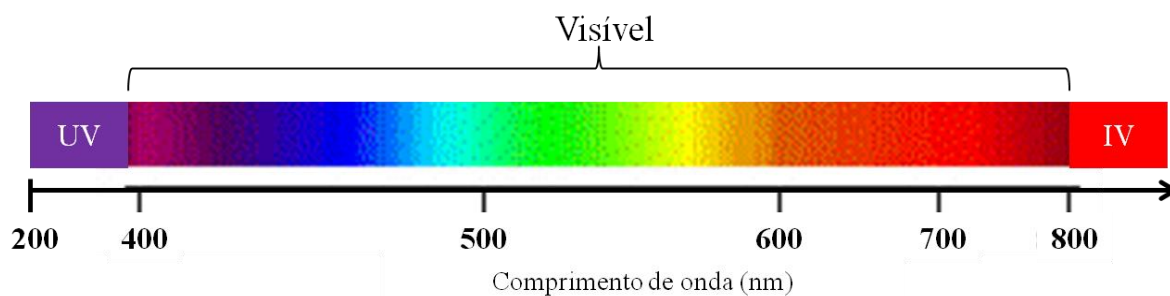
No presente trabalho, são explorados apenas os sistemas de Fenton homogêneo e foto-Fenton. Nos sistemas de foto-Fenton é adicionada uma fonte de luz sob os sistema de Fenton, seja ela artificial ou natural. A irradiação provoca o deslocamento de um elétron do átomo de Fe^{3+} que o reduz a Fe^{2+} , a partir daí, um radical hidroxila é formado e o Fe^{2+} produzido pode levar à formação de outros radicais oxidantes. As Equações 3.4; 3.5 e 3.6 revelam o caminho de

regeneração do Fe^{2+} nesse sistema, e a equação 3.7 representa uma outra reação que pode ocorrer nos sistemas irradiados (TARR, 2003), na qual espécies ferrosas foto-ativas geram radicais HO^\bullet , mesmo na ausência de H_2O_2 :



A capacidade de absorção de luz pelos compostos de ferro no foto-Fenton varia de acordo com o composto químico no qual ele se encontra, sendo alguns compostos ferrosos capazes de absorver o espectro visível que inclui o espectro luminoso (**Figura 3.3**) emitido pelo sol e que atinge a superfície terrestre (<5% UV-B: 315-280 nm e UV-A: 315-400 nm, sendo UV-A> UV-B e os restantes 95% UV-Vis: > 400 nm) (PÉREZ *et al.*, 2002; CARRA *et al.*, 2013). Isso possibilita a utilização da luz solar, no foto-Fenton-solar, sendo o composto $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ o composto ferroso mais foto-reativo (Equação 3.7).

FIGURA 3.3 - Espectro luminoso UV e Visível.



A possibilidade de utilizar a radiação proveniente do sol no tratamento de efluentes é uma alternativa interessante no contexto econômico atual, pois ela explora uma fonte alternativa de energia e leva à redução dos custos energéticos associados ao processo de tratamento por foto-Fenton (MONTEAGUDO *et al.*, 2012). O potencial de utilização da radiação solar é ainda maior em países tropicais, como o Brasil, que recebe níveis altos de radiação durante todo o ano (MARCELINO *et al.*, 2015). Entretanto, essa tecnologia ainda é pouco explorada em nosso país.

Além da fonte luminosa, para que seja atingida a maior eficiência dos sistemas Fenton ou foto-Fenton homogêneos deve-se observar as concentrações de cada um dos reagentes (Fe^{2+} ; Fe^{3+} e H_2O_2) e algumas características da reação, como pH (ácido) e razão molar matéria orgânica/ferro (SOON e HAMEED, 2011). Essas condições variam de acordo com as características do efluente a ser tratado: maior a quantidade de matéria orgânica e compostos recalcitrantes em sua composição, maior o volume de reagentes a ser utilizado.

Os mecanismos prevaletentes no sistema Fenton variam de acordo com a proporção de reagentes utilizada. Quando há uma massa superior de peróxido em relação ao ferro prevalece a oxidação como fator de degradação dos poluentes. Todavia, se o catalisador (Fe^{2+}) excede o precursor de oxidantes (H_2O_2) a coagulação é o mecanismo predominante de remoção de carga orgânica no sistema (WANG *et al.*, 2008).

WANG *et al.*, (2008) obtiveram 52% de redução de matéria orgânica com uma razão 2:1 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) em massa. Já outros autores reportam melhores resultados com relações diferentes, como 5:1 (FONSECA, 2007) ou 1:8 (FONGSATITKUL *et al.*, 2004). PAPIC *et al.* (2009) confirmaram o encontrado por Fonseca (2007) ao testarem diferentes razões (1:5; 1:10; 1:20; 1:100) obtendo maior eficiência ao utilizar a razão de 1:5 no foto-Fenton homogêneo. Nesse último trabalho, também foram observadas diferenças em relação a porcentagem de mineralização e descoloração obtidas para cada um dos corantes testados.

Todavia, o uso de reagentes em excesso pode ser prejudicial ao sistema. O H_2O_2 , se excedente, pode desencadear o efeito sequestrador de radicais hidroxila (“*scavenger effect*”) (AMORIM *et al.*, 2009) com consumo acelerado do radical HO^\bullet e formação de uma espécie menos oxidante (HO_2^\bullet), sem degradação efetiva da matéria orgânica. Logo, as condições de reação devem ser otimizadas para cada tipo de efluente a fim de se garantir a eficácia do tratamento. A Equação 3.8 descreve o consumo de HO^\bullet quando há reagente em excesso (TARR, 2003).



A **Tabela 3.5** lista alguns trabalhos a cerca do tratamento do efluente têxtil pelos processos de foto-Fenton e foto-Fenton solar.

TABELA 3.5 – Trabalhos publicados com a utilização de foto-Fenton solar no tratamento do efluente têxtil.

Efluente	Tratamento(s) proposto(s)	Condições experimentais	Resultados	Autor
Efluente têxtil real (COD = 382 mg.L ⁻¹ ; DQO = 1020 mg.O ₂ .L ⁻¹)	H ₂ O ₂ /UV; TiO ₂ /UV; TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-Vis (FFS)	FFS: CPC semi piloto = 35L (melhor condição) Foto-Fenton: [Fe ²⁺]: 20, 80, 100 ou 120 mg.L ⁻¹ ; pH=2,6-2,9 Fotocatálise: [TiO ₂] = 200 mg.L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = mantido entre 200 e 500 mg.L ⁻¹	O foto-Fenton solar se mostrou o mais eficaz entre todos os processos testados. Concentração ótima de Fe ²⁺ de 100 mg.L ⁻¹ : mineralização obtida foi de 89% e a descoloração de 98%. A quantidade de radiação acumulada necessária no TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV é o dobro daquela para atingir a mesma mineralização no foto-Fenton solar, devido à acidificação.	(VILAR <i>et al.</i> , 2011)
Solução sintética de corantes azo DR1 e DY3 e produtos auxiliares	Eletro-Fenton e Foto-eletro Fenton solar	4 horas de reação pH de reação: 2 a 6. A corrente elétrica também foi avaliada com variações testadas de: 15, 20, 20, 50, 80 mHz. A concentração dos corantes: 50-200 mg/	A descoloração e mineralização completas foram atingidas apenas no sistema SPEF com baixo gasto energético se comparado ao EF. O Ác. carboxílicos formados foram Ác pirúvico, oxálico e oxâmico. Ácido Oxálico e Oxâmico formados da clivagem do anel de benzeno ligado ao metano. Ácido oxâmico, também proveniente da clivagem dos grupos azo, amina e amida. Ácidos Oxalico e Oxamico são os últimos produtos de degradação.	(SALAZAR <i>et al.</i> , 2011)
Efluente têxtil real (COD = 264 mg.L ⁻¹ ; DQO = 496 mg.O ₂ .L ⁻¹)	UV; H ₂ O ₂ /UV; TiO ₂ /UV; TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-Vis	Reator de bancada (SUNTEST) = 1L; radiação (28; 44 e 68 W.L ⁻¹) CPC semi piloto = 15L (melhor condição) Fotocatálise: [TiO ₂] = 200 mg.L ⁻¹ Foto-Fenton: [Fe ²⁺]: 60 mg.L ⁻¹ ; pH=2,8 [H ₂ O ₂] = 500 mg.L ⁻¹ (inicial) - mantido entre 100 e 500 mg.L ⁻¹	O foto-Fenton solar se mostrou o mais eficaz entre todos os processos testados com 70% de mineralização. Valores de radiação mais altos levaram a mesma taxa de mineralização, mas mais rapidamente. Foi constatado que o aumento da temperatura até 42 °C aumenta a solubilidade do ferro, mas o aumento excessivo pode levar à sua precipitação.	(MANENTI, D. <i>et al.</i> , 2015)

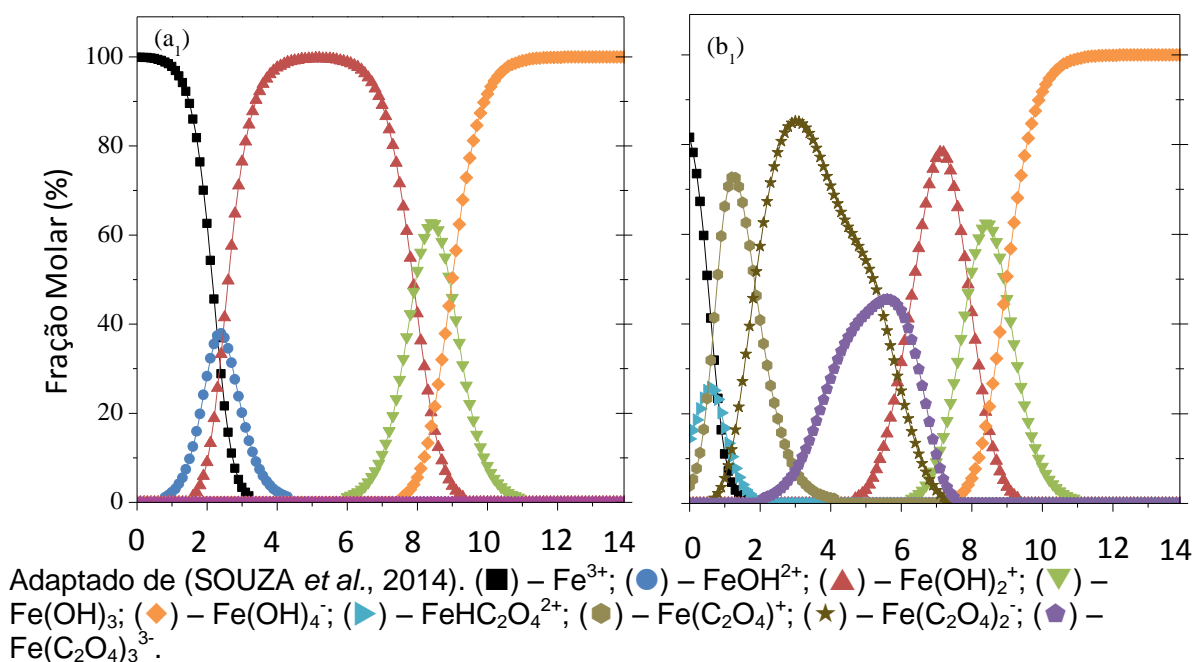
TABELA 3.5 – Trabalhos publicados com a utilização de foto-Fenton solar no tratamento do efluente têxtil (continuação).

Efluente	Tratamento(s) proposto(s)	Condições experimentais	Resultados	Autor
Solução sintética simulando o efluente têxtil de tingimento azul, amarelo ou vermelho e auxiliares (COD = 973-1150 mg.L ⁻¹ ; DQO = 2089-2388 mg.O ₂ .L ⁻¹)	Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton solar	Reator de bancada = 200 mL; Radiação: 300-400 nm CPC semi piloto = 5L, pH=3 [Fe ²⁺]: 0,37 g.L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 6,05 g.L ⁻¹	O sistema de Fenton não se mostrou eficaz na degradação dos compostos presentes no efluente, devidos complexação com o citrato. A exposição à radiação UV-A aumenta em 70% a remoção de COT nos primeiros 120 min. O foto-Fenton solar se mostrou eficaz no tratamento dos efluentes (75-79%) . Não houve diferença entre a adição dos reagentes de modo fracionado ou no início da reação. O efluente tratado é passível de ser reutilizado para irrigação na Espanha.	(HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ <i>et al.</i> , 2014)
Efluente têxtil de tingimento (COD = 295 mg.L ⁻¹ ; DQO = 836 mg.O ₂ .L ⁻¹)	Foto-Fenton solar com adição de ligantes que complexam com o Ferro Ácido Oxálico, Ác. Cítrico ou EDDS	Reator de bancada (SUNTEST) = 1L; radiação (28; 44 e 68 W.L ⁻¹) pH= 2,8; 3; 4; 4,5 e 5 CPC semi piloto = 22L (melhor condição); [Fe ²⁺]: 60 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 500 mg.L ⁻¹ (inicial) Ligantes: Ac. Oxálico: 1:3; EDDS e Ac. Cítrico: 1:1	A adição de ligantes diminui a complexação do Ferro com os produtos auxiliares existentes no efluente têxtil. Dentre os ligantes testados, o Ac. Oxálico se mostrou o mais eficaz no tratamento do efluente têxtil. Doses mais elevadas de Ac. Oxálico foram necessárias para que o sistema funcione em pH próximo ao neutro, sendo 1:3 a mais adequado para o pH 2.8	(SOARES <i>et al.</i> , 2015)
Solução sintética simulando o efluente têxtil de tingimento do algodão (COD = 110 mg.L ⁻¹ ; DQO = 346 mg.O ₂ .L ⁻¹) - com e sem Ácido Acético	Tratamento biológico e Foto-Fenton solar mediado por Ferrioxalato	Biológico aeróbio = 1,5 L Reator de bancada (SUNTEST) = 1,5 L; 41,3 W.m ² ; pH= 2,8; [Fe ²⁺]: 20; 40 e 60 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1,5-2,9 mmol.L ⁻¹ CPC semi piloto = 40L (melhor condição), pH=4 [Fe ²⁺]: 40 mg.L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 1.5-2.9 mmol.L ⁻¹ (durante a reação) Ac. Oxálico: 1:3	O tratamento biológico não se mostrou eficiente para a remoção de cor. Produtos auxiliares (M150 e Sandozin NRW LIQ) são responsáveis pela precipitação do Ferro por complexação. Em bancada, as melhores condições de descoloração (99%) e COD (36%) foram [Fe ²⁺]: 60 mg.L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] 1,5-2,9 mmol.L ⁻¹ . A adição do Ferrioxalato melhora a eficiência da reação e não gera lodo. A descoloração é um pouco mais lenta do que o foto-Fenton convencional, e o consumo de peróxido mais rápido. O Ferro se mantém dissolvido em pH entre 2,8 e 4,8. O foto-Fenton solar removeu completamente a cor, e 79% de remoção de COD.	(DOUMIC <i>et al.</i> , 2015)

Uma das limitações do Fenton homogêneo é o pH de operação, que deve estar próximo a 3. Isso exige acidificação do efluente a ser tratado acrescentando o gasto com reagentes. Como alternativa pode-se adicionar ao sistema compostos que complexam com o ferro e mantêm a sua solubilidade mesmo em condições mais próximas às neutras. Tais compostos podem ser o Ácido Oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ou cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), o EDDS ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) ou EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), dentre outros, e são chamados de ligantes (CARRA *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2015). Além disso, a formação de complexos ligante-ferro, evita que haja a complexação corante-ferro, o que garante a oxidação dos mesmos em contrapartida à precipitação.

Quando o ácido oxálico é utilizado como ligante, ocorre a formação dos compostos de Ferrioxalato $\text{Fe}[(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ nesse sistema, como observado para os trabalhos de DUOMIC *et al.*, (2015) e SOARES *et al.*, (2015) listados na Tabela 3.4. A **Figura 3.4** abaixo mostra a especiação das diferentes espécies de ferro de acordo com o pH do meio, sem (**Figura 3.4a**) e com o ácido oxálico (1:3) (**Figura 3.4b**). De acordo com os gráficos percebe-se uma predominância dos complexos $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ em pH entre 2 e 4 quando na ausência do oxalato, enquanto que na presença desse composto de elevada foto-atividade predomina, em concentrações maiores no pH entre 6 e 8.

FIGURA 3.4 – Digramas de especiação do Ferro em relação ao pH.



Adicionalmente, os complexos ferrioxalato absorvem uma fração maior do espectro luminoso irradiado pelo sol (até 580 nm) do que os íons ferrosos hidroxilados (SOUZA *et al.*, 2014). É

importante observar que a razão de ferro:oxalato para a realização desses sistemas deve estar em torno de 1:3 (VEDRENNE *et al.*, 2012) para que a eficiência do sistema seja máxima em pH próximo a 4, sendo que doses superiores do ligante oxalato são necessárias em pH acima de 4 (SOARES *et al.*, 2015).

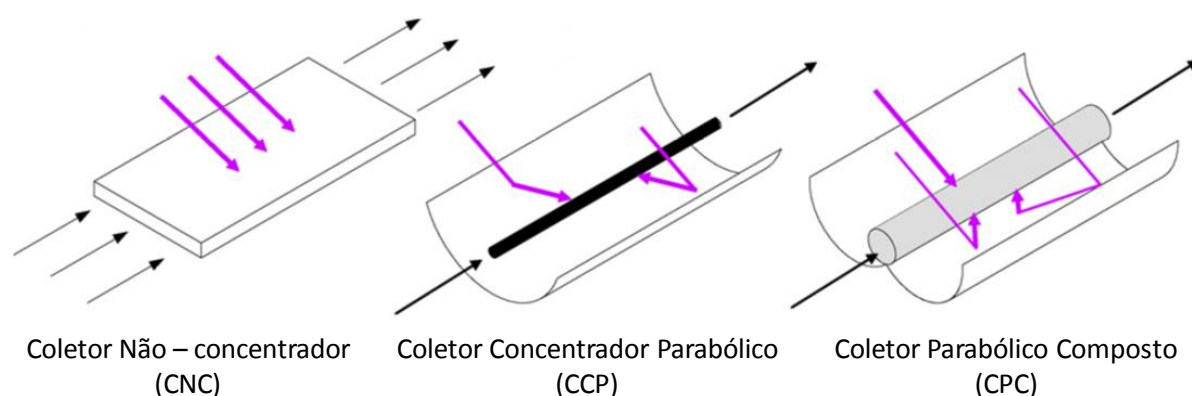
Apesar da eficiência do sistemas de foto-Fenton e foto-Fenton solar na degradação de efluentes têxteis, algumas limitações desses processos no tratamento desse tipo de efluente tem sido apontadas: (i) a cor dos efluentes têxteis pode reduzir a penetração de luz e influenciar negativamente a eficácia dos processo irradiados; (ii) dependendo do tipo de tecido processado, o efluente pode ser alcalino, o que requer o gasto de acidificantes e neutralizantes antes e após a aplicação do tratamento, onerando os custos do processo; (iii) alguns corantes podem complexar com o ferro, causando sua precipitação o que diminui a disponibilidade desse reagente no sistema e, conseqüentemente, a formação de HO[•]; (iv) a presença de íons inorgânicos em altas concentrações podem consumir radicais HO[•] ou evitar a formação dos mesmos.

3.2.3 Reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto (CPC)

A utilização da irradiação solar como fonte de luz nos processos de fotocatalise solar surge como uma opção na redução de custos associados aos POA, por utilizar uma fonte alternativa de energia. Dentre os passos mais importantes para a consolidação dessa tecnologia estão o *design* apropriado dos reatores e o teste de semicondutores (TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, etc) a serem utilizados para a aplicação dos POA solares em diferentes escalas (laboratorial, semi piloto e piloto) (MALATO *et al.*, 2009).

O projeto de um foto reator para a aplicação de POA solares deve considerar alguns princípios básicos: a concentração da luz UV; a possibilidade de controlar a temperatura até um limite máximo de 40°C, de maneira a evitar a perda de compostos voláteis ou a precipitação de alguns reagentes, como, por exemplo o ferro, que pode precipitar em temperaturas acima de 60°C, a depender da sua concentração inicial (ZAPATA *et al.*, 2010); a intensidade luminosa e o fator de concentração de irradiação (R_c) na superfície do reator, que deve ser máximo ($R_c=1$) (MALATO *et al.*, 2009). Alguns tipos de coletores solares foram desenvolvidos e se diferem de acordo com a superfície coletora, podendo ser concentradores ou não (**Figura 3.5**).

FIGURA 3.5 – Tipos de design de coletores para reatores solares.



Adaptado de (MALATO *et al.*, 2009).

Se comparados aos coletores não concentradores (CNC), os reatores concentradores (CCP e CPC) apresentam vantagens, uma vez que eles trabalham em fluxo turbulento e requerem menores áreas de exposição.

Dentre as três opções apresentadas acima, o Coletor Parabólico Composto (CPC) torna-se o mais atraente. Os reatores do tipo CPC, quando projetados e construídos corretamente de acordo com os parâmetros especificados por MALATO *et al.*, (2009), podem concentrar a radiação incidente no reator em sua totalidade (radiação direta e difusa) de maneira mais eficaz. Desse modo, há uma maior eficiência quântica associada a esse tipo de reator, uma vez que não há sombras formadas no entorno dos tubos por onde circula o efluente ou solução a ser tratado(a) (ALFANO *et al.*, 2000).

Todos os trabalhos listados na Tabela 3.4 (Seção 3.2.1) que envolvem a aplicação de foto-Fenton solar em escala semi piloto foram realizados em reator do tipo CPC. Uma das justificativas para esse fato é que a concentração máxima da luz é essencial para possibilitar o tratamento do efluente têxtil em sistemas solares, uma vez que a cor desse efluente pode limitar a absorção de radiação pelos reagentes (DOUMIC *et al.*, 2015). Entretanto, tendências recentes apontam para novidades no que diz respeito ao design de reatores solares para a descontaminação de outros tipos de poluentes, como, por exemplo, os micropoluentes emergentes (RIVAS *et al.*, 2015).

Apesar do Brasil ser um país tropical que apresenta um enorme potencial para a aplicação de sistemas solares no tratamento de água e efluentes, o número de trabalhos desenvolvidos em nosso país com a utilização dessa tecnologia ainda é incipiente (MARCELINO *et al.*, 2015).

O presente estudo é o primeiro trabalho desenvolvido, em sua totalidade, em território nacional e que objetiva o tratamento de efluente têxtil real a partir da utilização de foto-Fenton solar em reator do tipo CPC. Considerando o contexto econômico atual de incentivo à utilização de fontes alternativas de energia, esse tipo de iniciativa é importante, uma vez que ela representa um passo em direção à consolidação dessa tecnologia no Brasil.

3.3 Legislação aplicável ao tratamento de efluentes têxteis e requisitos para reuso

Ainda não existem no Brasil instrumentos legais ou normas técnicas quaisquer que disponham única e exclusivamente sobre o reuso de água na indústria têxtil. Em termos de exigências oficiais sobre o tratamento do efluente têxtil, os padrões de lançamento são aqueles que mais se relacionam com o tema. Desse modo, a presente sessão tratará inicialmente dos padrões de lançamento aplicáveis às atividades industriais, ou especificamente à indústria têxtil. Posteriormente, algumas exigências já reportadas na literatura sobre a qualidade da água apropriada para reuso na indústria têxtil serão mencionadas.

O cumprimento à legislação de lançamento de efluentes é uma das motivações para a instalação de tecnologias de tratamento terciário, como, por exemplo os POA, na indústria têxtil. Afinal, a atividade industrial é periodicamente fiscalizada pelos órgãos ambientais para garantir a execução dos padrões de lançamento e manutenção da qualidade dos corpos d'água locais e nacionais (BRASIL, 2011).

A nível nacional, a Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) que complementa a Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005), determina os padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Já a nível estadual, o documento vigente é a Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG 1/2008 (MG, 2008). Os limites são semelhantes entre si, porém, existem divergências para alguns parâmetros. Deste modo, devem ser considerados os valores mais restritivos. A **Tabela 3.6** revela os padrões de lançamento existentes para variáveis de relevância para o presente trabalho.

TABELA 3.6 - Padrões estaduais e nacionais para o lançamento de efluentes em corpo d'água.

Parâmetro	Unidade	COPAM 1/2008	CONAMA 430/2011
Padrões de emissão			
pH	-	6 a 9	5 a 9
Temperatura	°C	< 40*	< 40*
Materiais sedimentáveis	mL.L ⁻¹	≤ 1	≤ 1
Regime de lançamento	vazão média/atividade diária	≤ 1,5x	≤ 1,5x
Óleos minerais	mg.L ⁻¹	≤ 20	≤ 20
Óleos Vegetais e gorduras animais	mg.L ⁻¹	≤ 50	≤ 50
	mg.L ⁻¹	≤ 60	
DBO	Tratamento	Redução ≥ 75%	Redução ≥ 60%
	Média anual	85%	-
DQO	mg.L ⁻¹	≤ 180	-
DQO (efluentes têxteis)	mg.L ⁻¹	≤ 250	-
Substâncias tensoativas	mg.L ⁻¹	2	-
SST	mg.L ⁻¹	≤ 100	-
Ferro dissolvido	mg.L ⁻¹	≤ 15	≤ 15
Cloreto	mg.L ⁻¹	≤ 250	≤ 250

*Não deve exceder 3°C no limite da Zona de mistura.

É importante destacar que a legislação do estado de Minas Gerais possui um padrão específico de DQO referente à indústria têxtil que é superior àquele existente para outras indústrias. Outro padrão que merece destaque é o Ferro dissolvido já que o tratamento por Fenton ou Foto-Fenton homogêneo pode gerar concentrações superiores dessa substância, com necessidade de aplicação de um tratamento posterior para coagulação do mesmo previamente ao lançamento do efluente (SOON e HAMEED, 2011). Há ainda uma exigência específica para as indústrias que trabalham com corantes antrópicos, a qual define que ele seja “virtualmente ausente” nos corpos d’água.

Como mencionado anteriormente, não há legislação específica no Brasil que disponha sobre o reuso da água na indústria têxtil brasileira (RESENDE, 2012). Entretanto, a água destinada ao reuso requer maior qualidade do que aquela destinada ao lançamento para evitar danos ao tecido produzido ou à maquinaria ou tubulação industriais.

De acordo com a sua qualidade, a água utilizada na indústria pode ser classificada em três diferentes tipos (alta, média e baixa qualidade) e são destinadas a processos distintos. A água

de alta qualidade deve ser preferencialmente destinada aos processos de tingimento, banhos de acabamento e lavagem e correspondem a cerca de 20% do total da água utilizada na indústria. A água de qualidade mediana pode ser utilizada nos processos de lavagem, que correspondem a cerca de 50-70% do total do volume de água utilizado na indústria a depender do tipo de tecido processado. Já a água de qualidade inferior deve ser utilizada única e exclusivamente na limpeza da maquinaria e da fábrica em geral, não podendo ser utilizada no processamento dos tecidos (VAJNHANDL e VALH, 2014).

A **Tabela 3.7** traz alguns valores citados como limite para qualidade da água de reuso em diferentes fases do processo produtivo têxtil. Nota-se que, quanto mais restrita a qualidade da água para um determinado processo, maior o número de parâmetros a serem monitorados.

TABELA 3.7 – Parâmetros determinados para o reuso de água em diferentes fases da produção.

Parâmetro	Processo*			Documento
	Tingimento	Lavagem	Acabamento	Guia de reuso da água**
DQO (mg.O ₂ .L ⁻¹)	0-160	200		
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	50-200			
Dureza (mg.L ⁻¹)	0-100	100	<5 (n)	25
SDT (mg.L ⁻¹)	100-1000			100
SVD (mg.L ⁻¹)	100-400			
SST (mg.L ⁻¹)	0-50			5
SVS (mg.L ⁻¹)	0-10			
Turbidez (NTU)				
Condutividade (mS/cm)	800-2200			
pH	6,5-8	7-8		
Cor	Sem cor	Sem cor	Sem cor	5
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	100-300	500-2000		
Fe (mg.L ⁻¹)	0-0,3	0,1	<0,1	0,1
Mn(mg.L ⁻¹)	<0,05		<0,05	0,1
Cu (mg.l ⁻¹)	<5	0,05	<0,01	0,01
Zn (mg.L ⁻¹)	<2			
Chumbo (mg.L ⁻¹)	<0,1)			
Cr (mg.L ⁻¹)		0,1		
Nitrato (V) (mg.L ⁻¹)			<50	
Nitrato (III) (mg.L ⁻¹)			<5	

*Adaptado de (VAJNHANDL e VALH, 2014).**(USEPA, 2004)

É importante destacar que os valores apresentados na **Tabela 3.7** são aproximados, uma vez que a exigência pode variar de acordo com o tipo de corante utilizado ou o de tecido processado, podendo ser mais ou menos restritivos. Isso dificulta a determinação de valores

fixos para o reuso, principalmente em indústrias que trabalham com mais de um tipo de tecido, corante ou produto (claro, escuro) (VAN DER BRUGGEN *et al.*, 2004).

Dentre os principais requisitos, a presença de corantes, cor e ferro (USEPA, 2004), bem como de matéria orgânica em excesso (DWAF, 1996), podem provocar manchas indesejadas aos tecidos. A dureza da água utilizada, se acima do desejado, pode gerar problemas operacionais em fases do processo que utilizam sabões como produtos auxiliares, provocando o uso de auxiliares em excesso (USEPA, 2004). Ademais, segundo Ergas *et al.*, (2006), altas concentrações de Cloro inviabilizam o reuso da água na indústria têxtil, levando à necessidade de técnicas de descloração, que podem ser economicamente custosas. Os limites associados à concentrações específicas de nitritos e nitratos são justificados pela interferência desses compostos no tingimento dos tecidos (USEPA, 2004).

