

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

NAIARA MOTTIM JUSTINO

**PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR
FERRIOXALATO ($\text{FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) APLICADO AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Florianópolis
2016

NAIARA MOTTIM JUSTINO

**PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR
FERRIOXALATO ($\text{FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) APLICADO AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Justino, Naiara Mottim

Processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato
(FeOx/H₂O₂/UV) aplicado ao tratamento de efluente têxtil /
Naiara Mottim Justino ; orientadora, Maria Eliza Nagel
Hassemer - Florianópolis, SC, 2016.
129 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. foto-Fenton solar. 3.
ferrioxalato. 4. efluente têxtil. 5. reator CPC. I. Nagel
Hassemer, Maria Eliza. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
III. Título.



"Processo Foto-Fenton Solar Mediado por Ferrioxalato (Fexx/H₂O₂/UV) Aplicado ao Tratamento de Efluente Têxtil"

NAIARA MOTTIM JUSTINO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.
(Orientadora)

Prof. Flávio Rubens Lapolla, Dr.

Prof. Maria Angeles Lobo Recio, Dr.

Prof. Kely Viviane de Souza, Dr.

Prof. William Gerson Mapas, Dr.
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
ABRIL/2016

Agradecimentos

Primeiramente à Deus por sempre me iluminar em todas as etapas de minha vida.

À minha Orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer, pelo conhecimento repassado, confiança e auxílio nas adversidades do trabalho. Sou muito grata por me permitir trabalhar nesta linha de pesquisa e por me dar diversas oportunidades de crescer profissionalmente.

Aos meus pais, Ana e Altair, por toda educação, apoio e conselhos. À minha irmã Iara, que sempre me ajudou e apoiou muito. Obrigada por compreenderem minha ausência em momentos importantes.

Ao meu parceiro André Battistelli, por todo auxílio, apoio e paciência. Por me dar forças nos momentos difíceis e por comemorar comigo todas as vitórias. Por sempre acreditar no meu potencial e por tudo que direta ou indiretamente me ajudou na conclusão do trabalho.

À minha grande amiga Caroline Kozak pela amizade, apoio e longas conversas que me ajudaram muito nesta etapa.

Aos meus amigos do Grupo da Daniela: Mayara, Henrique, Bruna, Tonon, Camila Teles, Jonas, Gio, Pedro, Silvana, Paulo, Camila Trein e Adriano.

Ao bolsista Lucas Schlindwein pela grande contribuição nas atividades laboratoriais e operação do reator em dias de sol e chuva. Agradeço também pela amizade que tornou os dias no laboratório mais divertidos.

À Bruna Menon, pela grande ajuda nos últimos e mais difíceis, meses de ensaios.

Aos demais amigos do LaRA: Tiago, Rayra, Rolando, Maycon, Luigi, Tulio, Caroline, Damaris, Fernanda, Fabiola e Jossy. Obrigada pela convivência e por toda a ajuda.

Ao Prof^o Dr. Flávio Rubens Lapolli, por todo apoio à minha pesquisa.

Aos laboratórios LabTOX, LaPOA, LaRESO e LabFLU por todo auxílio prestado no decorrer do processo de elaboração do trabalho.

Ao Sr. Hélio Pinheiro, pela criatividade e dedicação na montagem do reator.

À empresa HJ Tinturaria pela acessibilidade, fornecimento dos efluentes e compartilhamento de dados, em especial, à Janaina que sempre me atendeu prontamente e me ajudou nas coletas mesmo em dias de chuva.

À EPAGRI-SC pela disponibilização de dados importantes para este trabalho.

Aos membros da banca, Prof^ª. Dr. Kely Viviane de Souza, Prof^º. Dr. Flávio Rubens Lapolli e Prof^ª Dra. Maria Ángeles Lobo Recio, por terem se disposto a ler e avaliar meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pelos conhecimentos ofertados e ao CNPq pela concessão da bolsa.

RESUMO

O processo foto-Fenton é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que consiste na reação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio. Este possui elevado poder de degradação de compostos persistentes, como os corantes, porém necessita de pH igual a 2,8 para atingir máxima degradação de poluentes sendo esta considerada a grande desvantagem do sistema. A inclusão de complexos de ferro no processo foto-Fenton tem sido encarada como uma alternativa para a estabilização do ferro, evitando sua precipitação em faixa mais ampla de pH. O complexo ferrioxalato de potássio (FeOx) é capaz, ainda, de aumentar consideravelmente o rendimento quântico de geração de Fe^{2+} , produzindo maior quantidade de radicais hidroxila e evitar a formação de outros complexos poluentes. Aplicações mais interessantes referem-se ao uso de radiação solar, pois o FeOx estende a faixa de absorção para a região do visível, fazendo maior proveito desta fonte de radiação além de reduzir custos com lâmpadas e energia. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) na remoção da cor e carga orgânica de efluentes têxteis, bruto (EB) e pós-tratamento de lodos ativados (EP), sob as variações sazonais de incidência de radiação, temperatura e características do efluente durante o período de um ano. Os ensaios em escala piloto foram realizados em um reator Composto Parabólico Concentrado (CPC), o qual operou os efluentes simultaneamente em ensaios distribuídos ao longo do ano com duração de 90 minutos cada. Foram administradas dosagens decrescentes de peróxido de hidrogênio de 150, 125, 100, 75, 50, 25 mg.L^{-1} , concentração de ferro de 50 mg.L^{-1} , complexado com oxalato, e pH 5. Os resultados demonstraram elevada capacidade de descoloração do processo com porcentagens de remoção da cor de 78% e 94,4% para EB e EP, respectivamente. Foi possível notar a grande diferença na redução dos espectros de absorção entre os dias ensolarados (EDS) e nublados (EDN). Em função da adição do complexo de ferro houve um grande aumento na turbidez, sólidos totais e sólidos suspensos de ambos efluentes. A degradação do complexante durante o processo no EP em dias ensolarados resultou na elevada sedimentabilidade dos sólidos do efluente final, originando um efluente clarificado. O sobrenadante de EP apresentou valores de ferro abaixo de 15 mg.L^{-1} , concentração máxima exigida pela legislação para lançamento de efluentes. De maneira geral, conclui-se que o $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solar apresentou resultados positivos em ensaios ensolarados, diferentemente dos ensaios com tempo nublado.

Palavras-chave: corantes; efluente têxtil; ferrioxalato; foto-Fenton solar; reator CPC.

ABSTRACT

The photo-Fenton process is an Advanced Oxidative Process (AOP) which is powerful in the degradation of persistent compounds, such as dyes, however, it requires pH 2,8 to reach maximum degradation of pollutants, which is considered this system greatest disadvantage. The inclusion of iron complexes to the photo-Fenton process has been seen as an alternative to stabilize iron, preventing its precipitation in a broader pH band. The potassium ferrioxalate complex is also able to increase considerably the amount of Fe^{2+} generated, producing higher number of hydroxyl radicals and preventing the formation of other pollutant complexes. More interesting applications regard the use of solar radiation since the FeOx expands the absorption band to the visible region, taking advantage of this radiation source in addition to reducing costs with lamps and energy. In such context, the main aim of this study was to evaluate the efficacy of the solar photo-Fenton process mediated by ferrioxalate ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) in color removal and the organic load of textile effluents, crude (EB) and after the activated mud treatment (EP), under seasonal variations of radiation incidence, temperature and effluent characteristics throughout the period of a year. The tests in a pilot scale were carried out in a reactor Compound Parabolic Concentrator (CPC), which operated simultaneously with two effluents in testes distributed along the year with the duration of 90 minutes each. Decreasing doses of hydrogen peroxide, 150, 125, 100, 75, 50, 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, were introduced, and the iron complexed with oxalate concentration was 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH 5. The results revealed the process high discoloration ability with 78% and 94,4% maximum color removal percentages for EB and EP, respectively. It was possible to observe the difference in reduction in the absorption spectra between sunny (EDS) and cloudy days (EDN). Due to the iron complex addition, there was great increase in turbidity, total solids and suspended solids for both effluents. The complexant degradation during the process in EP on sunny days resulted in high settleability of the solids in the final effluent, originating a light effluent. The EP supernatant presented iron values below 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the maximum concentration required by the law for effluent release. The general conclusion was that the $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ presented positive results in tests on sunny days, unlike the results presented on cloudy days.

Keywords: dyes; textile wastewater; ferrioxalate; solar photo-Fenton; CPC reactor.

LISTA DE ABREVIACOES, NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$	-	Complexo ferrioxalato na forma ferrosa
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$	-	Complexo ferrioxalato na forma férrica
®	-	Registrado
•O ₂ H	-	Radical hidroperoxila
•OH	-	Radical hidroxila
%o	-	por mil
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs.	-	Absorbância
A _P	-	rea da superfície do reator
C ₂ O ₄ ⁻²	-	Oxalato
CE ₅₀	-	Concentração efetiva que causa efeito em 50% dos organismos testados
Cl ⁻	-	Cloreto
CO ₂	-	Dióxido de Carbono
CO ₃ ⁻²	-	Carbonato
COD	-	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	-	Conselho de Meio Ambiente
COT	-	Carbono orgânico total
CPC	-	Composto parabólico concentrado
<i>D. magna</i>	-	<i>Daphnia Magna</i>
DBO ₅	-	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	-	Demanda química de oxigênio
EB	-	Efluente têxtil bruto
EP ativados	-	Efluente têxtil pós-tratamento biológico de lodos
EDDS	-	cido etileno diamino di-succínico
EDTA	-	cido etilenodiamino tetra-acético
EPAGRI Rural	-	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural
ETE	-	Estaao de tratamento de efluentes
FATMA	-	Fundação do Meio Ambiente

FD	-	Fator de diluição
FDbl	-	Fator de diluição para <i>Vibrio fisheri</i>
FDd	-	Fator de diluição para <i>Daphnia magna</i>
Fe(OH) ⁺²	-	Hidróxido ferroso
FeCl ₃	-	Cloreto férrico
FeOx	-	Ferrioxalato
Ferro (II)	-	Ferro na forma ferrosa
H ₂ O ₂	-	Peróxido de Hidrogênio
HCO ₃ ⁻	-	Bicarbonato
hν	-	Radiação
I	-	Intensidade de radiação
ISO	-	<i>International Organization for Standardization</i>
k	-	Constante de velocidade
K ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O	-	Oxalato de Potássio Monohidratado
K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Dicromato de Potássio
K ₂ SO ₄	-	Sulfato de Potássio
KCl	-	Cloreto de Potássio
KMnO ₄	-	Permanganato de Potássio
LABTOX	-	Laboratório de Toxicologia
LARA	-	Laboratório de Reúso de Águas
LIMA	-	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
M	-	Molaridade
mg.L ⁻¹	-	miligrama por litro
min.	-	minutos
mm	-	milímetro
mmol	-	milimol
mS.cm ⁻¹	-	miliSiemens por centímetro
Na ₂ CO ₃	-	Carbonato de Sódio
Na ₂ SO ₃	-	Sulfito de Sódio
NaCl	-	Cloreto de Sódio
NaH ₂ PO ₄	-	Fosfato de Sódio
NaHCO ₃	-	Bicarbonato de Sódio
NaNO ₃	-	Nitrato de Sódio
NaOH	-	Hidróxido de Sódio

NBR	-	Norma brasileira
NH_4VO_3	-	Metavanadato de amônio
nm	-	Nanômetros
n ^o	-	número
NO_3^-	-	Nitrato
NTU	-	Unidade nefelométrica de turbidez
O_2	-	Molécula de oxigênio
O_3	-	Ozônio
OH^-	-	Hidróxido
Ox	-	Oxalato
P.A.	-	Padrão analítico
pH	-	Potencial hidrogeniônico
PO_4^{3-}	-	Fosfato
POA	-	Processos oxidativos avançados
ppm	-	Partes por milhão
PTC	-	<i>Parabolic-trough collectors</i>
PtCo	-	Escala de platina e cobalto
Q _n	-	Energia acumulada por unidade de volume
R•	-	Radical orgânico
RH	-	Composto orgânico
$\text{RO}_2\bullet$	-	Radical peróxido orgânico
rpm	-	Rotação por minuto
RX	-	Substrato orgânico
$\text{RX}\bullet^+$	-	Radical do substrato orgânico
SC	-	Santa Catarina
SDT	-	Sólidos dissolvidos totais
SO_4^{2-}	-	Sulfato
Sob.	-	Sobrenadante
SSed	-	Sólidos sedimentáveis
SSF	-	Sólidos suspensos fixos
SST	-	Sólidos suspensos totais
SSV	-	Sólidos suspensos voláteis
ST	-	Sólidos totais
UFSC	-	Universidade Federal de Santa Catarina

US	-	Ultrassom
USEPA	-	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UTa	-	Unidade Tóxica
UV	-	Radiação Ultravioleta
V	-	Volts
Vis	-	Visível
V _{TOT}	-	Volume total da planta
W	-	Watt
λ	-	Comprimento de onda
π	-	Segunda ligação da dupla ligação entre moléculas
σ	-	Desvio padrão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Equação da adição eletrofílica de radical hidroxila com compostos orgânicos com ligações π .	33
Figura 2. Modelos de Reatores CPC.	44
Figura 3. Transmitância de diferentes materiais usados em tubos de reatores fotoquímicos.	45
Figura 4. Estrutura química dos corantes reativos: Levafix Brilliant Red E4BA (a), Remazol Preto B 133% (b) e Levafix Yellow E-3RL (c).	48
Figura 5. Complexo ferrioxalato nas formas dissolvida e sólida.	49
Figura 6. Fluxograma das atividades.	50
Figura 7. Corantes Remazol Preto B 133%, Levafix Brilliant Red E4BA e Levafix Yellow E-3RL respectivamente.	51
Figura 8. Reator com lâmpada UV. Destacando: (a) lâmpada envolta por tubo de quartzo; (b) frasco com parede dupla de vidro Pyrex com lâmpada inserida e agitação magnética; (c) reator revestido de alumínio conectado ao sistema de refrigeração.	52
Figura 9. Estação de tratamento de efluentes da tinturaria: (a) vista de cima da estação completa; (b) tanque de equalização; (c) tanque de aeração; (d) decantador.	55
Figura 10. Efluente têxtil bruto (EB) e pós-tratamento de lodo ativado (EP).	55
Figura 11. Reator solar de bancada.	56
Figura 12. Representação esquemática do reator CPC utilizado na pesquisa.	58
Figura 13. Reator CPC, vista frontal e lateral.	58
Figura 14. Tanques de recirculação/bombas e dispositivo de regulagem da angulação do reator.	59
Figura 15. Refletor de alumínio em forma de involuta.	59
Figura 16. Incrustação de ferro na lâmpada nos ensaios em escala de bancada operando com pH 6 (a) e pH 7 (b).	67
Figura 17. Gráfico de superfície de resposta dos resultados da otimização das variáveis.	68
Figura 18. Porcentagem de descoloração da solução corante pelo processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]: 90 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual	

a 3) na presença dos sais NaCl, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ SO ₄ , NaNO ₃ e NaH ₂ PO ₄ após 5 minutos de reação.....	70
Figura 19. Porcentagem de descoloração da solução corante pelo processo FeOx/H ₂ O ₂ /UV (pH: 5, [H ₂ O ₂]: 90 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺³] igual a 3) nas temperaturas 10, 20, 30, 40 e 50°C.....	72
Figura 20. Porcentagem de descoloração do EB e EP com concentrações de peróxido de 500, 1000 e 1500 mg.L ⁻¹ após 5 minutos de reação.....	75
Figura 21. Porcentagem de descoloração dos processos fotólise direta, UV/H ₂ O ₂ , Fe ⁺³ /H ₂ O ₂ /UV e FeOx/H ₂ O ₂ /UV de EB e EP para os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.....	77
Figura 22. Amostras do efluente EP após tratamento por (a) fotólise, (b) UV/H ₂ O ₂ , (c) Fe ⁺³ /H ₂ O ₂ /UV e (d) FeOx/H ₂ O ₂ /UV, após 15 minutos de decantação.....	79
Figura 23. Média da intensidade de radiação, temperatura ambiente máxima e a temperatura máxima dos efluentes EB e EP nos ensaios...	80
Figura 24. Porcentagem de descoloração e consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios-teste de EB e EP.....	82
Figura 25. Espectro de absorção de H ₂ O ₂ , Fe ⁺³ , Oxalato (Ox), FeOx, FeOx sólido, FeOx/H ₂ O ₂ e FeOx sólido/H ₂ O ₂ em pH 5, para os comprimentos de onda de (a) 200-398 nm e (b) 400-800.....	84
Figura 26. Varredura espectral de EB entre 200-398 nm e 400-800 nm em EDS (ensaio 9.1) e EDN (ensaio 9.3) nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.....	85
Figura 27. Varredura espectral de EP entre 200-398 nm e 400-800 nm em EDS (ensaio 9.1) e EDN (ensaio 9.3) nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos e o sobrenadantes (EP tratado após 1 hora de decantação).....	86
Figura 28. Coloração de EB e EP nos tempos (a) 0; (b) 30; (c) 60; (d) 90 minutos.....	87
Figura 29. Porcentagem de descoloração de EB em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.....	89
Figura 30. Porcentagem de descoloração de EP em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.....	89
Figura 31. Porcentagem de descoloração do sobrenadante em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.....	90

Figura 32. Cor verdadeira e eficiências de EB e EP em função da energia acumulada (Q).....	92
Figura 33. Turbidez média e eficiências de remoção da turbidez do EB nos EDS e EDN.....	93
Figura 34. Turbidez média e eficiências de remoção da turbidez do EP nos EDS e EDN.....	93
Figura 35. Turbidez média e eficiências de remoção da turbidez do sobrenadante nos EDS e EDN.....	94
Figura 36. Médias do comportamento do Carbono Orgânico Dissolvido (COD, em mg.L ⁻¹) para EDS em cada mês de EB (a) e EP (b) e para EDN de EB (c) e EP (d).	95
Figura 37. Carbono Orgânico Dissolvido (COD, em mg.L ⁻¹) de EB antes e após o FeOx/H ₂ O ₂ /UV e eficiências de remoção (em %) nos EDS e nos EDN.....	96
Figura 38. Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (em mg.L ⁻¹) de EP antes e após o FeOx/H ₂ O ₂ /UV e eficiências de remoção (em %) nos EDS e EDN.	96
Figura 39. Eficiência de remoção de COD (em mg.L ⁻¹) de EB e EP em função da energia acumulada (Q, em kJ.L ⁻¹).....	97
Figura 40. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅ , em mgO ₂ .L ⁻¹) de EB antes e após o processo FeOx/H ₂ O ₂ /UV e eficiências de remoção (em %) nos EDS e EDN.....	98
Figura 41. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅ , em mgO ₂ .L ⁻¹) de EP antes e após o FeOx/H ₂ O ₂ /UV e eficiências de remoção (%) nos EDS e EDN.	99
Figura 42. Consumo de H ₂ O ₂ (em mg.L ⁻¹) em EDS (ensaio 12.2) e EDN (ensaio 12.1), de EB e EP nos tempos de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.....	101
Figura 43. Coloração indicativa da presença de peróxido de hidrogênio nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos de EB (a) e EP (b).	101
Figura 44. Relação entre a concentração final de peróxido de hidrogênio residual (em mg.L ⁻¹) e a energia acumulada (Q, em kJ.L ⁻¹).	102
Figura 45. Sólidos Totais (ST, em mg.L ⁻¹) e Sólidos Suspensos Totais (SST, em mg.L ⁻¹) de EB antes e após ensaios do processo FeOx/H ₂ O ₂ /UV.	103

Figura 46. Sólidos Totais (ST, em mg.L ⁻¹) e Sólidos Suspensos Totais (SST, em mg.L ⁻¹) de EP antes e após ensaios do processo FeOx/H ₂ O ₂ /UV.	1034
Figura 47. Sólidos suspensos totais de EB (a) e EP (b) retidos em membrana de 0,45 µm.	104
Figura 48. Sólidos sedimentáveis antes e após o processo FeOx/H ₂ O ₂ /UV para EP.	105
Figura 49. EB (a) e EP (b) após tratamento em dia ensolarado, depois de 60 minutos de sedimentação no cone Imhoff.	106
Figura 50. Concentrações finais de Ferro, em mg.L ⁻¹ , dos efluentes EB, EP e Sob. para os ensaios realizados e limite imposto pela legislação.	107
Figura 51. Concentrações finais de ferro II, em mg.L ⁻¹ dos efluente EB e EP.	108
Figura 52. Dias de chuva e médias mensais de precipitações.	112
Figura 53. Números de dias possíveis por mês para aplicação do processo FeOx/H ₂ O ₂ /UV solar.	113
Figura 54. Curva de calibração de peróxido de hidrogênio	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de redução de alguns oxidantes.	30
Tabela 2. Principais Processos Oxidativos Avançados homogêneos e heterogêneos.....	31
Tabela 3. Composição da solução corante.	51
Tabela 4. Dosagens de ferro e H_2O_2 dos ensaios dos processos UV/ H_2O_2 , $FeO_x/H_2O_2/UV$ e $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$	57
Tabela 5. Periodicidade das análises dos parâmetros durante a operação do reator CPC.....	61
Tabela 6. Métodos analíticos dos parâmetros analisados.....	62
Tabela 7. Resultados da otimização das variáveis pH (3, 4, 5, 6 e 7) e $[H_2O_2]:[Fe^{+3}]$ (1, 3, 10, 15 e 20) quanto absorvância \pm desvio padrão e porcentagem de descoloração.....	66
Tabela 8. Porcentagem de descoloração e porcentagem de redução da eficiência de descoloração da solução corante pelo processo $FeO_x/H_2O_2/UV$ (pH 5, $[H_2O_2]: 90 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2O_2]:[Fe^{+3}]$ igual a 3) na presença dos sais NaCl, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , K_2SO_4 , $NaNO_3$ e NaH_2PO_4 após 5 minutos de reação.	69
Tabela 9. Caracterização dos efluentes EB e EP, com valores médios, máximos e mínimos e de desvio padrão para as 10 coletas.....	73
Tabela 10. Absorvância inicial de EB, em 546 nm, e EP, em 508 nm, para cada processo.....	77
Tabela 11. Intensidade de radiação (I, em $W.m^{-2}$), energia acumulada (Q, em $kJ.L^{-1}$), temperatura ambiente ($^{\circ}C$) e condição do tempo de cada ensaio.....	81
Tabela 12. Médias dos resultados de cor aparente ($mgPtCo.L^{-1}$) dos EDS e EDN dos efluentes EB, EP e sobrenadante (Sob.) e suas respectivas eficiências (%) após 90 minutos de operação.....	91
Tabela 13. Médias das concentrações de H_2O_2 (em $mg.L^{-1}$) nos tempos 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos dos EDS e EDN, de EB e EP.	100
Tabela 14. Médias e desvios padrão dos sólidos sedimentáveis dos EDS e EDN de EB e EP.....	105
Tabela 15. Condutividade ($mS.cm^{-1}$) e salinidade (‰) dos efluentes EB e EP antes e após o tratamento.	109