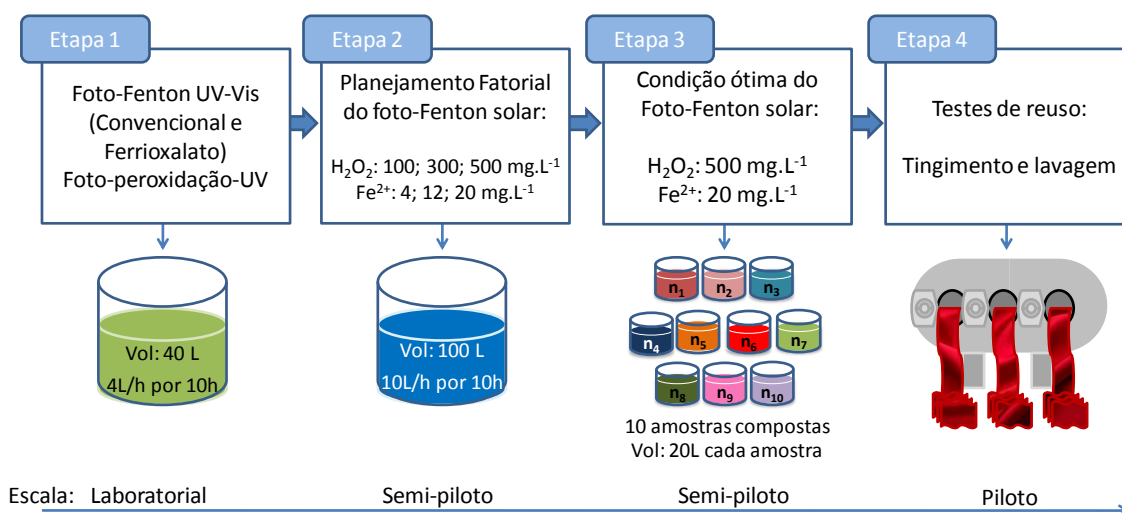
Ribeiro (2009) trabalhou com os processos de Fenton e foto-Fenton utilizando o efluente têxtil real coletado após o tratamento biológico aeróbio existente na indústria têxtil. O efluente tratado obtido foi utilizado em planta piloto para o tingimento de tecidos na indústria (RIBEIRO, 2009). Apesar de alguns parâmetros não terem atingido os padrões de reuso (USEPA, 2004), os testes de reuso apresentaram resultados positivos. O presente trabalho se difere do de RIBEIRO (2009) por propor o tratamento do efluente de lavagem, facilmente segregado do processo produtivo têxtil, e que representa uma linha menos concentrada, permitindo a utilização de menores concentrações de reagentes químicos quando na aplicação do POA. Além disso, o foto-Fenton-solar em escala semi piloto foi testado adicionalmente aos processos de Fenton e foto-Fenton.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem e coleta

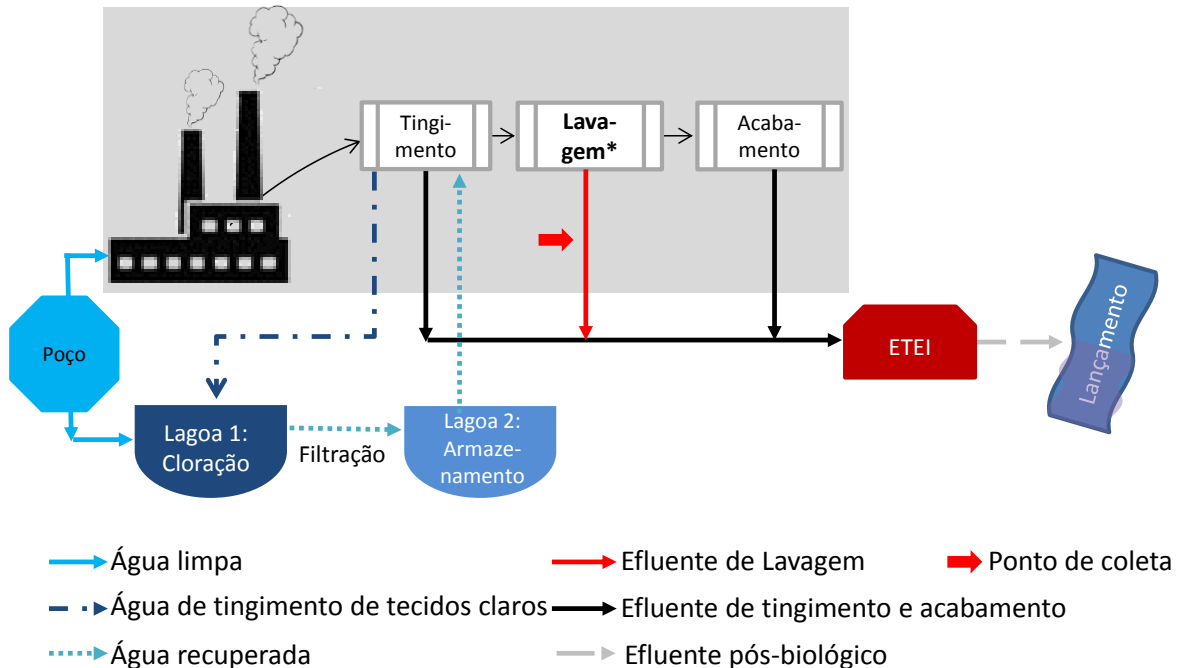
Para que os objetivos propostos nessa pesquisa fossem alcançados, a metodologia foi dividida em quatro etapas como detalhado no fluxograma abaixo (**Figura 4.1**).

FIGURA 4.1 – Fluxograma representativo das etapas desenvolvidas no presente trabalho.



A indústria têxtil na qual o efluente foi coletado localiza-se na Região Metropolitana de Belo Horizonte. A empresa de grande porte tem uma produção média equivalente a 300 toneladas de tecido acabado/mês e consome cerca de 30 mil m^{-3} de água mensalmente. A água utilizada pela empresa em seu processo produtivo é proveniente de duas fontes principais: água de poço (“limpa”) e a água industrial (“recuperada”). A **Figura 4.2** ilustra o caminho das águas limpa e industrial no processo produtivo.

FIGURA 4.2 – Fluxo de água no processo produtivo da indústria têxtil em questão.



*Efluente explorado no presente trabalho

A água proveniente do poço tubular (água limpa) é utilizada no tingimento de tecidos claros, no refeitório, higienização e limpeza e também bombeada para a Lagoa 1 para ajustes de nivelamento e vazão. Após a produção dos tecidos claros o efluente produzido segue para a primeira lagoa de recuperação onde ocorre desinfecção por adição de hipoclorito de sódio. Em seguida, o efluente passa por um sistema de gradeamento seguido de três filtros de areia e um filtro de membranas, e é armazenado em uma segunda lagoa de recuperação, sendo denominado água “recuperada”. A água recuperada retorna ao processo produtivo para o tingimento de tecidos escuros, os quais passam por um processo de lavagem gerando o efluente de lavagem que é o foco de estudo no presente trabalho.

Atualmente, o efluente gerado do tingimento e lavagem dos tecidos escuros é destinado diretamente ao tratamento biológico de lodos ativados na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI) de onde, após o tratamento, é lançado ao corpo d’água com uma vazão média de $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. O corpo receptor do efluente é o ribeirão Areias, que deságua na bacia do rio das Velhas. No local de lançamento, o corpo d’água afluente é enquadrado como Classe 2 (MG, 2008).

Sendo assim, o efluente utilizado no presente trabalho é o efluente da lavagem de tecidos de algodão e viscose tingidos de tons escuros (Figura 4.1). A geração desse efluente corresponde

a uma vazão de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. As coletas foram feitas diretamente na saída da máquina de lavagem. Primeiramente foi realizada uma coleta de 40 litros para a realização da Etapa 1, coletados de maneira composta a partir de alíquotas de 4 litros a cada hora de produção, durante 10 horas. Para as Etapas 2 e 3 subsequentes, coletas compostas distintas do efluente de lavagem foram realizadas, totalizando 100 litros coletados durante 10 horas de produção ($10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) para a Etapa 2, e 10 amostras distintas de 20 litros cada para a Etapa 3 ($2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, durante 10 horas).

Após a coleta as amostras foram devidamente estocadas em câmara fria a 4°C e mantidas sob refrigeração até à sua utilização.

4.1.1 Métodos analíticos

A caracterização físico-química dos efluentes, assim como as análises de acompanhamento dos tratamentos propostos, foram realizados com base nos métodos padronizados pela *American Health Public Association* (APHA *et al.*, 2005) listados na **Tabela 4.1**, juntamente com os principais equipamentos utilizados para a realização dos mesmos.

A quantificação do peróxido de hidrogênio residual, feita para todas as alíquotas extraídas durante as reações de POA, foi realizada de acordo com o método colorimétrico do metavanadato, estabelecido por NOGUEIRA *et al.*, {, 2005 #84}. Para tal, 1 mL do efluente têxtil em processo de tratamento é retirado do reator no local próprio para amostragem e imediatamente inserido em tubo de vidro contendo a solução de metavanadato ($62 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,058 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em uma razão de 1:8 mL. A presença de peróxido é detectada por uma coloração marrom-avermelhada que é quantificada em espectrofotômetro ($\lambda = 450 \text{ nm}$). O valor da absorbância (nm) é associado a uma concentração específica de H_2O_2 residual de acordo com uma curva previamente estabelecida com concentrações conhecidas de H_2O_2 . De maneira a garantir que a absorbância do efluente têxtil não interferiria na quantificação do H_2O_2 residual, foram feitos dois “brancos” distintos, um com a solução ácida (1 mL; padrão para amostras incolores) outro com o efluente têxtil (1 mL; amostra não tratada e sem peróxido).

Todas as reações de POA realizadas nesse trabalho, que utilizam o peróxido de hidrogênio como reagente, foram interrompidas por meio da adição de 5% (v/v) da solução da enzima

catalase (SIGMA-ALDRICH-Catalase from *bovine liver*, CAS Number: 9001-05-2, C9322), a 460 mg.L⁻¹ em tampão fosfato 0,04M, como descrito por (POOLE, 2004), após a neutralização das amostras com NaOH (0,1M) para remoção do H₂O₂ residual.

TABELA 4.1 – Parâmetros físico-químicos de caracterização, métodos analíticos e equipamentos utilizados (APHA, 2005).

Parâmetro	Unidade	Método Analítico	Padrão APHA/Referência	Equipamento Utilizado
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg.O ₂ /L	Colorimétrico	APHA 5220 D	Espectrofotômetro (HACH DR 2000)
Carbono Total (CT)	mg/L			Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadizu TOC -V CPN)
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	mg/L			
Carbono Inorgânico (CI)	mg/L			
pH		Potenciométrico	APHA 4500-H ⁺ B	pHmetro (Digimed DM-22)
Alcalinidade Total	mgCaCO ₃ /L	Titulometria potenciométrica	APHA 2320 B	
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	Titulométrico	APHA 2340 C	
Condutividade	µS/cm	Potenciométrico	APHA 2510 B	Condutivímetro (Hach)
Sólidos Totais	mg/L	Gravimétrico, 180°C	APHA 2540 C	Estufa
Sólidos Fixos	mg/L	Gravimétrico, 105°C	APHA 2541 C	
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg/L		Roder e Rodi, 1981	
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg/L		APHA 4500-NO ₂ B	
Cloreto (Cl ⁻)	mg/L		APHA 4500-Cl ⁻ B	
Sulfato (SO ₄ ⁻)	mg/L	Cromatografia Iônica	APHA 4500-SO ₄ ²⁻ E	Cromatógrafo Iônico (850 Professional IC Metrohm)
Brometo (Br ⁻)	mg/L		APHA 4500-BrO E	
Fluoreto (F ⁻)	mg/L		APHA 4500-FI ⁻ E	
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	mg/L		APHA 4500-PO ₄ ³⁻ E	
Nitrogênio Amoniacal	mg/L		APHA 311 C	
Absorbância	-	Leitura no λ máximo Integral da abs (400-900 nm)		Espectrofotometro AJ Micronal AJX-3000 PC

4.1.1.1 Avaliação dos subprodutos de degradação

As análises dos produtos de degradação formados das amostras retiradas ao longo dos tratamentos estudados foram realizadas, após o ajuste do pH para o valor entre 7,0-7,5, e adição da solução de catalase.

A análise de subprodutos de degradação foi feita em cromatografia iônica líquida em *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). A metodologia utilizada permite a identificação de ácidos carboxílicos de cadeia curta como descrito por MOREIRA *et al.*, (2013). A coluna utilizada foi uma BioRad Aminex HPX-87H, 300mm x 7.8mm, a 35° C em comprimento de onda equivalente a 210 nm. Amostras de 20 µl de efluente extraídas em diferentes tempos de reação e previamente filtradas (0,45µm; Sartorius) foram injetadas em cromatografia líquida. A fase móvel utilizada foi uma solução 4mM de Ácido Sulfúrico em fluxo equivalente a 0,6 ml.min⁻¹. As corridas foram conduzidas por 24 minutos e os ácidos carboxílicos utilizados como padrões nesse trabalho foram: Ácido Oxálico (Synth), Ácido Acético (Synth), Ácido Fórmico (Synth), Ácido Propiônico (MERCK), Ácido Butírico (MERCK), Ácido Isobutírico (MERCK) e Ácido Málico (Synth). Para as Etapas 1 e 2 do presente trabalho as soluções padrão preparadas de cada um desses ácidos possuíam concentração equivalente a 0,1 mol.L⁻¹ de maneira a garantir a identificação correta dos picos detectados. Na Etapa 3, foi realizada uma curva de calibração com diferentes diluições desses ácidos que variaram de 0,01 a 10 mol.L⁻¹, em triplicata, o que permitiu a quantificação dos ácidos formados.

4.1.1.2 Avaliação da toxicidade aguda

A toxicidade aguda foi avaliada utilizando o procedimento descrito na norma técnica da ABNT:NBR 15411-3 (BRASIL, 2012), e as instruções do fabricante do aparelho Microtox® Model 500 Analyser (SDI), de acordo com o descrito por REIS (2014). A bactéria *Aliivibrio fischeri* liofilizada em uma concentração de 10⁸ células por ampola foi resuspensa em solução de reconstituição fornecida pelo fabricante no kit comercial. Na sequência, uma diluição seriada (NaCl 2%) foi realizada com cada uma das amostras. Não foi necessário ajuste do pH, uma vez que elas foram neutralizadas imediatamente após a extração das alíquotas durante as reações de foto-Fenton, nem tampouco o ajuste da salinidade das mesmas. Em seguida, as soluções diluídas das amostras foram adicionadas à bactéria e a leitura da fluorescência foi realizada após 5, 15 e 30 minutos de exposição das bactérias às diferentes diluições de cada uma das amostras. Para cada um dos testes realizados, há um controle, no qual a bactéria é

exposta à solução de diluição (NaCl 2%). A partir do resultados de luminescência, é realizado o cálculo do efeito tóxico das amostras por meio do Software MicrotoxOmni 4.1 que os compara com a luminescência do grupo controle de acordo com a Equação 4.1:

$$\% \text{ inibição} = (100 * IO * It) / IO \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Na qual “IO” se refere à luminescência da bactéria em tempo zero ($t=0$) e “It” é a luminescência após um tempo (t) de exposição à amostra. No teste utilizado, o Basic Test, a dose máxima de exposição da amostra à bactéria é de 81,9% e os resultados calculados pelo software estão expressos em CE50 (30 minutos), uma vez que o tempo de 30 minutos é o tempo de exposição que garante os resultados mais confiáveis. A CE50 representa a concentração de amostra que causa efeito expressivo em 50% da população estudada. Logo, menor a CE50, maior a toxicidade da amostra. Para que os resultados fossem expressos de maneira direta, os resultados de CE50 foram convertidos a Unidade de Toxicidade Aguda (U.T.a) de acordo com a Equação 4.2. Desse modo, maior a U.T.a, mais tóxica a amostra e vice-versa.

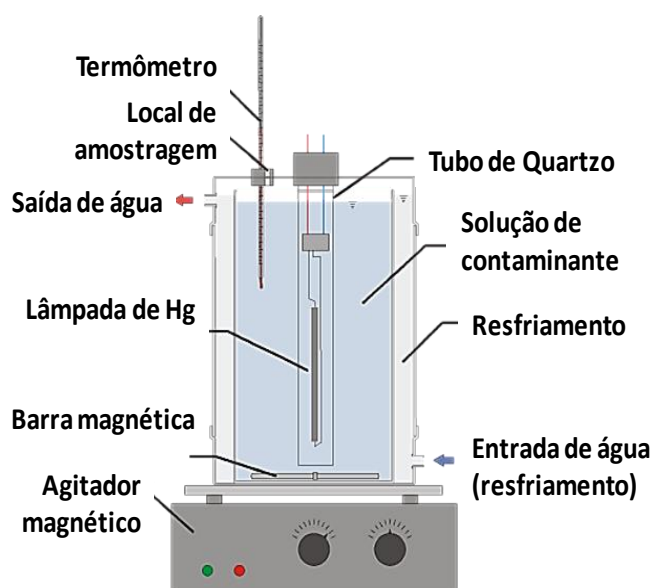
$$U.T.a = 100/EC50 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

4.2 Etapa 1: Experimentos de bancada - fotoperoxidação UV e foto-Fenton (UV-Vis)

4.2.1 Condições experimentais em laboratório

O efluente coletado na primeira Etapa foi utilizado para os ensaios preliminares de fotoperoxidação UV (254 nm) e Foto-Fenton (UV-Vis; >300nm) de bancada. Nesta etapa foram realizados em um foto reator de bancada, com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W, conforme apresentado na **Figura 4.3**. Todas as reações foram conduzidas por um tempo total de 120 minutos e a temperatura foi mantida constante à 25°C, com agitação a 100 rpm para todos os experimentos. O volume de efluente utilizado foi de 900 mL para cada um dos sistemas testados. Neste reator a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão pode ser recoberta com um tubo de quartzo para permitir a passagem da luz UV (254 nm) e visível, ou por um tubo de vidro de borossilicato para permitir a passagem da luz visível (> 300 nm).

FIGURA 4.3 – Esquema ilustrativo do foto reator utilizado nos experimentos de bancada (FONTE: AMORIM *et al.*,(2013)).



Para todos os sistemas testados em bancada, amostras foram retiradas nos intervalos de: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, e 120 minutos para o monitoramento da DQO ($\text{mg.O}_2\text{.L}^{-1}$), COD (mg.L^{-1}), H_2O_2 residual (mg.L^{-1}) e absorvância máxima ($\lambda=425\text{ nm}$), referente à máxima absorvância do efluente coletado para a Etapa 1. Após a coleta de cada uma das amostras, o pH era imediatamente ajustado à neutralidade ($6,5 < \text{pH} < 7,5$), utilizando-se NaOH ($0,1\text{ mol/L}$) e a solução da enzima Catalase foi adicionada para consumo do H_2O_2 residual. Além disso, tanto as amostras brutas quanto as tratadas foram filtradas em membrana $0,45\mu\text{m}$ (Sartorius) anteriormente às análises de absorvância e COD. A **Tabela 4.2** lista os ensaios realizados em bancada, durante a Etapa 1.

TABELA 4.2 – Processos testados em bancada na Etapa 1 e suas condições experimentais.

Processo	Reagente	Concentração (mg.L ⁻¹)	Radiação	pH	Volume
Fotoperoxidação-UV	H ₂ O ₂	100	UV (254 nm)	6,5-7	
Foto-Fenton Convencional	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	100:4	UV-Vis (> 310 nm)	3	900 mL
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	100:20			
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	300:12			
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	500:4			
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	500:20			
Foto-Fenton Ferrioxalato	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	100:4	UV-Vis (> 310 nm)	5	
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	100:20			
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	300:12			
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	500:4			
	H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	500:20			
	Ácido Oxálico	80 mg.L ⁻¹			

As reações de fotoperoxidação com radiação UV (254 nm) foram conduzidas no pH original do efluente (6,5-7). O peróxido de hidrogênio foi adicionado em concentração de 100 mg.L⁻¹. Os sistemas de foto-Fenton com irradiação visível (UV-Vis; λ=310 nm) foram testados com variação de dois fatores, as concentrações dos reagentes peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ferro (Fe²⁺) (Tabela 4.2) e seguiram um delineamento experimental (MiniTab 7.0). As concentrações mínima e máxima de reagentes utilizadas foram definidas com base em revisão bibliográfica e trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa. O pH foi acidificado a 3 ou 5 para os sistemas contendo Fe²⁺ (foto-Fenton convencional) ou ferrioxalato (foto-Fenton ferrioxalato), respectivamente. Nos sistemas contendo ferrioxalato (Fe(C₂O₄)), o ácido oxálico (Sigma-Aldrich) foi adicionado em uma concentração fixa equivalente a 80 mg.L⁻¹ independentemente da concentração de Fe utilizada, ou seja, razões distintas de Fe²⁺: Ácido Oxálico (1:20; 1:4 e 3:20) foram testadas de acordo com a concentração de ferro utilizada em cada experimento. Nesses experimentos, o Fe²⁺ e o ácido oxálico foram adicionados ao efluente, que foi submetido a agitação (100 rpm) no escuro durante 15 minutos. Posteriormente houve o ajuste do pH do efluente para 5 e a reação teve início com a adição de H₂O₂ e irradiação visível. Algumas especificações sobre os reagentes utilizados estão listadas na **Tabela 4.3**. De posse dos resultados, a porcentagem de remoção de COD foi a variável utilizada na plotagem do gráfico de superfície resposta e determinação da condição ótima de reação (*Software Statistica 10*).

TABELA 4.3 – Reagentes químicos utilizados nos POA.

Reagente	Fórmula química	Marca
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth
Sulfato Ferroso	FeSO ₄ .7H ₂ O	Synth
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Merck
Catalase	Enzima	Sigma-Aldrich (C9322)
Hidróxido de Sódio	NaOH	Merck
Cloreto Férrico	FeCl ₃	Merck

Diferentemente do que ocorreu nos sistemas de fotólise e fotoperoxidação (UV; 254 nm), a lâmpada utilizada no foto reator de bancada nos testes de foto-Fenton (UV-Vis; > 310 nm) foi uma lâmpada revestida por borossilicato (vidro), a fim de bloquear a radiação UV. Logo, a radiação utilizada foi a UV-Vis (> 310 nm), simulando, assim, a radiação emitida pelo espectro solar.

4.2.2 Levantamento preliminar de custos operacionais dos tratamentos propostos em bancada

O levantamento preliminar de custos operacionais foi realizado para os processos de foto-Fenton (UV-Vis; >310 nm) (convencional e ferrioxalato) testados em bancada. Essa estimativa de custos operacionais foi feita com objetivo de facilitar a decisão do processo a ser utilizado nas próximas etapas desse trabalho. Os preços de reagentes estão apresentados na **Tabela 4.4.** e foram levantados de acordo com os preços de mercado estabelecidos pelos fornecedores de produtos químicos ao laboratório ou à indústria têxtil.

TABELA 4.4 – Preços dos reagentes utilizados nos processos de foto-Fenton convencional e ferrioxalato.

Reagente	R\$.kg ⁻¹
H ₂ O ₂ (35%)	3,4
Fe.SO ₄ .7H ₂ O	1,2
H ₂ SO ₄ (PA)	1,8
NaOH	2,6
H ₂ C ₂ O ₄	14,39

Por ser uma análise apenas preliminar de custos restritos à operação dos sistemas em escala laboratorial, não foram considerados os gastos referentes à construção e/ou instalação dos reatores. As quantias de reagentes necessárias ao tratamento do efluente foram calculadas para 900 ml (volume do reator de bancada) e, posteriormente, adaptadas para 1m³ de efluente. Os volumes de H₂SO₄ e NaOH utilizados em cada um dos processos de foto-Fenton foi calculado considerando o ajuste do pH inicial do efluente de lavagem (8,1) de acordo com a equação do pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$) para o pH de operação do foto-Fenton convencional (pH 3) e ferrioxalato (pH 5) e a posterior neutralização dos mesmos (pH 7). As concentrações dos demais reagentes de foto-Fenton foram calculadas considerando as concentrações das condições ótimas estabelecidas para cada um dos processos de foto-Fenton. Os custos energéticos não foram considerados nessa análise uma vez que as próximas Etapas desse trabalho (2 e 3) utilizaram o foto-Fenton solar que não requer fonte de luz artificial.

4.3 Etapa 2: Experimentos em foto reator solar em escala semi piloto

4.3.1 Projeto do foto reator solar

O foto reator-solar utilizado nas Etapas 2 e 3 é um Coletor Parabólico Composto (CPC) (**Figura 4.4**) que foi projetado pelo grupo GruPOA (Grupo de Estudos sobre a Aplicação de Processos Oxidativos Avançados) de acordo com MALATO *et al.*, (2009).

Para a elaboração do projeto do reator, os parâmetros: ângulo de aceitação (θ_a), fator de concentração da radiação (R_c), dimensões da superfície refletora (Amplitude = A), assim como a espessura e diâmetro da tubulação, foram avaliados e definidos após revisão bibliográfica. A escolha do local de instalação do reator foi feita com base na incidência de radiação solar, possibilidade de acesso e distância dos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (CASTRO *et al.*, 2014).

Os coletores foram montados em vidro borossilicato com baixo teor de ferro, pois esse material apresenta boa resistência química e transmissão da radiação solar, além de apresentar custos reduzidos quando comparado ao quartzo. Foram utilizados cinco tubos de 1,20 m de comprimento cada, com diâmetro externo (d) igual a 50 mm e espessura da parede (e) de 1,8 mm. A escolha do diâmetro foi realizada buscando um valor médio a partir do qual seria possível a penetração da radiação por efluentes com diferentes características. As conexões e

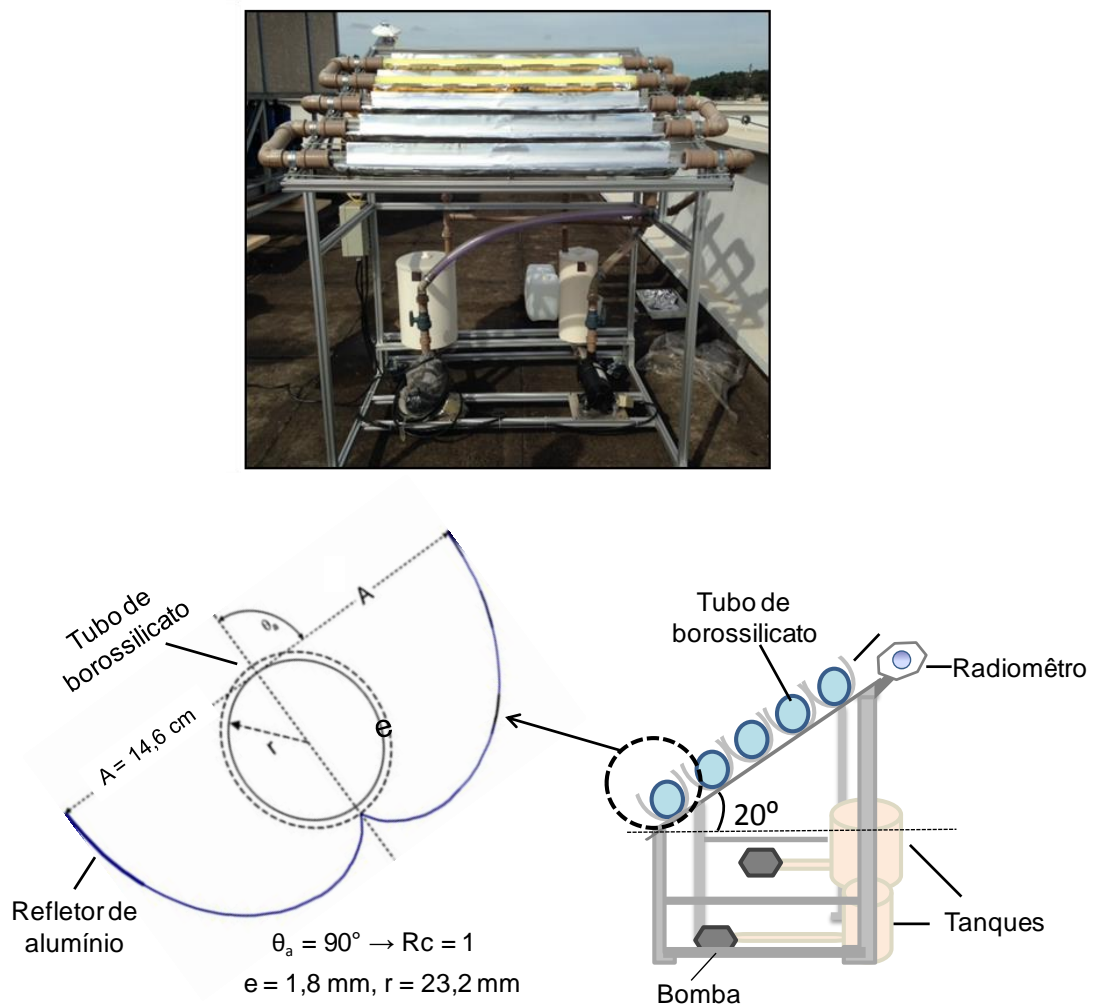
demais tubulações utilizadas foram montadas em CPVC (Cloroeto de Polivinila Clorado), devido ao custo e facilidade de obtenção das peças.

O material adotado para a confecção da superfície refletora foi o alumínio, devido ao seu baixo custo e elevada refletividade no espectro solar. A abertura da parábola da superfície refletora (A), foi obtida a partir da Equação 4.3, proposta por Malato et al. (2009).

$$R_{C,CPC} = (1 / \text{sen } \theta_a) = A / 2\pi r \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Um esquema ilustrativo detalhado do reator CPC é apresentado na **Figura 4.4** que representa essas variáveis juntamente com os demais valores estabelecidos pelo projeto.

FIGURA 4.4 – Foto reator-solar escala semi piloto utilizado nas Etapas 2 e 3 e especificações do seu projeto.



O reator solar está instalado no terraço da Escola de Engenharia da UFMG, com sua face voltada para o norte e apresenta uma inclinação de 20°, correspondente à latitude da cidade de Belo Horizonte. A capacidade total desse reator é de 40 L, podendo operar com volumes distintos sendo de 12 L (2 tubos) e 28 L (3 tubos) ou o total de 40 L.

O fluxo foi estimado em torno 13,14 L.min⁻¹. Acoplado ao CPC foi instalado um radiômetro (Kipp & Zonnen CMP10) que mede a intensidade da energia solar incidente e permite quantificá-la de acordo com a Equação 4.2 descrita por MALATO *et al.*, (2009):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n UV_{G,n} (A_r/V_t) \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Sendo $Q_{UV,n}$ a radiação acumulada em (W.L⁻¹), Δt_n o tempo de reação, t_n o tempo (s) relacionado a uma amostra n específica, V_t o volume total do reator (L); A_r a área irradiada (m²), $UV_{G,n}$ a radiação média (W.m⁻²) medida durante o tempo Δt_n . Desta maneira, é possível realizar a relação entre a quantidade de radiação solar absorvida com a degradação da matéria orgânica.

4.3.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental no foto reator solar foi realizado apenas para o sistema que obteve maior eficiência de mineralização e descoloração em bancada, o foto-Fenton solar convencional (FFS convencional) (pH 3). O volume de efluente utilizado para cada uma das condições foi de 12L. As concentrações dos reagentes testadas foram as mesmas utilizadas em bancada e apresentadas na Tabela 4.3.

As reações de FFS convencional foram conduzidas por 300 minutos em dias ensolarados de verão (10-15h nos meses de Janeiro e Fevereiro de 2015) e amostras foram retiradas nos tempos: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 minutos para o monitoramento de DQO (mg.O₂.L⁻¹), COD (mg.L⁻¹), H₂O₂ residual (mg.L⁻¹) e absorvância (400-900 nm). Após a retirada de cada uma dessas amostras, o pH era imediatamente ajustado à neutralidade (6,5 < pH < 7,5) por meio da adição de NaOH (0,1 mol.L⁻¹), e a solução da enzima Catalase (460 mg.L⁻¹ em tampão fosfato 0,04M) adicionada na proporção de 0,1 mL de Catalase: 1,9 mL de amostra, para que a reação do peróxido de hidrogênio fosse interrompida. Tanto as amostras brutas quanto as tratadas foram filtradas em membrana 0,45µm (Sartorius) anteriormente às análises de absorvância e COD. De posse dos resultados, foi feito o gráfico de superfície

resposta de acordo com as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 utilizadas e a remoção de COD (%) para a determinação da condição ótima de reação (*Software Statistica 10*).

Ainda na Etapa 2, a fim de testar a eficácia do sistema de FFS convencional em relação ao sistema de foto-Fenton solar ferrioxalato (FFS ferrioxalato), a condição ótima determinada para o sistema convencional ($20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$; $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) foi aplicada também para o sistema de FFS ferrioxalato (80 mg.L^{-1} de ácido oxálico) em pH 5. O ácido oxálico foi adicionado ao efluente de lavagem bruto, juntamente com o Fe^{2+} (razão Fe^{2+} : ácido oxálico equivalente a 1:4) e anteriormente ao ajuste do pH e solução ficou em agitação no escuro por 15 minutos. Posteriormente, o pH foi ajustado para 5 e houve a adição de H_2O_2 para dar início à reação.

4.3.3 Análise estatística da incidência da radiação solar

A fim de avaliar se houve diferença significativa entre a radiação solar incidente em cada uma das condições testadas nos experimentos com FFS convencional, os valores obtidos do monitoramento da radiação solar foram comparados utilizando o *Software Statistica 10*. Como a radiação solar incidente (W.m^{-2}) é registrada a cada cinco minutos e cada um dos experimentos foi conduzido por 300 minutos (5 horas), os cinco grupos ($n=60$) foram comparados por Kruskal-Wallis ($\alpha = 5\%$). Além desse teste estatístico, análises de correlação de Spearman entre a radiação solar acumulada (Q) e o consumo de peróxido de hidrogênio foram realizadas para cada uma das condições testadas, com o objetivo de verificar se havia relação significativa entre o comportamento dessas duas variáveis e avaliar a adequação desses dados ao modelo linear (R^2).

4.4 Etapa 3: Avaliação da tratabilidade do efluente têxtil

4.4.1 Determinação do tamanho da amostra (n) que represente a variabilidade do efluente têxtil

No que se refere ao tratamento do efluente têxtil, é de extrema importância que a tecnologia a ser adotada seja validada, a fim de garantir a eficiência do tratamento em um número de amostras que reflita a alta variabilidade desse efluente. Com o objetivo de garantir a representatividade adequada das características reais do efluente têxtil em questão e assim verificar sua tratabilidade diante a tecnologia proposta, o número de amostras (n) foi definido

a partir do método estatístico da iteração (OLIVEIRA, 2012) de acordo com a variabilidade da DQO do efluente de lavagem. Os dados de DQO foram monitorados durante sete dias distintos de produção para o cálculo da estatística descritiva relacionada ao valor desse parâmetro (desvio padrão; média; coeficiente de variação). Para o cálculo do tamanho da amostra foi utilizado um intervalo de confiança de 90%, e um erro admissível de 10%, de acordo com a Equação 4.3 e a **Tabela 4.5**.

$$n = ((t_{\alpha, gl} \cdot C)/E)^2 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

na qual: n = número de amostras; C = coeficiente de variação (DQO) = (s_i / x_i) , em %; E = erro admissível da média estimada por n resultados, em valores relativos (%); t_{α} = *t-Student* para um nível de confiança $(1-\alpha)$ e gl = grau de liberdade (gl = n-1).

TABELA 4.5 – Variância da DQO do efluente de lavagem e cálculo do tamanho da amostra.

Parâmetro	Estatística Descritiva	Cálculo do tamanho da amostra					
DQO (mg.L ⁻¹)	Desvio Padrão	$n = ((t_{\alpha, gl} \cdot C)/E)^2$					
291	60,31	n₀ = 30		n₀ = 9		n₀ = 11	
385		α	0,1	α	0,1	α	0,1
349	Média	gl	29	gl	8	gl	10
316	347,71	IC	90%	IC	90%	IC	90%
330		E	10%	E	10%	E	10%
299	Coeficiente de Variação	$t_{\alpha}; gl$	1,699	$t_{\alpha}; gl$	1,860	$t_{\alpha}; gl$	1,812
464	17,34	n	8,69	n	10,40	n	9,88

IC = Intervalo de confiança; E = erro admissível; gl = Grau de liberdade

De acordo com os valores de n determinados, o número de amostras a ser coletado deveria ser um número $9 < n > 11$. Desse modo, optou-se por um número de 10 amostras compostas. Todas essas amostras foram coletadas em dias distintos de produção em um volume total 20 L cada (2 L.h⁻¹ durante 10 horas). Devido a variabilidade nas cores do efluente, cada uma das 10 amostras apresentou picos de absorvância em um comprimento de onda específico. De maneira a generalizar o valor desse parâmetro, ele foi calculado a partir da integral da absorvância de cada uma das amostras no espectro visível (400-900 nm).

4.4.2 Validação da condição ótima de reação para o foto-Fenton solar

De posse da condição ótima para o processo de FFS convencional (pH 3), cada uma das 10 amostras foi submetida ao tratamento em foto reator solar, em escala semi piloto, por 300 minutos em dias ensolarados de Maio-Setembro de 2015 (no período entre 10 e 15h). As amostras foram nomeadas como N₁, N₂, N_x-N₁₀ e concentrações de reagente utilizadas foram aquelas estabelecidas como condição ótima na Etapa 2 (500 mg.L⁻¹ H₂O₂ e 20 mg.L⁻¹ Fe²⁺). Durante cada uma das reações foram retiradas alíquotas nos mesmos intervalos de tempo descritos na Etapa 2 para o monitoramento de DQO (mg.O₂/L), COD (mg.L⁻¹), H₂O₂ residual (mg.L⁻¹) e absorvância (nm). Sendo que as amostras brutas quanto as tratadas foram filtradas em membrana 0,45µm (Sartorius) anteriormente às análises de absorvância e COD. Além disso, as amostras tratadas (após 300 min de reação) foram caracterizadas novamente de acordo com todos os parâmetros apresentados na Tabela 4.1 a fim de verificar a eficiência do tratamento proposto.

A radiação solar média (W.m⁻²) recebida durante os experimentos foi medida pelo radiômetro acoplado ao foto reator solar e a radiação solar acumulada (kJ.L⁻¹) foi determinada para cada uma das reações. A temperatura (°C) e o pH também foram monitorados durante as reações.

De posse dos valores de COD e DQO obtidos para cada um dos dez experimentos, foi calculado o estado de oxidação do carbono (do inglês *Carbon Oxidation State*, COS) ao longo da reação. O cálculo do COS é realizado de acordo com a Equação 4.4 (CONTRERAS *et al.*, 2003) e indica a eficiência do processo de oxidação.

$$\text{COS} = 4 - 1,5 (\text{DQO}_t / \text{COD}_0) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde, DQO_t representa a DQO da amostra retirada no tempo t (min) e o COD₀ representa o valor do COD inicial do efluente têxtil.

Como controle dos experimentos realizados, para cada uma das 10 amostras coletadas foi realizado também o experimento de Fenton nas mesmas concentrações de reagentes (500 mg.L⁻¹ H₂O₂ e 20 mg.L⁻¹ Fe²⁺), em um JarTest (PoliControl). As reações foram conduzidas por 300 minutos em temperatura ambiente e o consumo de peróxido de hidrogênio foi monitorado durante toda a reação. A DQO(mg.O₂.L⁻¹) e o COD (mg.L⁻¹) foram medidos para amostras brutas e ao final das reações, exclusive para dois efluentes (N₅ e N₆) durante as quais

as variáveis DQO e COD foram medidas periodicamente. Retiradas as alíquotas, o pH foi imediatamente ajustado à neutralidade ($6,5 < \text{pH} < 7,5$) e a solução da enzima Catalase adicionada (460 mg.L^{-1} em tampão fosfato $0,04\text{M}$; $0,1 \text{ mL}$ de Catalase: $1,9 \text{ mL}$ de amostra) para que a reação do peróxido de hidrogênio fosse interrompida.

As análises de formação de subprodutos de degradação (ácidos carboxílicos), descrita no Item 4.1.1.1 desse trabalho foi realizada apenas para a amostra N1. Apesar da metodologia utilizada ter sido a mesma, as soluções padrão dos ácidos carboxílicos foram feitas para concentrações diversas dos ácidos que variaram de $0,5$ a 500 mg.L^{-1} de modo a proporcionar cálculos mais precisos sobre a concentração dos ácidos formados durante o tratamento por FFS convencional.

Após a realização dos testes com todas as 10 amostras, uma amostra adicional foi coletada também de maneira composta ($V_t = 50\text{L}$). Com essa amostra foram conduzidos dois experimentos: o foto-Fenton solar nas condições otimizadas ($\text{pH } 3$; $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$; $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) e a fotocatalise solar ($\text{pH } 6,5$; $1 \text{ g.L}^{-1} \text{ TiO}_2$; $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$). Durante as duas reações foram retiradas amostras nos mesmos intervalos de tempos descritos na Etapa 2 para o monitoramento de COD (mg.L^{-1}) e H_2O_2 residual (mg.L^{-1}). Essas amostras também foram submetidas à análises de toxicidade aguda de acordo com a metodologia descrita no Item 4.1.1.2 desse trabalho.

4.4.3 Comparação das características físico-químicas do efluente tratado com a água “recuperada” da indústria

A fim de avaliar a viabilidade da reutilização dos efluentes tratados por foto-Fenton solar, duas amostras coletadas da água “recuperada” (água de reuso), uma na estação seca e outra na chuvosa (Julho, 2015 e Dez, 2015) foram coletadas na indústria têxtil. A **Tabela 4.6** apresenta a mediana dos valores obtidos a partir da caracterização físico-química dessas amostras.

O número de amostras coletadas para a água recuperada foi reduzido em relação ao número de amostras coletadas para o efluente bruto, devido à baixa variação da composição dessa água em relação aos parâmetros físico-químicos. A comparação quantitativa entre as 10 amostras tratadas por FFS convencional e a água recuperada seria estatisticamente inviável, uma vez que cada uma dessas amostras é proveniente de um tratamento diferente, optou-se pela comparação qualitativa entre elas como um indicativo do potencial de reuso da amostra

tratada pelo tratamento proposto.

TABELA 4.6 – Caracterização físico-química da água recuperada.

Parâmetro	Unidade	Mediana
pH	-	7,1
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	47,7
COD	mg.L ⁻¹	7,9
Absorbância	Int Abs (400-900nm)	4,5
Alcalinidade	mg.eq.CaCO ₃ .L ⁻¹	109,8
Dureza	mg.eq.CaCO ₃ .L ⁻¹	117,7
Condutividade	µS	711,7
Turbidez	NTU	5,6
Sólidos Totais	mg.L ⁻¹	469,5
Sólidos Fixos	mg.L ⁻¹	350,5
Sólidos Voláteis	mg.L ⁻¹	119
Fl ⁻	mg.L ⁻¹	2,2
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	177,2
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	12,5
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	86,1
Br ⁻	mg.L ⁻¹	17,7
PO ₄ ⁻	mg.L ⁻¹	43,9
SO ₄ ⁻	mg.L ⁻¹	64,2

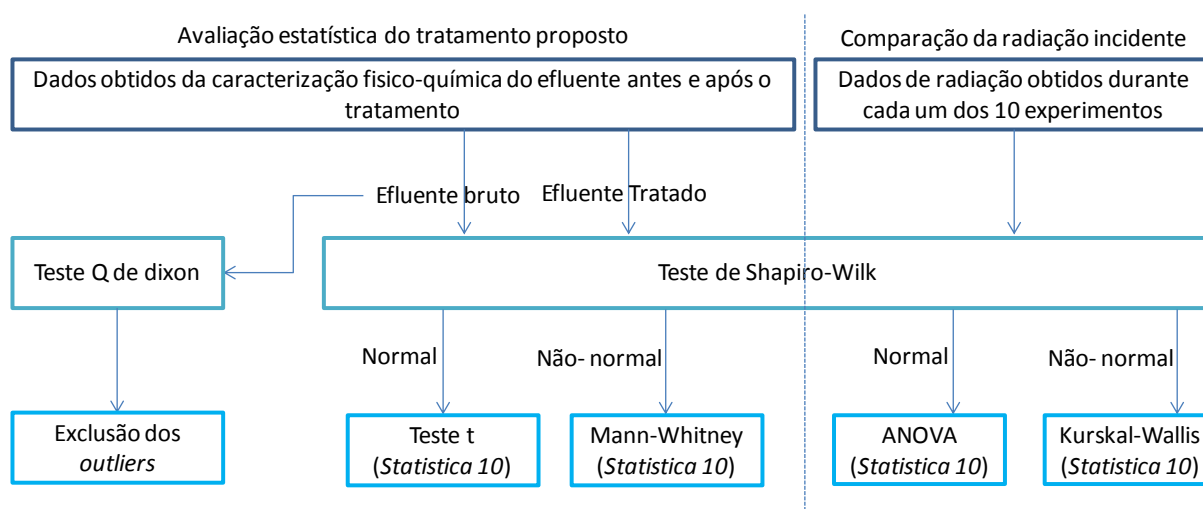
4.4.4 Avaliação estatística do tratamento por foto-Fenton solar

Com o objetivo de avaliar se havia diferença significativa entre as amostras brutas e tratadas pelo processo proposto nas condições otimizadas de reação foram aplicadas algumas análises estatísticas utilizando o *Software Statistica 10*. A **Figura 4.5** esquematiza as análises estatísticas utilizadas com esse propósito.

Primeiramente os valores obtidos da caracterização das amostras brutas para cada um dos parâmetros físico-químicos listados na Tabela 4.1 foram avaliados de acordo com o Teste de Q de Dixon para avaliar se havia algum *outlier* entre os valores obtidos das amostras brutas (amostras múltiplas independentes). Caso houvesse um *outlier* para algum parâmetro, aquele valor seria excluído para o parâmetro específico. Posteriormente, eles foram submetidos ao Teste de aderência Shapiro-Wilky para identificar o perfil de distribuição das amostras

(normal/paramétrico ou não-normal/não-paramétrico). Em seguida, os valores válidos foram agrupados em Bruto (B; $n_b \geq 10$) ou Tratado (T; $n_t \geq 10$) e comparados estatisticamente como dois grupos independentes por Mann-Whitney (IC= 95%), para avaliar se havia diferença significativa entre os valores obtidos para os parâmetros físico-químicos nas amostras antes e após o tratamento.

FIGURA 4.5 – Fluxograma representativo das análises estatísticas utilizadas



As análises de Mann-Whitney também foram realizadas para a comparação dos efluentes tratados por foto-Fenton solar convencional e aqueles tratados por Fenton com as mesmas concentrações de reagentes. Entretanto, essas análises foram realizadas apenas para as variáveis DQO ($\text{mg.O}_2\text{.L}^{-1}$), COD (mg.L^{-1}) e Absorbância (Int. 400-900nm).

Além da comparação estatística relacionada ao tratamento do efluentes, foi realizada também a comparação entre a radiação incidente obtida durante o tratamento de cada uma das dez amostras (W.m^{-2}) para verificar se há diferença significativa entre a radiação recebida durante o tratamento das amostras, uma vez que essa é uma variável que não pode ser controlada durante o processo e pode influenciar a cinética das reações e a eficácia de mineralização obtida para cada uma das amostras. Os dados de radiação média (W.m^{-2}) foram registrados pelo radiômetro instalado no foto reator solar CPC a cada 5 minutos de reação com a geração de um total de 60 medições para cada experimento ($n=60$). Desse modo, os 10 grupos independentes (n_{60}) foram comparados por Kruskal-Wallis para avaliar se houve diferença significativa entre os valores de radiação incidente (IC= 95%).

4.5 Etapa 4: Testes de tingimento e lavagem com o efluente tratado

O teste de tingimento utilizando o efluente de lavagem tratado por FFS convencional como água de reuso na indústria, foi realizado para duas etapas distintas do processo produtivo, a etapa de tingimento e a etapa de lavagem.

O tingimento foi realizado em uma planta piloto existente no laboratório da indústria têxtil (**Figura 4.6**) que é utilizada rotineiramente para a realização de testes de tingimento como controle dos produtos químicos aplicados nessa etapa, de maneira que todo tecido tingido passa pelo controle de qualidade. O teste padrão utiliza amostras de 100 g de tecido em 100 mL de água limpa ou “recuperada” como banho de tingimento no qual foram diluídos os corantes juntamente com os produtos auxiliares. No teste adaptado ao reuso, foi utilizada uma mistura do efluente tratado com a água recuperada (50% v.v⁻¹). A mistura das duas “águas” foi realizada, pois o efluente tratado por foto-Fenton solar provavelmente será lançado na Lagoa de Armazenamento (Figura 4.2) juntamente com a água recuperada, caso a empresa adote essa tecnologia. O controle foi realizado com a água limpa ou recuperada, de acordo com o procedimento padrão realizado na indústria.

FIGURA 4.6 – Máquina piloto utilizada nos testes de tingimento.



Os testes foram realizados para três tons escuros de diferentes produtos de poliéster existentes no catálogo da empresa: (ii) azul marinho (AZ 0025); (iii) vermelho (VM 0652) e (iii) preto (PT 0010). A **Tabela 4.7** lista os produtos utilizados no tingimento de cada um desses produtos. O poliéster foi escolhido pois ele representa 62% da produção atual da empresa. O teste de tingimento de tecido foi realizado a 130°C durante 30 minutos com posterior secagem na estufa a 60°C, não sendo necessária uma etapa de lavagem para esse tipo de fibra. O teste não foi feito em tecidos claros, uma vez que a água do banho de tingimento desses tecidos é

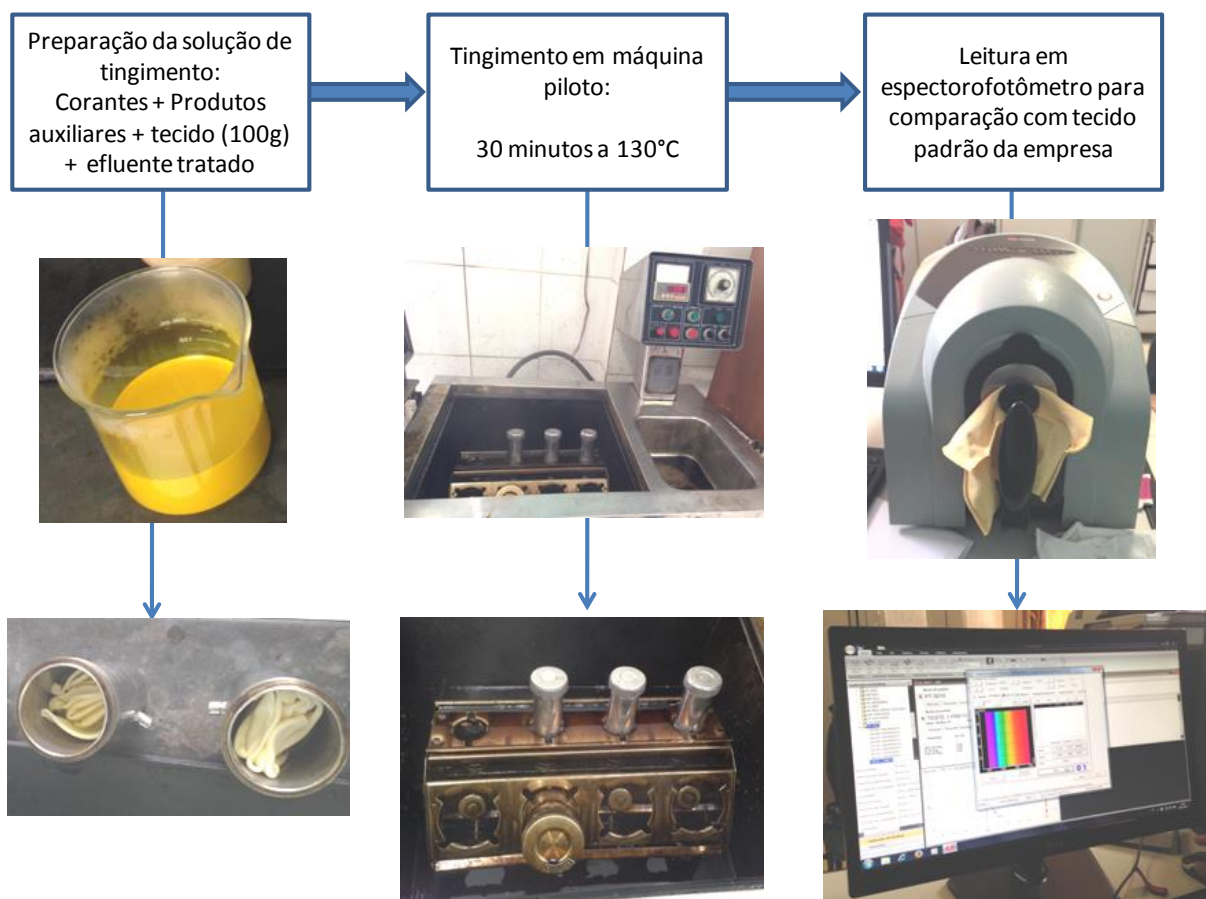
restrita à limpa e nem mesmo a água recuperada pode ser utilizada, já que o processos de tingimento é extremamente sensível à presença de quaisquer contaminantes presentes no meio.

TABELA 4.7 – Produtos auxiliares e corantes utilizados nos testes de tingimento.

Cor	Código	Corante	Produto auxiliar
Preto	PT 0010	Disperso Preto Triillon C-R	Sidertex DZ 2000
		Sidertex AE 10	Sidertex CA 116
			Sidertex NZ 120 conc
Azul	AZ 0025	Azul Sidersperse BE-LN	Sidertex CA 116
		Corante Disperso Mix Blue ECO 300%	Sidertex NZ 120 Conc
		Vermelho Sidersperse BE-2B	Sidertex ID 109
			Sidertex ID 633
			Sidertex AE 10
Vermelho	VM 0652		Sidertex HS 88
		Laranja Sidersperse ME-LH	Sidertex CA 116
			Sidertex EG 96 LU
			Sidertex ID 633
		Corante Disperso Red 152 200%	Sidertex ID 109 Liq
			Sidertex U 34
		Soda Cáustica 50°BE	
		Sidertex HS 88	

Após o tingimento, os tecidos tingidos pela mistura foram comparados com o padrão por meio da análise de espectrofotometria utilizada na indústria (Spectraflash SF600X), como representado no fluxograma (**Figura 4.7**) na qual os tecidos de tonalidade padrão são registrados de acordo com o código do produto e avaliados quanto à intensidade da absorbância. Após a leitura, o Software *Datacolor* gera uma avaliação de acordo com a intensidade da cor (%) e as características da mesma (+- escuro, +- claro, +- saturado, +- insaturado, etc). Se o leitor apontar uma intensidade em torno de 100% (+-5) a saída dos produtos para o cliente é liberada.

FIGURA 4.7 – Fluxograma do teste de tingimento utilizando o efluente tratado



Os testes de lavagem foram realizados para a lavagem do tecidos de viscose recém tingidos, uma vez que o poliéster não é submetido ao processo de lavagem. Para a lavagem, foi utilizado somente o efluente tratado e não sua mistura com a água recuperada como nos testes de tingimento. Para tal, o efluente tratado foi aquecido a 60°C em um recipiente metálico conectado a um aquecedor (ebulidor), também existente no laboratório da indústria, e uma amostra (100 g) do tecido recém tingido foi completamente submersa com agitação por 30 minutos. Após lavado o tecido passou pela secagem em estufa (60°C) e uma avaliação qualitativa sobre a presença ou ausência de manchas foi realizada. A presença ou ausência de manchas nos tecidos foi a variável avaliada para julgar a possibilidade de reuso do efluente tratado como água de lavagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa 1: Experimentos de bancada - fotoperoxidação-UV e foto-Fenton (UV-Vis)

5.1.1 Caracterização do efluente têxtil utilizado na Etapa 1

O efluente coletado para esta etapa apresentou uma coloração esverdeada com absorvância máxima a 425 nm. A caracterização físico-química do efluente está apresentada na **Tabela 5.1**.

TABELA 5.1 – Caracterização físico-química do efluente coletado para a realização da Etapa 1.

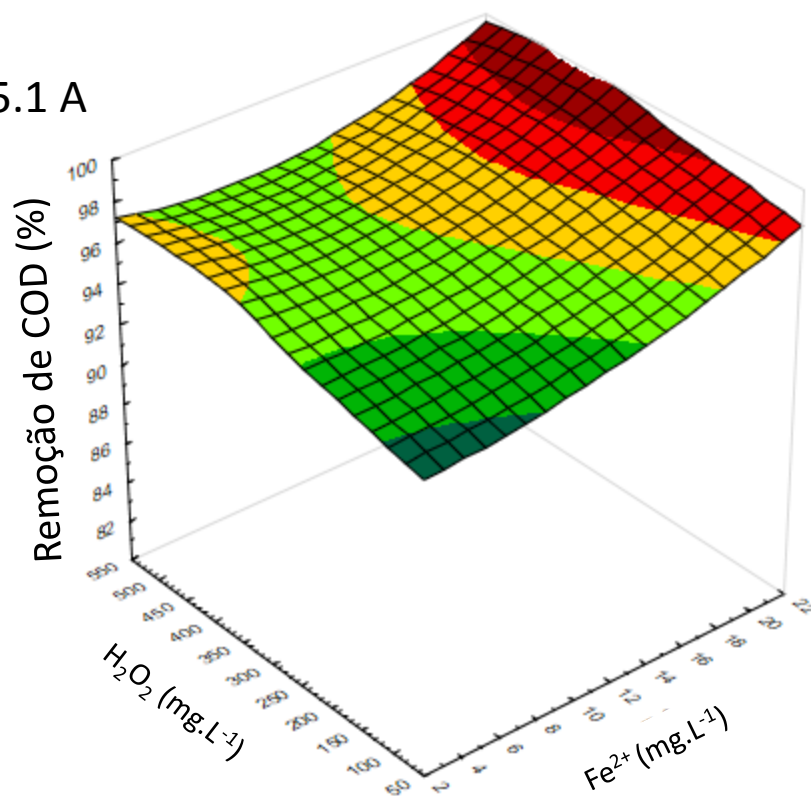
Parâmetro	Unidade	Efluente de Lavagem – Etapa 1
pH	-	8,2
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	242
Turbidez	UNT	25,6
CTD	mg.L ⁻¹	60,5
COD	mg.L ⁻¹	41,2
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	19,3
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	66,5
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	28,2
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	44,2
PO ₄ ⁻	mg.L ⁻¹	58
SO ₄ ⁻	mg.L ⁻¹	26,7

5.1.2 Delineamento experimental dos sistemas de foto-Fenton (UV-Vis)

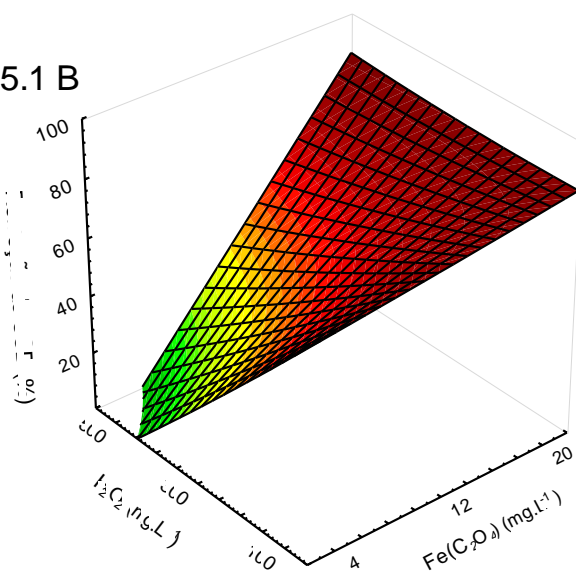
O delineamento experimental foi realizado no reator de bancada para os dois sistemas de foto-Fenton, o convencional (Fe²⁺/H₂O₂/UV-Vis; pH 3) e o ferrioxalato (Fe(C₂O₄)/H₂O₂/UV-Vis; pH 5). A partir dos resultados de remoção de COD para as condições testadas foram gerados dois gráficos de superfície resposta, um para cada sistema de foto-Fenton testado, que aponta as melhores condições de reação (**Figura 5.1**).

FIGURA 5.1 – Gráficos de superfície resposta gerados a partir dos resultados de remoção de COD para o foto-Fenton convencional (5.1 A) e o ferrioxalato (5.1 B)

5.1 A



5.1 B



Como pode ser observado na Figura 5.1, o foto-Fenton convencional (5.1 A) apresentou eficiências de remoção de COD superiores a 90% em todas as condições testadas. A condição ótima encontrada, com 20 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂, foi capaz de remover 99% do COD existente no efluente de lavagem. Resultados satisfatórios, com 94% de remoção de COD, também foram obtidos com a utilização de 4 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂, indicando que uma análise de custo benefício pode ser necessária para apontar a melhor dosagem dos reagentes frente à demanda de remoção de COD pela indústria.

O peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido para todas as condições testadas, apresentando concentrações máximas residuais de 0,5 mg.L⁻¹. Por se tratar de um sistema a ser aplicado na indústria seria interessante o menor gasto possível de reagentes, o que parece praticável para o foto-Fenton convencional de acordo com os resultados obtidos nas concentrações testadas.

Já o sistema de foto-Fenton ferrioxalato (5.1 B), mostrou-se mais variável em relação à remoção de COD frente às diferentes concentrações de reagentes testadas. A eficiência máxima obtida por esse sistema foi de 82%, com a utilização de 20 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e uma razão Fe²⁺: H₂C₂O₄ equivalente a 1:4 (80mg.L⁻¹ de ácido oxálico), apresentando uma concentração residual de peróxido de hidrogênio equivalente a 0,9 mg.L⁻¹, o que indica que esse reagente não apresentou excesso nessas condições. A condição na qual foram utilizadas as maiores concentrações dos reagentes (20 mg.L⁻¹ Fe³⁺; 500 mg.L⁻¹ H₂O₂) apresentou uma eficiência de remoção de COD de 76% com 96% de consumo de H₂O₂. Além disso, não houve remoção de COD no sistema que utilizou 4 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂, apesar do 94% do H₂O₂ ter sido consumido. Esses resultados indicam que o excesso de reagentes nesse sistema pode ter levado ao efeito sequestrador do peróxido de hidrogênio de acordo com as Equações 5.1 e 5.2 (Tarr, 2003) e como reportado por alguns sistemas de Fenton e Fenton-like na degradação de corantes (AMORIM *et al.*, 2013).



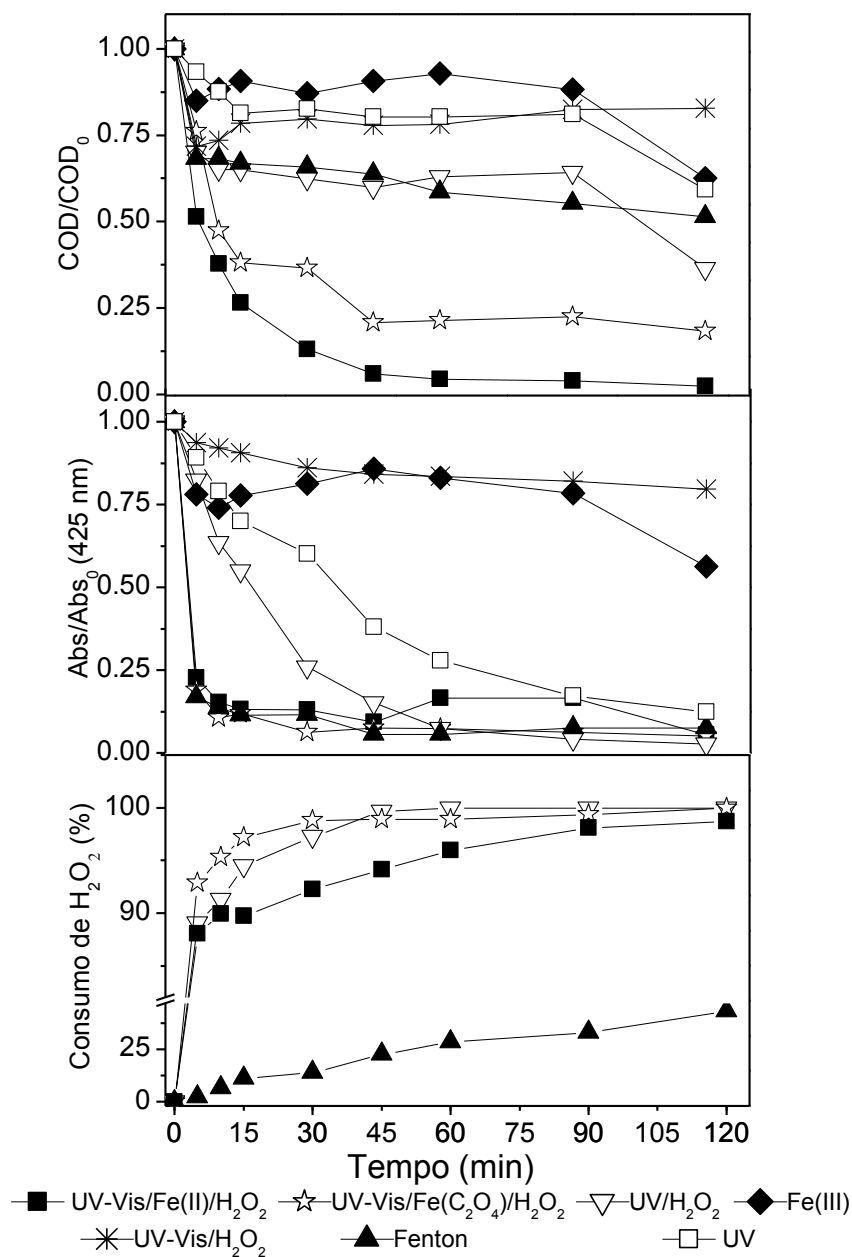
Os resultados de remoção de COD indicam que ambos os sistemas são eficazes para o tratamento do efluente de lavagem, pois eles atingem taxas de mineralização superiores a 80%. Uma comparação entre as condições ótimas estabelecidas para cada um dos sistemas

revela que concentrações maiores do catalisador (ferro) são necessárias para o sistema de foto-Fenton Ferrioxalato. Além disso, esse sistema também demanda a adição de ácido oxálico que permite a operação em pH mais próximo ao neutro (pH 5) e, portanto, requer menor volume de reagentes acidificantes e neutralizantes para ajuste do pH do que o foto-Fenton convencional (SOUZA *et al.*, 2014).