Tabela 16. Parâmetros pH, condutividade ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), salinidade (%), OD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) das amostras EB bruto, EB tratado, EP bruto, EP tratado e sobrenadante.....	109
Tabela 17. CE_{50} (%), U _{Ta} e FD das amostras EB bruto, EB tratado, EP bruto, EP tratado e sobrenadante.....	111

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Componentes típicos dos processos de beneficiamento.....	23
Quadro 2. Condições e eficiências dos processos foto-Fenton e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ encontradas na literatura para o tratamento de efluentes têxteis.....	39

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	23
1.1.	OBJETIVOS	25
1.1.1.	Objetivo geral	25
1.1.2.	Objetivos específicos	25
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1.	INDUSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA	26
2.2.	EFLUENTE TÊXTIL	26
2.3.	TRATAMENTO CONVENCIONAL	28
2.3.1	Degradação biológica.....	28
2.3.2	Coagulação/Floculação	29
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	29
2.4.1	Características dos Processos Oxidativos Avançados.....	30
2.4.2	Processo Fenton	32
2.4.3	Processo Foto-Fenton.....	34
2.4.4	Processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FeOx/H ₂ O ₂ /UV)	37
2.5	LEGISLAÇÃO PERTINENTE	45
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1.	REAGENTES	47
3.1.1.	Preparo do complexo ferrioxalato	48
3.2.	ESTRATÉGIA DE TRABALHO.....	49
3.3.	ENSAIOS COM SOLUÇÃO DE CORANTE	51
3.3.1.	Solução corante	51
3.3.2.	Reator com lâmpada UV	51
3.3.3.	Otimização do pH, razão mássica [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺³] e concentração de H ₂ O ₂ e FeOx.....	52
3.3.4.	Determinação dos efeitos da presença de sais	53
3.3.5.	Determinação dos efeitos da temperatura	53

3.4.	ENSAIOS COM EFLUENTE TÊXTIL	54
3.4.1.	Amostras de Efluente Têxtil	54
3.4.2.	Determinação da concentração de H_2O_2	56
3.4.3.	Reator solar de bancada	56
3.4.4.	Avaliação da contribuição dos processos de Fotólise direta, UV/ H_2O_2 e $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$ no $FeOx/ H_2O_2/UV$	56
3.4.5.	Reator Concentrador Parabólico Composto (CPC).....	57
3.4.6.	Avaliação do desempenho do $FeOx/H_2O_2/UV$	59
3.5.	CONTROLE ANALÍTICO	62
3.5.1.	Análises físico-químicas	62
3.5.2.	Análise Toxicológica	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1.	ENSAIOS COM SOLUÇÃO CORANTE	66
4.1.1.	Otimização do pH, razão mássica $[H_2O_2]:[Fe^{+3}]$ e concentração de H_2O_2 e $FeOx$	66
4.1.2.	Determinação dos efeitos da presença de sais.....	68
4.1.3.	Determinação dos efeitos da temperatura	71
4.2.	ENSAIOS COM EFLUENTE TÊXTIL	73
4.2.1.	Caracterização.....	73
4.2.2.	Determinação da concentração de H_2O_2	74
4.2.3.	Avaliação da contribuição dos processos de Fotólise direta, UV/ H_2O_2 e $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$ no $FeOx/ H_2O_2/UV$	76
4.2.4.	Avaliação do desempenho do $FeOx/H_2O_2/UV$	79
5.	CONCLUSÕES	116
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
	ANEXOS.....	132
	APÊNDICES	133

1. INTRODUÇÃO

As diversas etapas do beneficiamento do tecido das indústrias têxteis são caracterizadas pelo elevado consumo de água e pela utilização de diferentes produtos químicos como umectantes, dispersantes e corantes. Em consequência, há geração de elevados volumes de efluentes com alta carga orgânica e com presença de poluentes persistentes de estruturas complexas, como os corantes, podendo ocasionar diversos danos ao meio ambiente se lançados de maneira imprópria em corpos hídricos (CPRH, 2001; ALI; HAMEED; AHMED, 2009).

Devido às características recalcitrantes dos produtos utilizados, os processos biológicos de lodos ativados, que são os sistemas normalmente empregados, apresentam grande dificuldade na degradação desses compostos (SOARES et al., 2014). Geralmente, há necessidade de uma etapa complementar de coagulação/floculação, na qual são utilizadas grandes quantidades de coagulantes para retirar a coloração do efluente, gerando grande quantidade de lodo (SENGIL; OZACAR, 2009).

A dificuldade no tratamento desses efluentes é a realidade em diversas indústrias do setor em nível mundial, podendo gerar sérios malefícios para os ecossistemas aquáticos. No Brasil, a problemática é muito sobressalente nos polos regionais do setor têxtil, como o estado de Santa Catarina que é o segundo maior polo têxtil do país.

Neste contexto, diversas tecnologias alternativas de tratamento estão sendo desenvolvidas e aprimoradas visando a degradação de poluentes persistentes, como os Processos Oxidativos Avançados (POA) (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2014). Estes se apresentam como uma atrativa opção, pois produzem radical hidroxila, um composto altamente oxidante que é capaz de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos transformando-os em ácidos orgânicos de cadeia curta, íons inorgânicos, CO_2 e H_2O (NOGUEIRA, 2007; MALATO et al., 2009).

Os POA mais estudados para o tratamento de efluentes têxteis são UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton. Os processos UV/ H_2O_2 e foto-Fenton requerem alto consumo de energia fornecida por lâmpadas, com consequência no aumento de custos para aplicações práticas. Entretanto, a reação foto-Fenton pode ser realizada com fótons de baixa energia na região UV-Vis do espectro, como a da luz solar, sendo um potencial processo oxidativo de baixo custo propiciando sua aplicabilidade em escala industrial (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al., 2014).

Diversos trabalhos reportam a elevada eficiência do processo foto-Fenton solar (MÓDENES et al., 2012; HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ et al., 2014; SOARES et al., 2014). Entretanto, sua aplicação no tratamento de efluentes têxteis apresenta algumas desvantagens: (i) efluentes têxteis geralmente são alcalinos e as melhores condições de trabalho do foto-Fenton são em pH de 2,8 para evitar a precipitação de ferro; (ii) complexos orgânicos de ferro podem ser formados, tornando o ferro indisponível para a reação e, assim, decrescendo a geração de radicais; (iii) íons inorgânicos (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) presentes nesses efluentes promovem o sequestro de radicais hidroxilas e a formação de complexos de ferro, resultando no decréscimo da concentração de radicais hidroxilas (DEVI et al., 2011; DOUMIC et al., 2015).

Considerando tais desvantagens, a adição de complexos de ferro tem sido estudada visando a maior estabilização do ferro, evitando, assim, a precipitação em faixa mais ampla de pH. O ferrioxalato de potássio (FeOx) é um complexo de Fe^{+3} bastante estudado em processos foto-Fenton, principalmente utilizando radiação solar pois estende a faixa de absorção para a região do visível, aumenta consideravelmente o rendimento quântico de geração de Fe^{2+} , produzindo maior quantidade de radicais hidroxila e evita a formação de outros complexos poluentes (HATCHARD; PARKER, 1956; LEE et al., 2003; NOGUEIRA; 2007; ALMEIDA, 2013; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A aplicação do processo foto-Fenton empregando luz solar é especialmente interessante em países tropicais e subtropicais como o Brasil, onde esta fonte de energia é abundante. Entretanto, há uma excessiva cautela das indústrias do uso desta energia em estações reais pela falta de informações referentes a real potencialidade do processo levando em conta aspectos temporais e climáticos, como a intensidade de radiação e temperatura. Além disso, o efluente têxtil apresenta grandes variações de sua composição de acordo com a época do ano, sendo importante a avaliação do desempenho do processo sob todas essas variáveis.

Este trabalho faz parte de uma sequência de estudos com processos oxidativos avançados do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), realizados por Nagel-Hassemer (2006), Moreira (2011), Brancher (2012), Coral (2012) e Souza (2013).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o desempenho do processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato ($\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) aplicado ao tratamento de efluentes têxteis, bruto e pós-tratamento biológico de lodos ativados.

1.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Identificar as melhores condições experimentais do processo quanto ao pH, razão mássica entre peróxido de hidrogênio e ferro e suas concentrações;
- ✓ Determinar a influência da temperatura e dos ânions cloreto, nitrato, sulfato, carbonato, bicarbonato e fosfato no processo;
- ✓ Avaliar a coexistência dos processos $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e fotólise direta e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no tratamento via $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- ✓ Avaliar a eficiência do sistema, operado no reator Composto Parabólico Concentrado, na remoção da cor, compostos aromáticos e carga orgânica sob as variações de incidência de radiação, temperatura e características do efluente durante um ano;
- ✓ Avaliar a toxicidade dos efluentes (antes e após o tratamento) por meio de ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna* como organismo teste;
- ✓ Avaliar a aplicabilidade do processo na cidade de Florianópolis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA

A partir de 1990, com a abertura econômica brasileira, o setor têxtil passou por diversas transformações, tanto na inovação do processo produtivo quanto na distribuição espacial dessa atividade econômica (FILHO; QUEIROZ, 2013). Com o passar dos anos, o setor têxtil brasileiro foi ganhando destaque no cenário mundial, tornando-se o quinto maior produtor mundial de manufaturas têxteis e empregando cerca de 1,7 milhão de brasileiros (ABIT, 2013).

A indústria têxtil brasileira possui diversos polos regionais de produção, sendo os principais localizados nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Ceará e Santa Catarina. O estado de Santa Catarina concentra a sua produção no Vale do Itajaí e consiste no maior polo exportador de malhas e linha lar do país (COSTA; ROCHA, 2009). Em 2013 o estado de Santa Catarina constituía 10.223 indústrias têxteis e de vestuário, as quais geravam 174.000 empregos (FIESC, 2014).

2.2. EFLUENTE TÊXTIL

As indústrias têxteis geram grandes volumes de efluentes com elevada coloração decorrente do uso de corantes na etapa de tingimento. A quantidade e a composição destes efluentes dependem de diversos fatores como o processo de fabricação, o tipo de tecido e produtos químicos utilizados (MANENTI et al., 2014; SOARES et al., 2015).

No processo produtivo, diversos auxiliares químicos como sais, surfactantes, dispersantes, detergentes e formaldeído, são comumente adicionados para melhoria do produto final. Grande maioria destes produtos é considerada tóxica e possui característica recalcitrante (CASTILLO; BARCELÓ, 2001; MANENTI et al., 2014).

Uma grande diversidade de corantes também pode ser utilizada dependendo do método de tingimento e do tipo de tecido. Os mais comuns são os corantes diretos, azóicos, ácidos, básicos, à tina, enxofre, dispersivos, mordentes e branqueadores (ARAÚJO; CASTRO, 1987; CPRH, 2001; GUARATINI; ZANONI, 1999). Grande parte destes corantes apresentam estruturas químicas altamente estáveis, dificultando o tratamento por processos biológicos convencionalmente utilizados o que resulta no lançamento de grande quantidade desses compostos nos corpos hídricos receptores (BAËTA, 2012).

Grande parte dos despejos líquidos gerados neste tipo de indústria é proveniente do beneficiamento do tecido, o qual pode contemplar as etapas de tratamento prévio, tingimento, lavagem, estamparia e acabamento (ARAÚJO; CASTRO, 1987; BELTRAME, 2000). O consumo médio de água dessa fase costuma alcançar valores da ordem de 160 m³ por tonelada de fibra processada, o que representa cerca de 90% do consumo geral da indústria (CPRH, 2001; ZANELLA et al., 2010). Os principais compostos utilizados em cada etapa estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Componentes típicos dos processos de beneficiamento.

Etapa	Compostos
Tratamento Prévio	Hidróxido de Sódio
	Enzima
	Cloreto de sódio Umectante
	Estabilizante de Peróxido
Tingimento	Peróxido de Hidrogênio
	Corantes
	Sulfato de Sódio
	Hidróxido de Sódio
Lavagem	Cloreto de Sódio
	Ácido Acético
	Detergente
	Sequestrante

Fonte: CPRH (2001)

De maneira geral, os efluentes têxteis possuem características como a forte coloração, temperatura acima de 40°C, pH ácido para o tingimento de lã e pH alcalino para tingimento de algodão e da grande maioria dos tecidos, DBO₅ entre 100-800 mg.L⁻¹, DQO entre 1000-3000 mg.L⁻¹, grande quantidade de hidrocarbonetos e compostos orgânicos halogenados e com baixa quantidade de metais pesados, abaixo de 1 mg.L⁻¹ (CPRH, 2001; BADANI et al., 2005; NAGEL-HASSEMER, 2006; JUNIOR et al., 2012; MÓDENES et al., 2012).

A presença de componentes tóxicos e não-biodegradáveis nos efluentes têxteis, como complexos aromáticos e estruturas poliméricas,

assim como a característica de alta solubilidade em água de boa parte destes, tem se tornado um problema sério para a biota aquática (MANENTI et al., 2014).

Dentre as diversas alterações que os efluentes têxteis podem causar no ecossistema aquático estão a diminuição da transparência da água e da penetração da radiação solar, as quais inibem processo de fotossíntese, diminuem a tensão superficial das águas e colaboram para o aumento da mortalidade de peixes e outros seres vivos presentes no ambiente aquático. Tais inconvenientes estão relacionados à depleção do oxigênio dissolvido, mudança de pH, coloração e incorporação de substâncias tóxicas refratárias (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007; BAËTA, 2012).

Outra preocupação eminente é a formação de subprodutos carcinogênicos e mutagênicos resultantes da biotransformação de alguns corantes. A biotransformação dos corantes azo, por exemplo, pode ser responsável pela formação de aminas aromáticas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Nas últimas décadas alguns pesquisadores vêm estudando a toxicidade de corantes e efluentes têxteis. Apenas um número reduzido de corantes tem demonstrado toxicidade aguda, diferentemente da toxicidade crônica, a qual leva em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (GUARATINI; ZANONI, 1999). Em relação a efluentes têxteis, Villegas-Navarro et al. (2001) avaliaram a toxicidade aguda dos efluentes de cinco indústrias têxteis utilizando *Daphnia magna* e todas apresentaram efeitos tóxicos.

Além de problemas relacionados à bioacumulação e toxicidade, o lançamento de efluentes com elevada coloração em corpos receptores provoca um aspecto estético desagradável culminando em uma rejeição da população e podendo ser facilmente detectado por órgãos de fiscalização. Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis mesmo em concentrações muito baixas como 1 ppm (GUARATINI; ZANONI, 1999; BAËTA, 2012).

2.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL

2.3.1 Degradação biológica

Dentre os processos biológicos utilizados para o tratamento de efluentes de indústria têxtil destaca-se o processo aeróbio de lodos

ativados. Tal preferência deve-se principalmente à elevada eficiência na remoção da porção biodegradável da matéria orgânica. Porém, o sistema possui desvantagens como a elevada geração de biomassa (lodo), o alto custo de operação e por ser sensível à composição do efluente (cargas de choque). Além disso, requer um acompanhamento rigoroso das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes (CORDI et al., 2010).

Dos Santos (2005) relata que a remoção da cor em processos aeróbios é muito baixa, normalmente variando entre 10 a 30%. Segundo Stolz (2001), considerando que degradação da maioria dos corantes azo é iniciada por uma clivagem redutora da ligação azo, a ineficiência dos processos aeróbios é decorrente da presença do oxigênio no sistema, que é um melhor acceptor de elétrons que os corantes azo. O autor defende, ainda, que essa pequena descoloração é resultante à presença de microrganismos aeróbios produtores da enzima azo redutase. Já Dos Santos (2005) considera que grande parte desta remoção se deve à adsorção dos corantes ao lodo gerado e não aos processos de degradação.

2.3.2 Coagulação/Floculação

Nas indústrias têxteis, após o tratamento biológico, existe a necessidade de uma etapa complementar no tratamento, destinada a retirar a cor do efluente final. Atualmente, existem vários processos que podem ser adotados para a remoção da cor do efluente, sendo o mais comum o processo de coagulação/floculação.

O sistema é baseado na transferência de fase dos compostos, necessitando de tratamento e destinação adequada do lodo produzido. Como grande parte dos corantes encontra-se dissolvida na água, para que ocorra remoção da cor são necessárias grandes quantidades de coagulantes, geralmente sais de ferro e alumínio, reguladores de pH e descolorantes, tornando o processo menos atrativo (SENGIL; OZACAR, 2009).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se apresentando como uma tecnologia bastante promissora para o tratamento de efluentes contendo poluentes persistentes, como os corantes. A grande vantagem desses processos é a capacidade de degradação de compostos

recalcitrantes, onde os contaminantes não são apenas transferidos de fase (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FREIRE, 2012).

2.4.1 Características dos Processos Oxidativos Avançados

O mecanismo de degradação dos POA é baseado na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie altamente reativa devido ao seu alto potencial oxidante (2,8 V), perdendo apenas para o flúor (3,03 V), como pode ser observado na Tabela 1 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A elevada reatividade do radical hidroxila permite que ocorra a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, promovendo a mineralização da matéria orgânica em ácidos orgânicos de cadeia curta, íons inorgânicos, CO_2 e H_2O e/ou tornando substâncias recalcitrantes em biodegradáveis (CHUN; YIZHONG, 1999; NOGUEIRA et al., 2007). Os processos oxidativos não são seletivos e podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 1. Potencial de redução de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial de Redução (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de Teixeira e Jardim (2004)

Os POA contemplam reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), podendo ser aceleradas pelo uso de catalisadores, como íons metálicos e semicondutores, e radiação, ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (NOGUEIRA, 2007). Outras configurações podem ser formadas como processos de oxidação

eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Segundo Huang, Dong e Tang (1993), tais processos podem ser divididos em dois sistemas: homogêneos e heterogêneos (Tabela 2). Nos sistemas homogêneos a reação ocorre em fase única, sendo o catalisador empregado na forma solúvel, característica que auxilia o máximo contato com o oxidante. Nos sistemas heterogêneos um catalisador semiconductor constitui uma fase separada dos reagentes e produtos.

Tabela 2. Principais Processos Oxidativos Avançados homogêneos e heterogêneos.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂	Catalisador/UV/H ₂ O ₂	
O ₃ / H ₂ O ₂ /UV	O ₃ / H ₂ O ₂		
Feixe de Elétrons	O ₃ / OH ⁻		
US	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fenton)		
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			
H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /UV (foto-Fenton)			

Fonte: Adaptado de Huang, Dong e Tang (1993)

Apesar do elevado poder de degradação dos POA, para atingir altos níveis de mineralização, os custos da oxidação química são elevados. Assim, para amenizar os gastos, diversos autores propõem a combinação dos POA com processos biológicos. Na configuração de POA seguido de processo biológico, poluentes recalcitrantes podem ser pré-tratados para aumentar a biodegradabilidade do efluente antes de ser submetido ao tratamento biológico convencional. De outro lado, um pré-tratamento biológico pode remover poluentes biodegradáveis, tornando a degradação de compostos persistentes pelo foto-Fenton mais efetiva (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se mais adequada devido à presença de corantes que geralmente são resistentes aos tratamentos convencionais (KUNZ et al., 2002).

2.4.2 Processo Fenton

Em 1894, a oxidação catalítica de compostos na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Somente quarenta anos depois é que foi proposto que a oxidação era resultante da formação de radical hidroxila, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorria na ausência de luz (Equação 1) (NOGUEIRA et al., 2007).



Nota-se que a reação Fenton acumula íons Fe^{+3} no sistema e a reação não tem continuidade quando os íons Fe^{+2} são totalmente consumidos. Em solução, o ferro forma aquo-complexos, os quais não foram apresentados nas equações para facilitar a visualização das reações Fenton. As equações 2-4 abaixo correspondem as demais reações que ocorrem no processo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014):



As equações (2-4) representam as limitações da química do processo Fenton sendo que oxidantes como o radical hidroxila e hidropéroxil ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) são consumidos por íons ferrosos e férricos. As equações 5-8 reportam reações entre oxidantes que podem ocorrer no processo Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014):



As equações 2-8 demonstram a complexidade do processo Fenton, onde os radicais hidroxilas podem ser sequestrados por íons ferrosos (Equação 2), peróxido de hidrogênio (Equação 6), radicais hidroperoxilas (Equação 8) e/ou pelo próprio radical hidroxila (Equação 5).

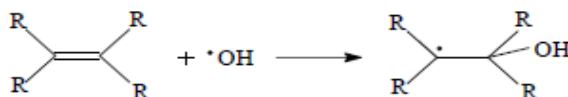
Em relação à degradação de poluentes orgânicos pelo radical hidroxila, diferentes reações podem ocorrer dependendo da estrutura do composto orgânico, as quais estão representadas pelas Equações 9-11 (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NOGUEIRA et al., 2007):



Na equação 9 o radical hidroxila reage com um composto orgânico (RH) por abstração de hidrogênio para produzir um radical orgânico (R•). Este radical reage rapidamente com o oxigênio dissolvido formando um radical peróxido orgânico (RO₂•) (Equação 10), intermediário de reações térmicas subsequentes de degradação. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos. Na Equação 11 radicais hidroxilas são reduzidos à ânions hidróxido por um substrato orgânico (RX), esta reação geralmente ocorre na presença de hidrocarbonetos clorados.

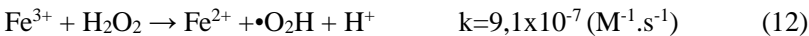
Há ainda a adição eletrofílica de radical hidroxila com compostos orgânicos com ligações π , levando a formação de radicais orgânicos, como mostra a equação da Figura 2. Esta reação geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

Figura 1. Equação da adição eletrofílica de radical hidroxila com compostos orgânicos com ligações π .



Os íons férricos formados após a reação Fenton podem regenerar íons ferrosos por uma reação que acontece com excesso de peróxido, como mostrado na Equação 12. Esta reação é chamada tipo Fenton (Fenton-like) é mais lenta que a reação Fenton e permite a regeneração

de Fe^{+2} em um mecanismo cíclico. Na reação tipo Fenton, radicais hidroperoxilas podem ser formados. Os radicais hidroperoxilas também podem atacar contaminantes orgânicos, mas são menos oxidativos que os radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



O pH ótimo para a reação Fenton é 2,8, não apenas pela espécie de ferro predominante ser o $(\text{FeOH})^{2+}$, a forma de ferro mais fotoreativa, mas também para evitar a precipitação de ferro em pH mais elevados (SOARES et al., 2015). Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 13 (NOGUEIRA et al., 2007).