5.1.3 Cinética de degradação dos processos de foto-Fenton (UV-Vis) e comparação com outros processos

Como controle dos sistemas testados em bancada, e com o objetivo de avaliar a eficiência e as condições de tratamento desse efluente pelos sistemas de foto-Fenton (UV-Vis; >310 nm) se comparados a outros POA e processos físico-químicos, os sistemas de fotoperoxidação UV (254 nm), Fenton, UV-Vis/H₂O₂, coagulação (Fe³⁺) e fotólise (UV; 254 nm) também foram conduzidos com o mesmo efluente de lavagem no reator de bancada. A **Figura 5.2**, apresenta a cinética de remoção de COD, absorbância máxima (425 nm) e de consumo de peróxido de hidrogênio para cada um dos sistemas testados.

FIGURA 5.2 – Cinética de remoção de COD, absorvância (425nm) e consumo de peróxido para todos os processos testados em bancada.



A Figura 5.2 apresenta as cinéticas de reação para apenas as melhores condições para ambos os sistemas de foto-Fenton (UV-Vis) (convencional: 4 mg.L⁻¹ Fe²⁺:100 mg.L⁻¹ H₂O₂, Ferrioxalato: 20 mg.L⁻¹ Fe(C₂O₄): 100 mg.L⁻¹ H₂O₂). Como pode ser observado nos gráficos acima, maiores taxas de degradação de COD foram obtidas para os sistemas de foto-Fenton (UV-Vis) se comparados aos sistemas controle testados. Além disso, como já era de se esperar, o sistema UV-Vis (>310 nm)/H₂O₂ apresentou taxas mínimas de remoção e não

houve consumo de peróxido nesse sistema, uma vez que a clivagem do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila ocorre apenas na presença de radiação UV (MALATO et al., 2009).

Verifica-se que consumo de peróxido de hidrogênio ocorre no início da reação para os sistemas irradiados, enquanto o mesmo não acontece para o sistema de Fenton (não irradiado). Isso pode ser justificado pela presença de rotas secundárias de degradação de compostos orgânicos e de formação de radicais hidroxila nos sistemas irradiados, que contribuem para o consumo do peróxido.

No sistema de UV/H₂O₂ (UV = 254 nm), 88% da concentração inicial de H₂O₂ foi consumida após 10 minutos de reação e a concentração de peróxido de hidrogênio residual nesse ponto era equivalente a 12 mg.L⁻¹. A remoção da absorbância durante esse processo indica a degradação dos grupos cromóforos dos corantes e consequente remoção de absorbância a um valor final superior a 80%. Entretanto, a remoção de COD por esse processo no início da reação não foi tão elevado (20%), sugerindo a formação de intermediários orgânicos. Nesse caso, a continuidade da remoção de COD até o final da reação de fotoperoxidação UV (120 minutos) pode ter sido influenciada pela fotólise desses intermediários, que devem ser mais facilmente degradáveis somente na presença de irradiação UV do que os compostos originalmente presentes no efluente têxtil. A fotólise pode ocorrer mesmo na presença de baixas concentrações de H₂O₂ quando sob irradiação UV. O experimento de fotólise, no qual apenas a luz UV foi utilizada, confirma essa suposição, uma vez que ele foi capaz de remover 40% do COD inicial.

Para os processos de foto-Fenton, 95% de descoloração foram obtidos no início da reação (0 - 15 minutos), o que corresponde ao período de maior consumo de H₂O₂ (94%). Entretanto, nesses primeiros minutos de reação, os sistemas de foto-Fenton convencional e ferrioxalato atingiram 74% e 62% de degradação de COD, respectivamente, apresentando taxas reduzidas de degradação após esse período. Já a cinética dos experimentos controle (Fenton e UV-Vis/H₂O₂) mostra que o sistema de Fenton apresenta um valor de COD estável após 60 minutos de reação, mesmo que ainda na presença de H₂O₂; e o sistema UV-Vis/H₂O₂ atinge 18% e 21% de remoção de COD e cor, respectivamente. Esses dados sugerem que nos sistemas de Fenton irradiados, os compostos de ferro foto ativos (ex. Fe(OH)³⁺), podem ter sido reduzidos na presença de radiação, levando à formação de radicais hidroxila, pelas

reações características dos processos de foto Fenton com conseguinte degradação de compostos orgânicos. Além disso, supõe-se que reações fotolíticas também podem ter ocorrido durante esses processos, mesmo que na presença de radiação UV-Vis, e que outros radicais oxidantes possam ter se formado no meio a partir dos íons inorgânicos (Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) presentes no efluente bruto e/ou formados durante o tratamento e contribuído com a continuidade da degradação de COD até os 40 minutos de reação (KALSOOM *et al.*, 2012).

A formação desses outros radicais oxidantes provavelmente também ocorreu no sistema de fotoperoxidação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) juntamente com a formação adicional de radicais HO^\bullet , nesses sistemas que ocorre devido a reação dos íons PO_4^{3-} com a energia proveniente da radiação UV, de acordo com as Equações 5.3 e 5.4 (ROSSO *et al.*, 1998). Essas reações também podem ter contribuído para a degradação de COD durante o sistema de fotólise.



Por outro lado, de acordo com alguns autores, na ausência de radicais hidroxila, o ferro pode atuar como complexante, levando à coagulação dos compostos orgânicos. (WANG *et al.*, 2008; SOON e HAMEED, 2011). Esse fator pode explicar as remoções de 40% de COD e absorvância obtidas pelo processo de coagulação, no qual foi utilizado apenas o Fe^{3+} . No sistema de Fenton, por sua vez, a degradação de COD ocorreu até um limite e a remoção máxima de 50%. Supõe-se que se o efluente submetido à coagulação e ao Fenton for utilizado para reuso na indústria têxtil, os compostos orgânicos ainda presentes no efluente após esses tratamentos comprometeriam a qualidade dos tecidos, devido ao possível aparecimento de manchas. Consequentemente o reuso do efluente têxtil foi limitado apenas àquelas amostras tratadas pelos processos de foto-Fenton.

Finalmente, considerando que ambos os sistemas de foto-Fenton testados em bancada atingiram elevadas eficiências de remoção de COD, confirma-se a possibilidade de que o efluente têxtil de lavagem possa ser tratado pelo sistema de foto-Fenton solar. A possibilidade de aplicação do processo de foto-Fenton solar é um fator estimulante, uma vez que a utilização de uma fonte de radiação alternativa pode reduzir os custos operacionais referentes à aplicação do tratamento (MONTEAGUDO *et al.*, 2012; CARRA *et al.*, 2013). Considerando que cada processo apresentou condições ótimas experimentais específicas

(concentrações de reagentes e pH), justifica-se a necessidade de realização de uma análise de custos operacionais como um passo essencial para a escolha do processo utilizado nas Etapas 2 e 3 desse trabalho.

5.1.4 Comparação dos efluentes tratados por foto-Fenton solar e fotoperoxidação UV com a água recuperada

Uma avaliação mais pertinente acerca da possibilidade de reutilização dos efluentes tratados por esses três últimos processos deve ser feita a partir da caracterização físico-química de cada um deles e da comparação qualitativa dos mesmos com a água recuperada, como mostra a **Tabela 5.2**.

TABELA 5.2 – Caracterização físico-química do efluente tratado pelos processos de Foto-Fenton e fotoperoxidação (UV) comparados ao efluente bruto e água recuperada.

Parâmetro	Unidade	Efluente de Lavagem	Água Recuperada	Foto-Fenton convencional	Foto-Fenton ferrioxalato	H ₂ O ₂ /UV
pH		8,2	7	7	7	7
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	242	27	30	36	40
Turbidez	NTU	25,6	5	2,3	1,3	4,1
CDT	mg.L ⁻¹	60,5	34	7,1	22,6	30,6
COD	mg.L ⁻¹	41,2	10	6	10,4	13,3
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	19,3	23,17	1,1	12,1	17,3
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	66,5	165,1	28,4	32,4	29
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	28,2	21,3	ND	37,5	ND
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	44,2	44,4	42,3	70,4	37,7
PO ₄ ⁻³	mg.L ⁻¹	58	77,1	278,5	385	ND
SO ₄ ⁻²	mg.L ⁻¹	26,7	35,2	118,8	37,5	39,7

A comparação dos resultados de DQO, COD e CTD dos efluentes bruto e tratados comprovam a eficiência de oxidação dos compostos orgânicos originalmente presentes no efluente de lavagem. Qualitativamente, a característica dos efluentes tratados por foto-Fenton (UV-Vis) convencional e ferrioxalato, fotoperoxidação UV e a água recuperada apresentam semelhanças, o que aponta para a possibilidade de reutilização dos efluentes tratados na indústria. Além disso, os efluentes tratados também se enquadram nas exigências para reuso listadas por outros autores (VAJNHANDL e VALH, 2014).

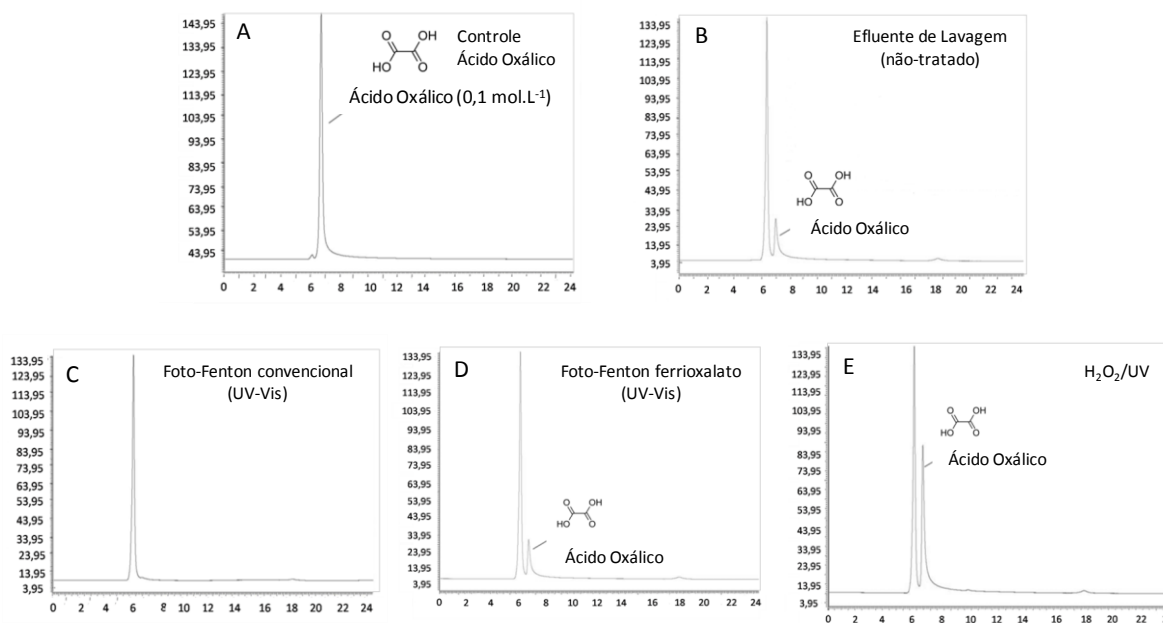
Um possível agravante em relação a composição dos efluentes tratados por foto-Fenton (UV-Vis) seria o aumento da concentração dos íons SO_4^- que são decorrentes, principalmente, da adição de ácido sulfúrico para o ajuste inicial do pH do efluente. Isso explica as concentrações mais elevadas de SO_4^- no sistema convencional, cujo o pH inicial foi ajustado para 3. Maiores concentrações de íons inorgânicos levam a um aumento da condutividade o que pode influenciar negativamente o reuso do efluente no processo de tingimento (ROSA *et al.*, 2015).

A eficiência de mineralização também é comprovada pelo aumento das concentrações de íons inorgânicos, principalmente o PO_4^{3-} , proveniente da oxidação de detergentes orgânicos utilizados no processo produtivo têxtil e que possuem longas cadeias fosforadas em sua composição, bem como outros produtos auxiliares que também contém fósforo (ALATON *et al.*, 2002; DOUMIC *et al.*, 2015). É importante observar que os valores finais de concentração desse íon para o foto-Fenton ferrioxalato foram superiores àqueles obtidos para o foto-Fenton convencional. Isso ocorre devido à formação de complexos de Fe-PO_4^{3-} no sistema foto-Fenton convencional, que precipitam após a neutralização realizada ao final da reação (VILAR *et al.*, 2011). A formação desses complexos provavelmente não ocorre no início da reação, quando ainda há H_2O_2 e as concentrações de PO_4^{3-} ainda são reduzidas (77 mg.L^{-1}), com predominância da ocorrência das reações de foto-Fenton. Porém, à medida que o H_2O_2 é consumido, ocorre a mineralização e aumenta a concentração de PO_4^{3-} , a reação que predomina é aquela de formação desses complexos. Em contrapartida, no foto-Fenton ferrioxalato, os complexos formados Fe-Oxalato são mais estáveis e os íons PO_4^{3-} permanecem dissolvidos no meio aquoso e não precipitam ao final da reação, sendo, então captados pela cromatografia iônica. É interessante observar, que no efluente tratado pelo sistema de fotoperoxidação UV, não há PO_4^{3-} em solução, uma vez que ele pode ter sido todo consumido em sua conversão à HO^{\bullet} (ROSSO *et al.*, 1998).

5.1.5 Avaliação dos intermediários de degradação

A análise de ácidos carboxílicos foi realizada utilizando amostras de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; controle; padrão $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), efluente bruto e aquelas extraídas ao final de cada um dos três tratamentos (foto-Fenton convencional; foto-Fenton ferrioxalato e fotoperoxidação UV). A **Figura 5.3** revela os resultados encontrados para cada uma deles.

FIGURA 5.3 – Resultados da análise de Ácidos Carboxílicos realizada em HPLC para o Ácido Oxálico, efluente bruto e cada um dos tratamentos propostos.



Os resultados apresentados nos cromatogramas revelam que apenas o ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) foi detectado como produto final de degradação do efluente têxtil de lavagem, após 120 minutos de reação. É possível observar que o efluente bruto contém ácido oxálico em sua composição original. A presença desse ácido carboxílico no efluente bruto ocorre devido à utilização desse composto como produto auxiliar nos processos de branqueamento e tingimento dos tecidos (Chapter 6 Bleaching of textiles, 1999). O pico apresentado em todas as amostras inclusive no controle, e que se encontra anteriormente àquele referente ao ácido oxálico, representa o sulfato presente na fase móvel utilizada na metodologia utilizada.

No trabalho realizado por MOREIRA *et al.* (2013), diferentes ácidos carboxílicos foram detectados durante a oxidação avançada de um corante do tipo azo por diferentes processos e os autores detectaram a formação dos mesmos, seguida da degradação (SALAZAR *et al.*, 2011). No presente estudo, apenas as amostras finais obtidas dos experimentos de bancada foram analisadas. Portanto, outros ácidos orgânicos de cadeia curta podem ter sido formados durante os tratamentos propostos, mas apenas o ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) foi detectado após 120 min de reação, exclusive para o sistema de foto-Fenton convencional, uma vez que a taxa de remoção de COD foi máxima.

A presença do ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) como o último produto de degradação ocorreu nos sistemas de foto-Fenton ferrioxalato e fotoperoxidação UV. Nota-se que a intensidade na qual o ácido oxálico foi detectado após a fotoperoxidação UV é superior àquela apresentada pelo efluente bruto, o que confirma a formação desse ácido a partir da degradação de outros compostos orgânicos presentes originalmente no efluente de lavagem.

5.1.6 Análise preliminar do custo operacional

Dentre os três tratamentos propostos, apenas os sistemas de foto-Fenton (UV-Vis) poderiam ser explorados em foto reator solar e, portanto, na Etapa 2 do presente trabalho foram testados apenas estes sistemas. Considerando que ambos os sistemas de foto-Fenton (UV-Vis) testados levaram a efluentes tratados de qualidade semelhante à da água recuperada, uma análise preliminar do custo de operação destes sistemas foi realizada utilizando o preço de mercado dos reagentes adicionados e as condições ótimas de reação determinadas em bancada, sem que fossem considerados os cálculos de gasto energético, uma vez que as Etapas seguinte utilizariam radiação solar. Desse modo, garantiu-se uma decisão mais direcionada em relação ao processo a ser explorado na Etapa 2 do presente trabalho. A **Tabela 5.3** mostra o custo preliminar calculado por m^3 de efluente tratado.

TABELA 5.3 – Custos preliminares obtidos para os sistemas de foto-Fenton propostos nas condições ótimas de reação.

Reagente	Kg.m ⁻³ utilizados*		Custo (R\$.m ⁻³)	
	Convencional	Ferrioxalato	Convencional	Ferrioxalato
H ₂ O ₂ (35%)	0,1	0,1	0,34	0,34
Fe.SO ₄ .7H ₂ O	0,004	0,02	0,005	0,024
H ₂ SO ₄ (PA)	0,1	0,001	0,18	0,002
NaOH	0,1	0,08	0,26	0,001
H ₂ C ₂ O ₄		0,001		1,151
Custo total (R\$.m⁻³)			0,79	1,52

*Valor calculado para o reator de bancada e ajustado para 1 m³

Percebe-se que, apesar dos gastos reduzidos relacionados ao menor volume de reagentes acidificantes e neutralizantes para o sistema foto-fenton ferrioxalato, o preço do ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) torna o custo desse processo (1,52 R\$.m⁻³) quase duas vezes superior àquele calculado para o foto-Fenton convencional (0,79 R\$.m⁻³). É importante destacar que os valores aproximados obtidos estão de acordo com aqueles reportados na literatura

(VAJNHANDL e VALH, 2014) para o tratamento de efluentes menos concentrados e segregados da linha de produção.

Como resultado da primeira etapa desse trabalho, o foto-Fenton convencional (pH 3; UV-Vis; >310 nm) foi escolhido como o processo a ser testado em foto reator solar, escala semi piloto para o tratamento do efluente têxtil de lavagem.

5.2 Etapa 2: Experimentos em foto reator solar

5.2.1 Caracterização do efluente têxtil utilizado na Etapa 2

O efluente coletado para a Etapa 2 apresentou uma cor azul escuro, com o pico de absorbância a 669 nm. As concentrações de COD e DQO desse efluente são superiores àquelas do efluente utilizado na Etapa 1 como apresentado na **Tabela 5.4**. A qualidade desse efluente é semelhante àquela apresentada por efluentes têxteis estudados por outros autores (KHANDEGAR e SAROHA, 2013; SOARES *et al.*, 2015).

TABELA 5.4 – Caracterização físico-química do efluente utilizado na Etapa 2.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto
pH	-	7,1
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	418
CT	mg.L ⁻¹	155
COD	mg.L ⁻¹	153
CI	mg.L ⁻¹	1,5
Turbidez	NTU	22
SST	mg.L ⁻¹	315
Toxicidade aguda	a.T.u.	3,3
FI ⁻	mg.L ⁻¹	2
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	110,7
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	15
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	41,1
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	63,6
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	52,8

5.2.2 Delineamento experimental do foto-Fenton solar em escala semi piloto

O delineamento experimental foi realizado com o efluente de lavagem resultante da segunda campanha de coleta ($V_t=100L$). A **Tabela 5.5** apresenta os resultados obtidos das diferentes condições experimentais testadas para o foto-Fenton solar convencional ($pH=3$) em foto reator solar escala semi piloto, durante 5 horas de reação.

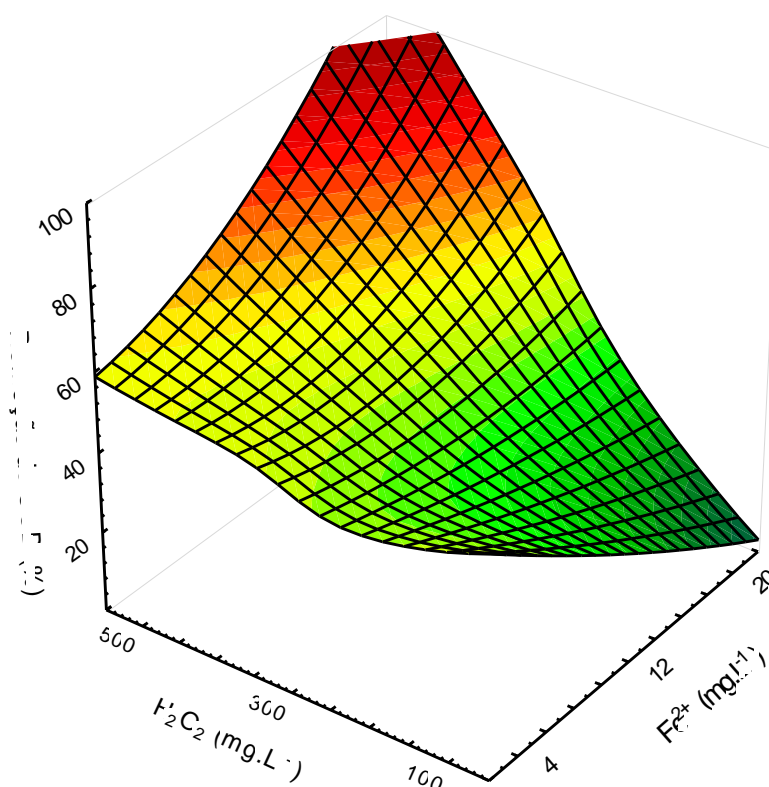
TABELA 5.5 – Condições testadas e resultados obtidos para o delineamento experimental realizado com o sistema de foto-Fenton solar convencional.

Teste	Reagente ($mg.L^{-1}$)			Remoção média			Radiação Solar	
	H_2O_2	Fe^{2+}	$H_2O_2:Fe^{2+}$	DQO %	COD %	Abs %	Média $W.m^{-2}$	Acumulada $kJ.L^{-1}$
1	500	4	125	64	58	100	41,6	23,5
2	500	20	25	100	96	100	37,5	21,2
3	100	4	25	25	14	80	45,3	25,6
4	100	20	5	47	45	86	41,3	28,1
5	300	12	25	48	46	100	39,1	26,5

A melhor condição encontrada em foto reator solar escala semi piloto foi aquela na qual foram utilizados os maiores volumes de ambos os reagentes ($500 mg.L^{-1} H_2O_2$: $20 mg.L^{-1} Fe^{2+}$). De acordo com os resultados de remoção de COD, DQO e absorvância, percebe-se que os experimentos que foram realizados com a concentração máxima de H_2O_2 ($500 mg.L^{-1}$) foram os únicos capazes de remover a absorvância em sua totalidade e que levaram aos melhores resultados de degradação de COD. Isso comprova que a eficiência da oxidação é altamente dependente da concentração desse reagente como observado por outros autores (MÓDENES *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2015). Nos outros experimentos que utilizaram concentrações reduzidas de peróxido de hidrogênio, as taxas de mineralização foram inferiores a 50%.

O gráfico de superfície resposta apresentado na **Figura 5.4** evidencia a necessidade de utilizar concentrações de H_2O_2 superiores a $450 mg.L^{-1}$ para a obtenção de remoções de COD superiores a 80%.

FIGURA 5.4– Gráfico de superfície resposta obtido a partir dos resultados de remoção COD para o delineamento experimental realizado em foto reator solar.

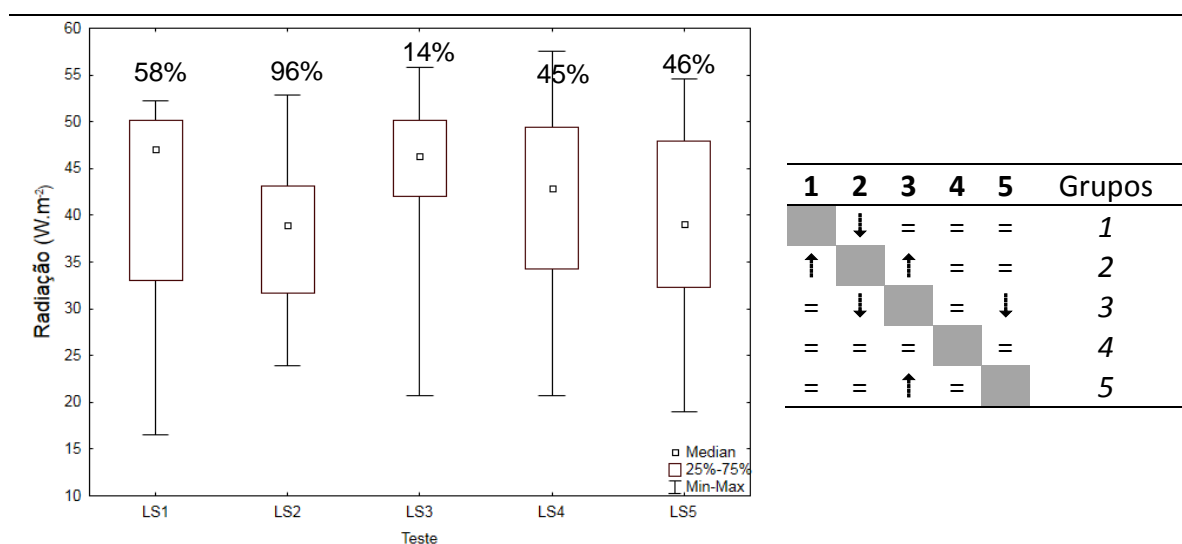


Além das concentrações de reagentes, uma das variáveis relacionadas aos POA solares, que não pode ser controlada, apenas monitorada, é a radiação solar incidente. Para um mesmo local, a radiação solar varia em relação à estação do ano e pode sofrer também flutuações diárias devido à movimentação, presença ou ausência de nuvens. Apesar de não existir um consenso na literatura sobre o efeito da radiação no processo de foto-Fenton solar, sabe-se que ela é extremamente importante para garantir a eficácia do processo e deve estar em níveis médios acima de $30 W.m^{-2}$ (MALATO *et al.*, 2009). Entretanto, alguns autores reportam uma perda na eficácia do processos oxidativos avançados solares quando há excesso de radiação, uma vez que ela pode levar à decomposição do peróxido de hidrogênio por rotas secundárias, sem que haja a formação de radicais oxidantes (MONTEAGUDO *et al.*, 2012). Alguns autores conseguem controlar melhor a variação da incidência solar ao utilizar reatores de bancada (SUNTEST) que simulam a radiação solar incidente em uma intensidade específica e, portanto, um processo mais controlado (MANENTI, D. *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2015). Porém, se comparadas às condições obtidas em reator semi piloto essas condições mais

controladas e que geralmente trabalham com volumes menores (1 a 1,5L) de efluentes se afastam das circunstâncias reais, que seriam, de fato, encontradas nas indústrias têxteis.

A **Figura 5.5**, mostra o gráfico de Box-Plot obtido para os valores de radiação solar incidente ($W.m^{-2}$), bem como os valores da mediana e percentis 25 e 75%, apresentados em cada uma das condições testadas, obtidos a cada 5 minutos durante 5 horas de exposição. A análise estatística de Kruskal Wallis (**Figura 5.5 - direita**) foi realizada com o objetivo de avaliar se havia diferença significativa entre a radiação solar incidente durante cada um dos experimentos realizados para o delineamento experimental.

FIGURA 5.5– Box-Plot obtidos a partir dos valores de radiação solar incidentes em cada um dos experimentos do delineamento experimental com a porcentagem da remoção de COD e resultados da análise estatística de Kruskal-Wallis.



- = Grupo em negrito (linha 1) não se difere significativamente do grupo em itálico (à direita)
- ↑ Grupo em negrito (linha 1) é significativamente maior que o grupo em itálico (coluna à direita)
- ↓ Grupo em negrito (linha 1) é significativamente menor que o grupo em itálico (coluna à direita)

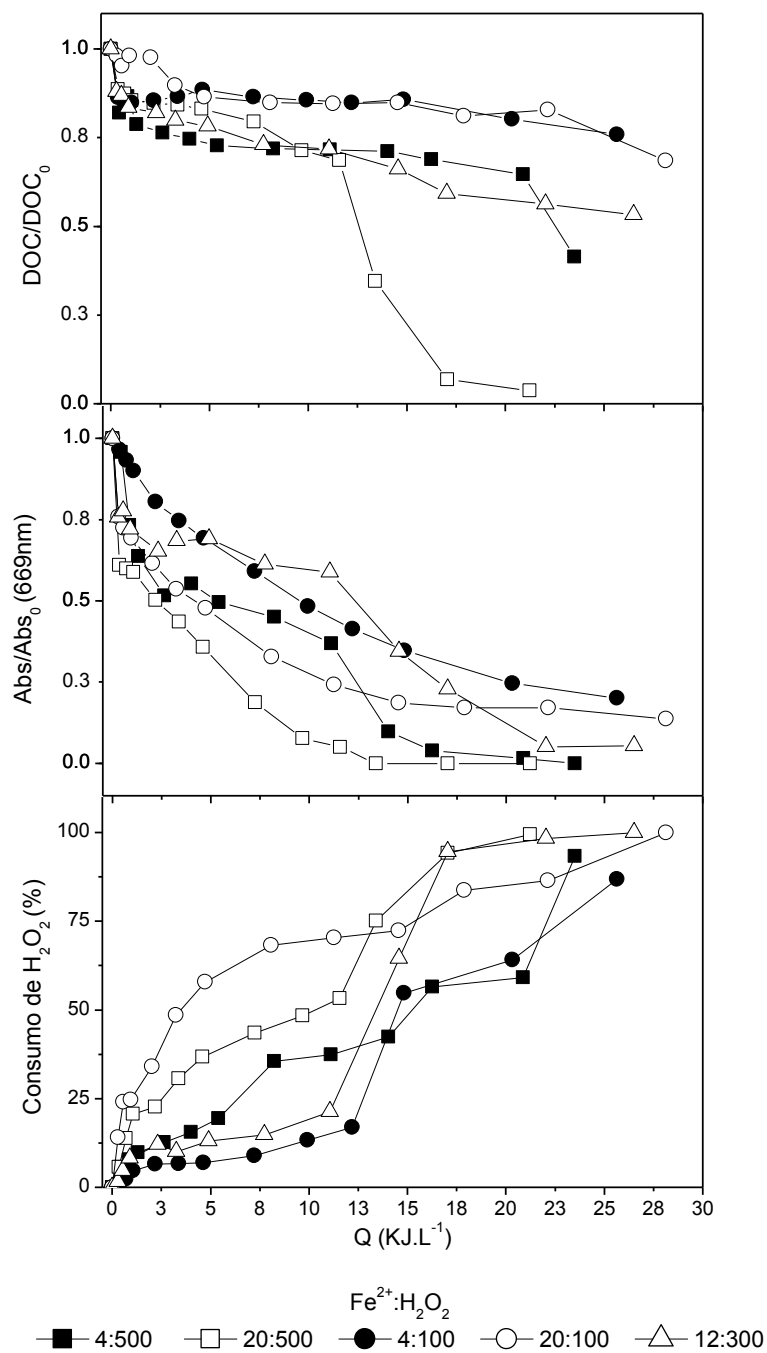
Apesar de todos os experimentos terem sido realizados durante o mês de janeiro no mesmo período do dia (10-15h) e sempre em dias ensolarados, foram detectadas diferenças significativas entre os valores de radiação solar para alguns testes. A análise desses resultados indica que os valores de radiação solar incidente durante o Teste 2, o qual obteve as maiores eficiências de degradação, foram significativamente inferiores àqueles incidentes na segunda melhor condição (Teste 1). Esse fato está de acordo com o relatado por alguns autores sobre o excesso de radiação solar, que somado à disponibilidade dos reagentes no meio, pode ser prejudicial à formação de radicais hidroxila e, conseqüentemente, à eficiência da reação.

A radiação solar acumulada (kJ.L^{-1}) em todos os testes da Etapa 2, realizados durante o verão, por cinco horas de reação, foi superior àquela reportada em outros trabalhos desenvolvidos em posições geográficas mais ao Norte da superfície terrestre (VILAR *et al.*, 2011; MANENTI *et al.*, 2014) . Isso provavelmente ocorreu por se tratar de um reator instalado na região dos trópicos, onde há maior incidência de radiação solar. VILAR *et al.*, (2011) relataram valores de radiação solar acumulada próximos a 110 kJ.L^{-1} após operar o reator por dias consecutivos. Esse fato confirma o potencial de aplicação de POA solares no tratamento de água e efluentes em países tropicais (MARCELINO *et al.*, 2015).

5.2.3 Cinéticas de remoção de COD e absorbância das condições testadas no delineamento experimental

A **Figura 5.6** mostra a cinética de remoção de COD, absorbância (669 nm) e o consumo de peróxido de hidrogênio para cada um dos testes do delineamento experimental.

FIGURA 5.6– Cinética de remoção de COD, absorvância (669nm) e consumo de peróxido de hidrogênio.



O gráfico de cinética de remoção de COD evidencia a maior eficiência do Teste 2 se comparado aos demais. Inicialmente, os Testes 1, 2 e 5 apresentam cinéticas similares de mineralização, porém, após o acúmulo de 10 kJ.L^{-1} , a remoção de COD tem maior inclinação para o Teste 2. Nesse ponto, o consumo de peróxido de hidrogênio no Teste 2 corresponde a

cerca de 260 mg.L⁻¹ (52% de consumo), enquanto que nos Testes 1 e 5, esse valor é de aproximadamente 290 mg.L⁻¹ (42% de consumo) e 174 mg.L⁻¹ (42% de consumo), respectivamente. Logo, a continuidade da degradação de COD no Teste 2 é justificada pela maior disponibilidade de Fe²⁺ e H₂O₂ nesse teste que levam à formação de radicais HO[•], tanto a partir das reações do ferro com o peróxido, quanto pela redução dos compostos de ferro na presença de radiação. A degradação de COD nos testes 3 e 4 foi inferior, alcançando 25 e 32%, respectivamente, onde foram utilizados apenas 100 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, sugerindo que a concentração desse reagente deve ser superior a 300 mg.L⁻¹ para que sejam atingidas taxas de remoção de COD superiores a 40%.

Assim como aconteceu nos experimentos de bancada, a cinética de remoção de cor foi mais rápida do que a mineralização para o foto-Fenton solar, devido à degradação inicial dos cromóforos presentes na estrutura dos corantes (RODRIGUES *et al.*, 2013). Apesar da descoloração atingir uma taxa de 70% para todas as condições testadas, ela é completa apenas para aqueles testes nos quais a concentração inicial de H₂O₂ é de 500 mg.L⁻¹, independentemente da concentração de Fe²⁺ utilizada.

As taxas de mineralização e descoloração alcançadas nesse trabalho são próximas às aquelas encontradas por outros autores, que utilizaram concentrações superiores de reagentes e, portanto, alcançaram resultados positivos em tempos de reação inferiores (≈20 - 120 mg.L⁻¹ Fe²⁺ e 1,8 - 2 g.L⁻¹ H₂O₂) (VILAR *et al.*, 2011; MANENTI, D. *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2015).

No que diz respeito ao consumo de H₂O₂, ele não ocorre de maneira tão acelerada no início da reação como observado para os experimentos de bancada. Isso provavelmente se deve às condições do meio de intensidade luminosa que são inferiores às aquelas presentes no reator de escala laboratorial. Observa-se que o consumo de H₂O₂ é superior a 70% para todas as condições testadas. Uma análise mais detalhada das curvas de consumo de peróxido de hidrogênio pode ser feita se comparadas, em conjunto, as duplas de testes que utilizam as mesmas concentrações iniciais de H₂O₂ (4:500 Vs 20:500 e 4:100 Vs 20:100). A partir dessa análise, torna-se claro que, naqueles testes em que foram utilizados 20 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ a cinética de consumo de H₂O₂ é mais rápida. Isso comprova a ocorrência mais frequente das reações características do foto-Fenton solar (Equações 5.5 e 5.6), consumo do H₂O₂ e a formação de radicais hidroxila a partir de reações com o Fe²⁺ e não por meio da clivagem do

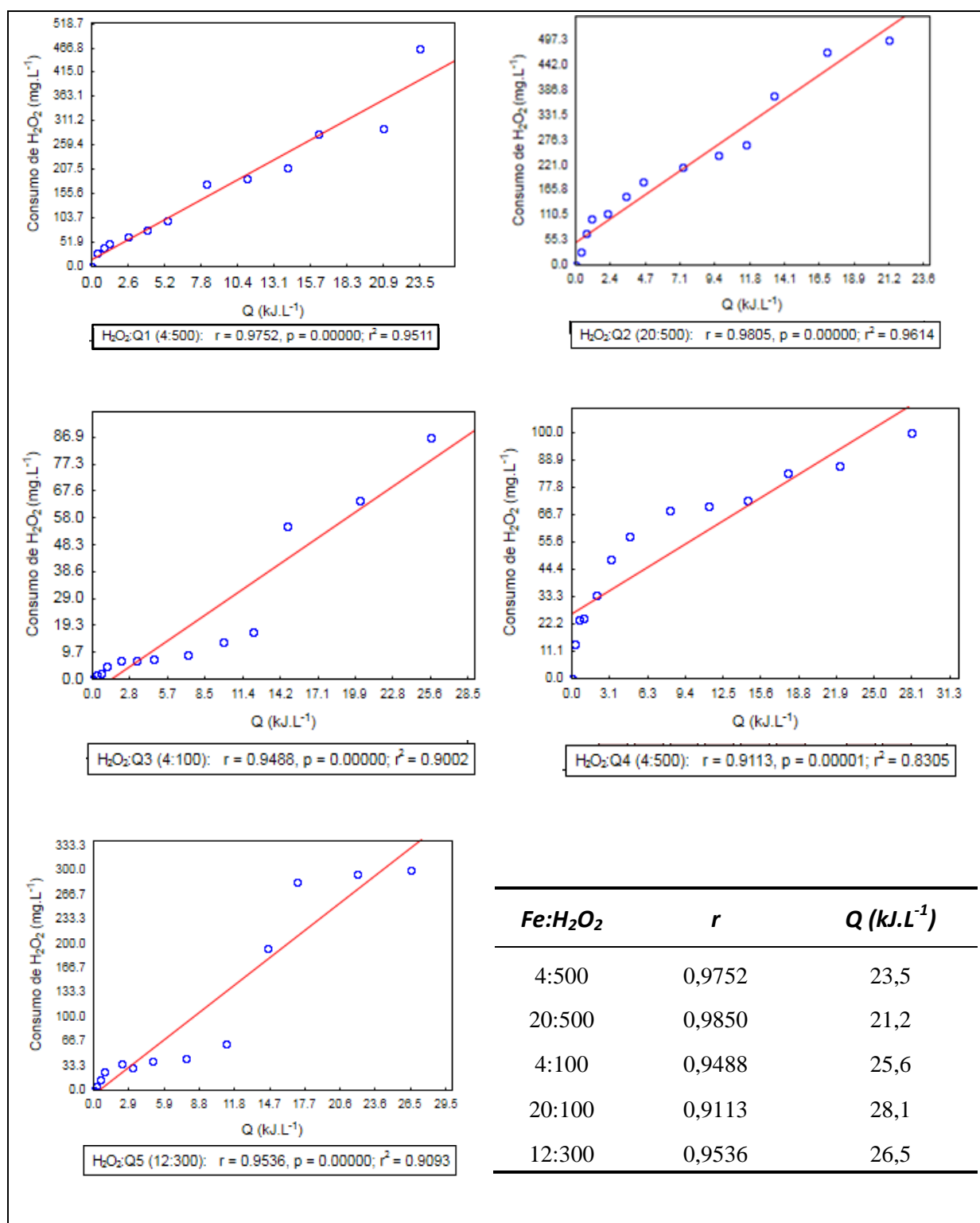
H₂O₂. Afinal, a clivagem do H₂O₂ em radicais HO[•] ocorre somente sob a incidência de luz UV, que representa uma fração mínima do espectro solar e não é predominante nos POA solares (MALATO *et al.*, 2009).



A influência da concentração de Fe²⁺ nos sistemas de foto-Fenton solar também foi comprovada em outras publicações, especialmente quando se trata de tratamento do efluente têxtil que possui componentes que absorvem a luz (corantes) (VILAR *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2015). Nesse sentido, é possível que nos Testes 1 e 3, nos quais foram utilizados apenas 4 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ com consumo de H₂O₂ superior a 75%, tenham ocorrido reações secundárias de decomposição desse reagente e que não levaram à formação de HO[•] por efeito da radiação incidente (23,5 e 25,6 KJ.L⁻¹, respectivamente).

A fim de verificar se havia relação direta entre a radiação acumulada (Q) e o consumo de peróxido de hidrogênio no sistemas testados e avaliar o ajuste linear das curvas de consumo de peróxido em relação ao Q, análises de correlação de Spearman foram realizadas. A **Figura 5.7** mostra os gráficos de correlação de Spearman obtidos quando relacionadas a radiação solar acumulada e o consumo de peróxido de hidrogênio para cada um dos testes, juntamente com os valores de p e R².

FIGURA 5.7– Correlação de Spearman entre a radiação acumulada e o consumo de H₂O₂ para cada um dos testes.



Os resultados da análise de correlação de Spearman indicam valores de p inferiores a 0,05 para todas as condições testadas do foto-Fenton solar, o que confirma que há correlação significativa entre o consumo de H₂O₂ e a radiação acumulada. Esse resultado já era esperado,

uma vez que tanto o consumo de peróxido quanto a radiação acumulada são dois fatores influenciados pelo tempo de reação (minutos).

Entretanto, uma vez que as concentrações de ferro também influenciam na taxa de consumo de H_2O_2 , o valor de r calculado pode ter sido influenciado pela concentração de ferro utilizada em cada sistema. Valores superiores de r foram calculados para as condições 1 e 2, nos quais a radiação acumulada foi inferior à todas as demais. Além disso, durante a condição 4 a radiação solar acumulada ($28,1 \text{ kJ.L}^{-1}$). Entretanto o valor de r foi inferior a todos os demais (0,91). Esses dados indicam que a radiação, não é o único fator atuante sobre consumo de H_2O_2 uma vez que as relações entre os valores de Q e r se mostraram inversas nesses três testes citados. Isso pode ser devido à influência do ferro no consumo de H_2O_2 , quando na concentração equivalente a 20 mg.L^{-1} , como é o caso do Teste 4.

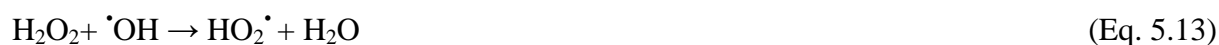
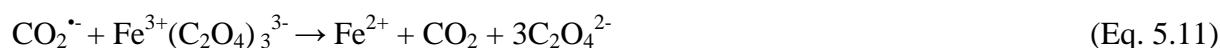
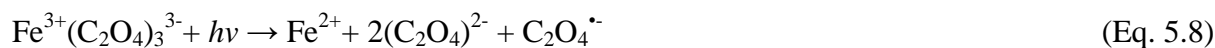
Alguns pontos importantes podem ser levantados sobre os resultados alcançados pelo delineamento experimental conduzido para o foto-Fenton solar: (i) a condição ótima de reação foi aquela que utilizou 20 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 500 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio; (ii) as concentrações de reagentes utilizadas possuem uma influência maior nas taxas de mineralização e descoloração do que a radiação acumulada; (iii) a radiação solar em excesso pode ser prejudicial à reação; (iv) o consumo de H_2O_2 é influenciado tanto pela radiação solar acumulada quanto pelo Fe^{2+} que atuam no sistema.

5.2.4 Foto-Fenton solar convencional Vs. foto-Fenton solar Ferrioxalato

Determinada a condição ótima de reação em foto-Fenton solar convencional (FFS convencional), ela foi replicada em foto-Fenton solar ferrioxalato (FFS ferrioxalato) (pH 5), com o intuito de comparar a qualidade dos efluentes tratados; as taxas de mineralização e de remoção de absorvância; as cinéticas de consumo de peróxido de hidrogênio; a evolução da toxicidade aguda e a formação de ácidos carboxílicos em relação ao foto-Fenton solar convencional (pH 3).

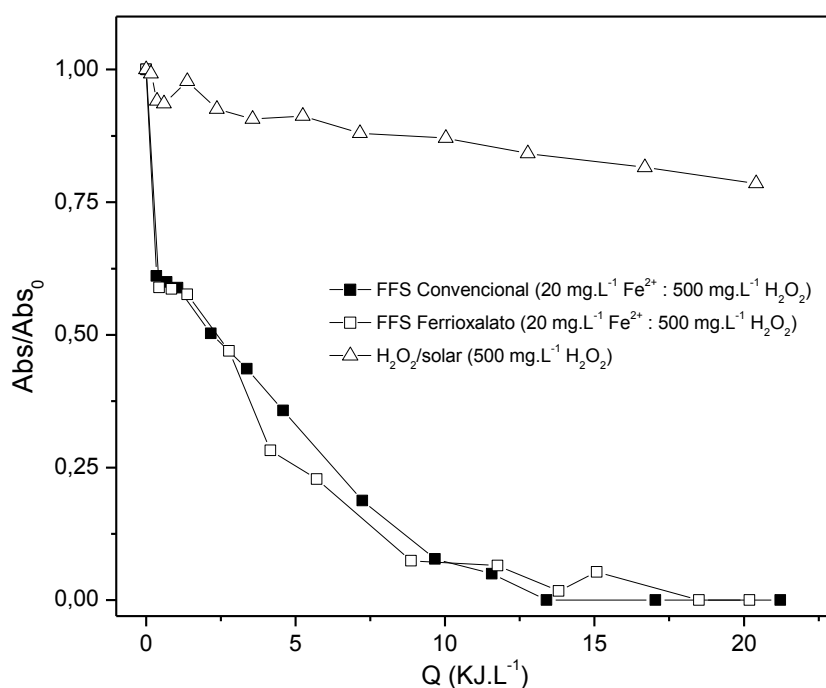
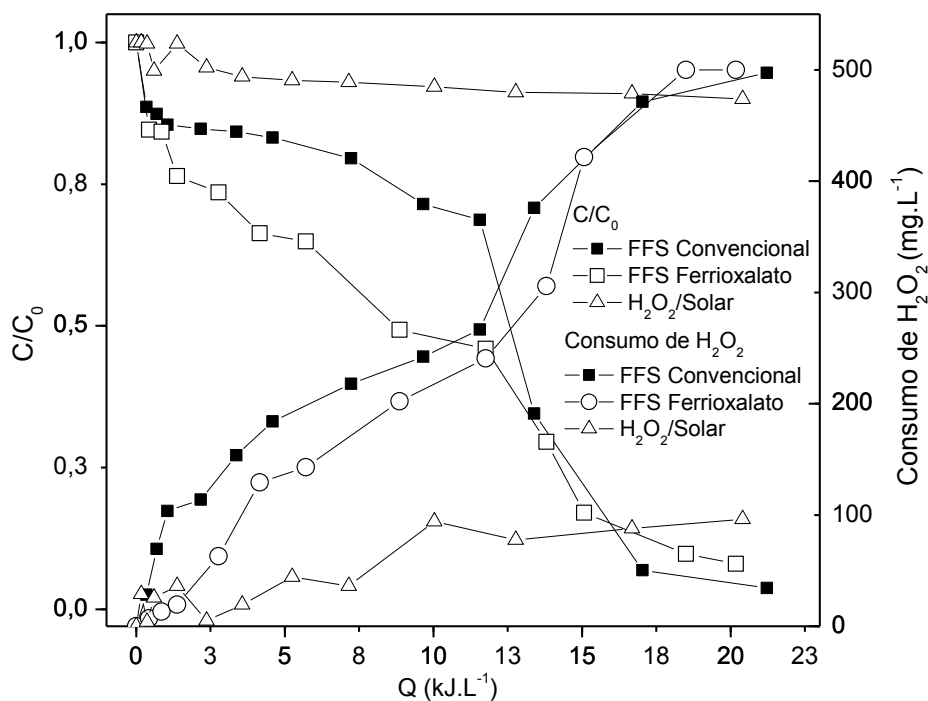
Sabe-se que os complexos de Fe-Oxalato ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$) podem aumentar a eficiência das reações de foto-Fenton, pois eles interferem na solubilidade das espécies de $\text{Fe}(\text{OH})^+$, a espécie ferrosa de maior foto-atividade, e geram rotas de regeneração de Fe^{2+} e, conseqüentemente, um

processo contínuo de formação de HO[•] em pH próximo ao neutro, de acordo com as Equações 5.7-5.14 (SOUZA *et al.*, 2014; MANENTI, D. R. *et al.*, 2015).



A **Figura 5.8** apresenta os perfis da cinética de remoção de COD, consumo de H₂O₂ (5.7A) e descoloração (5.7B) apresentados para cada um dos processos de foto-Fenton solar, bem como do controle (H₂O₂/solar).

FIGURA 5.8– Cinética de remoção de COD, consumo de peróxido de hidrogênio e absorbância (669nm) para o FFS convencional e FFS ferrioxalato.



Os resultados apresentados na Figura 5.8 sugerem que o sistema de FFS Ferrioxalato realmente apresenta cinética de remoção de COD mais rápida se comparado ao sistema convencional. Isso provavelmente ocorre, porque os compostos Fe-Oxalato possuem uma

faixa de absorvância do espectro solar mais abrangente (<580nm) do que os compostos ferrosos formados no sistema convencional (SOUZA *et al.*, 2014). Contudo, ao final da reação as remoções de COD obtidas foram equivalentes para os sistemas de FFS convencional e ferrioxalato. A absorvância final, representada no gráfico de remoção da Abs/Abs₀ (669 nm), também é equivalentes nos dois sistemas testados, mesmo que a remoção de absorvância para o sistema de Ferrioxalato seja um pouco mais rápida quando comparada ao sistema convencional.

Como esperado, a remoção de COD (10%) e Abs (24%), e de consumo de H₂O₂ (20%) no sistema H₂O₂/solar são inferiores àquelas apresentadas pelos sistemas de foto-Fenton. Isso ocorre, pois a clivagem desse reagente em radicais hidroxila é dependente de radiação UV (MALATO *et al.*, 2009). Mesmo que baixas, essas taxas de remoção provavelmente são resultantes da fotólise de alguns compostos do efluente de lavagem ou até da perda de compostos voláteis por evaporação, uma vez que a reação é conduzida por um tempo consideravelmente longo de reação (300 min). Além disso, o consumo do peróxido pode ser resultante de reações secundárias que levam à perda desse reagente em sistemas sob irradiação, como mencionado anteriormente (MONTEAGUDO *et al.*, 2012).

Os efluentes tratados por ambos os sistemas de foto-Fenton solar foram caracterizados e a qualidade dos mesmos está apresentada na **Tabela 5.6**.

TABELA 5.6 – Caracterização físico-química dos efluentes tratados por FFS convencional e Ferrioxalato comparados à água recuperada.

Parâmetro	Unidade	Água Recuperada	FFS Convencional	FFS Ferrioxalato
pH	-	7	6,5	7
DQO	mgO ₂ /L	27	ND	18
COD	mg/L	10	3,7	8
Abs (669 nm)		ND	ND	ND
Turbidez	UNT	5	5	2
FI ⁻	mg/L	ND	2,7	3,9
Cl ⁻	mg/L	165,1	129,0	47,1
NO ₂ ⁻	mg/L	21,3	ND	7,9
NO ₃ ⁻	mg/L	44,4	68,1	ND
PO ₄ ³⁻	mg/L	77,1	109,6	ND
SO ₄ ²⁻	mg/L	35,2	258,5	202,9

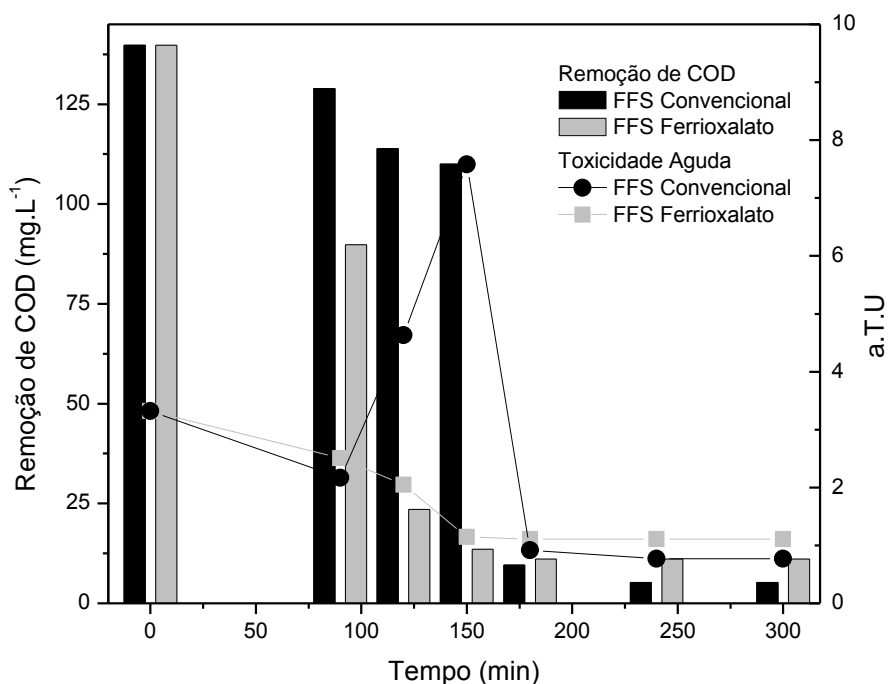
ND = Não detectado

A análise dos valores apresentados pelos efluentes tratados pelos sistemas de FFS convencional e ferrioxalato nos permite concluir que eles são semelhantes à água recuperada e, portanto, tem o potencial de serem reutilizados na indústria têxtil. Além disso, os valores apresentados para os parâmetros citados estão dentro daqueles listados por VAJNHANDL e VALH *et al.*, {, 2014 #15}.

Assim como detectado para os resultados de bancada, as concentrações de íons apresentadas nos efluentes tratados por ambos os sistemas de FFS são superiores àquelas originalmente existentes no efluente bruto. O aumento da concentração de SO_4^{2-} pode ser justificado pela adição de H_2SO_4 como reagente acidificante em ambos os processos. Esperava-se que as concentrações de PO_4^{3-} fossem superiores ao final do tratamento por FFS ferrioxalato (VILAR *et al.*, 2011). Entretanto, o oposto foi observado e os íons PO_4^{3-} não foram detectados após a aplicação do foto-Fenton ferrioxalato. Supõe-se que eles inicialmente tenham sido formados a partir da degradação dos surfactantes e detergentes utilizados como produtos auxiliares e que contém fósforo (P) em sua composição, mas que, posteriormente à degradação completa do composto de oxalato, eles se complexaram com o ferro, Fe(III)-PO_4^{3-} , e precipitado (DOUMIC *et al.*, 2015). Caso esses compostos tivessem se formado no início da reação, a eficiência de remoção de COD teria sido afetada, o que provavelmente não ocorreu, pois inicialmente o íons ferrosos não estavam disponíveis e sim complexados como ferrioxalato. A formação de Fe(III)-PO_4^{3-} provavelmente ocorreu apenas ao final da reação de foto-Fenton ferrioxalato ($Q > 18 \text{ kJ.L}^{-1}$), uma vez que a taxa de degradação se manteve constante até o consumo total de peróxido.

Testes de toxicidade aguda com as amostras extraídas durante os tratamentos por foto-Fenton solar convencional e ferrioxalato foram realizados com o objetivo de avaliar se havia diferença dos efeitos provocados por esses dois sistemas sob a toxicidade do efluente têxtil de lavagem. A **Figura 5.9** revela a evolução da toxicidade aguda juntamente com os valores de remoção de COD para o FFS convencional e o FFS ferrioxalato ambos em relação ao tempo de reação.

FIGURA 5.9– Avaliação da toxicidade aguda e da remoção de COD durante os tratamentos por FFS convencional e FFS ferrioxalato.

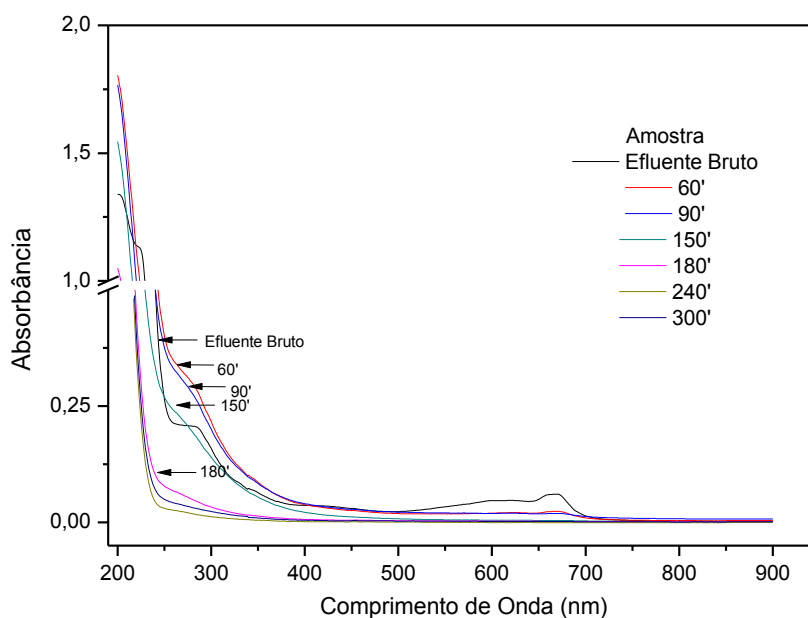


Inicialmente, o efluente de lavagem bruto apresentou um valor de toxicidade aguda (a.T.U) equivalente a 3,3. Houve remoção total da toxicidade aguda, após três horas de reação para ambos os tratamentos. É interessante notar que o valor da toxicidade evolui de maneira diferente para cada um dos tratamentos realizados. Durante o tratamento por FFS convencional, há um pico de toxicidade (150 min; a.T.U = 7,58), o que pode estar associado à formação de intermediários mais tóxicos que os compostos originais formados durante a reação de FFS convencional, como detectado em outros trabalhos já publicados (TROVÓ *et al.*, 2012; PUNZI *et al.*, 2015). O mesmo não ocorre no sistema de foto-Fenton ferrioxalato, durante o qual os valores de toxicidade aguda das amostras analisadas se mantêm menores do que o valor inicial no decorrer de toda a reação.

A formação de intermediários mais tóxicos pelo sistema de FFS convencional pôde ser confirmada pelo espectro de absorção das amostras, apresentados na **Figura 5.10**, que sugerem o aumento da absorbância na faixa de 280 – 300 nm para as amostras retiradas nos tempos 60, 90 e 150 minutos. Esse aumento pode ser relacionado à formação de aminas aromáticas que apresentam elevada toxicidade e são, muitas vezes, formadas da degradação

de corantes, e possuem faixa de absorção entre 260- 300 nm (PINHEIRO *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2008; FIRMINO *et al.*, 2010).

FIGURA 5.10– Espectrofotometria de varredura das amostras retiradas durante o FFS convencional.



Duas hipóteses podem ser levantadas em relação a esses resultados de toxicidade. A primeira hipótese seria a de que os intermediários mais tóxicos também foram formados no sistema de foto-Fenton ferrioxalato. Entretanto, eles podem ter sido rapidamente degradados, uma vez que a cinética de remoção nesse sistema foi mais rápida do que aquela apresentada para o sistema de FFS convencional. Nesse contexto, supõe-se que esses compostos mais tóxicos não foram devidamente analisados de acordo com o tempo de amostragem, ou número de amostras analisadas.

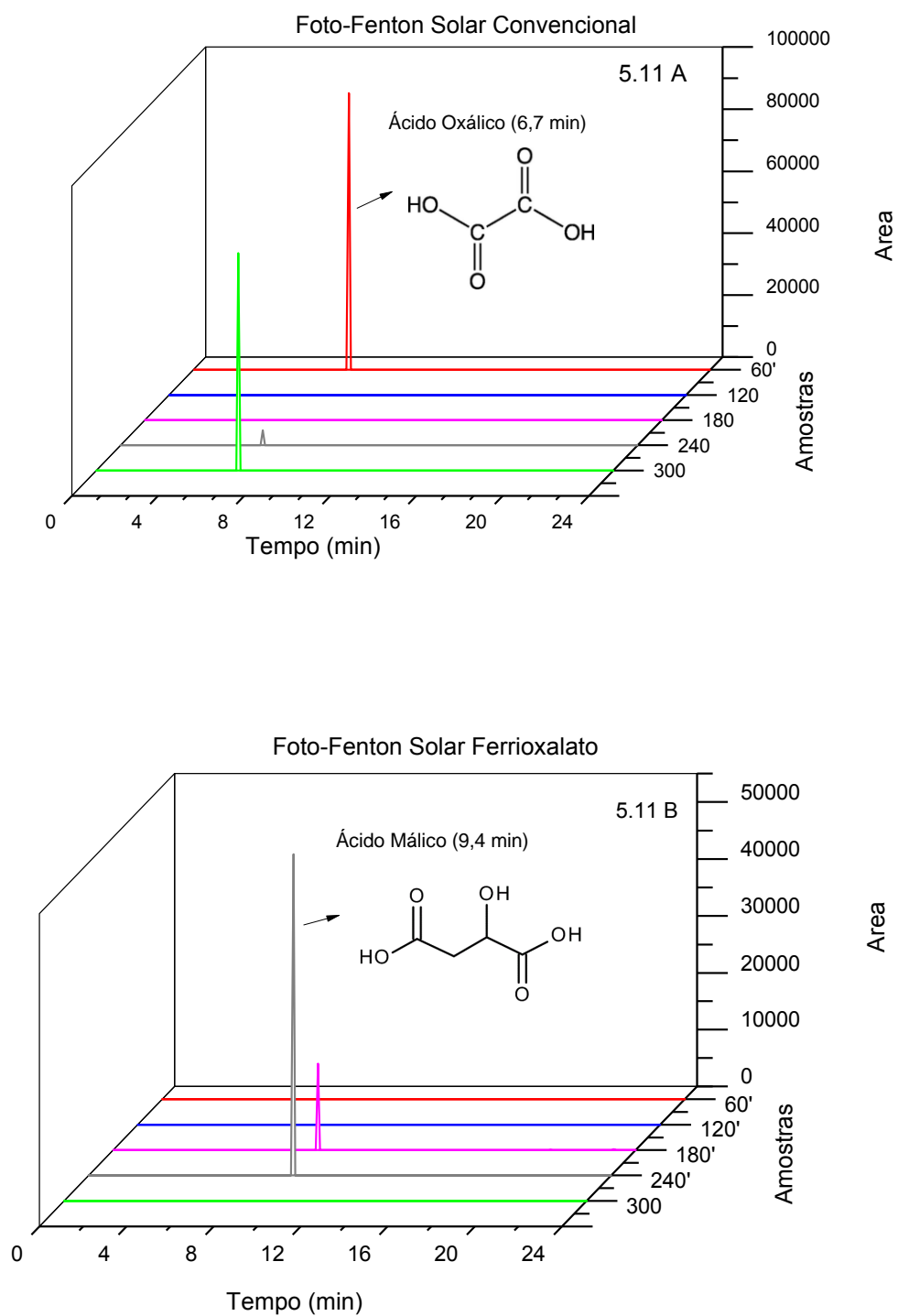
A segunda hipótese se baseia em caminhos distintos de reação para cada um dos processos propostos. Logo, a formação de intermediários mais tóxicos teria ocorrido apenas para o sistema de FFS convencional e o FFS ferrioxalato teria levado à formação de outros intermediários, que não esses mais tóxicos. A formação de compostos distintos seria uma hipótese mais duvidosa, uma vez que a oxidação em ambos os processos executados é recorrente, principalmente, da formação e atividade do mesmo radical oxidante, o radical hidroxila que, teoricamente, levaria ao mesmo caminho de degradação. Entretanto, os dois

sistemas apresentam meios de reação distintos principalmente se considerado o pH, e apenas com as análises feitas no presente trabalho não é possível afirmar que os radicais oxidantes formados e atuantes em ambos os processos tenham sido exatamente os mesmos.