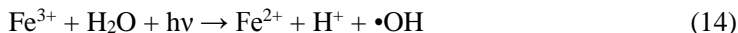
O processo Fenton possui como características a simplicidade operacional, baixo custo de reagentes, elevada eficiência na descoloração e por elevar a biodegradabilidade do efluente, o que faz do processo uma boa alternativa de tratamento de efluentes tóxicos. Por sua vez, a reduzida capacidade de mineralização, a necessidade de pH baixo e o rápido consumo de Fe^{+2} representam as maiores dificuldades para aplicação do método (SOUZA, 2009).

Para o efluente têxtil o processo é particularmente interessante em função da alta velocidade com que ocorre a degradação de corantes. Guimarães, Maniero e Araújo (2012) relatam a elevada eficiência de descoloração do corante reativo Blue-19 pelo processo Fenton, obtendo descoloração de 98% após 60 minutos. Contudo, a máxima redução de carbono orgânico dissolvido foi de apenas 36,8% com mesmo tempo de reação, comprovando a baixa capacidade de mineralização do processo.

2.4.3 Processo Foto-Fenton

O processo empregando reagente Fenton pode ser melhorado pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível), o que caracteriza os processos foto-Fenton (Equações 1 e 14). As equações mostram que no processo foto-Fenton, os íons férricos absorvem luz e produzem outro radical enquanto os íons ferrosos são regenerados. Estes reagem com o H_2O_2 do meio, dando sequência à reação de Fenton e, assim, produzindo

dois radicais hidroxila para cada mol de H_2O_2 , o que proporciona um aumento do poder de degradação (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012).



Nos últimos anos diversos estudos reportam a eficiência do processo foto-Fenton na degradação de diversos compostos tóxicos como clorofenóis e fenóis (PUPO NOGUEIRA; TROVÓ; MODÉ, 2002), fármacos (DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012), corantes têxteis (GUIMARÃES, MANIERO; ARAÚJO, 2012), agrotóxicos (KARALE; MANU; SHRIHARI, 2014), lixiviado de aterro sanitário (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010) e coliformes fecais (RODRÍGUEZ-CHUECA, 2014).

Apesar da elevada eficiência do processo a aplicação no tratamento de efluentes têxteis apresenta alguns inconvenientes como: (i) a coloração proveniente dos corantes e a presença de grande quantidade de sólidos reduzem a penetração da luz; (ii) efluentes têxteis geralmente são alcalinos e as melhores condições de trabalho do foto-Fenton são em pH de 2,8 para evitar a precipitação de ferro; (iii) complexos orgânicos de ferro podem ser formados, tornando o ferro indisponível para a reação e, assim, decrescendo a geração de radicais; (iv) íons inorgânicos (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) presentes nesses efluentes promovem o sequestro de radicais hidroxilas e a formação de complexos inorgânicos de ferro, resultando no decréscimo de radicais hidroxilas (DEVI et al., 2011; DOUMIC et al., 2015).

Foto-Fenton Solar

Um grande avanço no processo foto-Fenton é a utilização de luz solar como fonte de radiação possibilitando grande redução nos custos com lâmpadas e energia.

O aproveitamento desta energia é especialmente interessante em países como o Brasil que é localizado em grande parte na região intertropical e possui grande potencial para aproveitamento de energia solar durante todo ano, com índices entre 4.200-6.700 kWh.m⁻². Tais valores são superiores aos da maioria dos países da União Europeia, onde projetos para aproveitamento de recursos solares são amplamente disseminados (PEREIRA et al., 2006).

Diversos autores têm reportado a efetividade da utilização da radiação solar no processo foto-Fenton para o tratamento de efluentes têxteis (PARILTI; AKTEN, 2010; VILAR et al., 2011; MÓDENES, 2012; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al., 2014; SOARES et al., 2014).

Para que ocorra a reação fotoquímica com luz solar, os compostos da reação devem ser capazes de absorver luz nos comprimentos de onda do espectro solar. De acordo com os compostos presentes na reação fotoquímica a degradação dos poluentes pode ocorrer de três maneiras:

(i) Fotólise direta

Ocorre apenas quando o contaminante absorve a luz incidente com eficiência. A gama de efluentes que podem ser tratados apenas com radiação UV é muito pequena, principalmente quando energia solar é utilizada, pois apenas fótons acima de 300 nm são disponíveis e geralmente compostos orgânicos absorvem mais fortemente em comprimentos de onda abaixo de 250 nm (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003).

(ii) Foto-oxidação

A foto-oxidação consiste na combinação de luz com o peróxido de hidrogênio para a formação do radical hidroxila. A absorção de luz em comprimentos de onda abaixo de 365 nm resulta na dissociação do H₂O₂ liberando dois radicais hidroxila (Equação 15) (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003).



Porém, a absorção do H₂O₂ é muito baixa no intervalo de radiação ultravioleta do espectro solar (acima de 300 nm), tendo pouca eficiência nos processos empregando esse tipo de radiação (SOUZA, 2009).

(iii) Foto-catálise

A foto-catálise implica a combinação de luz e ferro, que se comporta como catalisador da reação de formação de radicais hidroxila (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003).

2.4.4 Processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FeOx/H₂O₂/UV)

Nos últimos anos, algumas estratégias vêm sendo estudadas a fim de contornar uma das grandes limitações do processo empregando reagente Fenton, que é a estreita faixa de pH. Uma alternativa é o uso de complexantes de ferro, os quais reagem com o ferro formando moléculas mais estáveis e solúveis em água em pH mais neutro, permitindo que as reações Fenton e foto-Fenton ocorram em uma faixa mais ampla de pH. Os complexantes mais estudados são o ácido ascórbico, ácido cítrico, EDTA, ácido glucônico, oxalato e ácido tartárico (SILVA, 2007; ALMEIDA, 2013).

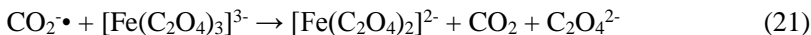
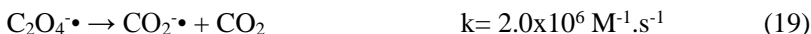
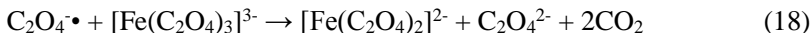
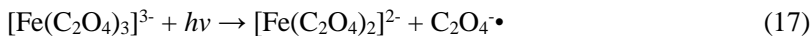
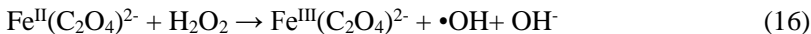
Os complexos de ferro possuem como características: (i) rendimento quântico muito maior que aquo-complexos férricos, (ii) podem usar maior fração do espectro solar, acima de 550 nm (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005) (iii) são foto-descarboxilados sob radiação visível, (iv) são mais solúveis que aquo-complexos de ferro trabalhando em pH neutro, aumentando a aplicabilidade do processo em escala real, já que custo e etapas de acidificação e posterior neutralização são eliminadas, (v) são mais estáveis e fortes que complexos de ferro de sulfato, cloreto e compostos orgânicos (SOARES et al., 2015).

A interferência da formação de complexos estáveis entre ferro e compostos orgânicos presentes no efluente têxtil foi retratada por Manenti et al. (2014). Os autores aplicaram o processo foto-Fenton convencional no tratamento de efluente têxtil e observaram mineralização muito baixa em tempo de reação longo. Constataram ainda que apenas 23% do ferro estavam disponíveis para a reação foto-Fenton.

Em relação aos diversos complexantes utilizados, Soares et al. (2015) compararam o uso dos complexantes ácido oxálico, ácido cítrico e ácido etileno diamino di-succínico (EDDS) no processo foto-Fenton solar para o tratamento de efluente têxtil. Dentre estes complexos, o ácido oxálico foi o que apresentou melhores resultados de mineralização do efluente.

O ferrioxalato (FeOx) é um complexo de Fe³⁺ bastante estudado tanto em aplicações fotoquímicas como em processos foto-Fenton. Este complexo pode ser sintetizado pela reação de sais férricos com ácido oxálico, oxalato de potássio ou oxalato de sódio. As principais reações do processo FeOx/H₂O₂/UV são apresentadas nas Equações 16-21. A Equação 17 demonstra a principal rota de formação de [Fe(C₂O₄)₂]²⁻.

Observa-se na Equação 21 que o complexo na forma ferrosa $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ também pode ser formado na ausência de luz (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997; CHO et al., 2004).



$$k = 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

O complexo ferrioxalato é bastante aplicado em processos foto-Fenton solar, pois estende a banda de absorção para a região do visível, aumentando o rendimento quântico de geração de Fe^{2+} (HATCHARD; PARKER, 1956; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O aumento da carga orgânica resultante da adição de ligantes orgânicos tem sido considerado desvantajoso por outros autores. No entanto, estudos como de Lee et al. (2003), demonstram que, em geral, os complexantes são totalmente mineralizados durante o processo.

Diversos trabalhos tiveram ótimos resultados do uso do complexo no tratamento de compostos de difícil degradação como corantes (LUCAS; PERES, 2007), efluente têxtil (SOARES et al., 2015), inativação de *E.coli* (Cho et al., 2007), antibiótico (DIAS et al., 2014; SOUZA et al., 2014), compostos emergentes (KLAMERTH et al., 2013), fenol (ESTRADA-ARRIAGA; ZEPEDA-AVILES; GARCÍA-SÁNCHEZ, 2016) e herbicida (CONTE; SCHENONE; ALFANO, 2016).

Comparado com o processo foto-Fenton convencional o $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ possui eficiências equivalentes, principalmente para a remoção da cor. No Quadro 2 estão apresentados alguns resultados encontrados na literatura da aplicação do processo foto-Fenton e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no tratamento de efluentes têxteis reais e sintéticos.

Quadro 2. Condições e eficiências dos processos foto-Fenton e FeOx/H₂O₂/UV encontradas na literatura para o tratamento de efluentes têxteis

POA	Amostra	Principais Condições	Eficiências de remoção	Referência/Ano
foto-Fenton	Efluente Têxtil	[Fe ⁺²]: 100 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 2500 mg.L ⁻¹ ; pH: 3	76,3% mineralização (após 120 min.)	TORRADES e GARCÍA-MONTAÑO/ 2013
Foto-Fenton	Efluente Têxtil	[Fe ⁺²]: 300 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 10000 mg.L ⁻¹ ; pH: 3,5	~100% (após 10 minutos) e 65% de mineralização (após 120 minutos)	RODRIGUES , MADEIRA e BOAVENTURA/ 2013
foto-Fenton	Efluente Têxtil	[Fe ⁺²]: 60 mg.L ⁻¹ [H ₂ O ₂]: 500 mg.L ⁻¹ pH: 2,7-2,9	98,5% descoloração (após 0,1 kJ.L ⁻¹) 85,5% mineralização (após 5,8 kJ.L ⁻¹)	SOARES et al./ 2014
Foto-Fenton solar	Três efluentes sintéticos: 1) Corante Amarelo; 2) Corante Vermelho; 3) Corante Azul.	1) [Fe ⁺²]: 120 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 4540 mg.L ⁻¹ 2) [Fe ⁺³]: 120 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 6050 mg.L ⁻¹ 3) [Fe ⁺³]: 180 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 4540 mg.L ⁻¹ pH: 3	100% descoloração e remoção de toxicidade (<i>V. fischeri</i>), 75-79% mineralização (após 23 kJ.L ⁻¹)	HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al./2014
FeOx/H ₂ O ₂ /UV solar	Corante Reactive Red 5	[Fe ⁺³]: 8,4 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 51 mg. L ⁻¹ ; pH: 5	93,2% descoloração e 29,6% mineralização (após 30 minutos)	LUCAS e PERES/2007
FeOx/H ₂ O ₂ /UV solar	Efluente Têxtil	[Fe ⁺³]: 100 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 500 mg.L ⁻¹ pH: 2,8	100% descoloração e 69,1% mineralização (após 8,8 kJ.L ⁻¹)	MANENTI et al./2015
FeOx/H ₂ O ₂ /UV solar	Efluente Têxtil Sintético	[Fe ⁺³]: 40 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 99 mg.L ⁻¹ ; pH: 4	98,3% descoloração (após 3,2 kJ.L ⁻¹)	DOUMIC et al./2015
FeOx/H ₂ O ₂ /UV solar	Efluente Têxtil	[Fe ⁺³]: 40 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]: 500 mg.L ⁻¹ ; pH: 2,8	87% mineralização (após 9,3 kJ.L ⁻¹)	SOARES et al./2015

2.4.4.1 Variáveis do Processo

Ter conhecimento das principais variáveis do processo e suas influências é essencial para otimização e melhor operação do sistema e evitar desperdício de tempo e reagentes.

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como da natureza e da concentração do contaminante orgânico, do oxidante utilizado, do catalisador, das características da fonte luminosa, da configuração do reator, do pH, da temperatura e da presença de ânions (SOUZA, 2009; DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012).

(i) pH

Os elevados valores de pH dos efluentes têxteis constituem de uma limitação da aplicação do processo foto-Fenton, desde que elevadas quantidades de ácido são necessárias para atingir o pH ótimo (2,8) no foto-Fenton convencional. Além disso, após o processo, elevadas quantidades de base são necessárias para corrigir o pH nos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação.

Nos processos $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, é possível obter bons resultados com valores de pH entre 5-7. Isto é permissível uma vez que o complexo formado não precipita em valores de pH próximos da neutralidade devido à sua alta solubilidade e por ser mais estável que os aquo-complexos.

A adição de ácido a uma solução que contém espécies de ferro e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ reduz a concentração de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ livre disponível para complexar com o ferro e, assim, diminui a eficácia de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ como agente complexante. Os íons férricos formam complexos com o oxalato com as fórmulas $(\text{FeC}_2\text{O}_4)^+$, $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^-$ e $(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$. A adição de ácido protona os íons oxalato formando HC_2O_4^- e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, o que volta a causar a dissociação dos complexos férricos. Em uma solução básica, na qual a maior parte do oxalato está presente como $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ antes da complexação com o Fe^{+3} , há formação de complexos muito estáveis (VOGEL, 1981). Assim, a adição do complexante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ em condições ácidas não é vantajosa.

(ii) Concentração e dosagem de reagentes

O ferro e o peróxido de hidrogênio são os reagentes que caracterizam uma reação Fenton. O peróxido de hidrogênio é

diretamente responsável pela formação de radicais hidroxilas, já o ferro é adicionado com o intuito de catalisar a reação.

Quando o H_2O_2 está em excesso, ele pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) (Equação 6), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E_0=1,42\text{ V}$) que o radical hidroxila, diminuindo a eficiência do processo de degradação (NOGUEIRA et al., 2007).

Além disso, o excesso de H_2O_2 resulta na flotação de lodo de ferro pela formação de moléculas gasosas de O_2 em função da auto decomposição do H_2O_2 (LAU; WANG; FANG, 2001) e pode inibir posterior tratamento biológico.

Apenas analisando trabalhos que utilizaram o processo foto-Fenton e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para o tratamento de efluentes têxteis e de corantes, é possível encontrar uma grande discrepância entre concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas, variando de 50 mg.L^{-1} a 6000 mg.L^{-1} (ZANELLA et al., 2010; MÓDENES et al., 2012; BLANCO et al., 2014; MANENTI et al., 2014; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2014; SOARES et al., 2015). Sendo que a maioria se encontra na faixa de $100\text{-}1000\text{ mg.L}^{-1}$.

Esta grande variação deve estar relacionada com diferentes condições do sistema de cada trabalho e do efluente utilizado e ainda, pelos diferentes métodos de otimização do oxidante. Como mostrado anteriormente o oxidante não pode estar em excesso, a otimização do peróxido de hidrogênio visando a determinação da quantidade adequada é importante para que não tenha residual, pois isso representaria um gasto desnecessário e necessidade de neutralização.

Uma estratégia utilizada por Sung-Ho, Richard e Jin-Ho (1998), Carra et al. (2013) e Soares et al. (2015), é a adição de pequenas dosagens durante o processo, a qual aumenta a taxa de mineralização enquanto que diminui o consumo de peróxido.

Soares et al. (2015), observaram que manter concentrações de peróxido de hidrogênio entre 100 e 200 mg.L^{-1} durante todo o processo contribuiu para o aumento da mineralização.

Quanto ao ferro, seu excesso resulta em grande geração de lodo, exigindo um pós-tratamento mais eficiente para atingir o limite imposto pelo artigo 16 da Resolução CONAMA nº 430, de 2011 (CONAMA, 2011), quanto a concentração máxima de ferro dissolvido que pode ser lançada em corpos hídricos, de 15 mg.L^{-1} . Elevadas concentrações de ferro requerem elevadas concentrações de oxalato a serem adicionadas

para manter a razão de 1:3 de ferro:oxalato. Em consequência, ocorre o aumento da quantidade de matéria orgânica, a qual compete com os poluentes alvo pelos radicais hidroxila, além de aumentar o consumo de peróxido de hidrogênio.

Otimizar a razão ideal entre H_2O_2 e íons ferrosos ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$) é essencial para maximizar a produção de radical hidroxila. Se a concentração de ferro for superior a concentração de H_2O_2 , o tratamento tende para a coagulação química, caso contrário, tende para a oxidação química. Os valores de razão mássica $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ encontrados na literatura variam entre 1,56:1 a 120:1 (GOMES, 2009, MÓDENES et al., 2012; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2014), sendo que a maioria concentra-se na faixa entre 5:1 e 20:1, como Blanco et al. (2014) e Martins (2011), que obtiveram ótimos resultados na degradação de efluente têxtil e corante reativo, respectivamente.

As elevadas discrepâncias das razões entre peróxido e ferro reportadas e entre as eficiências de remoção de DQO, segundo Deng e Englehardt (2006), são atribuídas as diferenças entre os efluentes e os métodos de otimização. Os autores apontaram os três métodos mais utilizados: (i) uma concentração de H_2O_2 é fixada e dosagens de ferro são variadas, seguida pela otimização da concentração com a dosagem de ferro previamente encontrada; (ii) varia-se diversas combinações de concentrações de H_2O_2 e ferro; (iii) determina-se a razão ideal entre peróxido de hidrogênio e ferro e posteriormente dosagens dos dois reagentes são determinadas respeitando a razão encontrada.

(iii) Temperatura

De acordo com Alves (2004) e Soares et al. (2014), as taxas de reação com reagente de Fenton aumentam com o aumento da temperatura. Entretanto, os autores expõem que quando a temperatura fica acima de 40-50 °C, a produção de radicais diminui, devido a acelerada decomposição de H_2O_2 em oxigênio e água e em função das reações termais envolvendo redução de íons férricos, as quais consomem peróxido de hidrogênio formando outros oxidantes intermediários no lugar de radicais hidroxila.

Soares et al. (2014) avaliaram as temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C. O aumento é mais expressivo entre 10 e 30 °C. Já a elevação de 30 a 50 °C não afetou a mineralização, porém aumentou o consumo de peróxido de hidrogênio.

(iv) Radiação

Segundo Galvez e Rodríguez (2003), os comprimentos de onda emitidos pelas diferentes fontes de radiação, como lâmpadas e o sol, influenciam na absorção de fótons pelo peróxido de hidrogênio, ferro e compostos alvo. Para que uma reação fotocatalítica ocorra tais reagentes devem ser capazes de absorver a radiação nos comprimentos de onda do espectro da fonte.

A radiação solar compreende a radiação ultravioleta (100-400 nm), luz visível (400-700 nm) e infravermelho (700-1000 nm) (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003). A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ do processo foto-Fenton convencional apresenta o máximo de absorbância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm (NOGUEIRA et al., 2007). Já o complexo ferrioxalato pode usar maior fração do espectro solar, acima de 550 nm (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

O emprego de radiação solar no processo foto-Fenton possui diversas vantagens econômicas, porém a variação da intensidade da irradiação solar durante o dia e o ano deve ser considerada em processos que utilizam esta fonte de energia.

(v) Tempo de reação

O tempo ideal de reação é determinado de acordo com as características do composto alvo e com as configurações do processo, como tipo de reator e dosagens de reagentes. A descoloração de soluções corantes vem sendo reportada como uma reação que ocorre rapidamente, em média 15 minutos para total descoloração. Já para a mineralização de efluentes têxteis, o tempo de reação fica entre 60 e 120 minutos (ZANELLA et al., 2010; MARTINS, 2011; MÓDENES et al., 2012).

(vi) Presença de ânions

Riga et al. (2007) e Devi et al. (2011) observaram efeitos negativos no processo foto-Fenton pela presença dos ânions cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}). A redução da eficiência é devido ao sequestro de radicais hidroxila pelos ânions e pela formação de complexos com os íons de ferro.

Li et al. (2015) avaliaram o efeito de ânions cloreto e sulfato no $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicado na degradação de corantes reativos. Os autores

notaram uma grande diminuição na eficiência utilizando concentrações de cloreto e sulfato de 3 a 30 mmol.L⁻¹ comparado com a solução sem adição dos ânions.

(vii) Configuração do reator

Os reatores para aplicações fotocatalíticas têm seguido os designs de coletores solares para aplicações térmicas. Dentre os modelos mais utilizados em tratamentos solares de águas e efluentes estão os PTC (Parabolic-Trough Collectors), os coletores não concentradores e os CPC (Composto Parabólico Concentrado).

O coletor CPC é a opção mais utilizada para pesquisas, pois promove a melhor óptica para sistemas de baixa concentração e graças a seu *desing* refletor de alumínio polido no formato de involuta, quase toda a radiação que chega a sua superfície (direta e difusa) pode ser coletada diretamente ou pela reflexão no fundo do tubo. Ainda, o ângulo de inclinação do conjunto de parábolas pode ser ajustado, de modo a obter o máximo aproveitamento da radiação solar, tanto direta quanto difusa (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003; FREITAS, 2008). Na Figura 3 estão apresentados dois modelos de reator CPC.

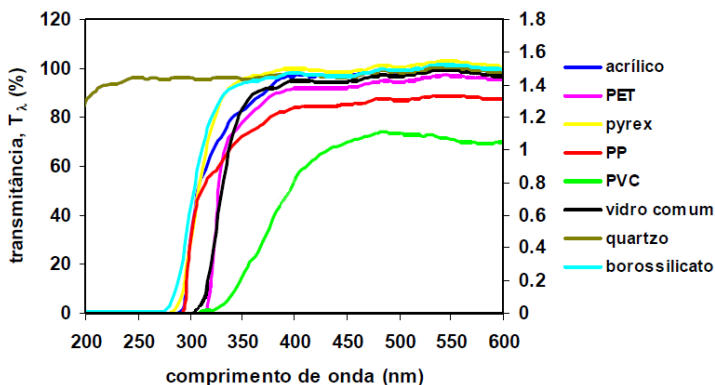
Figura 2. Modelos de Reatores CPC.