A análise dos ácidos carboxílicos formados é uma maneira simples de investigar os caminhos de reação e os compostos intermediários formados durante o tratamento por POA anteriormente à mineralização. Essas análises são feitas principalmente quando se trata de uma solução sintética de um corante ou qualquer outro composto orgânico submetido ao tratamento oxidativo, mas também pode dar pistas no caso de efluente real (MOREIRA *et al.*, 2013). Logo, as amostras extraídas durante os tratamentos por FFS convencional e ferrioxalato foram analisadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). A **Figura 5.11 (A e B)** mostra o perfil cromatográfico obtido de cada uma das amostras analisadas em diferentes tempos de reação.

Os perfis cromatográficos apresentados revelam que durante o tratamento por FFS convencional o Ácido Oxálico (6,7 min) foi o único ácido formado e que prevaleceu ao final do tratamento. O Ácido Oxálico tem sido apontado como o produto final de degradação de compostos orgânicos, anteriormente à conversão final dos mesmos em CO₂ e H₂O, e foi o ácido detectado em maiores concentrações por MOREIRA *et al.*, (2013), após o tratamento por Eletro-Fenton de uma solução sintética de corantes azo. Em contrapartida, durante o tratamento por FFS ferrioxalato, a formação de Ácido Oxálico não foi detectada. O tratamento por FFS ferrioxalato levou à formação dos ácidos iso-Butírico (20,1 min) e Butírico (23 min) em baixas intensidades (não apresentados no gráfico) e também do Ácido Málico (9,4 min) em altas intensidade, que foram formados e degradados durante o tratamento. Esses resultados confirmam a hipótese de formação de intermediários distintos entre os dois processos que foi levantada a partir dos resultados apresentados para a toxicidade.

FIGURA 5.11– Perfil cromatográfico obtido a partir da análise de ácidos carboxílicos das amostras do FFS convencional (5.9A) e ferrioxalato (5.9B) em HPLC.



Os resultados apresentados para os sistemas de foto-Fenton solar convencional e ferrioxalato indicam que ambos os processos são igualmente eficientes no tratamento do efluente têxtil de lavagem, mas que eles possuem características distintas de reação. As Etapas 3 e 4 que se seguem descrevem os resultados obtidos na etapa de validação do tratamento por foto-Fenton solar convencional para o tratamento e reuso do efluente de lavagem.

5.3 Etapa 3: Validação do tratamento proposto de acordo com a variabilidade do efluente têxtil

5.3.1 Caracterização das amostras de efluente têxtil coletadas na Etapa 3

A **Tabela 5.7**, apresenta os valores obtidos na caracterização de cada uma das dez amostras coletadas durante a Etapa 3, bem como a mediana desses valores para os parâmetros avaliados. Apesar de serem notáveis algumas diferenças para cada um dos parâmetros, não foram detectados *outliers* entre os números apresentados na **Tabela 5.7** pelo Teste de Q de Dixon.

TABELA 5.7 – Caracterização físico química das dez amostras e valores medianos obtidos para cada um dos parâmetros analisados.

Parâmetro	Unidade	N₁	N₂	N₃	N₄	N₅	N₆	N₇	N₈	N₉	N₁₀	Mediana
pH		7,0	6,8	7,2	7,1	6,8	6,9	6,7	6,6	7,1	6,8	6,9
DQO	mg.O ₂ L ⁻¹	287,3	312,3	231,3	218,4	569,2	269,9	331,0	310,7	290,3	390,0	300,5
Absorbância	Int abs (400-900nm)	16,5	78,6	81,0	82,9	198,3	74,1	74,0	57,7	146,5	204,9	79,8
COD	mg.L ⁻¹	88,5	96,4	61,4	53,9	159,1	67,6	105,9	81,8	145,1	193,0	92,4
CTD	mg.L ⁻¹	106,2	113,3	82,9	49,9	169,6	95,6	128,2	105,1	176,8	226,6	109,8
CID	mg.L ⁻¹	19,4	22,3	24,2	18,9	22,7	28,2	22,3	23,3	31,7	33,5	23,0
COS		-0,9	-0,9	-1,6	-2,1	-1,4	-2,0	-0,7	-1,7	1,0	1,0	-1,1
Alcalinidade	mg.CaCO ₃	128,6	114,1	116,1	99,8	134,2	147,5	139,0	134,3	168,3	174,7	134,2
Dureza	mg.CaCO ₃	66,7	113,3	93,3	80,0	86,7	100,0	110,0	110,0	113,3	80,0	96,7
Condutividade	µS	427,0	672,0	582,5	497,5	683,5	673,0	491,0	491,0	858,0	754,5	627,3
Turbidez	NTU	14,9	22,0	18,7	13,0	54,2	19,7	21,0	14,0	59,9	121,5	20,4
ST	mg.L ⁻¹	515,0	829,0	574,0	550,0	889,0	642,0	716,0	658,0	891,8	892,0	687,0
SF	mg.L ⁻¹	333,0	566,0	402,0	362,0	577,0	446,0	476,0	471,0	557,8	512,0	473,5
SV	mg.L ⁻¹	184,0	263,0	172,0	188,0	339,0	196,0	240,0	187,0	334,0	380,0	218,0
Fl-	mg.L ⁻¹	0,6	0,8	0,5	0,7	1,1	0,9	2,6	2,7	2,8	3,2	1,0
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	67,1	144,7	127,5	90,1	127,0	132,6	97,0	97,3	147,2	146,3	127,3
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	ND	8,4	2,3	24,2	12,5	3,8	0,0	7,9	7,9	7,9	7,9
Br ⁻	mg.L ⁻¹	ND	5,8	5,8	ND	9,0	9,0	17,7	17,6	17,7	17,7	13,3
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	12,1	24,3	43,5	18,1	8,3	ND	19,6	18,4	18,3	18,4	18,4
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	29,5	31,8	27,4	26,0	42,4	39,5	55,0	50,1	56,3	52,4	40,9
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	36,2	33,6	30,4	23,4	33,5	28,6	40,2	36,6	40,6	40,0	34,9

ND = Não detectado

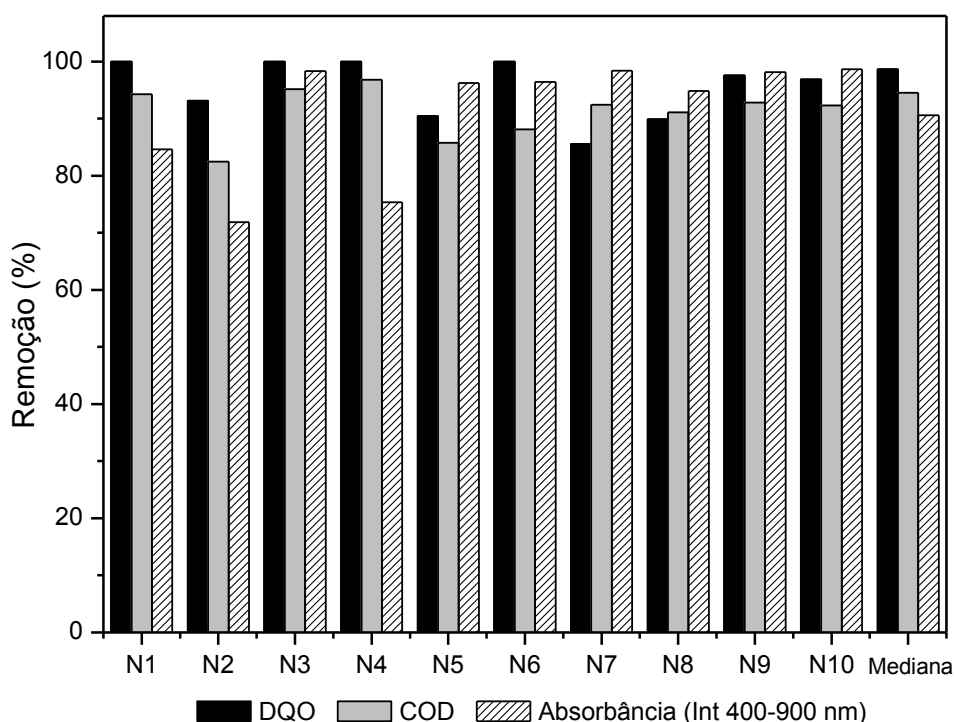
5.3.2 Resultados obtidos no tratamento das dez amostras compostas

5.3.2.1 Eficiência do tratamento por foto-Fenton solar e características do processo

A validação da condição ótima do foto-Fenton solar ($20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$; $500 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) estabelecida a partir dos resultados obtidos pelo delineamento experimental foi realizada por meio do tratamento de 10 (dez) amostras compostas coletadas em dias distintos de produção. Esse número de amostras foi calculado por meio da metodologia estatística de iteração de acordo com a variação da DQO do efluente de lavagem.

As porcentagens de remoção de COD, DQO e Abs (Int abs 400-900nm) obtidas a partir do tratamento de cada um das 10 amostras compostas estão representadas na **Figura 5.12**.

FIGURA 5.12– Porcentagens de remoção de COD, DQO e Absorbância para cada uma das dez amostras tratadas durante a Etapa 3.



Os resultados representados no gráfico revelam remoções de COD, DQO e Absorbância superiores a 70% para todas as amostras tratadas, o que reflete a estabilidade do processo de tratamento proposto. As remoções de carbono orgânico e absorbância são de extrema importância para garantir a possibilidade de reuso do efluente tratado na indústria têxtil sem comprometimento da qualidade do produto final pela ocorrência de manchas (USEPA, 2004;

(VAJNHANDL e VALH, 2014). Contudo, é importante que sejam investigados, também, os efeitos do tratamento sobre a concentração de sólidos e íons, condutividade, alcalinidade e dureza do efluente tratado para garantir que ele possa ser reutilizado com segurança no tingimento ou lavagem, que serão apresentado adiante.

Além dos resultados de remoção final, o monitoramento de algumas variáveis importantes para o processo de foto-Fenton solar foi realizado durante o tratamento de todas as 10 amostras. A **Figura 5.13** traz os gráficos de cinéticas de remoção de COD (5.13 A), Absorbância (5.13 B) e consumo de H_2O_2 (5.13 C) em relação à radiação acumulada (Q) para cada uma das amostras tratadas e da evolução dos fatores: radiação solar incidente (5.13 D) e acumulada (5.13 E), pH (5.13 F), temperatura ($^{\circ}C$) (5.13 G) e COS (5.13 H).

A cinética de remoção de COD (5.13 A) indica que a remoção é satisfatória após o acúmulo de 10 kJ.L^{-1} de radiação, exclusive para as amostras N_2 e N_7 , que apresentaram uma cinética de tratamento mais lenta, mas que também levou a resultados satisfatórios no decorrer de 5 horas de reação. O mesmo ocorreu para a remoção da Abs (5.13 B), que acontece de maneira acelerada no início da reação para todas as dez amostras, com remoções satisfatórias para todas elas após Q equivalente a 6 kJ.L^{-1} , mas segue um pouco mais lentamente para N_7 . As altas taxas de remoção de cor e COD no início da reação (até 8 kJ.L^{-1}) correspondem a maior taxa de consumo de H_2O_2 (5.13 C) nesse mesmo período que ocorreu para a maioria das amostras. Após o consumo completo desse reagente, provavelmente prevalecem no sistema as reações de formação de radical hidroxila a partir da foto-redução das espécies de ferro fotoativas ($Fe(OH)^+$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{3+}$) que não dependem da presença do H_2O_2 e contribuem para a continuidade de degradação de COD. É interessante notar que, para algumas amostras, há um aumento da cor durante o tratamento, o que pode ocorrer devido à absorção proporcionada pelo ferro que se encontra em solução ou até pela formação de quinonas como subprodutos de degradação que possuem uma forte coloração (GU *et al.*, 2012).

FIGURA 5.13– Cinética de remoção de COD (A), Abs (B) e consumo de H₂O₂ (C), fotos das amostras e evolução da radiação incidente (D) e acumulada (E), T(°C) (F), pH (G) e COS (H) para as dez amostras tratadas.

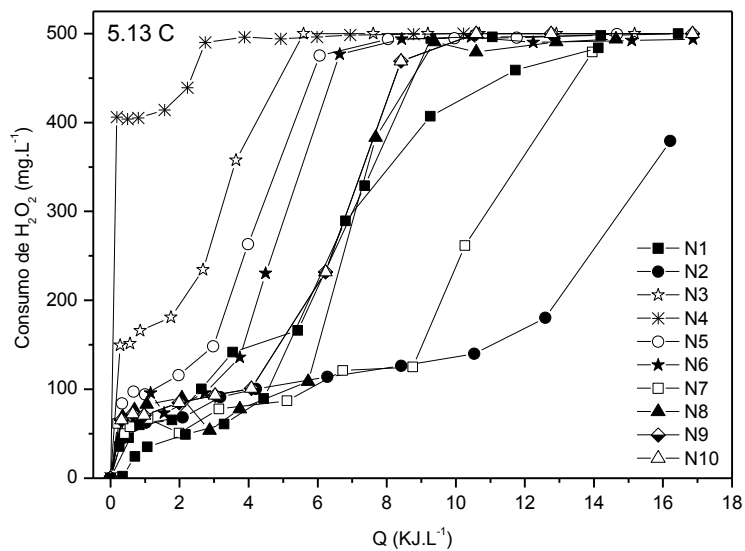
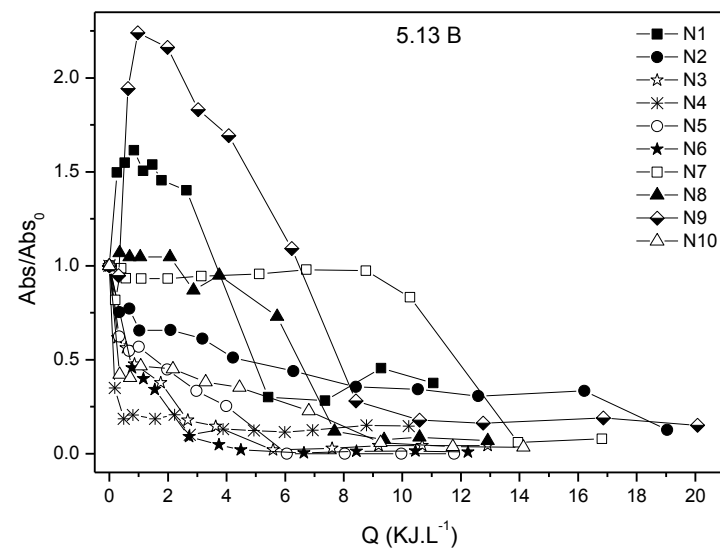
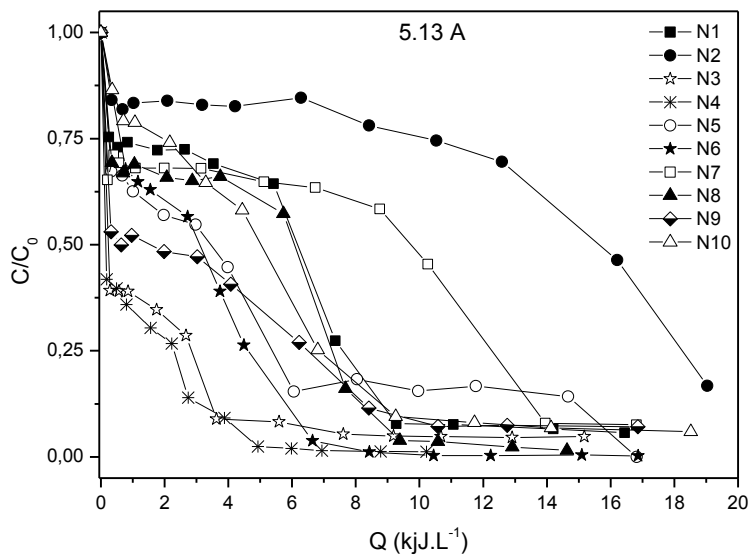
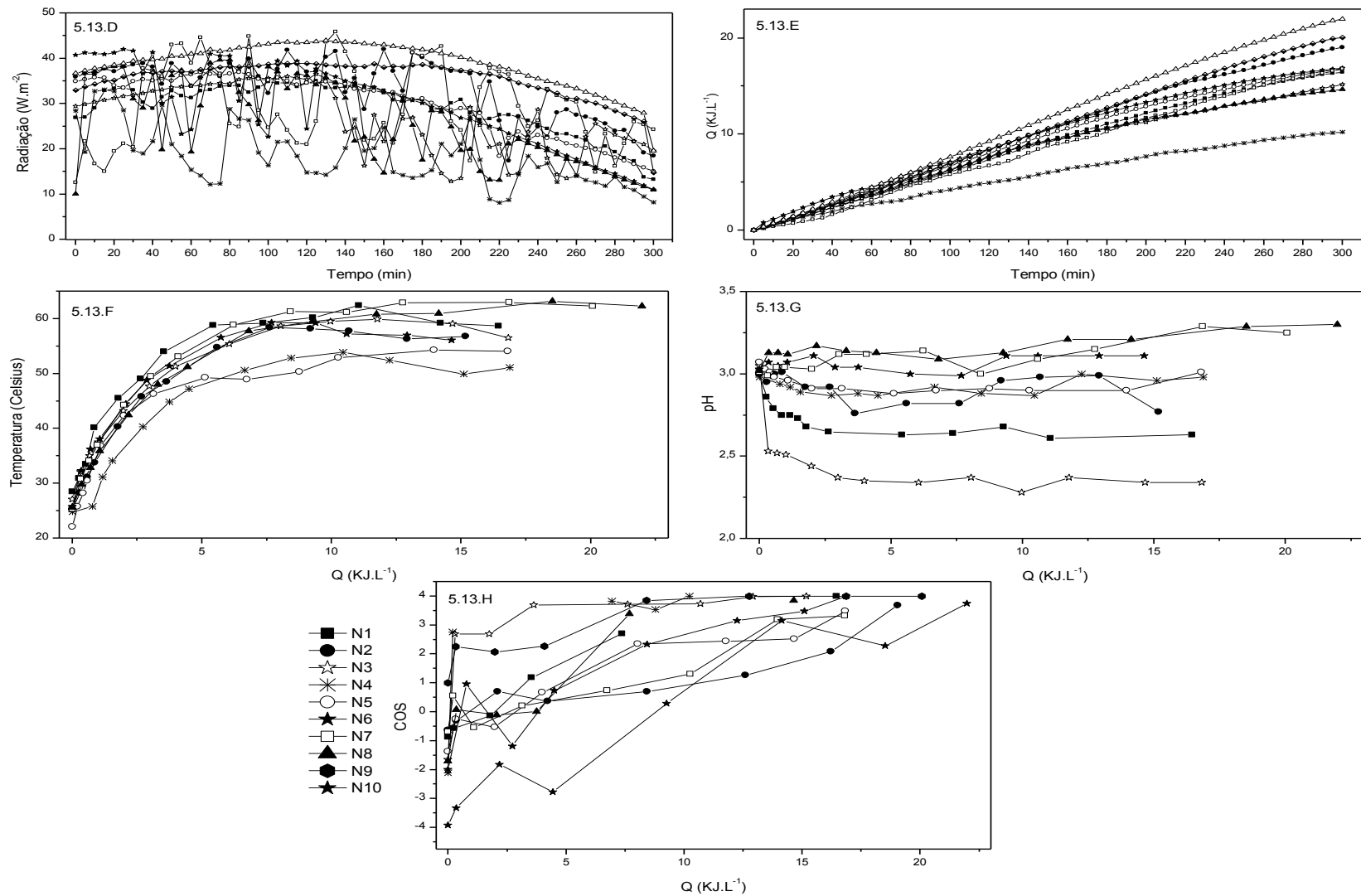


FIGURA 5.13– Cinética de remoção de COD, Abs e consumo de H_2O_2 , fotos das amostras e evolução do COS, T(°C), pH e radiação incidente e acumulada para as dez amostras tratadas (Continuação).



O consumo de peróxido de hidrogênio, assim como a degradação de COD, seguem um padrão distinto para as amostras N₂ e N₇. A qualidade dos efluentes N₂ e N₇ foi investigada e não há diferença significativa entre esses efluentes se comparados aos demais. Isso foi estatisticamente comprovado pelo Teste de Q de Dixon, que foi utilizado para a comparação das amostras brutas, como mencionado anteriormente. Uma suposição em relação ao tratamento dessas amostras seria a de que ácidos carboxílicos, possivelmente já presentes apenas nas amostras brutas N₂ e N₇ ou formados no início do tratamento, tenham se complexado com o ferro. Esses complexos geralmente são estáveis e necessitam de uma taxa de energia acumulada um pouco mais elevada para serem degradados (MANENTI *et al.*, 2014).

Os perfis apresentados no gráfico de radiação solar incidente (5.13 D) e acumulada (5.13 E) durante as reações refletem a variabilidade explícita para a radiação solar incidente durante os ensaios. Além disso, a relação existente entre a radiação solar incidente e a acumulada (Q; kJ.L⁻¹) é evidente. Assim como o aumento da radiação acumulada ao longo do tempo, a temperatura também apresentou elevação durante a reação, atingindo valores próximos a 60°C ao final da maioria dos tratamentos, exceto para N₆ e N₇, durante as quais o valor máximo foi de 50°C. No decorrer das reações foi observado que, após o aumento da temperatura a valores acima de 40°C (valor atingido em torno de 2 kJ.L⁻¹) cresce a taxa de consumo de peróxido de hidrogênio e conseqüentemente, remoção de COD e Abs. A influência positiva da temperatura (até 40°C) (5.13 F) foi também observada por outros autores no tratamento do efluente têxtil por foto-Fenton solar por provocar o aumento da solubilidade do ferro (MANENTI *et al.*, 2014; SOARES *et al.*, 2015). Além disso, o aumento da temperatura pode levar à redução térmica do ferro que gera uma rota adicional de formação de radicais hidroxila sem necessidade da reação clássica de Fenton em que o ferro reage com o H₂O₂. Esse fato representa um fator operacionalmente positivo no caso implantação dessa tecnologia na indústria, uma vez que o processo de lavagem do efluente têxtil é conduzido em temperaturas acima de 30°C, o que dispensaria a instalação de maquinário suplementar que atue no controle de temperatura. Entretanto, sabe-se que temperaturas acima de 50°C podem limitar a continuidade da reação, uma vez que conduzem à precipitação do Fe²⁺ que se torna indisponível no meio e deixa de exercer o papel de catalisador da reação de foto-Fenton e que a taxa de decomposição do H₂O₂ que aumenta consideravelmente a cada elevação de 10 °C (ZAPATA *et al.*, 2010).

Uma tendência de decaimento do pH (5.13 G) é revelada durante o tratamento de quase todas as amostras, exceto N₉ e N₁₀, durante os quais ele se mantém um pouco acima de 3 (3,1-3,2). A queda do pH pode ser decorrente da formação de ácidos carboxílicos no sistema, a partir da degradação de compostos orgânicos (MANENTI et al., 2014). O aumento do pH durante o tratamento das amostras N₉ e N₁₀ pode ser ter sido provocado por algum composto existente apenas nessas amostras, uma vez que o número das amostras seguiu a ordem cronológica das coletas. Apesar do Teste de Q de Dixon ter apontado *outliers* apenas para a condutividade do N₉, os valores de alcalinidade, condutividade e turbidez em N₉ e N₁₀, de fato, se destacam daqueles apresentados nas demais amostras (Tabela 5.7). Uma das informações que obtivemos da indústria durante o período de coletas foi de que o processo de merceirização, um tipo de beneficiamento do algodão que ocorre em pH alcalino (11), passou a ser adotado pela indústria no período de coletas das amostras N₉ e N₁₀. Uma vez que o algodão que sai da merceirizadeira, segue para o tingimento e, em seguida, para a lavagem, a merceirização pode ter influenciado na qualidade dessas amostras e conseqüentemente no valor do pH durante o tratamento.

O ajuste do pH foi feito somente no início das reações em todos os experimentos e anteriormente à adição de peróxido de hidrogênio, não sendo necessários ajustes intermitentes. Esse é um fator facilitador do ponto de vista operacional em escala real, já que os compostos FeOH²⁺ predominam em pH ácido na ausência de ligantes de ferro (SOUZA et al., 2014).

O padrão de evolução do COS (5.13 H) reflete a eficiência de oxidação do sistema de foto-Fenton solar que ocorre rapidamente no início da reação, mas segue lentamente, até atingir valores próximos à 4 para a maior parte das amostras tratadas, o que indica a formação de ácidos carboxílicos, como, por exemplo, o Ácido Oxálico, onde o C encontra-se em seu estado mais oxidado, bem como no CO₂, no caso da mineralização (CONTRERAS et al., 2003). Apesar da concentração de COD ter atingido seu valor mínimo após 10 kJ.L⁻¹ para a maioria das amostras, o valor do COS só é estável após a acumulação de 15 kJ.L⁻¹ o que indica que, mesmo após a remoção máxima de COD, os valores de DQO ainda não tinham se estabilizado e os compostos contendo carbono em sua estrutura continuaram sofrendo alterações em sua estrutura.

5.3.2.2 Foto-Fenton solar Vs. Fenton

Experimentos de Fenton (pH 3) foram conduzidos em bancada ($V_t = 900\text{mL}$), com as mesmas concentrações de reagentes (Fe^{2+} : 20 mg.L^{-1} ; H_2O_2 : 500 mg.L^{-1}) como sistemas controle do tratamento de cada uma das amostras. A **Figura 5.14** mostra as taxas de mineralização obtidas pelo Fenton, comparadas àquelas obtida pelo foto-Fenton solar convencional (5.14 A) e a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio (5.14 B) relativa a cada uma das dez amostras para o Fenton, bem como a cinética de remoção de COD (5.14 C) e as fotos das amostras obtidas durante o foto-Fenton solar e o Fenton para as amostras N_5 e N_6 .

As remoções de COD obtidas por FFS convencional foram superiores àquelas obtidas por Fenton para todas as dez amostras tratadas. A eficiência máxima de mineralização por Fenton foi de 45% para a amostra N_4 , enquanto que para as restantes ela se manteve abaixo de 20%. O gráfico de consumo de peróxido de hidrogênio revela que, durante as reações de Fenton ($< 100\text{ mg.L}^{-1}$), o gasto desse reagente é reduzido devido ausência das reações de degradação em sistemas não-irradiados. Conseqüentemente, há menos rotas de formação de HO^\bullet e menor taxa de mineralização obtida a partir do processo de Fenton, o que comprova a importância da radiação solar durante o experimentos de foto-Fenton para que o tratamento proposto atinja a qualidade de reuso esperada para o efluente tratado.

O papel da radiação como fator intensificador da reação é confirmado no gráfico que compara a mineralização dos processos de Fenton e FFS convencional para as amostras N_5 e N_6 (5.14 C). O mesmo ocorre para a descoloração dos efluentes (fotos) que é total para o FFS convencional, mas não sofre alterações durante a reação de Fenton. Provavelmente, o aumento da concentração de reagentes utilizados para o Fenton, tornaria esse processo mais eficaz, como detectado por RIBEIRO et al., (2009). Entretanto, isso implicaria no aumento dos custos desse processo, enquanto a radiação solar é um recurso gratuito e abundante em nosso país e proporciona o tratamento satisfatório sem que seja necessário o aumento das concentrações de reagentes. É importante destacar, ainda, que as concentrações de reagente utilizadas nesse trabalho são inferiores àquelas utilizadas por outros autores, como mencionado na Etapa 2 (VILAR et al., 2011; MANENTI, D. et al., 2015; SOARES et al., 2015)

FIGURA 5.14– Comparação entre a mineralização (%) obtida pelo Fenton e pelo FFS convencional, consumo de peróxido durante as reações de Fenton e cinéticas de remoção de COD e fotos do tratamento de N5 e N6.