Fonte: (A) Duarte et al. (2005); (B) Ribeiro (2009).

A escolha do material dos tubos do reator é muito importante, pois influencia na passagem de radiação. Embora o quartzo tenha excelente transmitância UV e resistência química, seu elevado custo o torna inviável para escalas piloto e aplicações comerciais. O vidro borossilicato e pyrex são alternativas interessantes, pois apresentam custo mais acessível e possuem elevada transmitância na faixa do espectro solar, como mostrado na Figura 4 (RIBEIRO, 2009).

Figura 3. Transmitância de diferentes materiais usados em tubos de reatores fotoquímicos.



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2009).

O diâmetro do tubo é outro fator importante no projeto de foto reatores, pois este deve garantir uma distribuição uniforme em seu interior e máxima incidência de radiação em todo o líquido. Diâmetros ideais estão entre 25 a 50 mm. Diâmetros muito pequenos produzem elevada queda de pressão e diâmetros muito grandes implica em um volume considerável no escuro, reduzindo a eficiência global do sistema (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003)

Segundo Ribeiro (2009), os reatores são capazes de obter rendimentos satisfatórios até em dias nublados, pois, apesar da diminuição da intensidade da luz direta, ainda há a radiação difusa.

2.5 LEGISLAÇÃO PERTINENTE

A legislação referente a padrões de lançamento de efluentes industriais tem se tornado cada vez mais restritiva. A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA (CONAMA, 2011) dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA. Esta Resolução influi em âmbito federal e fixa normas gerais sobre os assuntos nela tratados, deixando a

cargo dos órgãos ambientais estaduais e municipais suplementá-la de acordo com suas necessidades e peculiaridades, desde que sejam mais restritivos.

No estado de Santa Catarina, há a subseção IV do Decreto n°14.250, de 5 de junho de 1981 (CONSEMA/SC, 1981), a qual dispõe sobre os padrões de emissão de efluentes líquidos de forma mais restritiva. O estado também possui legislação específica quanto ao limite de toxicidade do efluente. A Portaria n°017/02 de 18 de abril de 2002 da FATMA (FATMA, 2002), estabelece limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens. O efluente têxtil, que engloba efluentes do beneficiamento de fibras naturais e sintéticas, da confecção e da tinturaria, possui limite máximo de toxicidade aguda para *Daphnia magna* de 2 FDd (fator de diluição para *Daphnia magna*) e 2 FDbI para *Vibrio fisheri* (fator de diluição para *Vibrio fisheri*).

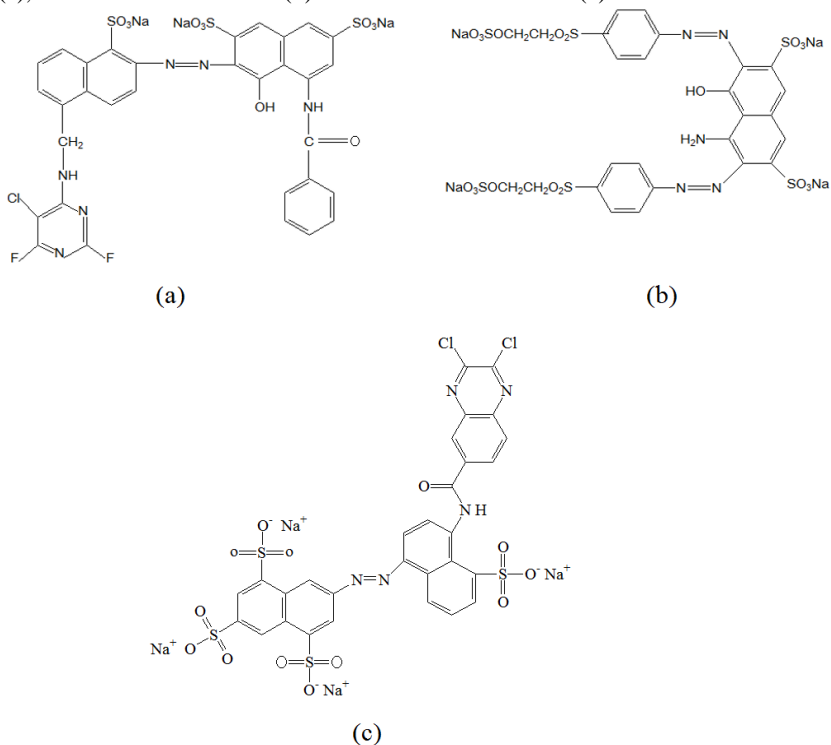
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos empregados nos procedimentos experimentais e no controle analítico deste trabalho. Estes foram realizadas no Laboratório de Reúso de Águas (LARA) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O reator piloto foi instalado e operado no terraço do prédio do departamento.

3.1. REAGENTES

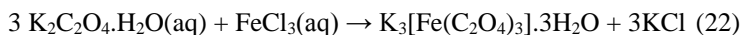
Os reagentes utilizados nos ensaios foram: Cloreto Férrico Anidro (FeCl_3 , 98%); Oxalato de Potássio Monohidratado P.A. ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98,5-101,0%); Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 100 V) padronizado com Permanganato de Potássio (KMnO_4 , 0,125 N); Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 , 96%); Hidróxido de Sódio lentilhas/perolado (NaOH , 97%); Graxa de silicone; Acetato de Sódio (CH_3COONa); Sulfito de Sódio (Na_2SO_3 , 97%); Metavanadato de amônio P.A. (NH_4VO_3 , 99%); Cloreto de Sódio P.A. (NaCl , 99%); Bicarbonato de Sódio P.A. (NaHCO_3 , 99%); Carbonato de Sódio P.A. (Na_2CO_3 , 99%); Sulfato de potássio P.A. (K_2SO_4 , 99%); Nitrato de Sódio P.A. (NaNO_3 , 99%); Fosfato de Sódio Monobásico P.A. (NaH_2PO_4 , 98%). Azo-corantes: Levafix Brilliant Red E4BA, Remazol Preto B 133% e Levafix Yellow E-3RL (Reactive Orange 30) da marca DyStar® (Figura 4).

Figura 4. Estrutura química dos corantes reativos: Levafix Brilliant Red E4BA (a), Remazol Preto B 133% (b) e Levafix Yellow E-3RL (c).



3.1.1. Preparo do complexo ferrioxalato

O complexo ferrioxalato foi empregado tanto na forma dissolvida quanto na forma sólida (cristal) (Figura 5). O complexo na forma dissolvida foi utilizado na maioria dos ensaios e foi obtido pela mistura de 100 mL de oxalato de potássio monohidratado na concentração de 0,837 mol.L⁻¹ e 100 mL de cloreto férrico 0,279 mol.L⁻¹. A proporção molar foi de 3:1 para K₂C₂O₄.H₂O:FeCl₃ de acordo com a reação de formação do complexo (Equação 22).



Já o complexo na forma sólida foi sintetizado objetivando a remoção do íon cloreto do cloreto férrico, o qual pode causar

interferência em alguns ensaios. Nesta forma, o complexo foi utilizado na avaliação da influência dos sais e nos ensaios em escala piloto do mês de setembro quando foram coletadas amostras para os testes toxicológicos, devido ao efeito deletério do cloreto ao organismo teste, o microcrustáceo *Daphnia magna*. Para que houvesse formação de precipitado, os reagentes foram adicionados em concentração elevada: 150 mL de oxalato de potássio monohidratado ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e 50 mL do cloreto férrico ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$) sob vigorosa agitação (proporção molar de 3:1 para $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3$). O sólido foi separado do líquido por filtração à vácuo em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e em seguida foi recristalizado pela dissolução em água morna, seguido de resfriamento, filtração e secagem ao ar. Foram feitas três recristalizações de forma a retirar o máximo de KCl da solução. Ao final da terceira recristalização, os cristais foram secos em estufa à 45°C por 24 horas. Tendo em vista que o ferrioxalato sofre redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} na presença de luz, a síntese foi realizada com baixa iluminação. A concentração do ferro no complexo foi confirmada utilizando kit para determinação de ferro total da marca HACH®. O rendimento da produção do sólido foi de 57%.

Figura 5. Complexo ferrioxalato nas formas dissolvida e sólida.



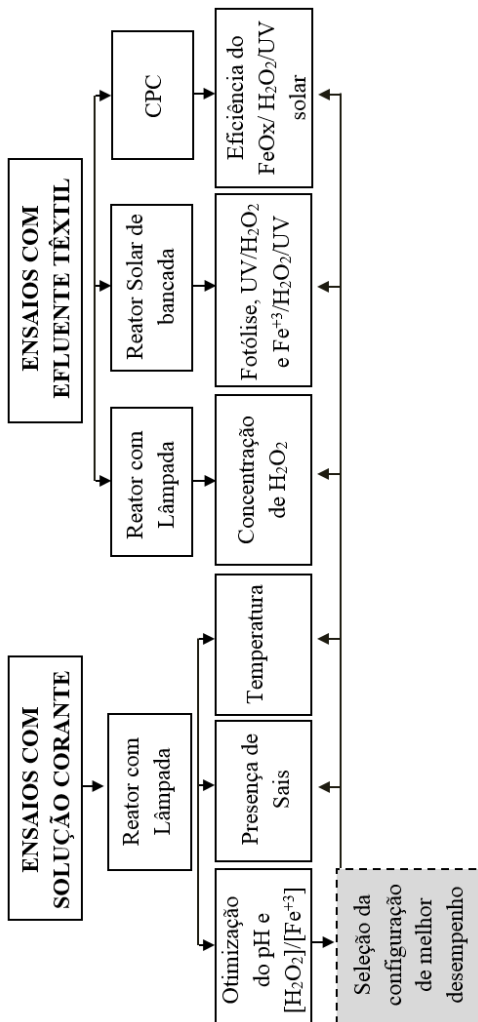
Fonte: Autor

3.2. ESTRATÉGIA DE TRABALHO

O trabalho foi dividido em duas vertentes, ensaios utilizando solução corante e ensaios utilizando efluente têxtil. A solução corante foi utilizada em ensaios que objetivaram a avaliação de variáveis sem que ocorresse interferência da composição do efluente, sendo estas: (i) otimização do pH e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$, (ii) determinação dos efeitos da presença de sais e (iii) determinação dos efeitos da temperatura, todos

realizados em reator com lâmpada UV em escala de bancada. Já os ensaios com os efluentes têxteis EB e EP foram: (i) determinação da concentração de H_2O_2 , (ii) a Avaliação da contribuição dos processos de Fotólise direta, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e (iii) Avaliação do desempenho do $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em escala piloto durante um ano. Na Figura 6 está apresentado o fluxograma das atividades realizadas.

Figura 6. Fluxograma das atividades



3.3. ENSAIOS COM SOLUÇÃO DE CORANTE

3.3.1. Solução corante

A composição da solução seguiu a proporção de corantes utilizada por Nagel-Hassemer (2006). Foram adicionados os corantes Levafix Brilliant Red E4BA, Remazol Preto B 133% e Levafix Yellow E-3RL (Figura 7) em diferentes concentrações, como mostrado na Tabela 3, e com água destilada como água de diluição, com concentração total de 150 mg.L^{-1} . Tal concentração corresponde a um valor muito superior à encontrada em efluentes têxteis (cerca de 5 a 10 vezes) e foi administrada com o objetivo de ampliar o tempo das análises.

Figura 7. Corantes Remazol Preto B 133%, Levafix Brilliant Red E4BA e Levafix Yellow E-3RL respectivamente.



Fonte: Autor

Tabela 3. Composição da solução corante.

Corante	Concentração (mg.L^{-1})
Remazol Preto B 133%	72
Levafix Brilliant Red E4BA	34,5
Levafix Yellow E-3RL	43,5

3.3.2. Reator com lâmpada UV

Para os ensaios em escala de bancada os quais necessitavam de intensidade de radiação fixa para avaliação das demais variáveis, foi utilizado um reator com lâmpada UV. Este consiste basicamente em um frasco de vidro Pyrex de 500 mL com dupla parede, uma lâmpada de vapor de mercúrio e um sistema de agitação magnética (Figura 8).

Foi utilizada uma lâmpada de 125 W de média pressão policromática que emite radiação na faixa de 290 a 390 nm. O bulbo original da lâmpada foi retirado e o filamento da lâmpada foi envolto por um tubo de quartzo, permitindo, além da passagem da radiação UV, a imersão da lâmpada na solução. O recipiente do reator possui parede dupla de vidro para a passagem de água de refrigeração do banho termostático, mantendo assim, condições isotérmicas das reações. O frasco foi revestido de papel alumínio para diminuir a dispersão da radiação UV e para proteção do operador da mesma.

Antes dos ensaios, a lâmpada era ligada por 10 minutos para estabilização da emissão da radiação, após 1 hora e meia de uso a lâmpada perdia a estabilidade e era desligada por no mínimo 1 hora e meia. Durante o tempo de espera era realizada a limpeza do tubo de quartzo com ácido sulfúrico.

Figura 8. Reator com lâmpada UV. Destacando: (a) lâmpada envolta por tubo de quartzo; (b) frasco com parede dupla de vidro Pyrex com lâmpada inserida e agitação magnética; (c) reator revestido de alumínio conectado ao sistema de refrigeração.



Fonte: Autor

3.3.3. Otimização do pH, razão mássica $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ e concentração de H_2O_2 e FeOx

A primeira fase do trabalho consistiu em ensaios em escala de bancada para otimização das variáveis pH, razão mássica $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ e concentração de H_2O_2 e FeOx .

Para a escolha das faixas dos valores das variáveis foi realizada uma pesquisa bibliográfica de trabalhos que avaliaram o processo foto-Fenton com e sem complexo para tratamento de efluente têxtil e soluções corantes. Os testes foram realizados no reator com lâmpada

UV e consistiu em 25 experimentos realizados em triplicata no qual foi fixada a concentração de H_2O_2 em 300 mg.L^{-1} e variada as concentrações de ferrioxalato de forma a obter as razões de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ de 1 (300:300), 3 (300:100), 10 (300:30), 15 (300:20) e 20 (300:15). Tais concentrações foram analisadas com diferentes valores de pH: 3, 4, 5, 6 e 7 as quais foram obtidos pela adição de ácido sulfúrico 50% até o valor de pH desejado com o auxílio de um pHmetro. A resposta foi dada em porcentagem de descoloração da solução corante padrão em um tempo de reação de 2 minutos.

3.3.4. Determinação dos efeitos da presença de sais

Para avaliação dos efeitos das concentrações dos principais ânions que influenciam no processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foram misturados seis tipos de sais, individualmente, à solução corante: NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 e Na_3PO_4 nas concentrações de 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 1 M, tendo como resposta a descoloração da solução após 5 minutos de operação.

Os ensaios foram realizados no reator de bancada com lâmpada UV e operado nas condições que apresentaram melhor resposta no ensaio de otimização para pH e proporção de ferro (complexado com oxalato) e peróxido de hidrogênio (pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3). Diferente do ensaio de otimização, a concentração de peróxido de hidrogênio foi fixada em 90 mg.L^{-1} para que houvesse mais tempo de análise antes da total descoloração da solução corante. O volume de amostra no reator foi de 400 mL, a agitação de 300 rpm e temperatura de $15 \text{ }^\circ\text{C}$. O complexo ferrioxalato foi utilizado na forma sólida para que não houvesse cloreto inicialmente na solução. Os experimentos foram realizados em triplicata.

3.3.5. Determinação dos efeitos da temperatura

O efeito da temperatura no processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi avaliado através da comparação entre as eficiências de descoloração da solução corante nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]: 90 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3.

As temperaturas foram atingidas por meio de um sistema de recirculação de água para temperaturas até $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e aquecimento da solução em chapa aquecedora para 40 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, com manutenção destas pelo sistema de recirculação.

O volume de amostra foi de 500 mL sob agitação de 300 rpm. Os ensaios tiveram duração de 15 minutos e alíquotas foram retiradas a cada 5 minutos para análise da descoloração. O pH e as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio foram as mesmas resultantes do ensaio preliminar de otimização.

3.4. ENSAIOS COM EFLUENTE TÊXTIL

3.4.1. Amostras de Efluente Têxtil

As amostras de efluente têxtil foram mensalmente coletadas na estação de tratamento de efluentes de uma empresa de tinturaria localizada em Brusque/SC. A empresa presta serviços de tingimento e acabamento para diversas malharias, o tecido é fornecido pelo cliente e para atingir a coloração requerida a tinturaria possui uma ampla gama de corantes. A grande diversidade de tecidos e corantes com que a empresa trabalha resulta em um efluente bastante diversificado tanto diariamente quanto mensalmente.

O efluente gerado da lavagem e tingimento dos tecidos, além dos efluentes provenientes dos banheiros e do refeitório, seguem para uma estação de tratamento da própria empresa (Figura 9). O sistema consiste nas etapas de peneiramento, trocador de calor, equalização, lodos ativados e coagulação (Figura 9a). As amostras foram coletadas de dois pontos: efluente têxtil bruto (EB) proveniente do tanque de equalização (Figura 9b) após passar pelo peneiramento e por trocador de calor; e efluente pós-tratamento biológico de lodos ativados (EP) (Figura 9c), coletado na saída do decantador secundário (Figura 9d).

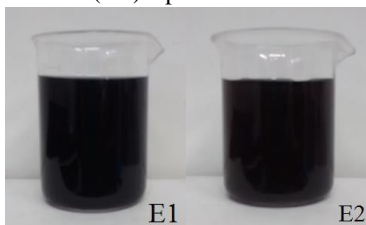
Figura 9. Estação de tratamento de efluentes da tinturaria: (a) vista de cima da estação completa; (b) tanque de equalização; (c) tanque de aeração; (d) decantador.



Fonte: Google Earth e Autor.

A cada mês foram coletados 35 L de cada efluente (EB e EP) (Figura 10). No laboratório, estes foram caracterizados e congelados. O EP apresentou grande variação de sólidos entre as coletas e diferentemente dos sólidos presentes no EB, o material particulado do EP incrustava nos tubos do reator solar, prejudicando a passagem de radiação. Deste modo, foi necessária a realização de uma filtração simples com meio filtrante de aproximadamente 0,5 mm para o EP.

Figura 10. Efluente têxtil bruto (EB) e pós-tratamento de lodo ativado (EP).



Fonte: Autor.

3.4.2. Determinação da concentração de H_2O_2

A concentração de H_2O_2 para EB e EP foi determinada no reator de lâmpada UV. Foram testadas as concentrações de 500, 1000 e 1500 mg.L^{-1} para ambos efluentes, obedecendo as melhores condições de pH e proporção de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ encontrada no ensaio de otimização. O tempo de reação foi de 5 minutos e a resposta foi dada em porcentagem de descoloração.

3.4.3. Reator solar de bancada

O reator solar de bancada foi utilizado nos ensaios dependentes da radiação solar e que não necessitavam elevado volume de solução. Este consiste em um béquer de 500 mL de capacidade colocado sobre uma superfície curva revestida de alumínio de forma concentrar a radiação solar incidente. O reator foi equipado, ainda, com agitação magnética, como mostra a Figura 11.

Figura 11. Reator solar de bancada.



Fonte: Autor.

3.4.4. Avaliação da contribuição dos processos de Fotólise direta, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Com o objetivo de avaliar a contribuição dos processos fotólise direta, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, estes foram avaliados simultaneamente na descoloração de EB e EP.

Foram dispostos quatro reatores de bancada sob radiação solar, cada reator operou um processo: fotólise, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Foi fixada uma concentração de ferro de 50 mg.L^{-1} para

ambos os efluentes e o peróxido de hidrogênio foi administrado em dosagens decrescentes de concentração. Para obter a relação de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3, a reação teve início com 150 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 50 mg.L^{-1} de ferro. A cada 15 minutos uma dosagem de peróxido era adicionada em concentração mais baixa que a anterior ($150, 125, 100, 75, 50, 25 \text{ mg.L}^{-1}$) somando 525 mg.L^{-1} , conforme mostrado na Tabela 4. O volume de amostra foi de 400 mL e o tempo de duração de 90 minutos, com alíquotas coletadas a cada 15 minutos para análise da descoloração. Os parâmetros pH, temperatura e incidência de radiação foram monitorados durante o experimento.

Tabela 4. Dosagens de ferro e H_2O_2 dos ensaios dos processos UV/ H_2O_2 , $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

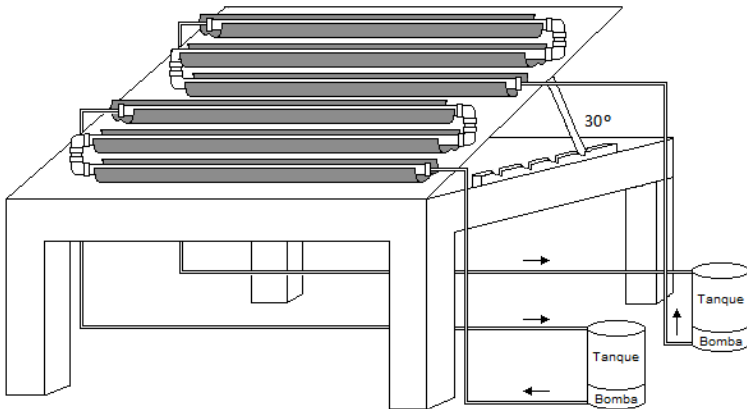
Variável	Concentrações das dosagens (mg.L^{-1})	Tempo (min)
Ferro	50	0
H_2O_2	150	0
	125	15
	100	30
	75	45
	50	60
	25	75

3.4.5. Reator Concentrador Parabólico Composto (CPC)

Os ensaios em escala piloto foram realizados em um CPC. A representação esquemática do reator CPC está apresentada na Figura 12. Este era constituído de seis tubos de borossilicato com $1,25 \text{ m}$ de comprimento, 50 mm de diâmetro externo e $48,2 \text{ mm}$ de diâmetro interno, suportados por uma estrutura de madeira de $1,3 \text{ m}$ de comprimento por $1,0 \text{ m}$ de largura. O piloto foi concebido para operar com dois sistemas em paralelo, cada um com três tubos em série, de forma a trabalhar com dois tipos de efluentes simultaneamente (EB e EP). Cada um dos dois sistemas foi elaborado para operar com volume de 10 L (volume total do reator de 20 L), sendo $7,5 \text{ L}$ nos tubos e $2,5 \text{ L}$ no tanque de recirculação. Os efluentes foram recirculados a uma vazão de 10 L.min^{-1} por meio de duas bombas de recirculação acopladas aos respectivos tanques reservatórios.

Para aumentar a intensidade de radiação, os tubos foram colocados sobre refletores de alumínio curvados em forma de involuta de maneira a aproveitar tanto da radiação direta quanto da difusa. O sistema possuía, ainda, um dispositivo que permitia a mudança na angulação da superfície do reator em 0, 30, 45, 60 e 75°, como mostra o esquema da Figura 12. A angulação era ajustada de modo a obter máxima irradiação solar. A limpeza do reator foi realizada mensalmente com recirculação de uma solução de água sanitária por aproximadamente 4 horas. Nas Figuras 13, 14 e 15 estão apresentadas as fotografias do reator piloto com detalhes de seus componentes.

Figura 12. Representação esquemática do reator CPC utilizado na pesquisa.



Fonte: Autor.

Figura 13. Reator CPC, vista frontal e lateral.



Fonte: Autor

Figura 14. Tanques de recirculação/bombas e dispositivo de regulagem da angulação do reator



Fonte: Autor.

Figura 15. Refletor de alumínio em forma de involuta



Fonte: Autor

3.4.6. Avaliação do desempenho do $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

3.4.6.1. Operação

A avaliação do desempenho do $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em escala piloto foi realizada durante o período de um ano para determinar a eficiência em condições climáticas adversas.

O CPC foi projetado para tratar de forma simultânea os efluentes têxteis bruto (EB) e pós-tratamento biológico (EP) objetivando a comparação dos resultados. O reator foi operado em batelada e cada ensaio teve 90 minutos de duração. Foram realizados 27 ensaios distribuídos entre os meses de janeiro a dezembro, sendo pelo menos um ensaio por mês. Foram escolhidos dias claros, entre às 10 e 15 horas.

Esporadicamente foram escolhidos dias com tempo nublado a fim de comparação.

Primeiramente, com base no resultado do ensaio preliminar e na determinação das concentrações de H_2O_2 e ferro, foi realizado um ensaio teste em escala piloto para avaliar se o consumo de peróxido condizia com a quantidade proposta. Foi observado o consumo total de peróxido em apenas 30 minutos de reação, para ambos efluentes, e geração de grande quantidade de lodo. Em função destes resultados, outra estratégia foi adotada. Para a diminuição da quantidade de lodo a concentração de ferro foi reduzida a 50 mg.L^{-1} . Para manter peróxido de hidrogênio durante os 90 minutos de operação, foi administrada dosagens decrescentes do oxidante de modo que a primeira concentração administrada obedecesse a razão entre peróxido de hidrogênio e ferro encontrada na etapa de otimização. As concentrações e dosagens estabelecidas foram as mesmas em todos os ensaios em escala piloto.

As dosagens decrescentes de peróxido de hidrogênio foram de 150, 125, 100, 75, 50, 25 mg.L^{-1} , sendo cada uma adicionada a cada 15 minutos e resultando em 525 mg.L^{-1} de concentração total. O complexo de ferro dissolvido foi sintetizado um pouco antes do início do ensaio para que não houvesse comprometimento da composição deste pela luminosidade e foi adicionado no começo dos ensaios (com exceção dos ensaios do mês de setembro, no qual foi utilizado o complexo na forma sólida) na concentração de 50 mg.L^{-1} de ferro. O pH foi ajustado para 5 com ácido sulfúrico (50%) sempre que necessário.

Ao final da reação fotocatalítica, o peróxido de hidrogênio residual presente em solução foi neutralizado utilizando uma solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3), como descreve Ribeiro (2009) (APÊNDICE I).

No mês de julho foi testado o tampão acetato de sódio a fim de facilitar o controle do pH durante os ensaios.

3.4.6.2. Monitoramento

Amostras para análise dos parâmetros cor, peróxido de hidrogênio residual, temperatura, pH e carbono orgânico dissolvido foram coletadas durante a operação do reator seguindo a periodicidade mostrada na Tabela 5. A intensidade de radiação incidente foi registrada a cada 5 minutos.

Tabela 5. Periodicidade das análises dos parâmetros durante a operação do reator CPC.

Parâmetro	Tempo (min)						
	5	10	15	30	45	60	75
Cor	x	x	x	x	x	x	x
Peróxido de Hidrogênio			x	x	x	x	x
Temperatura			x	x	x	x	x
pH			x	x	x	x	x
COD				x		x	

Fonte: Autor

3.4.6.3. Cálculo de energia acumulada

Para a análise dos resultados em função da radiação incidente por litro de efluente, foi utilizado o cálculo de energia acumulada (Equações 23 e 24) proposto por Malato et al. (2000). Os dados de incidência de radiação foram os mesmos coletados no monitoramento do reator CPC.

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t_n \cdot \bar{I} \cdot \frac{A_r}{V_T} \quad (23)$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (24)$$

Onde t_n (s) corresponde ao tempo em que cada amostra é coletada, A_r (m^2) a área da superfície do reator, V_T (L) o volume total da planta, \bar{I} ($W.m^{-2}$) a incidência média de radiação na superfície do reator e Q_n ($kJ.L^{-1}$) a energia acumulada por unidade de volume incidente no reator.

O aparelho utilizado para a medição da radiação solar fornece valores de radiação na faixa de comprimento de onda entre 400-1000 nm, correspondente à faixa Visível. A escolha do aparelho com esta faixa se deve a alta absorvidade do ferrioxalato nos comprimentos de onda acima de 580 nm.

3.5. CONTROLE ANALÍTICO

3.5.1. Análises físico-químicas

A caracterização e avaliação da eficiência do tratamento foram procedidas a partir da análise dos seguintes parâmetros: cor, compostos aromáticos, peróxido residual, demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), pH, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos sedimentáveis (S-Sed), carbono orgânico dissolvido (COD), ferro total, ferro (II), radiação, temperatura, condutividade, salinidade e turbidez. A Tabela 6 mostra a metodologia empregada para cada parâmetro citado.

Tabela 6. Métodos analíticos dos parâmetros analisados.

Parâmetros	Metodologia
Cor e Compostos Aromáticos	Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000. A leitura da cor é realizada no comprimento de onda de maior absorção do efluente na faixa do Visível (400 a 800 nm) e os compostos aromáticos em 280 nm.
Peróxido Residual	Método colorimétrico proposto por Oliveira et al. (2001). Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000 (APÊNDICE II).
DBO ₅	Método da incubação por cinco dias à 20°C, sob agitação em medidor de DBO Hach Trak II.
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro portátil Qualxtron QX110
Sólidos (ST, SST, S-Sed)	Método Gravimétrico.
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	Analizador de carbono orgânico dissolvido TOC-L SHIMADZU.
Ferro Total	Método colorimétrico utilizando Kit Hach FerroVer faixa 0,02-3,00 mg.L ⁻¹ e leitura em espectrofotômetro Hach® modelo DR/2010.

Ferro (II)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach Ferrous Iron faixa 0,02-3,00 mg.L ⁻¹ e leitura em espectrofotômetro Hach® modelo DR/2010.
Radiação	Medição direta em medidor de energia solar Instrutherm® modelo MES-100 (400-1000 nm).
Temperatura, Condutividade e Salinidade	Medidor Multiparâmetro Oakton® PCD 650.
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach® 2100N.

3.5.2. Análise Toxicológica

As análises toxicológicas foram realizadas a partir de testes de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* como organismo-teste.

Os testes foram realizados no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. O cultivo de *Daphnia magna* realizado no LABTOX é baseado na NBR 12.713 (ABNT, 2004), ISO 6341 (ISO, 1996) e DIN 38412-11 (DIN, 1989), assegurando o controle das condições ideais de desenvolvimento e sensibilidade da população dos microcrustáceos.

Antes da realização do teste de toxicidade aguda com as amostras de efluente têxtil, foi verificada a sensibilidade dos lotes de organismos a fim de assegurar que a qualidade dos mesmos estivesse dentro dos padrões internacionais e garantir, com isso, a validação dos testes realizados. Os testes de sensibilidade foram realizados conforme a ISO 6341 (ISO, 1996) e consistem em testes de toxicidade aguda utilizando Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) como substância de referência e com duração de 24 horas (no teste de toxicidade aguda é de 48 horas). As águas de diluição dos testes de sensibilidade e de toxicidade aguda correspondem ao meio ISO. Após o preparo do meio ISO este permanece aerado por pelo menos 12 horas para a estabilização dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH. Foram analisadas 7 concentrações de 0,5; 0,70; 0,9; 1,1; 1,3 mg.L⁻¹ com duas repetições cada e dois controles com água de diluição. Os lotes com

neonatos aptos para testes de toxicidade foram aqueles que apresentaram $CE_{50,24h}$ entre 0,6 e 1,7 $mg.L^{-1}$ de $K_2Cr_2O_7$.

Os procedimentos do teste de toxicidade aguda seguiram a metodologia descrita pela NBR 12.713 (ABNT, 2009). Foram avaliadas amostras do EB bruto e EP bruto, correspondentes à coleta do mês de setembro, e do EB tratado, EP tratado e Sob. (sobrenadante do EP após 1 hora de decantação em cone Imhoff) coletados do ensaio solar do mês de setembro, em escala piloto, totalizando 5 amostras. As alíquotas foram armazenadas em frascos de polietileno previamente esterilizados com ácido peracético sintetizado segundo recomendações da SMS/SP (2011) e congeladas em freezer. As amostras foram descongeladas em temperatura ambiente algumas horas antes do teste.

O teste consiste na exposição de filhotes de *D. magna* com idade variando de 2 a 26 horas em diferentes diluições por um período de 48 horas, com a primeira observação de imobilidade/mortalidade 24 horas após o início do teste. Para a realização das diluições foi utilizado o meio ISO, descrito na norma ISO 6341 (ISO, 1996).

Para a determinação das faixas de concentrações utilizadas nos testes, que variaram de acordo com os efluentes analisados, foram realizados testes preliminares com concentrações que variaram de 8,33 a 100% e o controle. Com os resultados obtidos nestes testes foram selecionadas as concentrações onde ocorreram de 0 a 100% de imobilidade dos organismos.

Após definidas as concentrações, deu-se início ao teste de toxicidade aguda. Para cada amostra de efluente têxtil foram preparadas cinco diluições (soluções-teste) e mais o controle. Para o controle do teste foi utilizado somente o meio ISO, sendo permitido apresentar no máximo 10% de imobilidade nos organismos segundo a norma ISO 6341 (ISO, 1996). As diluições utilizadas neste estudo referentes aos fatores de diluição foram de 1 a 12. Cada diluição foi acondicionada em copos plásticos de 50 mL, cada um contendo 25 mL da solução-teste ou controle. Em cada diluição foram adicionados 20 filhotes, sendo divididos 10 filhotes em cada recipiente. A preparação do teste de toxicidade aguda foi realizada partindo da menor concentração de amostra (maior fator de diluição) para a maior concentração de amostra (menor fator de diluição), sendo iniciada pela preparação do controle. Durante o período de duração do teste (48 horas) os organismos foram mantidos em incubadora com temperatura controlada de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem iluminação e alimentação. Foram realizadas as medições de

oxigênio dissolvido, pH, salinidade e condutividade das diluições antes dos testes.

Após a finalização do teste observou-se o número de indivíduos imóveis/mortos por concentração. A partir destes resultados foi realizado o cálculo da $CE_{50,48h}$ (Concentração Efetiva), que corresponde à concentração da amostra que causa efeito agudo (imobilidade/morte) em 50% dos organismos testados expostos 48 horas na solução-teste. A $CE_{50,48h}$ foi calculada pelo método estatístico não-paramétrico de Sperman-Karber (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1977). Foi observado também o fator de diluição (FD) que corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu a imobilidade em mais que 10% dos organismos.

3.5.3. Análise climática

Após a avaliação do processo nas diferentes condições de composição do efluente, como também da intensidade de radiação solar e temperatura, foi analisada a viabilidade de implantação do tratamento na cidade de Florianópolis. Para isto, juntamente com os resultados em escala piloto obtidos neste trabalho, foram analisados e discutidos dados de precipitação, temperatura e radiação cedidos pela EPAGRI-SC de todos os meses do ano de 2015.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ENSAIOS COM SOLUÇÃO CORANTE

4.1.1. Otimização do pH, razão mássica $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ e concentração de H_2O_2 e FeOx

Este ensaio consistiu na variação do pH em 3, 4, 5, 6 e 7 e da relação mássica $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ em 1, 3, 10, 15 e 20 para determinação da melhor configuração destes para o sistema $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Os 25 ensaios foram avaliados pela porcentagem de descoloração da solução de corante, com leitura no comprimento de onda de máxima absorbância na faixa visível (596 nm) após 2 minutos de reação. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da otimização das variáveis pH (3, 4, 5, 6 e 7) e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ (1, 3, 10, 15 e 20) quanto absorbância \pm desvio padrão e porcentagem de descoloração.

Ensaio	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$	Absorbância \pm desvio padrão	Porcentagem de descoloração (%)
1	3	1 (300:300)	0,152 \pm 0,008	94,53
2	3	3 (300:100)	0,070 \pm 0,003	97,49
3	3	10 (300:30)	0,122 \pm 0,037	95,60
4	3	15 (300:20)	0,156 \pm 0,007	94,38
5	3	20 (300:15)	0,227 \pm 0,007	91,80
6	4	1 (300:300)	0,090 \pm 0,015	96,77
7	4	3 (300:100)	0,039 \pm 0,005	98,59
8	4	10 (300:30)	0,052 \pm 0,006	98,14
9	4	15 (300:20)	0,100 \pm 0,016	96,38
10	4	20 (300:15)	0,191 \pm 0,011	93,13
11	5	1 (300:300)	0,141 \pm 0,008	94,93
12	5	3 (300:100)	0,023 \pm 0,001	99,17
13	5	10 (300:30)	0,164 \pm 0,008	94,09
14	5	15 (300:20)	0,204 \pm 0,006	92,63
15	5	20 (300:15)	0,280 \pm 0,019	89,91
16	6	1 (300:300)	0,104 \pm 0,008	96,24
17	6	3 (300:100)	0,144 \pm 0,005	94,81
18	6	10 (300:30)	0,299 \pm 0,009	89,21
19	6	15 (300:20)	0,551 \pm 0,052	79,97
20	6	20 (300:15)	0,466 \pm 0,045	83,07
21	7	1 (300:300)	0,055 \pm 0,009	98,00
22	7	3 (300:100)	0,160 \pm 0,008	94,19
23	7	10 (300:30)	0,282 \pm 0,039	89,76
24	7	15 (300:20)	0,351 \pm 0,008	87,24
25	7	20(300:15)	0,458 \pm 0,014	83,38

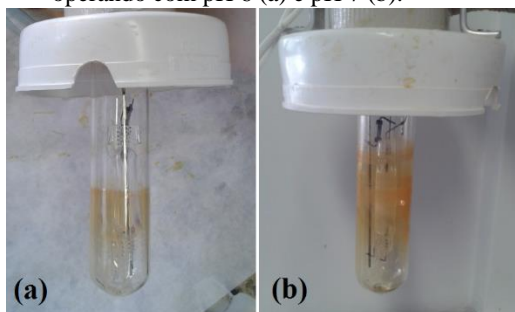
A configuração que apresentou a melhor resposta foi a do experimento 12 ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3 e pH 5), com descoloração de 99,17% e menor desvio padrão dentre os ensaios. O resultado confirma a possibilidade de se trabalhar com valores de pH mais próximos a neutralidade quando complexantes de ferro são utilizados. Segundo Soares et al. (2015) isto se deve à alta solubilidade em água do complexo, evitando que o ferro precipite em pH mais próximo da neutralidade.

Lucas e Peres (2007) obtiveram o mesmo valor ideal de pH. Os autores testaram valores de pH entre 1 e 8 para o processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solar na degradação do corante *Black Reactive 5*, resultando na maior descoloração em pH 5. Dias et al. (2014) também alcançaram maior eficiência em pH 5 na degradação de antibióticos.

Para degradação de corantes reativos pelo processo foto-Fenton convencional, Gomes (2009) encontrou a mesma razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 3,1. Porém, referente a este parâmetro, uma grande variedade de valores é relatada na literatura, não tendo um padrão a ser comparado.

Apesar das elevadas porcentagens de descoloração dos ensaios realizados com pH 6 e 7, foi observado incrustação de ferro no tubo de quartzo que reveste a lâmpada, o que prejudicou a passagem da radiação e tornou-os menos interessantes para aplicação em escala piloto (Figura 16). Nos demais valores de pH as maiores eficiências foram na relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3, além de apresentarem os menores valores de desvio padrão.

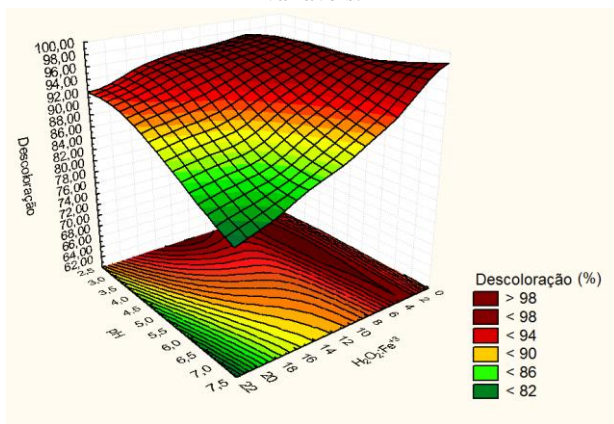
Figura 16. Incrustação de ferro na lâmpada nos ensaios em escala de bancada operando com pH 6 (a) e pH 7 (b).



Fonte: Autor.

O gráfico de superfície de resposta, mostrado na Figura 17, contempla a porcentagem de descoloração em função dos parâmetros pH e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$. Nota-se que nas proporções de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ mais elevadas (10, 15 e 20) a eficiência diminui, principalmente em valores de pH mais elevados. Isto provavelmente é decorrente das baixas concentrações de ferro nesses ensaios, não possibilitando a reação com todo o peróxido de hidrogênio disponível na solução. Os valores de eficiência ainda menores em pH mais elevados podem ter ocorrido devido a incrustação de ferro na lâmpada, o qual diminuiu a quantidade de ferro disponível e bloqueou a passagem de parte da radiação. A razão molar ideal entre ferro e oxalato é de 1:3 ($\text{Fe}^{+3}:\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$), assim, com o aumento de ferro há aumento de oxalato. Justifica-se a razão 1 (300:300) ter sido menos eficiente que a razão 3 (300:100) pela grande quantidade de ferro e oxalato da razão 1, que resulta em uma carga orgânica maior devido ao oxalato, que é um complexante orgânico.

Figura 17. Gráfico de superfície de resposta dos resultados da otimização das variáveis.



Fonte: Autor

4.1.2. Determinação dos efeitos da presença de sais

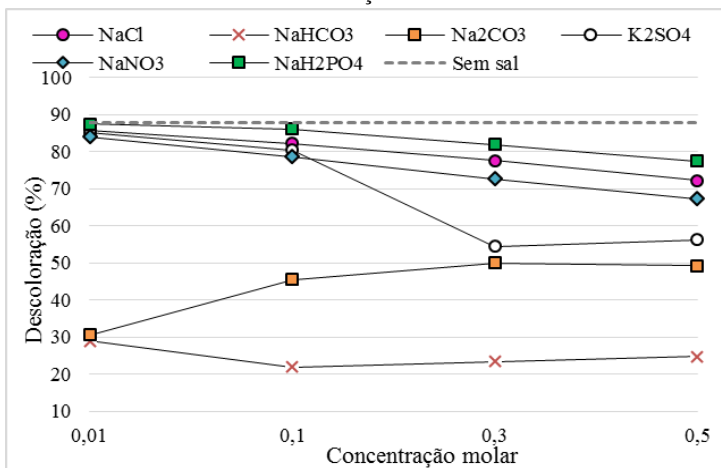
O ensaio realizado para avaliar a influência da presença de diferentes sais ocorreu nas seguintes condições do $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3 e com concentração de peróxido de hidrogênio fixada em $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para que houvesse mais tempo de análise antes da total descoloração da solução corante. Na Tabela 8 e na Figura 18 estão apresentadas as porcentagens de descoloração da solução corante na

presença dos sais NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, K₂SO₄, NaNO₃ e NaH₂PO₄ nas concentrações de 0,01, 0,05, 0,1 e 0,5 M após 5 minutos do processo FeOx/H₂O₂/UV.

Tabela 8. Porcentagem de descoloração e porcentagem de redução da eficiência de descoloração da solução corante pelo processo FeOx/H₂O₂/UV (pH 5, [H₂O₂]: 90 mg.L⁻¹, [H₂O₂]:[Fe⁺³] igual a 3) na presença dos sais NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, K₂SO₄, NaNO₃ e NaH₂PO₄ após 5 minutos de reação.

Tipo de Sal	Concentração dos sais (M)	Porcentagem de descoloração (%)	Porcentagem de Inibição de descoloração (%)
Sem Sal	0	87,9	-
NaCl	0,01	85,85	-2,33
	0,1	82,32	-6,35
	0,3	77,62	-11,69
	0,5	72,18	-17,88
NaHCO ₃	0,01	29,00	-67,01
	0,1	21,90	-75,08
	0,3	23,45	-73,32
	0,5	24,78	-71,81
Na ₂ CO ₃	0,01	30,56	-65,23
	0,1	45,47	-48,27
	0,3	50,00	-43,12
	0,5	49,22	-44,00
K ₂ SO ₄	0,01	85,08	-3,21
	0,1	80,48	-8,44
	0,3	54,50	-38,00
	0,5	56,31	-35,94
NaNO ₃	0,01	84,09	-4,33
	0,1	78,64	-10,53
	0,3	72,66	-17,34
	0,5	67,25	-23,49
NaH ₂ PO ₄	0,01	87,51	-0,44
	0,1	86,06	-2,09
	0,3	82,00	-6,71
	0,5	77,45	-11,89

Figura 18. Porcentagem de descoloração da solução corante pelo processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (pH 5, $[\text{H}_2\text{O}_2]: 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3) na presença dos sais NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , NaNO_3 e NaH_2PO_4 após 5 minutos de reação.

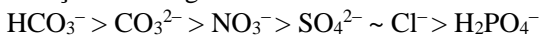


É possível observar que os sais que mais influenciaram negativamente na descoloração foram o NaHCO_3 e o Na_2CO_3 , que, mesmo na concentração mais baixa de 0,01 M obtiveram elevados percentuais de inibição de 67,01% e 65,23%, respectivamente.

Particularmente, o efeito da adição de SO_4^{2-} na descoloração foi o que apresentou maior discrepância entre as concentrações aplicadas, sendo de 85,08% para 0,01 M e 56,31% para 0,5 M.