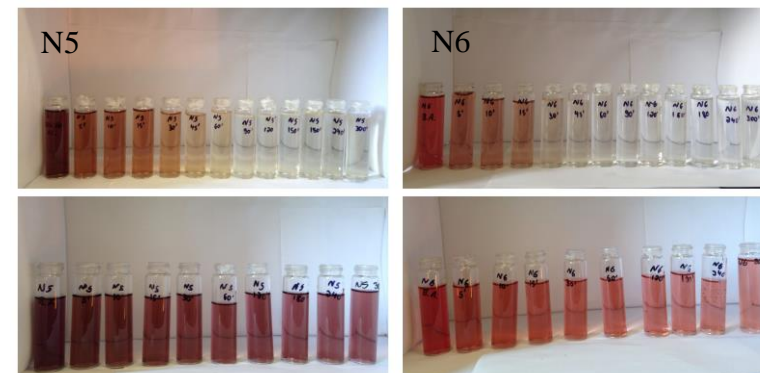
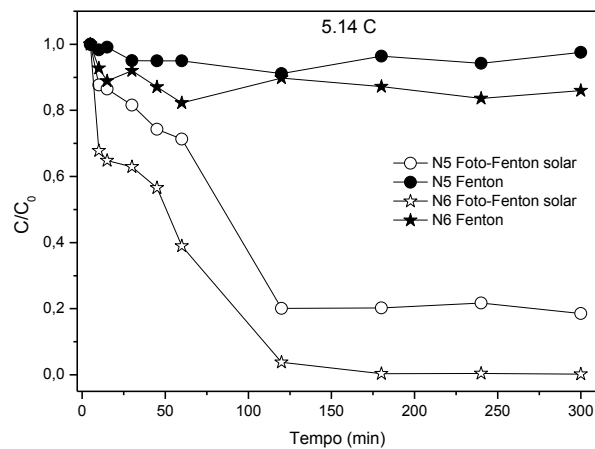
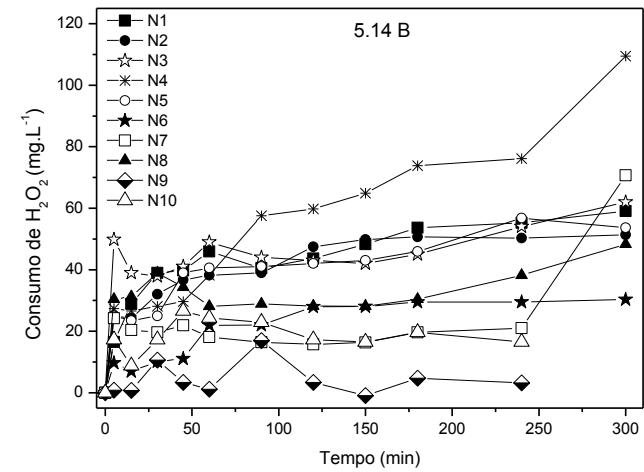
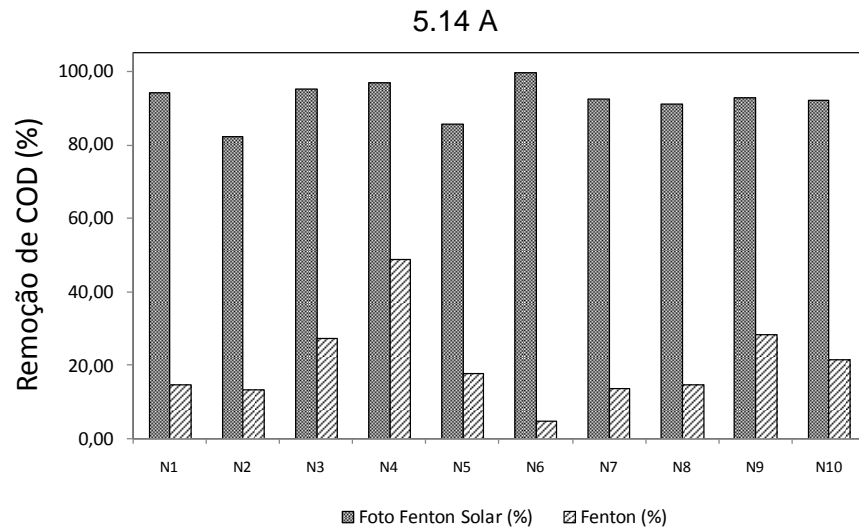


Foto-Fenton solar (acima) e Fenton (abaixo)

5.3.2.3 Caracterização dos efluentes tratados por foto-Fenton solar e comparação com a água recuperada

A **Tabela 5.8** traz a caracterização físico química de cada um dos 10 efluentes após o tratamento por foto-Fenton solar convencional nas condições ótimas estabelecidas. Os valores apresentados na tabela representam a mediana calculada para os parâmetros.

Em relação à caracterização físico-química desses efluentes tratados, pode-se destacar os valores reduzidos de COD, DQO, Abs e turbidez. Além disso, o Estado de Oxidação do Carbono (COS), que reflete a eficiência de oxidação do tratamento e tem valor máximo equivalente a 4 (estado máximo de oxidação do C) está acima de 3,3 para todos os efluentes tratados (CONTRERAS *et al.*, 2003; DOUMIC *et al.*, 2015). Entretanto, a concentração de Sólidos (ST e SF) e a condutividade se encontram superiores à média apresentada para as amostras brutas. Esse aumento nos sólidos fixos, é decorrente, principalmente, do aumento da concentração dos ânions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} (ROSA *et al.*, 2015).

TABELA 5.8 – Caracterização físico-química das dez amostras tratadas pela condição ótima estabelecida para o FFS convencional.

Parâmetro	Unidade	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇	N ₈	N ₉	N ₁₀	Água Recuperada
pH		6,7	6,8	6,9	7,1	7	6,5	6,8	6,9	6,6	7,3	7,1
DQO	mg.O ₂ L ⁻¹	ND	21,5	ND	ND	54,1	ND	47,7	31,4	7	12,2	47,7
Cor	Int abs (400-900nm)	2,5	22,1	1,3	20,4	7,5	2,6	1,2	3	2,7	2,7	4,5
COD	mg.L ⁻¹	5,1	16,9	3	1,7	22,6	8	8	7,3	10,4	14,9	7,9
CTD	mg.L ⁻¹	10,8	32,5	14,40	17,8	34,8	11,5	15,5	13,3	11,9	17,9	20,8
CID	mg.L ⁻¹	5,7	15,6	11,45	16,1	12,2	3,5	7,5	6,1	1,5	3	25,8
COS		4	3,7	4	4	3,5	4	3,3	3,4	3,9	3,9	3,6
Alcalinidade	mg.CaCO ₃	39,9	155,5	68	250,3	79,9	29,3	117,2	157,6	157,6	157,6	109,8
Dureza	mg.CaCO ₃	160	130	116,7	110	120	120	105	93	90	100	117,8
Condutividade	µS	1610	1322	1093	1647	2449	1869	1299	1424	1451	1350	1437,5
Turbidez	NTU	28	51,1	13,1	19,3	18,4	12,7	8,3	15,5	13,3	12,1	5,6
ST	mg.L ⁻¹	1273	1336	998	1354	2525	810	1250	1279	754	1359	469,5
SF	mg.L ⁻¹	1173	1148	870	1222	2168	642	1076	1232	686	1244	350,5
SV	mg.L ⁻¹	118	188	128	132	357	168	174	47	68	115	119
F ⁻	mg.L ⁻¹	2,8	0,6	2,7	2,7	2,3	3,8	4,0	3,9	5,5	4,0	4,3
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	63,6	178,1	100,9	75,7	117,0	135,9	101,0	109,2	169,9	146,0	354,4
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	8,0	2,2	7,9	7,9	7,9	ND	8,4	7,9	ND	ND	12,5
Br ⁻	mg.L ⁻¹	17,7	5,8	17,6	ND	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	28,8	47,5	44,5	54,4	305,4	28,4	26,2	24,9	ND	19,8	86,1
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	49,7	441,1	146,6	311,0	50,5	40,1	329,8	366,3	287,7	356,7	43,9
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	764,2	210,9	287,8	382,0	1133,8	949,5	285,9	337,8	426,3	417,3	64,2

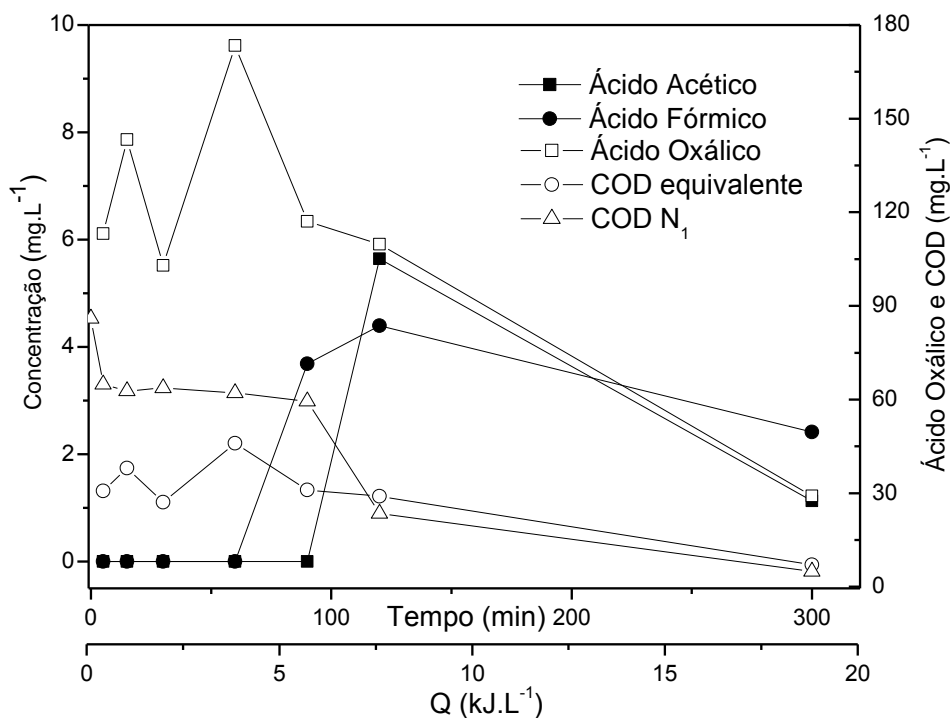
ND = Não detectado

De acordo com o manual de reuso de água da USEPA (2004), valores altos de nitrato podem causar manchas aos tecidos durante o tingimento dos mesmos o que é um ponto de atenção em relação ao reuso do efluente tratado. Além disso, os valores de Dureza, Cl^- e ST são superiores àqueles estabelecidos pelos projetos mencionados por VAJNHANDL e VAHL *et al.* {, 2014 #15}. Entretanto, os valores de Dureza e Cl^- apresentados pelos efluentes tratados são, respectivamente, semelhantes e inferiores, àqueles apresentados pela água recuperada, o que contradiz os valores estabelecidos pelas referências citadas. A condutividade do efluentes tratados também se apresenta superior à mediana apresentada pelos efluentes tratados, mas assemelha-se ao valor apresentado pela água recuperada.

5.3.2.4 Análises de Ácidos Carboxílicos e da toxicidade aguda

A análise de Ácidos carboxílicos foi realizada com um dos efluentes tratados com as amostras extraídas durante a reação para avaliar se há formação de ácidos carboxílicos durante e principalmente ao final da reação. A **Figura 5.15** mostra os ácidos carboxílicos que foram detectados pela técnica de HPLC em relação à concentração dos mesmos durante a reação.

FIGURA 5.15 – Concentração dos ácidos carboxílicos encontrados durante o tratamento por foto-Fenton solar para a amostra N1.



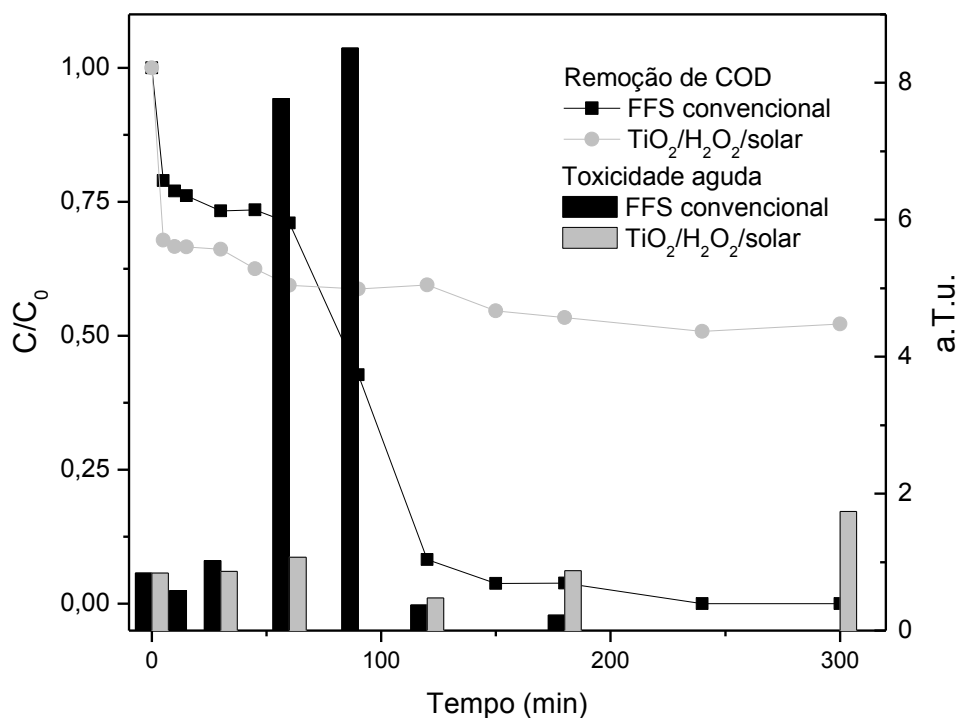
Alguns dos ácidos formados durante a reação são o oxálico, o acético e o fórmico, sendo que os dois últimos se apresentam em baixas concentrações ($< 6 \text{ mg.L}^{-1}$). A concentração do ácido oxálico varia de 173 a 29 mg.L^{-1} no decorrer da reação e de maneira inconstante no início da reação (100 min; 8 kJ.L^{-1}). O pico de concentração (173 mg.L^{-1}) ocorre após 60 minutos de reação, o que sugere a sua formação a partir da degradação de outros compostos e, finalmente, sua degradação contínua até o final da reação (SALAZAR *et al.*, 2011; MOREIRA *et al.*, 2013).

A curva de remoção de COD para essa amostra (N_1), bem como o COD equivalente à concentração dos ácidos carboxílicos encontrados foram plotados nesse mesmo gráfico. É possível observar que o pico de concentração de Ácido Oxálico corresponde a uma fase da reação em que não há degradação de COD propriamente dita, enquanto, provavelmente, há conversão dos compostos mais recalcitrantes ao ácido oxálico. Posteriormente, juntamente com a remoção de COD do efluente, ocorre a degradação desse ácido e a concentração de COD equivalente final é semelhante nas duas curvas. Percebe-se que a remoção desse ácido é demorada e só começa a ocorrer, de fato, após 7 kJ.L^{-1} acumulados. Isso ocorre pois os ácidos carboxílicos, principalmente o ácido oxálico, podem complexar com o ferro formando complexos estáveis que exigem a acumulação de uma alta taxa energética para serem degradados (MANENTI *et al.*, 2014).

Apesar desse composto não ser citado em quaisquer documentos que relatam os padrões de reuso da água na indústria têxtil, ele é um dos produtos utilizado durante o processo produtivo têxtil, para o branqueamento de alguns tecidos (Chapter 6 Bleaching of textiles, 1999). Desse modo, pode ser que a presença desse ácido se torne um empecilho ao reuso desse efluente tratado, o que justifica a realização dos testes de tingimento.

As análises de toxicidade aguda também foram realizadas para um dos efluentes tratados durante o desenvolvimento da Etapa 3. Para essa amostra, além do tratamento por FFS convencional na condição otimizada, foi aplicada também a fotocatalise solar (TiO_2 : 1 g.L^{-1} ; H_2O_2 : 500 mg.L^{-1}). A **Figura 5.16** mostra a evolução da toxicidade aguda, juntamente com a remoção de COD para cada um desses processos de tratamento.

FIGURA 5.16 – Evolução da toxicidade aguda e da remoção de COD durante o FFS e o $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.



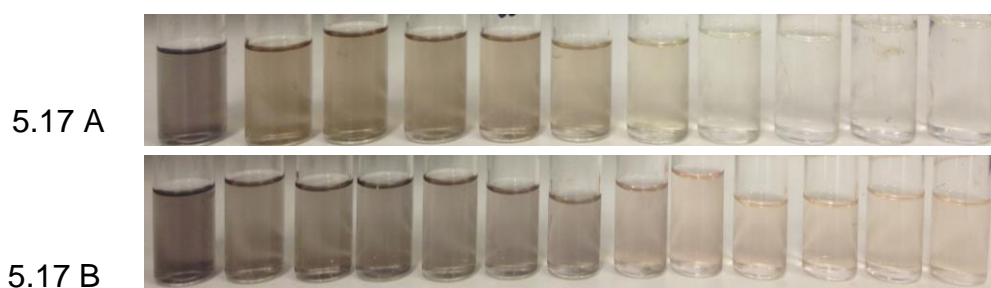
Os resultados apresentados revelam que o FFS convencional é mais eficaz para o tratamento do efluente têxtil de lavagem do que o $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{solar}$, como observado em outros trabalhos já publicados (VILAR *et al.*, 2011; MANENTI, D. *et al.*, 2015). Assim como ocorreu com a toxicidade da amostra utilizado na Etapa 2 desse trabalho, o tratamento dessa amostra por FFS convencional leva à formação intermediários mais tóxicos (a.T.U = 8) do que os compostos presentes no efluente bruto, que inicialmente não apresentou toxicidade aguda (a.T.U = 0,8). Essa é uma das limitações referentes ao tratamento por POA, principalmente quando o objetivo é o lançamento do efluente tratado (PUNZI *et al.*, 2015), o que não é o caso nesse trabalho.

Os valores de a.T.U obtidos durante a fotocatalise solar não indicam a formação de subprodutos mais tóxicos, como ocorreu durante o FFS. Entretanto, enquanto o FFS consegue remover a toxicidade aguda ao final da reação, a fotocatalise solar apresenta um aumento da toxicidade (300 min). Caso a reação de fotocatalise tivesse continuidade é possível que esses intermediários de maior toxicidade aguda também fossem formados, uma vez que ambos os sistemas levam à degradação de compostos orgânicos por meio de reações com HO^\bullet . Por

outro lado, pode ser, também que os dois processos levem a caminhos de degradação distintos com formação de intermediários diferentes, como foi detectado na Etapa 2 desse trabalho para dois sistemas de foto-Fenton (convencional e ferrioxalato), uma vez que um sistema é conduzido em pH 3 (FFS) e ou outro no pH original do efluente de lavagem.

Apesar do FFS ter apresentado maior taxa de remoção de COD (95%), se comparado ao $\text{TiO}_2/\text{solar}$ (43%), ambos os sistemas levaram à descoloração, como apresentados na **Figura 5.17**.

FIGURA 5.17 – Fotos das amostras retiradas durante o tratamento por Foto-Fenton solar (5.17 A) e fotocatalise solar com TiO_2 (5.17 B).



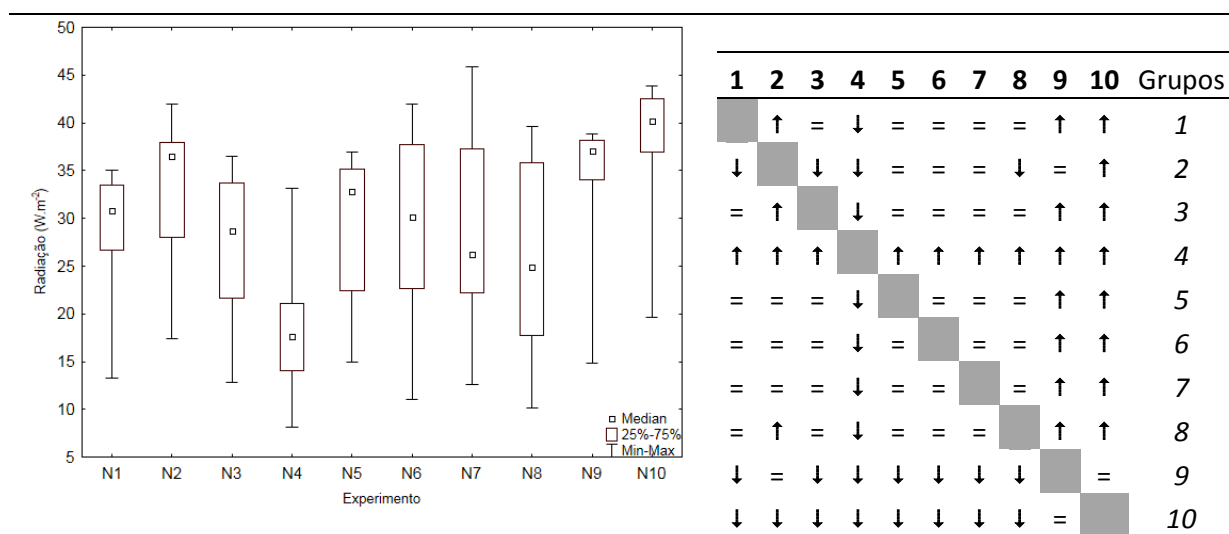
Percebe-se que ambos os processos são capazes de remover a cor do efluente de lavagem, mas que a descoloração ocorre mais rapidamente no sistema de FFS convencional do que na fotocatalise solar com TiO_2 . As cores das amostras obtidas de cada um dos processos são distintas, o que sugere que os intermediários formados em cada um deles também sejam, corroborando os resultados de toxicidade. O reuso da água tratada pelo sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ provavelmente só seria possível para aplicações menos nobres, uma vez que ele ainda apresenta 50% do COD originalmente presente no efluente de lavagem bruto.

5.3.3 Análises estatísticas

5.3.3.1 Comparação estatística da radiação incidente durante o foto-Fenton solar

Assim como foi feito para os experimentos realizados no delineamento experimental (Etapa 2), a radiação incidente monitorada durante o tratamento de cada uma das dez amostras foi comparada por Kruskal-Wallis. A **Figura 5.18** traz o gráfico de Box-Plot com os valores das medianas, percentis 25 e 75% e valores mínimo e máximo de radiação incidente, bem como os resultados da análise estatística.

FIGURA 5.18– Gráfico de Box-Plot da radiação incidente durante os dez experimentos e os resultados da análise de Kruskal-Wallis.



= Grupo em negrito (linha1) não se difere significativamente do grupo em itálico (à direita)

↑ Grupo em negrito (linha1) é significativamente maior que o grupo em itálico (coluna à direita)

↓ Grupo em negrito (linha1) é significativamente maior que o grupo em itálico (coluna à direita)

A análise Kruskal-Wallis apontou uma diferença significativa entre a radiação incidente para alguns dos experimentos, principalmente durante o tratamento das amostras 9 e 10, se comparadas às demais amostras. Apesar dos experimentos terem sido conduzidos no mesmo período do dia (10-15h), esse resultado já era esperado, pois os testes foram feitos de Maio a Setembro, período no qual ocorrem estações do ano distintas (inverno e primavera) no Brasil. A maioria dos experimentos (N₁-N₈) foram realizados durante o período de inverno (21 de Junho a 23 de Setembro), o que representa o pior cenário possível em termos de radiação incidente, pois há menor intensidade de radiação durante essa estação. É importante destacar que a tecnologia proposta obteve alta eficiência de remoção de DQO, COD e Abs mesmo que sobre condições de irradiação solar distintas. Esse é um fator favorável à implantação dessa tecnologia nas indústrias, uma vez que essa é uma variável que não pode ser controlada.

5.3.3.2 Qualidade do efluente de lavagem antes e após o tratamento por Foto-Fenton solar

O Teste de Q de Dixon foi aplicado para cada um dos dez parâmetros com os valores obtidos para cada um dos parâmetros físico-químicos apresentados pelos efluentes N₁-N₁₀ anteriormente ao tratamento por foto-Fenton solar convencional. Dentre todos os valores apresentados, o único *outlier* detectado por esse teste estatístico foi o valor de condutividade apresentado para a amostra N₉ (854 µS), esse valor foi excluído e a análise foi repetida com os valores restantes e o resultado indicou ausência de *outliers*. Desse modo, o valor referente à condutividade da amostra N₉ antes e após o tratamento também foi excluído da análises

estatística de Mann-Whitney de comparação entre o efluente bruto e tratado, que foi aplicada para todos os outros parâmetros sem que fosse necessária a exclusão de quaisquer outros dados.

A análise estatística de Mann-Whitney foi realizada para permitir a comparação estatística da qualidade dos efluentes bruto (B, n=10) e tratado (T, n=10) pelo foto-Fenton solar na condição experimental ótima (pH 3; 20 mg.L⁻¹ Fe²⁺; 500 mg.L⁻¹ H₂O₂). A **Figura 5.19** mostra os gráficos de Box-Plot obtidos a partir da comparação estatística entre os valores apresentados para os parâmetros avaliados nas dez amostras brutas e tratadas e o valor de p obtido para cada uma delas. Valores de p inferiores a 0,05 indicam que há diferença significativa entre os grupos comparados.

De acordo com os valores de p apresentados nos gráficos, o efluente tratado apresenta valores significativamente menores para os parâmetros DQO, COD, Absorbância (Int 400-900nm), Alcalinidade, Turbidez e Sólidos Voláteis. Já em relação aos parâmetros Dureza, Condutividade, Sólidos Totais e Fixos, F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻, o efluente tratado apresenta valores significativamente superiores àqueles apresentados para o efluente bruto. Não há diferença significativa em relação aos valores de pH, NO₂⁻ e Cl⁻.

FIGURA 5.19– Gráficos de Box-Plot com os valores dos parâmetros físico-químicos apresentados pelas dez amostras antes e após o tratamento por foto-Fenton solar.

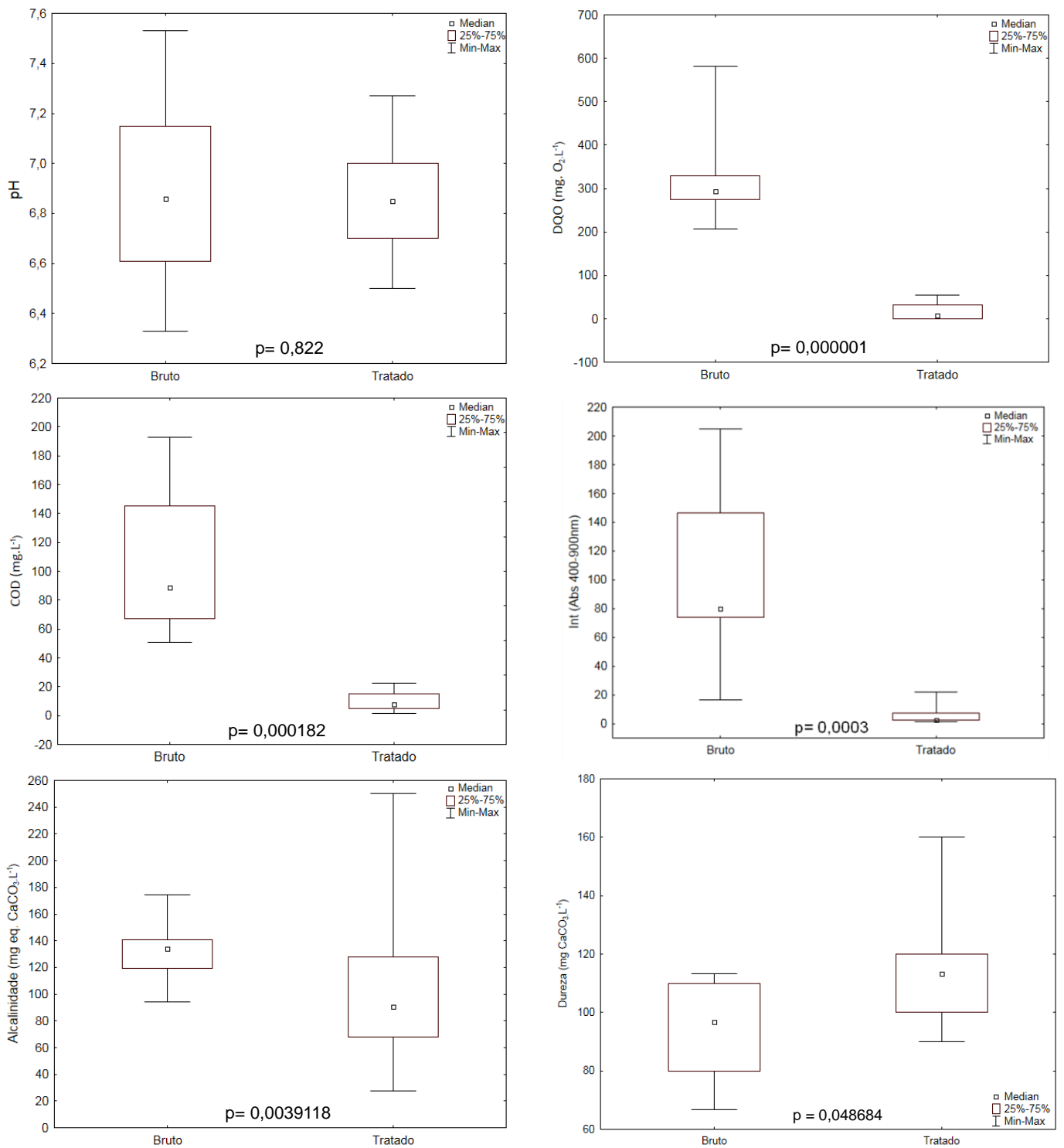


FIGURA 5.19– Gráficos de Box-Plot com os valores dos parâmetros físico-químicos apresentados pelas dez amostras antes e após o tratamento por foto-Fenton solar (continuação).