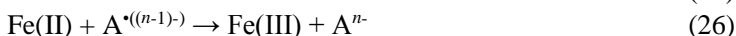
Analisando separadamente cada sal, os ensaios que resultaram na menor descoloração foram os que detinham a maior concentração de sais (0,5 M), como esperado, com exceção do Na_2CO_3 , no qual as concentrações de 0,3 e 0,5 M apresentaram maior descoloração que nas concentrações de 0,01 e 0,1 M.

Ao compararmos a ordem decrescente de inibição dos diferentes sais, observa-se que a tendência é um pouco diferente entre concentrações mais baixas (0,01 M) e mais altas (0,5 M). Especificamente referente à concentração de 0,01 M, a ordem de inibição foi a seguinte:



Enquanto que na concentração de 0,5 M, a ordem de inibição foi:
 $\text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$

O efeito inibidor dos ânions pode ocorrer pelas seguintes razões: (i) formam complexos com os íons ferrosos e férricos; (ii) promovem reações de precipitação que levam ao decaimento da concentração do ferro dissolvido; (iii) diminuem a solubilidade dos corantes; (iv) formam radicais e íons-radicais com menor poder de oxidação (Cl^\bullet , Cl_2^\bullet e SO_4^\bullet) e podem sequestrar radicais hidroxila (Equação 25); (v) promovem reações de oxidação envolvendo radicais inorgânicos (Equação 26) (LAAT; LE; LEGUBE., 2004; DONG et al., 2007; RIGA et al., 2007; DEVI et al., 2011).



Onde: A^{n-} são os ânions e $\text{A}^{\bullet((n-1)-)}$ são ânions radicais.

De acordo com Riga et al. (2007), os ânions HCO_3^- , CO_3^{2-} e NO_3^- não formam complexos com íons de ferro, sendo o sequestro de radicais hidroxilas o principal mecanismo de inibição.

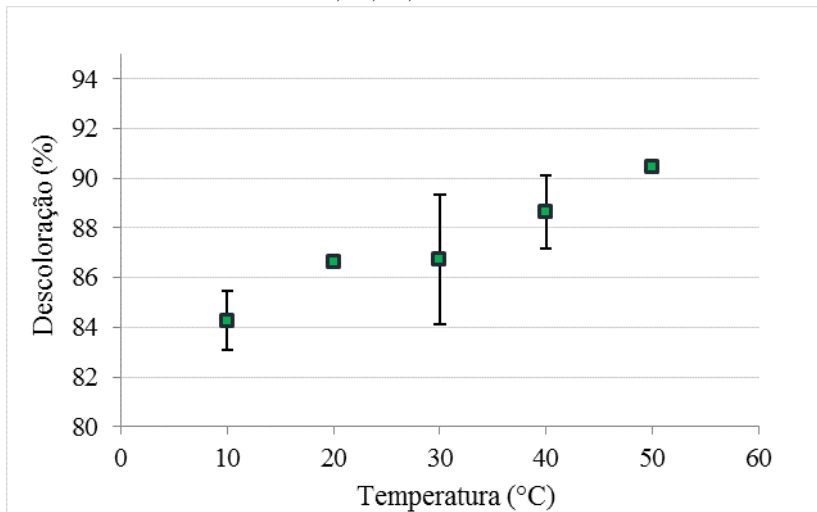
Devi et al. (2011) analisaram os efeitos dos sais nitrato, carbonato, bicarbonato, cloreto e sulfato no processo foto-Fenton convencional na descoloração de corantes. Os autores relataram que o sulfato e o cloreto foram os ânions que apresentaram maior inibição, o que não ocorreu no presente trabalho. Segundo Riga et al. (2007), os ânions SO_4^{2-} , H_2PO_4^- e Cl^- , além de inibirem o processo pelo sequestro de radicais hidroxilas podem formar complexos com Fe^{+3} e Fe^{+2} . Assim, os baixos índices de inibição apresentados pelos ânions SO_4^{2-} , H_2PO_4^- e Cl^- neste trabalho podem ser justificados, em parte, pelos íons de ferro já estarem complexados com oxalato no início do processo.

4.1.3. Determinação dos efeitos da temperatura

A avaliação da influência da temperatura é especialmente importante neste trabalho em função da temperatura elevada ser uma característica de efluentes têxteis (acima de 40°C) e também pela elevação natural da temperatura em processos envolvendo radiação solar. Assim, o efeito da temperatura no processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi testado com variação de cinco temperaturas diferentes (10, 20, 30, 40 e

50 °C). Os resultados referentes as porcentagens de descoloração da solução corante após 5 minutos de reação nestas condições estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19. Porcentagem de descoloração da solução corante pelo processo FeOx/H₂O₂/UV (pH: 5, [H₂O₂]: 90 mg.L⁻¹, [H₂O₂]:[Fe⁺³] igual a 3) nas temperaturas 10, 20, 30, 40 e 50°C.



Observa-se que temperaturas mais elevadas resultam em maiores porcentagens de descoloração, entretanto a diferença entre a menor e maior temperatura foi pouco significativa, de apenas 6,19 pontos percentuais. Diversos autores como Pérez et al. (2002) e Lee et al. (2003) relataram que as taxas de reação com reagente de Fenton aumentam com o aumento da temperatura.

Entretanto, Alves (2004) afirma que quando a temperatura fica acima de 40-50 °C, a produção de radicais diminui devido a acelerada decomposição de H₂O₂ em oxigênio e água. Soares et al. (2014) reportam, ainda, que a temperatura colabora para a reação termal de redução de íons férricos a ferrosos, que, diferente da reação de foto-redução do processo foto-Fenton, não produz radical hidroxila. Assim, temperaturas muito elevadas requerem um consumo maior de peróxido para produzir a mesma quantidade de radicais hidroxila.

Manenti et al. (2014) analisaram a remoção de COD do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton convencional nas temperaturas de 10, 30 e 50 °C. Na temperatura de 10 °C a mineralização foi muito baixa. Já

para as temperaturas de 30 e 50 °C, os resultados foram similares, com remoções de COD próximas a 80%.

4.2. ENSAIOS COM EFLUENTE TÊXTIL

Nesta etapa, foi realizada a caracterização dos efluentes coletados e o FeOx/H₂O₂/UV, com a melhor configuração da otimização (pH 5, [H₂O₂] de 1000 mg.L⁻¹ e [H₂O₂]:[Fe⁺³] igual a 3), foi aplicado em escala piloto durante o período de um ano, com até três ensaios mensais. Foi avaliado o desempenho do reator sob as variações do efluente, da incidência solar e da temperatura.

4.2.1. Caracterização

Na Tabela 9 estão apresentados dados da caracterização dos efluentes têxteis EB e EP utilizados neste estudo, apresentados em valores médios, máximos e mínimos das 10 coletas realizadas.

Tabela 9. Caracterização dos efluentes EB e EP, com valores médios, máximos e mínimos e de desvio padrão para as 10 coletas.

	EB			EP			Unidade
	Média± σ	Máx.	Mín.	Média± σ	Máx.	Mín.	
pH	8,31±0,3	8,97	7,91	7,92±0,4	8,5	7,31	-
Cor aparente	3085± 635	4335	2295	1874± 924	4284	969	mgPtCo.L ⁻¹
Turbidez	95±36	175	42	13±14	46,8	5	uT
COD	336±57	441	254	86±24	114	43	mg.L ⁻¹
DBO	504±157	784	244	28,2±20	66,1	11,4	mgO ₂ .L ⁻¹
Condu.ª	10,8±0,8	12,2	9,6	11,5±0,9	13,1	10,6	mS.cm ⁻¹
Salinidade	7,1±0,74	7,9	6,6	6,8±0,71	7,6	6,2	‰
Cloreto	4147,56	-	-	3251,32*	-	-	mg.L ⁻¹
ST	7663± 974	9952	6649	7840± 3005	15799	546 2	mg.L ⁻¹
SST	118±53	210	46	41±51	160	2	mg.L ⁻¹
STD	7546± 960	9792	6576	7160± 3348	15791	275 2	mg.L ⁻¹
SSed	0,5±0,3	0,9	0	0,5±1,2	4	0	mL.L ⁻¹
Ferro total	2,7±3,4	9,2	0	2,9±3,3	9,1	0	mg.L ⁻¹

*dado da empresa; ªCondutividade

De maneira geral, os efluentes apresentavam forte coloração roxa devido a elevada concentração de corantes presentes. Como no efluente têxtil podem ser encontrados vários tipos de corantes, e cada um representa um comprimento de onda específico, o comprimento de onda de máxima absorção na faixa do visível utilizado para análise da remoção da cor era determinado a cada caracterização, ficando entre 500 e 600 nm para ambos efluentes.

Estes também tinham como característica o pH básico (entre 7,3 e 8,97), elevada condutividade e concentração de cloretos decorrente da adição de sais no processo de tingimento para que ocorra a aderência do corante no tecido. A elevada concentração de cloretos comprometeu análises como a cromatografia, pela necessidade de grande diluição da amostra resultando no mascaramento de outros compostos, e a DQO, o qual causa interferência na análise (SABESP, 1997).

Em relação aos sólidos, observa-se que os sólidos totais dissolvidos (STD) representam grande parte dos sólidos totais, correspondendo a mais de 97% em todas as coletas. A elevada quantidade de STD é resultado da grande concentração de corantes no efluente. Este também é o motivo dos sólidos presentes apresentarem baixa sedimentabilidade.

Observa-se pelo desvio padrão e pelos valores máximos e mínimos da absorbância, cor aparente e turbidez que ocorreu muita variação desses parâmetros entre as coletas, provavelmente em função da grande variedade de corantes utilizados. Outro fator que influenciou na variação destes parâmetros foi a quantidade de fibras de tecido que chegam à ETE da indústria, resultantes dos diferentes tecidos utilizados no processo produtivo da tinturaria.

Em termos de matéria orgânica, EB apresentou valores elevados de DBO, com 504 mg.L⁻¹ de média e de COD, com média de 336 mg.L⁻¹. Já para EP, estes valores tiveram grande redução no processo de lodos ativados da empresa, com porcentagens de 87 a 97% de remoção de DBO e de 66 a 83% de remoção de COD.

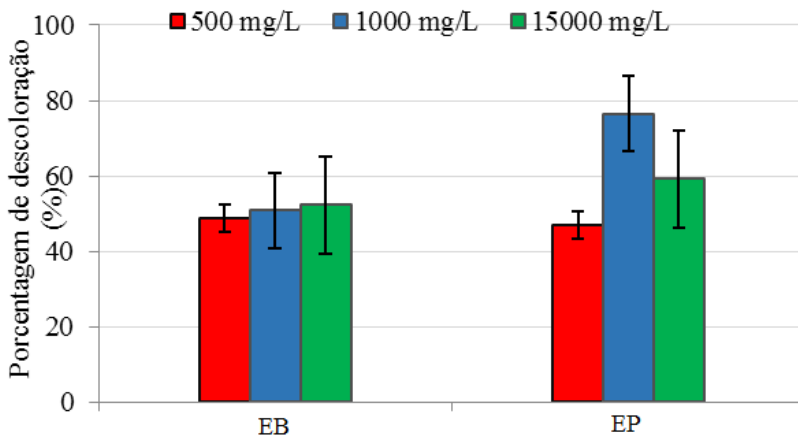
De maneira geral, os valores de ferro total encontrados foram muito baixos, não tendo influência significativa no processo.

4.2.2. Determinação da concentração de H₂O₂

Para determinar a concentração ideal de peróxido de hidrogênio, foram testadas as concentrações de 500, 1000 e 1500 mg.L⁻¹ para ambos efluentes no reator de lâmpada UV, com razão [H₂O₂]:[Fe⁺³] igual a 3,

com ferro complexado com oxalato, e pH 5, tendo a porcentagem de descoloração como resposta. Os resultados para EB e EP estão apresentados na Figura 20.

Figura 20. Porcentagem de descoloração do EB e EP com concentrações de peróxido de 500, 1000 e 1500 mg.L⁻¹ após 5 minutos de reação.



É possível notar que, para EB, com a elevação da concentração de H₂O₂ não houve aumento significativo da remoção da cor, ficando em torno de 50±1,7%. Isto se deve provavelmente a dois fatores: (i) a grande quantidade de matéria orgânica de fácil degradação, a qual é preferencial em relação aos compostos recalcitrantes como os corantes e (ii) a elevada coloração de EB o qual não permite penetração de radiação suficiente para suprir as reações de formação de radicais que ocorreriam com a adição de maiores quantidades de peróxido de hidrogênio e ferro.

Já para o EP, onde a coloração é menor e onde boa parte da matéria orgânica de fácil degradação já foi eliminada no processo biológico da ETE da indústria, as eficiências nas concentrações de 1000 mg.L⁻¹ e 1500 mg.L⁻¹ foram maiores que as do EB. Houve também uma grande diferença entre as concentrações de peróxido aplicadas, tendo um aumento de 29,5% na descoloração de 500 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e diminuição de 17,4% de 1000 mg.L⁻¹ a 1500 mg.L⁻¹. Tal diminuição pode ter ocorrido pelo excesso de peróxido. Segundo Nogueira et al. (2007) quando o H₂O₂ está em excesso pode atuar como

sequestrador de radical hidroxila prejudicando o processo de degradação.

Mesmo com resultados semelhantes das três concentrações testadas para EB, na concentração de 1000 mg.L^{-1} o desvio padrão entre as triplicatas foi o menor. Assim, foram considerados como melhores resultados a concentração de 1000 mg.L^{-1} para ambos efluentes. Para EP a eficiência desta concentração foi bem superior às demais concentrações com 76,5% de descoloração.

A concentração de H_2O_2 é outra variável que não possui um valor padrão, pois depende das condições do processo e do efluente a ser tratado. Na literatura, encontram-se valores de 50 mg.L^{-1} a 6000 mg.L^{-1} para estudos com efluentes têxteis (ZANELLA; VIERA; PERALTA-ZAMORA, 2010; MÓDENES et al., 2012; BLANCO et al., 2014; MANENTI et al., 2014; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2014; SOARES et al., 2015). No presente trabalho, como não houve melhora da descoloração com o aumento da concentração de H_2O_2 para EB e diminuição da descoloração para a concentração de H_2O_2 mais alta para EP, outras concentrações não foram testadas.

4.2.3. Avaliação da contribuição dos processos de Fotólise direta, UV/ H_2O_2 e $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

De acordo com a fonte de radiação e dos compostos presentes no processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a degradação dos poluentes pode ocorrer de três maneiras: fotólise direta, foto-oxidação e foto-catálise. A foto-catálise pode ocorrer tanto por $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, quanto por $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (foto-Fenton-like) se o complexante for degradado. Portanto foram avaliados, separadamente: Fotólise direta, UV/ H_2O_2 , $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

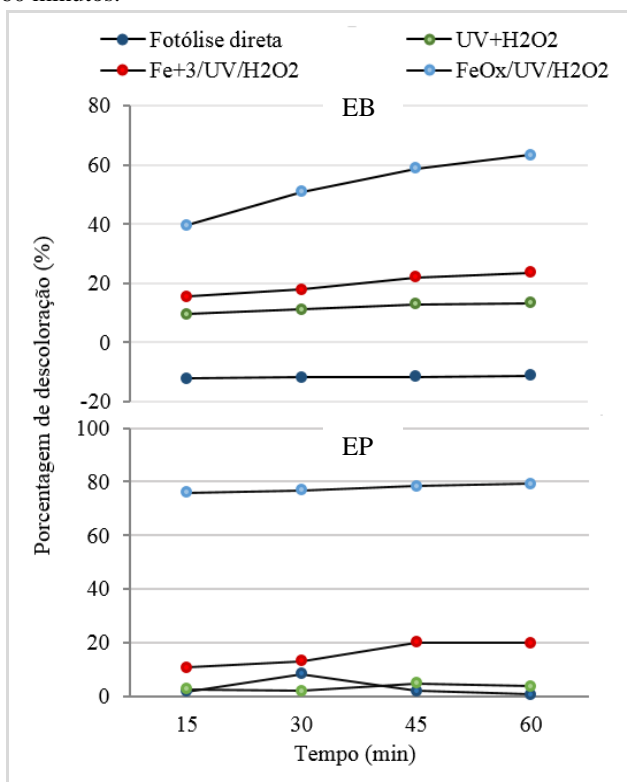
A intensidade média de radiação dos ensaios medida por um medidor de radiação solar posicionado na mesma angulação da superfície do reator foram de $1052,53 \text{ W.m}^{-2}$ para EB e $1033,00 \text{ W.m}^{-2}$ para EP, como desvio padrão de 19,76 e 17,49 respectivamente, entre as triplicatas realizadas para cada efluente. Antes do início do processo, foram feitas as varreduras de EB e EP e os comprimentos de onda de maior absorção na faixa do visível foram de 546 nm para EB e 508 nm para EP. Em função dos reagentes adicionados antes dos processos, os valores das absorbâncias tiveram um pequeno aumento, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10. Absorbância inicial de EB, em 546 nm, e EP, em 508 nm, para cada processo.

Processo	Absorbância	
	EB	EP
Fotólise direta	0,871	0,460
UV/H ₂ O ₂	1,054	0,461
Fe ⁺³ /H ₂ O ₂ /UV	1,208	0,729
FeOx/H ₂ O ₂ /UV	1,202	0,550

Na Figura 21 estão apresentados os resultados dos ensaios nos diferentes processos para os efluentes EB e EP.

Figura 21. Porcentagem de descoloração dos processos fotólise direta, UV/H₂O₂, Fe⁺³/H₂O₂/UV e FeOx/H₂O₂/UV de EB e EP para os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos.



Nota-se que no processo de fotólise direta a porcentagem de descoloração foi negativa para EB. Isto infere que houve formação de compostos que absorvem no comprimento de onda analisado (546 nm). Para EP, a degradação por fotólise direta foi mínima, não chegando a 1% após 60 minutos. Segundo Galvez e Rodríguez (2003), a gama de efluentes que podem ser tratados apenas com radiação UV é muito pequena, principalmente quando energia solar é utilizada, pois apenas fótons acima de 300 nm são disponíveis e geralmente compostos orgânicos absorvem mais fortemente em comprimentos de onda abaixo de 250 nm.

A foto-oxidação, representada pela reação UV/H_2O_2 , também não teve bons resultados na descoloração, sendo no máximo de 13,3% para EB em 60 minutos e de 3,69% para EP no mesmo período. Segundo Nogueira et al. (2007) e Galvez e Rodriguez (2003) a absorção do H_2O_2 necessita de radiação no comprimento de onda de 254 nm e no intervalo de radiação ultravioleta do espectro solar (acima de 300 nm) a absorção é muito baixa, tendo pouca eficiência nos processos empregando esse tipo de radiação.

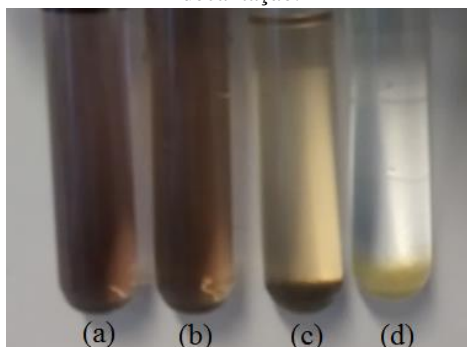
O processo $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$ mostrou-se mais eficiente na descoloração comparado com os dois processos supracitados, mostrando que mesmo não sendo o pH ideal para a reação, houve redução de parte do Fe^{+3} para Fe^{+2} pela radiação solar. Observa-se que o processo $FeOx/H_2O_2/UV$ teve eficiência bem superior ao $Fe^{+3}/H_2O_2/UV$ com 63% de descoloração para EB e 79% para EP, contra 24 e 20% do processo convencional de EB e EP, respectivamente. A elevada eficiência é justificada pela alta solubilidade do complexo ferrioxalato em água no pH analisado, diferente do ferro do processo foto-Fenton convencional, o qual resulta na diminuição de ferro disponível para a reação. Além disso, o complexo ferrioxalato pode usar maior fração do espectro solar, acima de 550 nm (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

Soares et al. (2015) também compararam a eficiência do processo foto-Fenton solar com e sem adição do complexo oxalato no tratamento de efluente têxtil. Os autores relatam que o tratamento convencional mostrou eficiência limitada e que pode ser atribuído a complexação do ferro com compostos do próprio efluente. A adição do complexante melhorou significativamente o processo, não permitindo a complexação do ferro e aumentando o rendimento quântico de produção de Fe^{+2} .

Na Figura 22 é possível visualizar a diferença na coloração entre os tratamentos do EP após 15 minutos de decantação. Observa-se a

formação de lodo nos processos empregando reagente fenton e a diferença de coloração do efluente final entre os processos.

Figura 22. Amostras do efluente EP após tratamento por (a) fotólise, (b) UV/H₂O₂, (c) Fe⁺³/H₂O₂/UV e (d) FeOx/H₂O₂/UV, após 15 minutos de decantação.

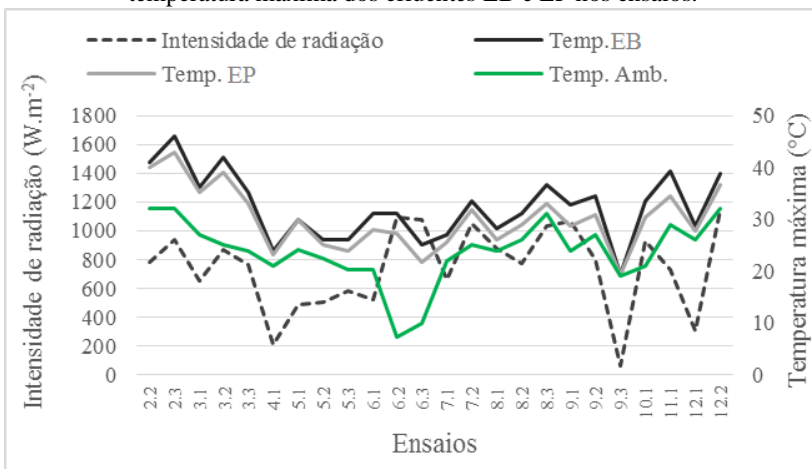


4.2.4. Avaliação do desempenho do FeOx/H₂O₂/UV

4.2.4.1. Radiação e temperatura

Na Figura 23 estão apresentados os dados referente a média da intensidade de radiação, temperatura ambiente máxima e a temperatura máxima atingida pelos efluentes EB e EP. A nomenclatura dos ensaios está relacionada pelo número do mês e do ensaio, por exemplo, o terceiro ensaio do mês de junho é representado por 6.3.

Figura 23. Média da intensidade de radiação, temperatura ambiente máxima e a temperatura máxima dos efluentes EB e EP nos ensaios.



As temperaturas mais elevadas de EB e EP foram encontradas no ensaio 1.3, com 47 e 44°C, respectivamente, com a maior temperatura ambiente registrada de 35 °C e 1047 W.m⁻² de intensidade de radiação. É possível observar que o EB atingiu temperaturas mais elevadas que EP, isto é decorrente da coloração mais escura do EB que propicia a absorção de mais radiação em forma de calor.

Percebe-se que as mesmas intensidades de radiação da primavera e do verão podem ser atingidas nos períodos de outono e inverno, não significando, entretanto que as mesmas temperaturas dos efluentes serão atingidas. As diferentes temperaturas ambientes de cada estação tiveram grande influência na temperatura do efluente, assim, para atingir temperaturas elevadas dos efluentes é necessária uma combinação entre intensidade de radiação e temperatura ambiente.

Na Tabela 11 estão apresentadas as intensidades de radiação, energias acumuladas (Q), condições do tempo e temperaturas ambientes em cada ensaio. É possível notar que as menores intensidades de radiação e energia acumulada foram em ensaios em dias nublados (EDN) ou com chuva e correspondem aos ensaios 5.1, 5.2, 5.3 e 6.1 para os dias nublados e 4.1 e 9.3 para os dias com chuva, os quais serão analisados separadamente dos ensaios com sol (EDS) nos tópicos seguintes.

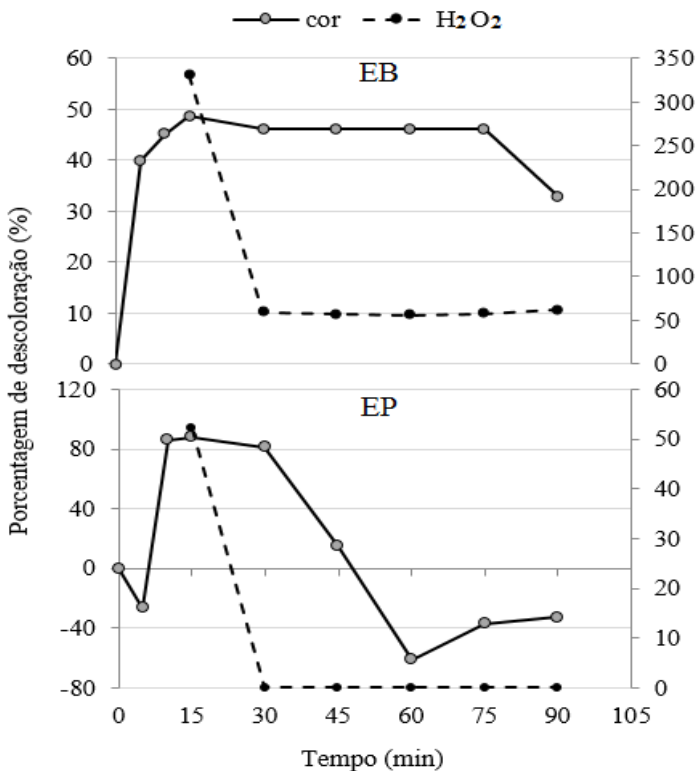
Tabela 11. Intensidade de radiação (I, em $W.m^{-2}$), energia acumulada (Q, em $kJ.L^{-1}$), temperatura ambiente ($^{\circ}C$) e condição do tempo de cada ensaio.

Ensaio	I ($W.m^{-2}$)	Q ($kJ.L^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	Condição
1.1	696,8	342,4	30	sol
1.2	979,5	481,3	32	sol
1.3	1047,9	515	35	sol
2.1	889,9	437,3	32	sol
2.2	781,8	384,2	32	sol
2.3	934,7	459,3	32	sol
3.1	653,5	321,1	27	sol
3.2	872,8	428,9	25	sol
3.3	764,4	375,6	24	sol
4.1	210,7	103,6	21	chuva
5.1	490,6	241,1	24,1	nublado
5.2	503,2	247,3	22,5	nublado
5.3	580,5	285,2	20,3	nublado
6.1	525,4	258,2	20,3	nublado
6.2	1096,1	538,6	7,2	sol
6.3	1080,6	531	10	sol
7.1	782,4	384,5	19	sol com nuvens
7.2	657,8	323,3	22	sol com nuvens
7.3	1047,3	514,6	25	sol
8.1	880,1	432,5	24	sol com nuvens
8.2	769,2	378	26	sol com nuvens
8.3	1037,5	509,8	31	sol
9.1	1069	525,3	24	sol
9.2	769,9	391,6	27	sol com nuvens
9.3	61,4	30,2	19	chuva
10.1	932,6	458,3	21	sol com nuvens
11.1	727,7	349,7	29	sol com nuvens
12.1	308	151,4	26	nublado
12.2	1145,5	562,9	32	sol

4.2.4.2. Ensaio-Teste

O primeiro ensaio, realizado em janeiro, foi um ensaio-teste com as condições propostas no ensaio de otimização, de 1000 mg.L^{-1} de H_2O_2 , $333,33 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro e oxalato na proporção molar de 1:3 (ferro:oxalato) para EB e EP. Neste ensaio foi avaliado o consumo de peróxido durante os 90 minutos e as eficiências na descoloração e mineralização dos efluentes. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

Figura 24. Porcentagem de descoloração e consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios-teste de EB e EP.



Analisando o comportamento da concentração de peróxido de hidrogênio de EB, o qual se manteve em 50 mg.L^{-1} após 30 minutos e que, visualmente apresentava a mesma coloração de EP pela formação do íon peroxovanádio (método de determinação de peróxido de hidrogênio, APÊNDICE II), é possível afirmar que houve influência dos

sólidos no método para EB sendo que, para EP, após 30 minutos houve o consumo total de H_2O_2 .

Além do consumo rápido de peróxido que levou a paralização da reação, grande quantidade de lodo foi gerada decorrente da elevada concentração de ferro administrada.

Em função destes resultados, outra estratégia foi adotada. Foi fixada uma concentração de ferro de 50 mg.L^{-1} para ambos os efluentes e o peróxido de hidrogênio foi administrado em dosagens decrescentes de concentração. Ou seja, para obter a relação de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+3}]$ igual a 3, a reação teve início com 150 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 50 mg.L^{-1} de ferro. A cada 15 minutos uma dosagem de peróxido era adicionada em concentração mais baixa que a anterior ($150, 125, 100, 75, 50, 25 \text{ mg.L}^{-1}$) somando 525 mg.L^{-1} .

Soares et al. (2014) utilizaram valores muito próximos para o tratamento de efluente têxtil pelo processo foto-Fenton solar. Os autores testaram as concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L^{-1} de ferro com 500 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio, encontrando como concentração ideal 60 mg.L^{-1} de ferro.

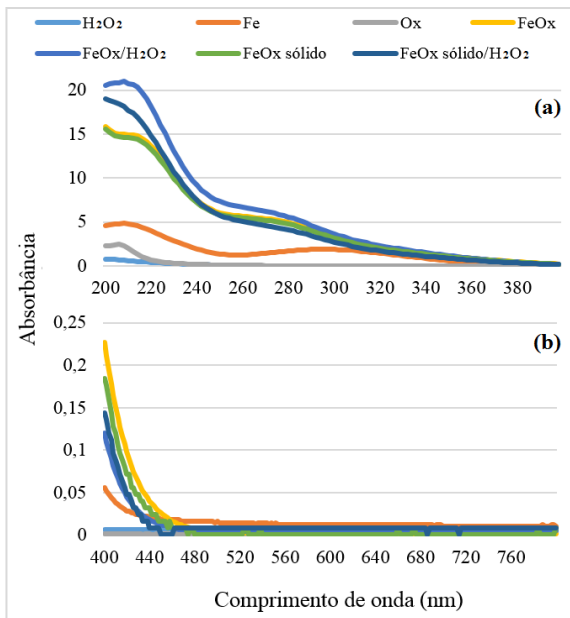
4.2.4.3. Espectro de absorção

A espectroscopia de absorção corresponde à medição da quantidade de luz absorvida pela amostra em função do comprimento de onda, podendo fornecer informações quantitativas e qualitativas sobre a amostra.

Antes de realizar o monitoramento da degradação dos compostos, é importante avaliar a contribuição dos reagentes do processo na absorvância dos efluentes. Para isto, foram analisados os espectros dos reagentes H_2O_2 , Fe^{+3} , Oxalato (Ox), FeOx, FeOx sólido, de maneira individual e simultânea, com água destilada como água de diluição e pH 5. Na Figura 25 estão apresentados os espectros dos reagentes nos comprimentos de onda de 200-398 nm e 400-800 nm. Esta análise teve como objetivo determinar qual seria o aumento da absorvância da amostra de efluente com a adição dos reagentes.

Ao comparar o complexo FeOx líquido com a forma sólida, nota-se que não houve grande diferença entre eles. Entretanto, quando na presença de H_2O_2 , a diferença se tornou um pouco mais significativa. Os reagentes H_2O_2 , Fe^{+3} e oxalato quando avaliados separadamente tiveram absorvâncias relativamente baixas, porém quando analisados em conjunto, estes obtiveram valores maiores, principalmente de 200 a 360 nm, com absorvância máxima de 20,98 para FeOx/ H_2O_2 .

Figura 25. Espectro de absorção de H_2O_2 , Fe^{+3} , Oxalato (Ox), FeOx, FeOx sólido, FeOx/ H_2O_2 e FeOx sólido/ H_2O_2 em pH 5, para os comprimentos de onda de (a) 200-398 nm e (b) 400-800.



Quanto aos espectros dos efluentes durante os ensaios da avaliação da eficiência em escala piloto, com exceção das diferenças entre os EDS e EDN, a diminuição das bandas de absorção seguiu um comportamento padrão. Para não ficar muito extenso e também permitir uma análise mais detalhada, foram selecionados dois ensaios do mesmo mês (mesma coleta) mostrando o comportamento dos espectros das amostras em um EDS (ensaio 9.1) com intensidade de radiação de 1069 W.m^{-2} e em um EDN (ensaio 9.3), com intensidade de $61,4 \text{ W.m}^{-2}$. Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as varreduras espectrais de EB e EP, respectivamente, entre 200-398 nm e 400-800 nm em EDS e EDN nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

Após os ensaios, foi observada uma grande capacidade de sedimentação do EP, assim, foi adicionada outra etapa no processo: sedimentação de 1 hora em cone Imhoff para análise do sobrenadante (Sob.). O pH foi corrigido para 7 antes da sedimentação.

Figura 26. Varredura espectral de EB entre 200-398 nm e 400-800 nm em EDS (ensaio 9.1) e EDN (ensaio 9.3) nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

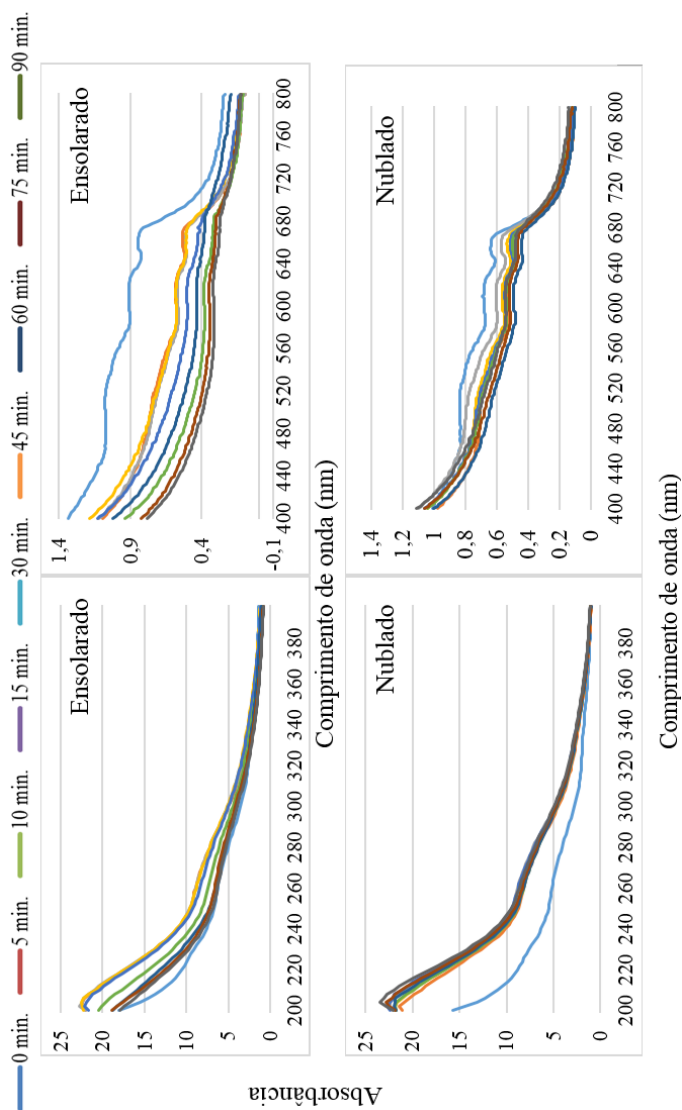
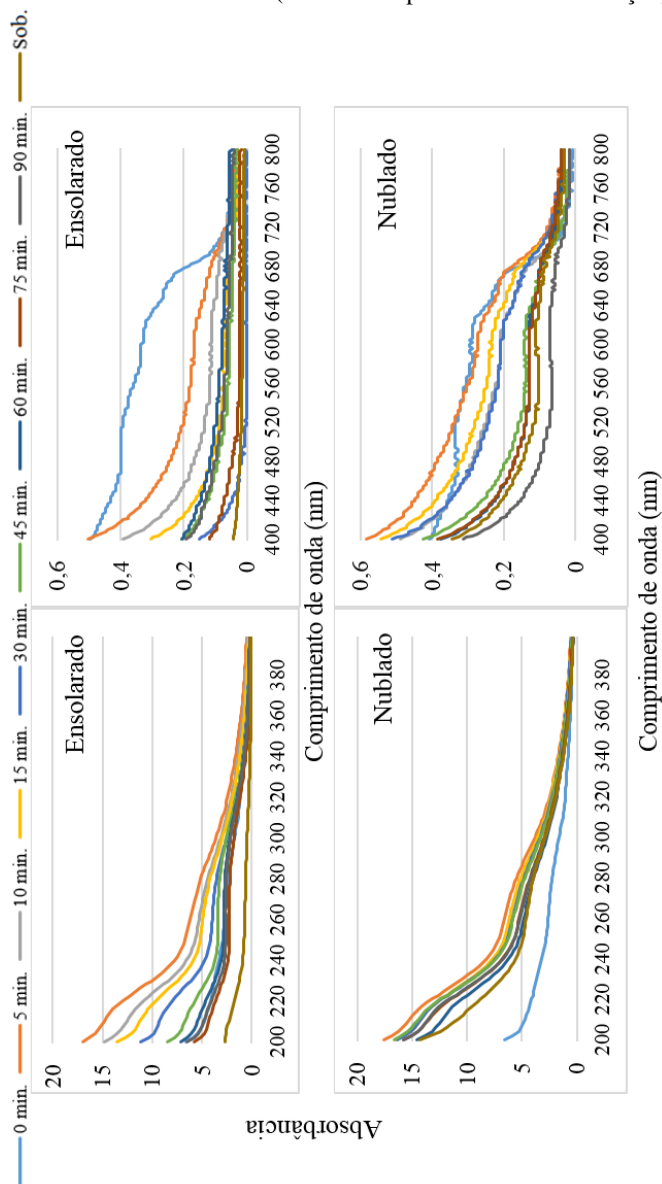


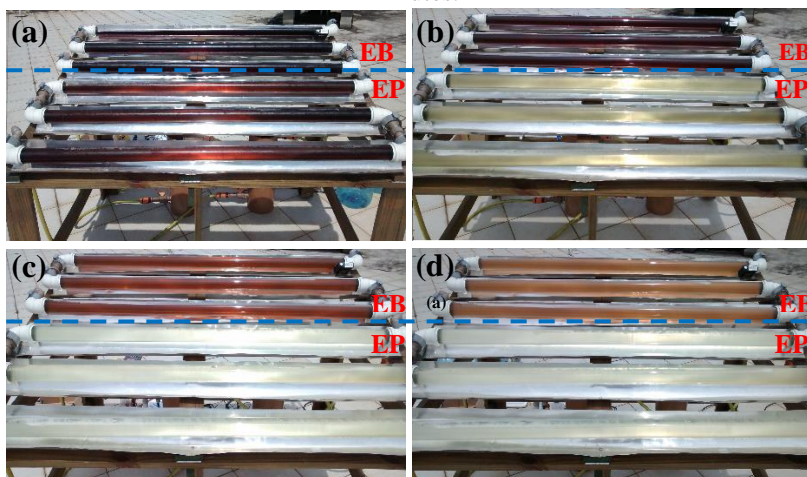
Figura 27. Varredura espectral de EP entre 200-398 nm e 400-800 nm em EDS (ensaio 9.1) e EDN (ensaio 9.3) nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos e o sobrenadantes (EP tratado após 1 hora de decantação).



No sinal espectral do tempo 0, o qual corresponde aos efluentes sem adição dos reagentes, observa-se que a absorbância na faixa UV (250-300 nm) é bastante elevada. Esta faixa é típica de espécies aromáticas, aldeídos, ácidos carboxílicos, entre outras espécies de baixa massa molar. Em processos oxidativos, a tendência é de diminuição da absorbância nesta faixa, entretanto, no tempo de 5 minutos, nota-se que há um grande aumento na banda de absorção, principalmente entre 200-360 nm. Isto é decorrente da contribuição das absorbâncias do FeOx adicionado, tal como evidenciado na Figura 25. O H₂O₂, o qual também absorve na região espectral em questão foi neutralizado com sulfito de sódio no momento da coleta, não contribuindo com o aumento da absorbância.

Pelo monitoramento espectrofotométrico, é possível claramente visualizar que nos EDS a eficiência de degradação foi maior em comparação com os EDN para ambos efluentes. Na Figura 28 é possível visualizar a coloração de EB e EP durante um EDS.

Figura 28. Coloração de EB e EP nos tempos (a) 0; (b) 30; (c) 60; (d) 90 minutos.



Este aumento de coloração no ensaio 9.1 pode ser justificado pela capacidade de degradação do oxalato no próprio ensaio resultando na liberação e precipitação de íons férricos, em pH neutro. Segundo Lee et al. (2003), o complexo de oxalato realmente possui a capacidade de ser degradado no próprio processo. A partir do tempo de 30 minutos o EP

adquiriu um aspecto turvo no EDS, provavelmente associado a degradação do complexo e liberação de Fe^{+3} .

Segundo Zanella et al. (2010), a formação deste tipo de precipitado é muito comum em processos que fazem uso de Fe^{+3} , o que normalmente requer a implementação de processos adicionais orientados à sua remoção. Nesta forma, o ferro possui ação coagulante e pode ser removido com facilidade em processos de decantação, processo este que, sendo parte de praticamente toda rotina de tratamento da indústria têxtil, não acrescentaria custos adicionais.

O sobrenadante do EDS, na Figura 27, teve descoloração de 94% e houve grande redução da absorbância na faixa UV, ficando muito abaixo da banda de absorção do efluente no tempo 0. O sobrenadante do EDN teve comportamento diferente com 64% de descoloração e pouca diminuição de absorbância na faixa UV.

Comparando o efluente têxtil bruto (EB) e o efluente têxtil pós-tratamento biológico (EP), observa-se uma dificuldade maior na diminuição das bandas de absorção em EB pela permanência de intensos sinais na região ultravioleta deste efluente. Isto demonstra a importância da associação de processos oxidativos com outros processos. A descoloração parcial do EB facilitaria a posterior degradação biológica do efluente, visto que os corantes são dificilmente degradados por processos biológicos.

4.2.4.4. Descoloração x Radiação x Temperatura

Nas Figuras 29, 30 e 31 estão apresentadas as descolorações de EB, EP e sobrenadante de EP, respectivamente, em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.

Figura 29. Porcentagem de descoloração de EB em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.

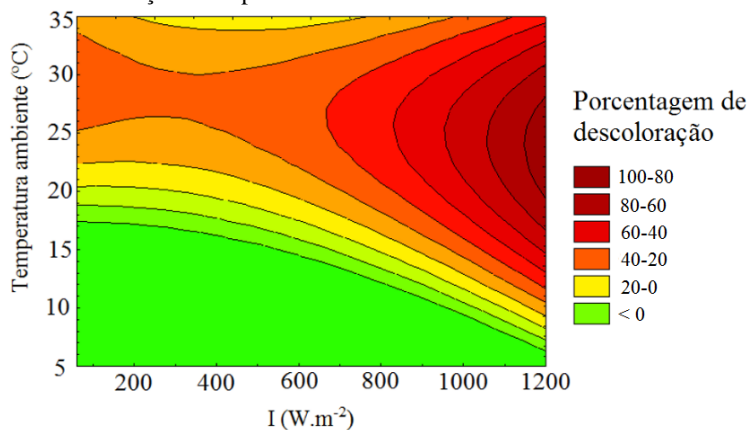


Figura 30. Porcentagem de descoloração de EP em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.

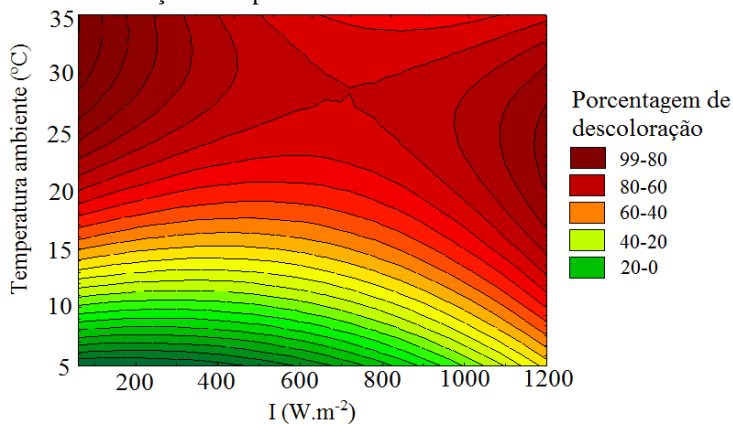
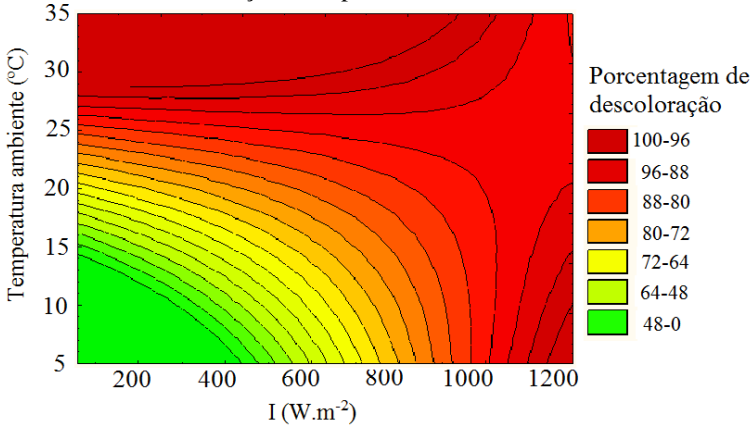


Figura 31. Porcentagem de descoloração do sobrenadante em função da intensidade de radiação e temperatura ambiente média dos ensaios.