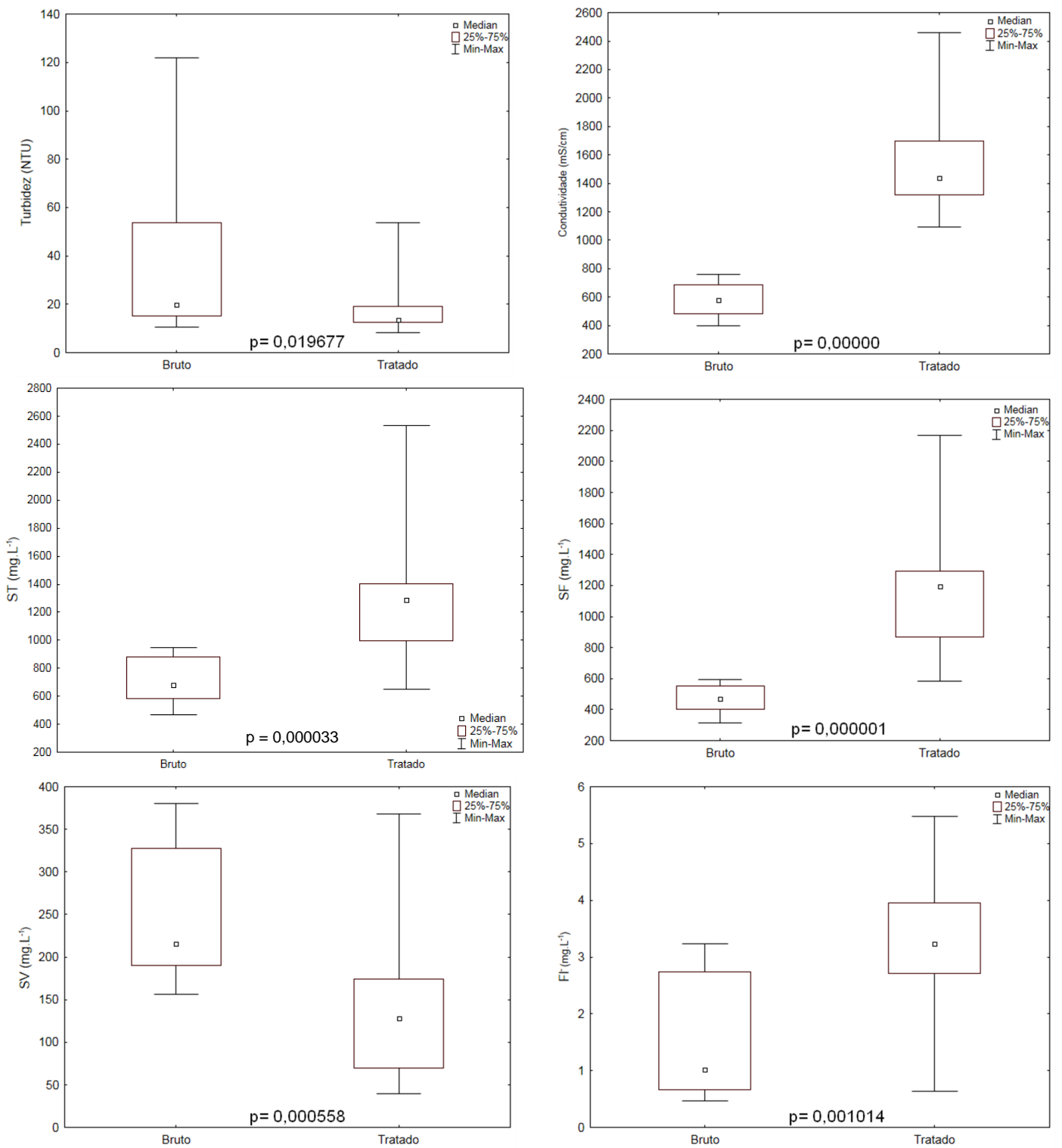
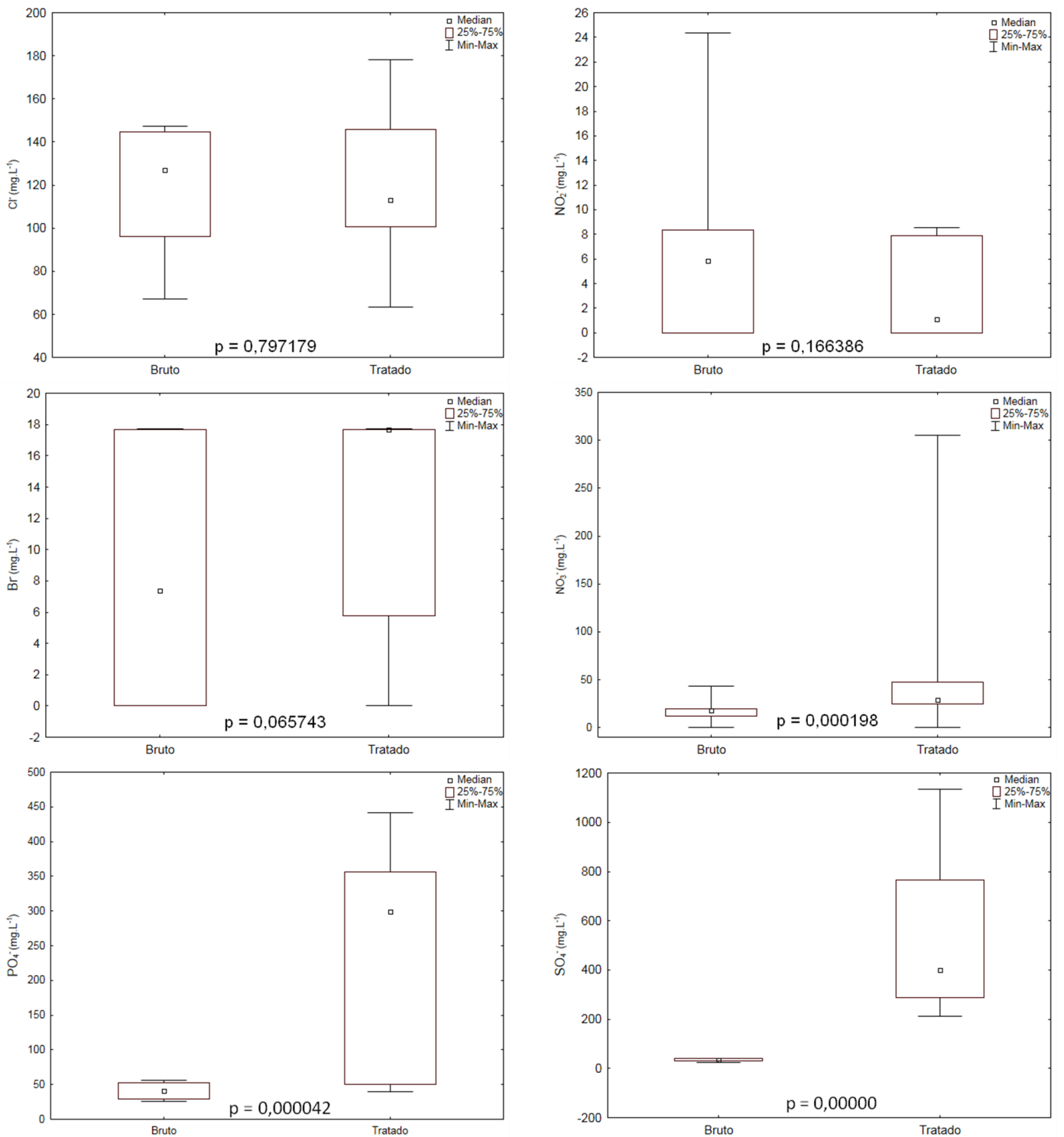


FIGURA 5.19– Gráficos de Box-Plot com os valores dos parâmetros físico-químicos apresentados pelas dez amostras antes e após o tratamento por foto-Fenton solar (continuação).



Como dito anteriormente, remoções significativas de matéria orgânica, absorvância, turbidez e alcalinidade são interessantes no que se refere à possibilidade de reuso do efluente tratado na indústria. Apesar da alcalinidade ter apresentado valores significativamente inferiores aqueles apresentados pelo efluente bruto, os valores de dureza foram significativamente maiores. A alcalinidade mede a capacidade da amostra de neutralizar um ácido forte devido a presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, enquanto a Dureza é proporcional à presença de íons Cálcio e Magnésio e, possivelmente, de alguns cátions como o Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} quando não complexados com compostos orgânicos (APHA, 2005). Logo, é possível que após a degradação dos compostos orgânicos e sua conversão em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, o Fe^{2+} tenha conferido dureza ao efluente tratado. Além disso, alguns dos corantes ou auxiliares presentes no efluente têxtil de lavagem possivelmente podem conter Ca^{2+} , Mg^{2+} em sua estrutura, e após a degradação desses compostos, esses cátions, podem ter sido liberados no meio após o tratamento, dependendo do pH do mesmo.

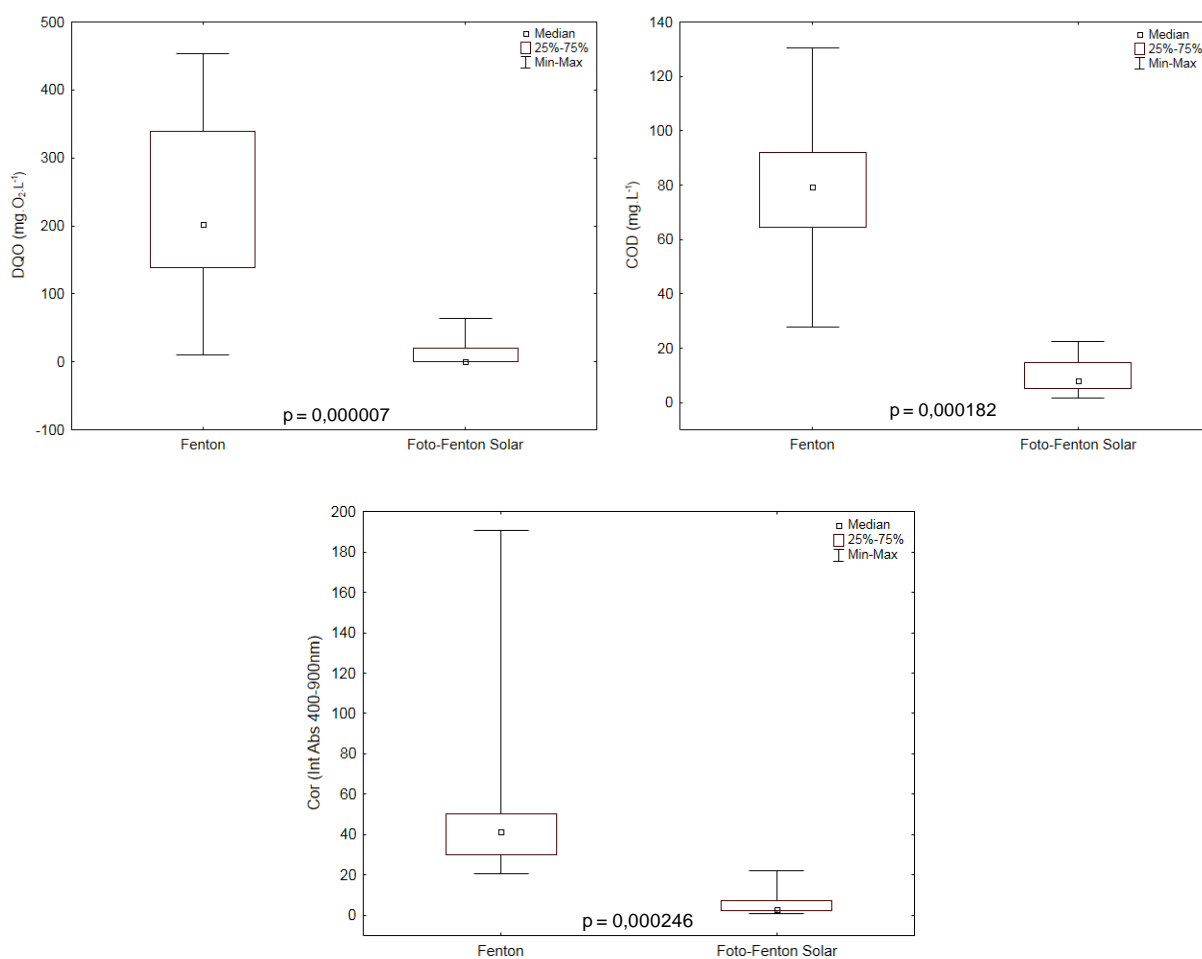
Os valores superiores dos ânions NO_3^- , PO_4^{3-} são consequência da oxidação da matéria orgânica inicialmente presente no efluente têxtil de lavagem. Por outro lado, a presença do SO_4^{2-} em altas concentrações pode ser proveniente, principalmente, da adição de H_2SO_4 para o ajuste do pH dos efluentes anteriormente ao tratamento por foto-Fenton solar. O aumento da concentração desses íons é o fator responsável pelo aumento da condutividade e da concentração de sólidos fixos e, conseqüentemente, de sólidos totais.

5.3.3.3 Comparação estatística dos efluentes tratados por Foto-Fenton solar Vs. Fenton

A **Figura 5.20** traz o resultados das análises estatísticas de Mann-Whitney para a DQO, o COD e a absorvância das amostras obtidas pelos tratamento de Fenton e Foto-Fenton solar e os valores de p referentes aos testes.

Os valores de p obtidos indicam que os valores de DQO e COD e a absorvância são significativamente inferiores para os efluentes tratados por foto-Fenton solar se comparados àqueles tratado por Fenton. Esses resultados já eram esperados, uma vez que as reações de Fenton foram ineficientes no consumo de peróxido e na remoção de carbono orgânico devido à utilização de concentrações muito baixas de reagentes. RIBEIRO (2009) obteve altas remoções de DQO e cor pelo sistema de Fenton, porém com a utilização de altas concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio.

FIGURA 5.20– Resultados das análises de Mann-Whitney para os valores de DQO, COD e Absorbância após o Fenton e FFS convencional.



5.4 Etapa 4: Testes de reuso

Para verificar se o efluente tratado por foto-Fenton solar realmente poderia ser reutilizado na indústria, o seu reuso foi testado, em escala piloto, para duas etapas distintas do processamento úmidos dos tecidos: o tingimento e a lavagem.

O poliéster foi tingido utilizando o banho de tingimento constituído pela mistura entre o efluente tratado por foto-Fenton solar e a água recuperada (50% v.v⁻¹). A **Figura 5.21** traz as fotos dos resultados encontrados para cada uma das cores testadas.

FIGURA 5.21 – Fotos das amostras padrão e tingidas com a mistura do efluente tratado e a água recuperada.



Todos os tecidos tingidos apenas com a mistura entre o efluente tratado e a água recuperada, passaram pelo teste de espectrofotometria realizado na indústria ($C=103\%$) e não foram detectadas manchas ou variações no tom das cores propostas em relação ao padrão. Logo, fatores anteriormente apontados como possíveis empecilhos ao reuso do efluente tratado por foto-Fenton solar como: o valor da condutividade nos efluentes tratados; a presença do ácido oxálico em baixas concentrações (Chapter 6 Bleaching of textiles, 1999); ou do NO_3^- em concentrações significativamente mais elevadas do que no efluente bruto (USEPA, 2004), não se mostraram empecilhos no reuso do efluente tratado pela indústria têxtil. Esse resultado corrobora aquele apresentado por RIBEIRO (2009), que obteve sucesso no reuso do efluente têxtil coletado após o tratamento biológico e submetidos a uma tratamento adicional por

Fenton para o tingimento da viscose, mesmo na presença de valores elevados de condutividade.

A **Figura 5.22** traz as imagens dos tecidos com os quais foram realizados os testes de lavagem logo após o tingimento padrão.

FIGURA 5.22 – Fotos das amostras lavadas com o efluente tratado por FFS convencional logo após o tingimento.



Os resultados indicam que a lavagem realizada com o efluente tratado não danificou nenhum dos tecidos, fossem eles claros ou escuros. A utilização do efluente tratado nessa etapa permite o fechamento do ciclo da água utilizada no processo de lavagem, uma vez que o efluente tratado por FFS e reutilizado na lavagem é proveniente dessa etapa do processo produtivo.

Considerando uma eficiência de 80% para o sistema proposto em condições operacionais em escala real, o reuso do efluente tratado, seja na etapa de tingimento, seja na etapa de lavagem, permitiria a economia de até $8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ que é a vazão equivalente ao volume de água utilizado na lavagem por essa indústria. Contando que a empresa opera 10 horas por dia, e 20 dias por mês, o volume de água passível de reuso é de $1600 \text{ m}^3 \cdot \text{mês}^{-1}$. Esse volume representa uma economia de R\$ 6160, 00 por mês (tarifa $3,85 \text{ R}\$.\text{m}^{-3}$ COPASA/MG/2015) com o abastecimento de água. Vale ressaltar que não seria necessária a adaptação das instalações industriais para o armazenamento do efluente tratado, uma vez que ele pode ser lançado na Lagoa 2 (Figura 4.2), juntamente com a água recuperada. Porém, devem ser considerados os gastos referentes à construção e instalação do reator e operação do sistema.

Apesar de que todos os testes de tratamento tenham sido realizados em escala semi piloto e aqueles de reuso em escala piloto, seria importante que todos eles fossem realizados em escala real, anteriormente à instalação desses processos na indústria, para que uma análise de custo seja devidamente realizada.

6 CONCLUSÃO

O objetivo geral desta pesquisa é a avaliação da eficiência e aplicabilidade do processo de foto-Fenton solar no tratamento do efluente têxtil visando à geração de água de reuso nessa indústria. Esses tratamentos consistem na formação de radicais hidroxila que oxidam os compostos orgânicos presentes no efluente de lavagem, na presença de uma fonte de irradiação alternativa, a radiação solar, como fator intensificador dos processos.

Algumas conclusões podem ser obtidas diante dos resultados obtidos no decorrer desse trabalho:

- Os processos de foto-Fenton (UV-Vis; >310 nm) convencional (pH 3) e ferrioxalato (pH 5) testados em bancada mostraram os POA mais eficientes no tratamento do efluente têxtil de lavagem, seguidos pela fotoperoxidação-UV, apresentando eficiências máximas de 98%, 82% e 63% de remoção de COD, respectivamente, e descoloração completa. Além disso o efluente tratado por esses POA assemelha-se à água recuperada;
- Nos sistemas de foto-Fenton testados em bancada, sob luz artificial (UV-Vis; >310 nm), a descoloração ocorre rapidamente (15 minutos), juntamente com o consumo de peróxido de hidrogênio. A remoção de COD ocorre em taxas maiores também nesse período, mas segue lentamente por até 40 minutos de reação;
- Os sistemas de foto-Fenton (UV-Vis) convencional (pH 3) e ferrioxalato (pH 5), quando testados em bancada, apresentaram perfis distintos de eficiência de degradação de COD para as diferentes concentrações de reagentes testadas e a maior eficiência foi apresentada para o foto-fenton solar convencional (98%);
- Apesar do maior volume de reagente utilizado para ajuste do pH no sistema de foto-Fenton solar convencional (pH 3), a análise de custo operacional preliminar realizada, utilizando os dados obtidos para o tratamento em escala laboratorial, indicou que o custo benefício

desse tratamento é superior àquele do foto-Fenton ferrioxalato (pH 5) devido ao custo elevado do Ácido Oxálico;

- O delineamento experimental realizado para o foto-Fenton solar (pH 3) em escala semi piloto apontou como condição ótima de reação a utilização de 20 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂, concentrações de reagente superiores àquelas apontadas para o foto-Fenton (UV-Vis) realizado em bancada;
- O consumo de H₂O₂ durante o foto-fenton solar é conduzido pela concentração de Fe²⁺ utilizada no sistema, devido às reações de Fenton e foto-Fenton, e pela radiação acumulada, por meio de reações de decomposição desse reagente;
- O foto-Fenton solar convencional (pH 3) e o foto-Fenton solar ferrioxalato (pH 5) se mostraram igualmente eficientes na remoção de COD do efluente de lavagem. Entretanto, a descoloração e a remoção de COD foram mais rápidas no foto-Fenton solar ferrioxalato. O efluente tratado por ambos os processos apresenta qualidade semelhante à água recuperada;
- O foto-Fenton solar convencional levou à formação de intermediários mais tóxicos do que os compostos originalmente presentes no efluente de lavagem, enquanto os testes de toxicidade das amostras obtidas para foto-Fenton solar ferrioxalato não indicaram a formação desses intermediários, sugerindo caminhos distintos de degradação para os sistemas testados;
- A validação do tratamento do efluente de lavagem por foto-Fenton solar convencional, indicou que a tecnologia proposita é eficaz no tratamento do efluente de lavagem, uma vez que o tratamento atingiu uma remoção mediana de COD equivalente a 92% em um número de amostras representativo em relação à variabilidade desse efluente;
- O tratamento por foto-fenton solar mostrou ser eficiente mesmo em condições de radiação significativamente distintas, o que é um fator positivo para a tecnologia, pois indica que ele pode ser utilizado, mesmo em períodos do ano que recebem menor intensidade de radiação solar;
- A produção do ácido oxálico como produto de degradação foi confirmada durante o tratamento por foto-fenton solar, bem como a formação de intermediários mais tóxicos no decorrer desse tratamento, que não foi apontada durante o tratamento por TiO₂/solar.

- O efluente tratado por foto-Fenton solar convencional apresenta DQO, COD, Absorbância (Int 400-900nm), Alcalinidade, Turbidez e Sólidos Voláteis significativamente menores do que o efluente bruto de lavagem. Entretanto, foi observado um aumento nos valores de Dureza, Condutividade, Sólidos Totais e Fixos, F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} . Logo, o tratamento foi capaz de reduzir significativamente os valores de alguns parâmetros (DQO, COD, Absorbância e Turbidez) relevantes para o reuso da água na indústria têxtil, enquanto outros (Dureza, Condutividade e NO_3^-) se tornaram significativamente superiores;
- A qualidade do efluente tratado por foto-Fenton solar durante a validação do tratamento é semelhante àquela apresentada pela água recuperada, o que sugere o potencial de reuso desse efluente tratado na indústria.
- O efluente de lavagem tratado por foto-fenton solar é passível de reuso de tingimento, quando diluído na água recuperada (50% v.v⁻¹), e lavagem do tecido produzido na indústria.

7 RECOMENDAÇÕES

Diante dos resultados e discussões apresentados nesse trabalho recomenda-se que os seguintes pontos sejam considerados, seja para o desenvolvimento de novas pesquisa relacionadas ao tema, seja para a aplicação do tratamento proposto na indústria em escala real:

- Considerando a alta variabilidade do efluente têxtil apresentada em diferentes indústrias ou proveniente de processos distintos dentro da mesma indústria, sugere-se que a otimização dos processo de tratamento proposto seja realizada em estudos futuros que visem ao tratamento do efluente têxtil provenientes de outras fonte de coleta por foto-Fenton solar para que as concentrações de reagentes utilizadas sejam ajustadas às características específicas ao efluente a ser tratado.
- Sugere-se a identificação dos compostos intermediários formados durante o tratamento por foto-Fenton solar convencional, uma vez que os resultados da toxicidade apontaram para a formação de subprodutos mais tóxicos do que os compostos orginais. Além disso, seria interessante se outros tipos de testes de toxicidade aguda pudessem ser realizados para avaliar se o perfil de evolução da toxicidade é semelhante em outros organismos.

- Sugere-se a investigação das características físico-químicas e de vazão dos efluentes provenientes dos processos de preparação e acabamento dessa indústria para avaliar se ele pode ser tratado juntamente com o efluente de lavagem pelo processo proposto, o que possibilitaria aproveitamento de outras linhas de efluentes também como água de reuso.
- Apesar de não ter sido detectada redução na eficácia do tratamento proposto quando na presença de radiação solar significativamente menor, todos os experimentos foram conduzidos em dias ensolarados ($>20 \text{ W.m}^{-2}$) como sugerido por MALATO et al., 2009. Logo, seria importante que os testes fossem feitos em dias chuvosos ou nublados ($<20 \text{ W.m}^{-2}$) e, caso necessário, alternativas de utilização de fonte de radiação artificiais, como aquelas testadas na Etapa 1, sejam consideradas.
- Caso esse sistema venha a ser implantado na indústria têxtil, seria essencial realizar o controle periódico de qualidade da água recuperada na Lagoa 2, já que a qualidade do efluente tratado pelo foto-Fenton solar pode vir a influenciar nas características dessa água, principalmente se consideradas as concentrações de SO_4^{2-} após o tratamento.
- Visando a uma avaliação ainda mais aprofundada da viabilidade de aplicação dessa técnica na indústria têxtil em questão, seria interessante realizar uma análise de custos operacionais em escala real para que o custo operacional dos processos propostos sejam calculados com maior fidelidade à realidade da indústria têxtil. Nesse caso, devem ser considerados não apenas os custos operacionais, mas todos os outros custos relacionados à construção e instalação dos reatores e à manutenção e operação rotineiras do sistema.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, n. 1–3, p. 487-493, 2010.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, v. 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v. 58, n. 2–3, p. 199-230, 2000.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. D. F. P. M. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 59-66, 2013.
- ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA CHARY, N.; SAMUEL SUMAN RAJ, D. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 4, n. 4, p. 245-273, 2005.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washington: APHA, 2005.
- ARSLAN ALATON, I.; INSEL, G.; EREMEKTAR, G.; GERMIRLI BABUNA, F.; ORHON, D. Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge. *Chemosphere*, v. 62, n. 9, p. 1549-1557, 2006.
- ARSLAN, M.; SAYIN, S.; YILMAZ, M. Removal of Carcinogenic Azo Dyes from Water by New Cyclodextrin-Immobilized Iron Oxide Magnetic Nanoparticles. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 224, n. 5, p. 1-9, 2013.
- ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p. 826-838, 2015.
- ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; ALHADRAMI, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 1–2, p. 74-78, 2006.
- AZUR, E. Microtox® M500 Manual (*A toxicity testing handbook*). Carlsbad, CA, USA1994.

BLANCO, J.; TORRADES, F.; DE LA VARGA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 286, p. 394-399, 2012.

BLANCO, J.; TORRADES, F.; MORÓN, M.; BROUTA-AGNÉSA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 469-475, 2014.

BRASIL. Resolução nº 357, DE 17 de Março de 2005, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63, 2005

BRASIL. CONAMA 430, de 13 de Maio de 2011, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, nº 92, de 16 maio 2011, pág. 89, 2011

BRASIL. NBR 15411-3:2012 Ecotoxicologia aquática — Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. 2012

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.

CARRA, I.; CASAS LÓPEZ, J. L.; SANTOS-JUANES, L.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 67-74, 2013.

CASTRO, L. A. S.; MARCELINO, R. B. P.; STARLING, M. C.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. FOTO REATOR SOLAR PARA REMOÇÃO DE POLUENTES E DESINFECÇÃO DE ÁGUA: CRITÉRIOS DE PROJETO E MONTAGEM In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19 a 22 de Outubro de 2014, Florianópolis, SC, Brasil. 2014.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.

CCE. DIRECTIVA 2004/21/CE. Bruxelas, 2004

CETESB. *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P+L* São Paulo, SP. 2009.

Chapter 6 Bleaching of textiles. In: KARMAKAR, S. R. (Ed.). *Textile Science and Technology*: Elsevier, 1999. p. 160-216.

CHENG, H.-P.; HUANG, Y.-H.; LEE, C. Decolorization of reactive dye using a photo-ferrioxalate system with brick grain-supported iron oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1–3, p. 357-362, 2011.

CONSTAPEL, M.; SCHELLENTRÄGER, M.; MARZINKOWSKI, J. M.; GÄB, S. Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 733-743, 2009.

CONTRERAS, S.; RODRÍGUEZ, M.; MOMANI, F. A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol. *Water Research*, v. 37, n. 13, p. 3164-3171, 2003.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.

DALRYMPLE, O. K.; STEFANAKOS, E.; TROTZ, M. A.; GOSWAMI, D. Y. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n. 1–2, p. 27-38, 2010.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, p. 302-313, 2014.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2369-2385, 2007.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 277, p. 86-96, 2015.

DWAF. South African water quality guidelines. In: FORESTRY, D. O. W. A. (Ed.). *Industrial Water Use*. v. 31996.

ELLOUZE, E.; TAHRI, N.; AMAR, R. B. Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration. *Desalination*, v. 286, p. 16-23, 2012.

EREN, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 127-141, 2012.

ERGAS, S.; THERRIAULT, B.; RECKHOW, D. Evaluation of Water Reuse Technologies for the Textile Industry. *Journal of Environmental Engineering*, v. 132, n. 3, p. 315-323, 2006.

FIRMINO, P. I. M.; DA SILVA, M. E. R.; CERVANTES, F. J.; DOS SANTOS, A. B. Colour removal of dyes from synthetic and real textile wastewaters in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 20, p. 7773-7779, 2010.

FONGSATITKUL, P.; ELEFSINIOTIS, P.; YAMASMIT, A.; YAMASMIT, N. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, n. 3, p. 213-220, 2004.

FONSECA, M. A. D. S. *Redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo, pela ação do reagente Fenton*. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 71-78, 2003.

GOMATHI DEVI, L.; GIRISH KUMAR, S.; MOHAN REDDY, K.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2-3, p. 459-467, 2009.

GRČIĆ, I.; MALJKOVIĆ, M.; PAPIĆ, S.; KOPRIVANAC, N. Low frequency US and UV-A assisted Fenton oxidation of simulated dyehouse wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 197, p. 272-284, 2011.

GU, L.; NIE, J.-Y.; ZHU, N.-W.; WANG, L.; YUAN, H.-P.; SHOU, Z. Enhanced Fenton's degradation of real naphthalene dye intermediate wastewater containing 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid: A pilot scale study. *Chemical Engineering Journal*, v. 189-190, p. 108-116, 2012.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 95, p. 30-44, 2015.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 154, p. 149-153, 2015.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M.; ZERBANI, D.; PÉREZ PEÑA, J. Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 163-171, 2014.

KALSOOM, U.; ASHRAF, S. S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A.; BHATTI, H. N. Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. *Chemical Engineering Journal*, v. 200–202, p. 373-379, 2012.

KHALID, A.; KAUSAR, F.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, T.; AHMED, I. Accelerated decolorization of reactive azo dyes under saline conditions by bacteria isolated from Arabian seawater sediment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 96, n. 6, p. 1599-1606, 2012.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 949-963, 2013.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; DRIOLI, E. *Membrane in Clean Technologies*. Weinheim, 2008.

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHWABE, W. K.; RIBEIRO, E. D. L.; TORQUETTI, Z. S. C.; SOARES, A. F. S.; FERNANDES NETO, M. D. L. *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas*. 1. ed. Belo Horizonte: Segrac Editora e Gráfica Limitada, 2002. 356.

LIU, M.; LÜ, Z.; CHEN, Z.; YU, S.; GAO, C. Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse. *Desalination*, v. 281, p. 372-378, 2011.

MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 24, p. 8459-8463, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MANENTI, D.; SOARES, P.; SILVA, T. C. V.; MÓDENES, A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.; BERGAMASCO, R.; BOAVENTURA, R. R.; VILAR, V. P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 2, p. 833-845, 2015.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 120-130, 2014.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 266, p. 203-212, 2015.

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; BRITES-NÓBREGA, F. F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies

and their applicability in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 2, p. 762-773, 2015.

METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLOUS, G. *Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse*. 4th. ed. New York, 2004.

MG. COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário do Executivo de Minas Gerais, 13 maio 2008, 2008

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 1-8, 2012.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, v. 181–182, p. 281-288, 2012.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, n. 6, p. 585-601, 2004.

MOREIRA, F. C.; GARCIA-SEGURA, S.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142–143, p. 877-890, 2013.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

OLIVEIRA, S. C. *Notas de aula: Tratamento Estatístico de Dados Ambientais (Parte 2)*. Belo Horizonte, MG: Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2012.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N.; ŠINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2–3, p. 1137-1145, 2009.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

POOLE, A. J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Water Research*, v. 38, n. 14-15, p. 3458-3464, 2004.

PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A.; SVENSSON, B.-M.; JÖNSSON, K.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Combined anaerobic–ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 292, p. 52-60, 2015.

REIS, G. B. *Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário*. 2014. (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

RESENDE, L. P. Reúso na indústria têxtil e lavanderias. *Hydro*, v. 2012, n. Abril p. 14-19, 2012.

RIBEIRO, M. C. M. *Avaliação da Possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados*. 2009. 78 f. (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RIVAS, G.; CARRA, I.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; CASAS LÓPEZ, J. L.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, p. 210-217, 2015.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 15, p. 4311-4340, 2011.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization and Economic Analysis of Textile Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process under Artificial and Simulated Solar Radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 37, p. 13313-13324, 2013.

ROSA, J. M.; FILETI, A. M. F.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 90, p. 60-65, 2015.

ROSSO, J. A.; RODRÍGUEZ NIETO, F. J.; GONZALEZ, M. C.; MÁRTIRE, D. O. Reactions of phosphate radicals with substituted benzenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 116, n. 1, p. 21-25, 1998.

SALAZAR, R.; GARCIA-SEGURA, S.; URETA-ZAÑARTU, M. S.; BRILLAS, E. Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 18, p. 6371-6379, 2011.

SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; ROMÁN SÁNCHEZ, I. M.; CARRA, I.; CABRERA REINA, A.; CASAS LÓPEZ, J. L.; MALATO, S. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244-245, p. 195-203, 2013.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 120-131, 2015.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, v. 269, n. 1-3, p. 1-16, 2011.

SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 448-457, 2014.

TARR, M. A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants – Environmental and Industrial Applications*. New York, NY, 2003.

TROVÓ, A. G.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. *Water Research*, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 2012.

USEPA. *Guidelines for Water Reuse*. In: AGENCY, U. S. E. P. (Ed.). Washington, U.S. Environmental Protection Agency, 2004. p. 17.

VAJNHANDL, S.; VALH, J. V. The status of water reuse in European textile sector. *Journal of Environmental Management*, v. 141, p. 29-35, 2014.

VAN DER BRUGGEN, B.; CURCIO, E.; DRIOLI, E. Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology. *Journal of Environmental Management*, v. 73, n. 3, p. 267-274, 2004.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, B. A.; HERNANDEZ-ESPARZA, M.; DE ANDRÉS, J. M. A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 243, p. 292-301, 2012.

VILAR, V. J. P.; PINHO, L. X.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, v. 85, n. 9, p. 1927-1934, 2011.

VOLMAJER VALH, J.; MAJCEN LE MARECHAL, A.; VAJNHANDL, S.; JERIČ, T.; ŠIMON, E. 4.20 - Water in the Textile Industry. In: WILDERER, P. (Ed.). *Treatise on Water Science*. Oxford: Elsevier, 2011. p. 685-706.

WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1-2, p. 810-816, 2008.

WU, Q.; LI, W.-T.; YU, W.-H.; LI, Y.; LI, A.-M. Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015.

ZAPATA, A.; OLLER, I.; RIZZO, L.; HILGERT, S.; MALDONADO, M. I.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALATO, S. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, n. 1-2, p. 292-298, 2010.

ZHAO, X.; DONG, Y.; CHENG, B.; KANG, W. Removal of Textile Dyes from Aqueous Solution by Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Using Modified PAN Nanofiber Fe Complex as Catalyst. *International Journal of Photoenergy*, v. 2013, p. 9, 2013.