Para todos os ensaios temperaturas ambientes mais baixas dificultaram a descoloração do efluente. Para EB, as eficiências de descoloração mais significativas foram observadas com temperatura acima de $20^{\circ}C$ e intensidades de radiação acima de aproximadamente $650 W.m^{-2}$. A maior eficiência de descoloração foi de 78% para EB, 94,4% para EP e 98,9% para o sobrenadante. Para EB e o sobrenadante, esta descoloração ocorreu no primeiro ensaio de março. Para EP, entretanto, ocorreu no EDN de dezembro.

Na Figura 30, é possível observar que não houve relação entre intensidade de radiação e eficiência de descoloração para EP, ou seja, mesmo com intensidades de radiação baixas, se a temperatura estiver acima de $20^{\circ}C$ pode ocorrer descoloração do efluente. A maior eficiência de descoloração de EP foi observada em um ensaio com baixa radiação, pois nestas condições, não foi observado grande quantidade de flocos resultando em coloração menor. Isto não indica, entretanto, que todos os EDN apresentam melhores eficiências de descoloração, apenas mostra que é possível.

Para o sobrenadante, mesmo em baixas temperaturas, com radiação média acima de $1000 W.m^{-2}$ houve significativa descoloração.

4.2.4.5. Cor aparente e verdadeira

Na Tabela 12 estão apresentados os valores médios de cor aparente e as eficiências dos ensaios realizados para os efluentes tratados de EB, EP e Sobrenadante (Sob.). Os valores foram avaliados

em termos de média total, média dos EDS, média dos EDN e suas respectivas eficiências.

Tabela 12. Médias dos resultados de cor aparente (mgPtCo.L^{-1}) dos EDS e EDN dos efluentes EB, EP e sobrenadante (Sob.) e suas respectivas eficiências (%) após 90 minutos de operação.

	Média Total	Ef. ^a	Média Sol	Ef. ^a	Média Nub. ^b	Ef. ^a
EB	2328,3±	24,8±	1997,4±	31,0±	3273,7±	7,1±
	859,2	30,2	608,2	25,9	787,3	36,3
EP	612,6±	62,1±	574,5±	66,8±	721,4±	48,8±
	321,0	27,3	311,9	20,5	345,9	40,1
Sob. ^c	326,9±	78,3±	168,5±	89,8±	756,7±	47,1±
	367,8	28,7	242,1	14,2	304,8	35,5

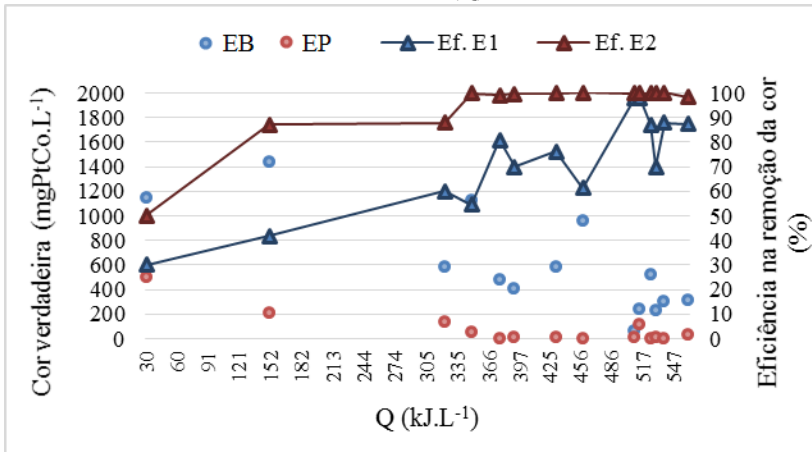
^a Eficiência; ^b Nublado; ^c Sobrenadante.

Como esperado, as eficiências médias dos EDS foram maiores que as eficiências médias totais e as eficiências médias EDN para todos os efluentes. Entre os EDS e EDN houve uma diferença de 23,9% para EB, 18% para EP e 42,7% para o sobrenadante. A maior diferença do sobrenadante em comparação com EP mostra a grande influência da radiação no processo posterior de sedimentação.

Além das variações de incidência de radiação e temperatura dos ensaios, um dos fatores que podem ter influenciado na grande discrepância nos valores de cor aparente, representada pelos altos valores de desvio padrão, é a diferença entre os valores iniciais de cor do efluente de cada coleta.

Diferente dos resultados de remoção de cor em função da radiação e temperatura apresentados no tópico anterior, a cor verdadeira consiste na coloração dissolvida da amostra e através dela é possível observar que há certa relação entre energia acumulada e descoloração para EB e EP, como pode ser visualizado na Figura 32. A remoção da cor chega a valores próximos a 100% para EP com energia acumulada acima de 350 kJ.L^{-1} e acima de 60% de remoção da cor de EB com energia acima de 370 kJ.L^{-1} .

Figura 32. Cor verdadeira e eficiências de EB e EP em função da energia acumulada (Q).



4.2.4.6. Turbidez

Nas Figuras 33, 34 e 35 estão apresentados os resultados de EB, EP e sobrenadante, respectivamente, referente à turbidez média e eficiências de remoção da turbidez nos EDS e EDN.

É possível visualizar o grande aumento na turbidez para os efluentes EB e EP, principalmente para EP, chegando a 180 NTU (326% de aumento) para EB e 47,2 NTU (734% de aumento) para EP, ambos no mês de março. Esta turbidez adicional é justificada pela formação de flocos de tamanho superior a 1,2 μm , decorrente do efeito coagulante do ferro precipitado. Como apresentado no Tópico Espectro de Absorção, a liberação do ferro foi mais expressiva em EP em função da degradação do complexo mais expressiva que em EB, justificando o maior aumento da turbidez neste efluente.

Figura 33. Turbidez média e eficiências de remoção da turbidez do EB nos EDS e EDN.

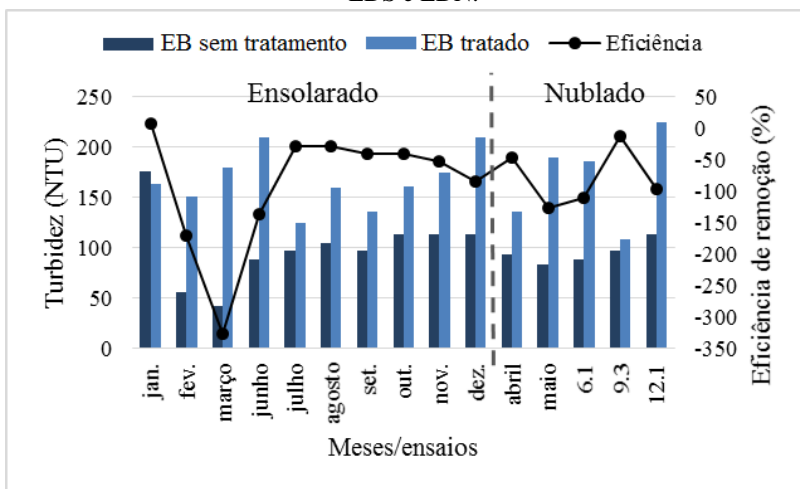


Figura 34. Turbidez média e eficiências de remoção da turbidez do EP nos EDS e EDN.

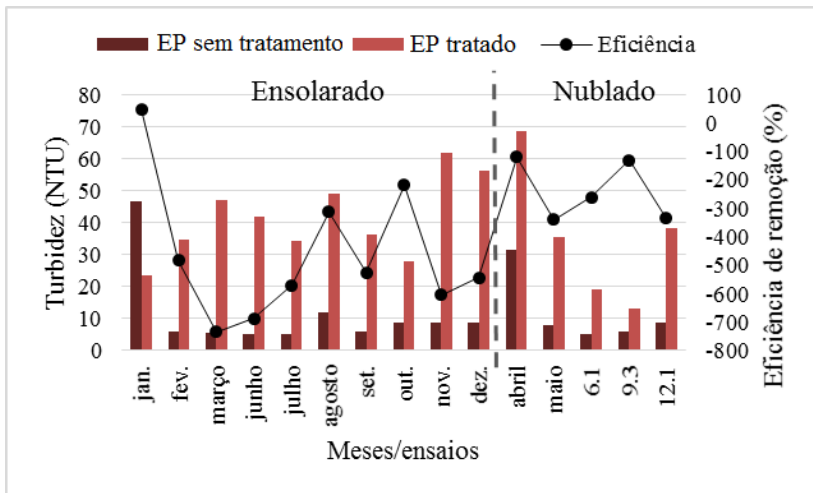
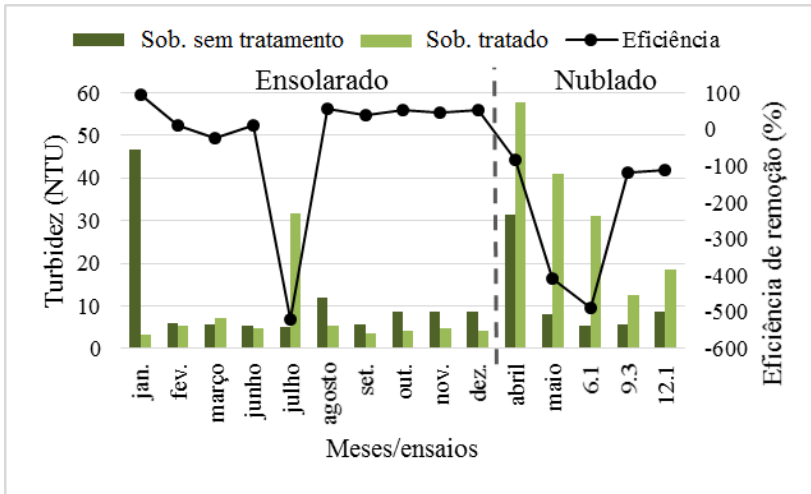


Figura 35. Turbidez média e eficiências de remoção da turbidez do sobrenadante nos EDS e EDN.

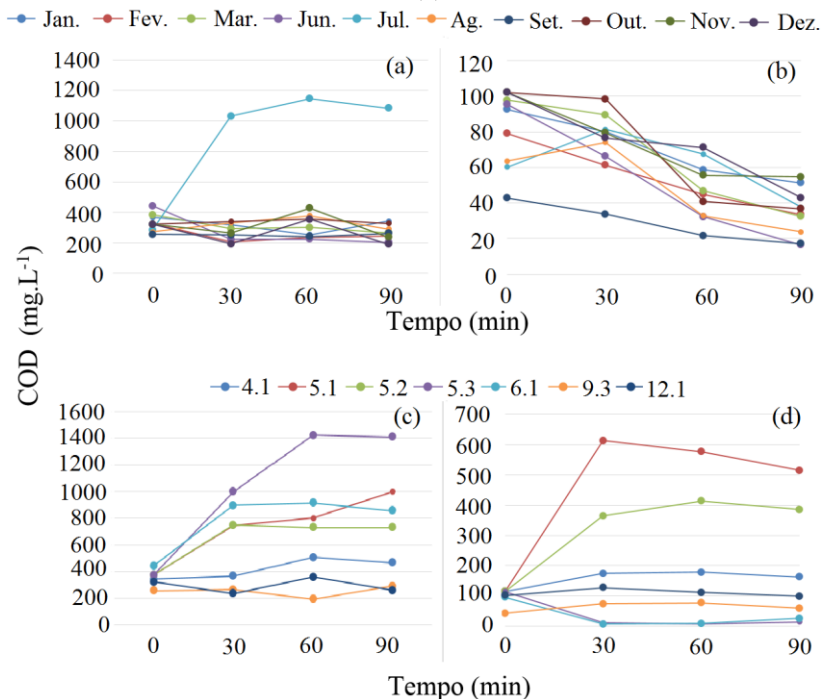


Na Figura 35 é possível reparar na notável diminuição da turbidez nos EDS em função da sedimentação de 1 hora do EP, chegando a reduções de 93% em janeiro e com a maioria dos meses ficando com turbidez abaixo de 5 NTU. Diferente do EB e EP, para o sobrenadante houve diferença na eficiência entre EDS e EDN. Isto indica que nos EDN não houve degradação considerável do complexo, mantendo boa parte do ferro e dos sólidos na forma dissolvida. Nos ensaios do mês de maio e no ensaio 6.1 a turbidez do sobrenadante foi maior que do EP. Dentre os EDN estes foram os que receberam mais radiação, assim, possivelmente a turbidez mais elevada é decorrente do início da formação dos flocos os quais não foram capazes de sedimentar. No mês de julho foi feito o uso do tampão de acetato, o qual prejudicou a decantabilidade do lodo, justificando o pico negativo na eficiência neste mês.

4.2.4.7. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O comportamento do COD ao longo dos ensaios está representado na Figura 36. Nos EDS do mesmo mês, os resultados foram semelhantes na remoção de COD, sendo estes, portanto, agrupados e apresentados na forma de médias mensais para EB (Figura 36a) e EP (Figura 36b). Os EDN foram analisados separadamente e os resultados estão apresentados nas Figuras 36c e 36d (EB e EP, respectivamente).

Figura 36. Médias do comportamento do Carbono Orgânico Dissolvido (COD, em mg.L^{-1}) para EDS em cada mês de EB (a) e EP (b) e para EDN de EB (c) e EP (d).



É possível visualizar nos resultados de COD ao longo do tratamento dos EDS (Figuras 36a e 36b) que houve um decaimento na concentração de COD, sendo mais acentuado para EP. O aumento da concentração em 30 minutos constatado em alguns ensaios se deve aos reagentes orgânicos adicionados como o oxalato e o tampão no mês de julho. Nos demais ensaios a adição do oxalato não foi perceptível em função da elevada degradação no início do processo. Nota-se que para EB, houve um aumento na concentração no tempo de 60 minutos possivelmente pela quebra de ligações de poluentes orgânicos não dissolvidos formando compostos menores e dissolvidos.

Para os EDN, a tendência foi de aumento na concentração de COD. Para EP, as exceções foram os ensaios 6.1 e 5.3 que receberam mais radiação dentre os EDN, 525 W.m^{-2} no 6.1 e $580,5 \text{ W.m}^{-2}$ no 5.3, com remoções de 87% e 73%, respectivamente. Mostrando assim, que a

partir de 525 W.m^{-2} (258 kJ.L^{-1} de energia acumulada) começou a ocorrer a remoção de COD para EP.

Os valores médios finais de COD e suas eficiências estão apresentados nas Figuras 37 e 38, para EB e EP, respectivamente.

Figura 37. Carbono Orgânico Dissolvido (COD, em mg.L^{-1}) de EB antes e após o $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e eficiências de remoção (em %) nos EDS e nos EDN.

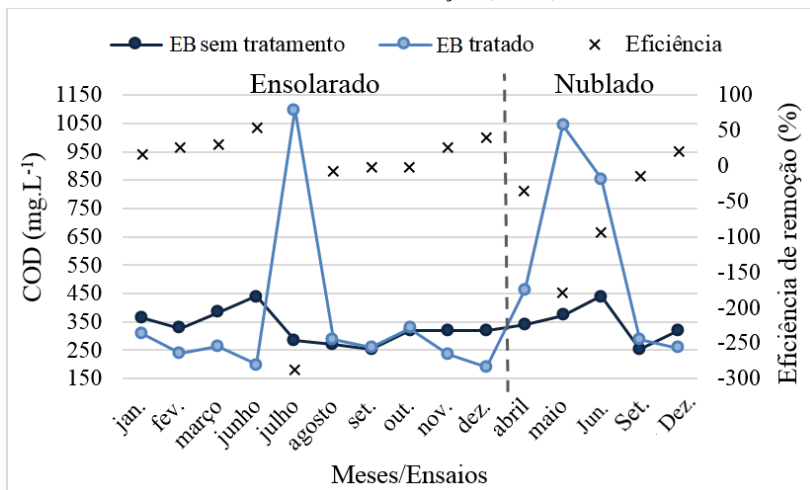
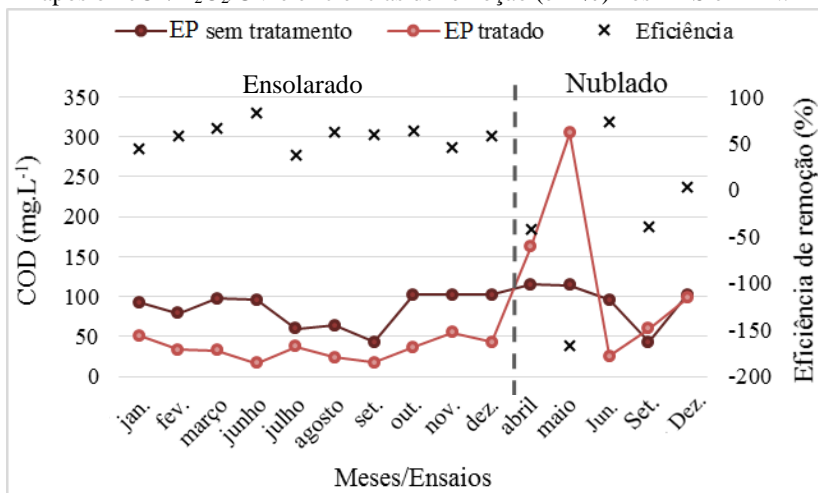


Figura 38. Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (em mg.L^{-1}) de EP antes e após o $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e eficiências de remoção (em %) nos EDS e nos EDN.

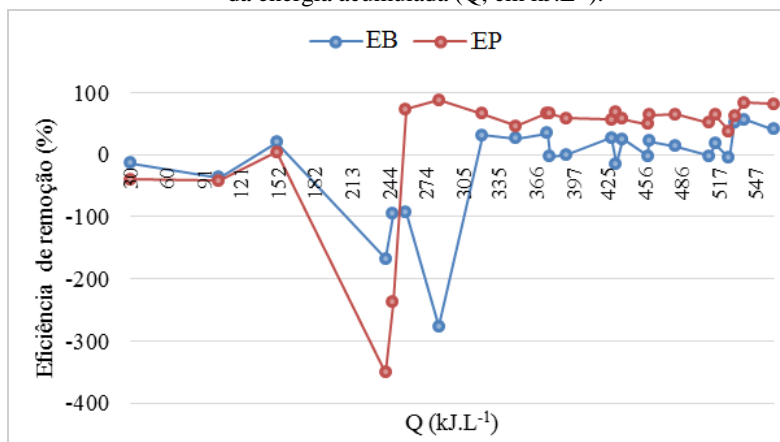


Percebe-se que não houve muita variação entre os meses do ano, com exceção de julho para EB onde o tampão não foi totalmente degradado. As maiores diferenças foram entre EDS e EDN, onde as únicas remoções registradas nos EDN foi no ensaio 12.1 (20%) para EB e nos ensaios 6.1 (73%) e 12.1 (3,6%) para EP.

É possível reparar que em termos de porcentagem EP possui remoções maiores. Porém em relação a concentrações EB possui maior remoção de até 240 mg.L^{-1} de COD contra $78,9 \text{ mg.L}^{-1}$ de remoção para EP. A diferença ocorre em função da maior parte dos compostos de fácil degradação de EP já terem sido degradados no processo biológico da ETE, obtendo um efluente com boa parte do COD constituído de compostos recalcitrantes.

Na Figura 39 estão apresentadas as relações entre eficiência de remoção de COD e energia acumulada (Q) (os valores de julho não foram considerados neste gráfico).

Figura 39. Eficiência de remoção de COD (em mg.L^{-1}) de EB e EP em função da energia acumulada (Q, em kJ.L^{-1}).



É possível observar que há muita variação na eficiência em Q menor que 321 kJ.L^{-1} para EB, correspondente aos EDN, e 258 kJ.L^{-1} para EP. Esta variação pode estar relacionada com a variação na barreira de radiação UV pelas nuvens a qual não é registrada pelo medidor de radiação utilizado. Acima destes valores, as eficiências variam entre -15 (432 kJ.L^{-1}) e 63% (531 kJ.L^{-1}) para EB e 40 (525 kJ.L^{-1}) e 87% (285 kJ.L^{-1}) para EP. Nota-se que as máximas eficiências não

corresponderam à máxima radiação provavelmente em função da complexidade dos compostos.

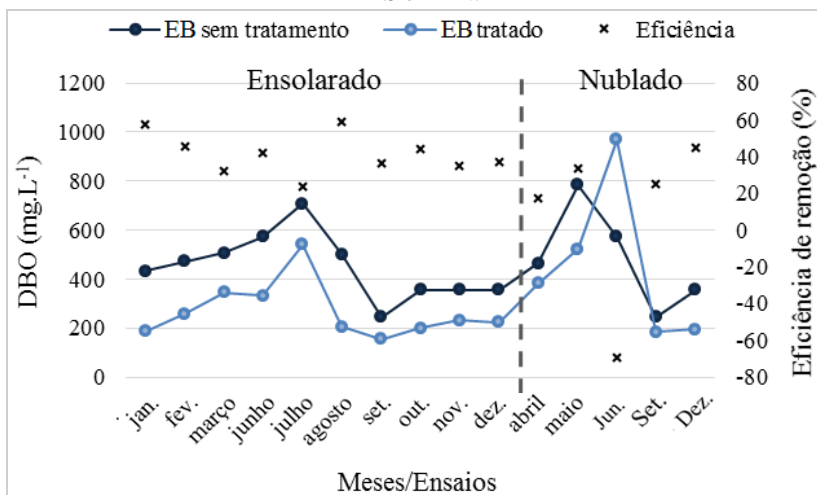
O processo apresentou eficiências máximas de remoção de 57% para EB e 87% para EP. Souza et al. (2014) também observaram remoção máxima de COD próximo a 60% no FeOx/H₂O₂/UV após 90 minutos de operação.

4.2.4.8. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

Nas Figuras 40 e 41 estão exibidos os valores de DBO₅ de EB e EP, respectivamente, antes e após o FeOx/H₂O₂/UV e eficiências médias de remoção nos EDS e EDN.

Nota-se que para que para EB, houve remoção da DBO₅ em todos os ensaios, com exceção do ensaio 6.1 que teve aumento de 398 mgO₂.L⁻¹. Nos demais as eficiências ficaram de 17 a 59% e valores de DBO entre 155 e 522 mgO₂.L⁻¹. Segundo a Resolução nº 430 do CONAMA, a remoção mínima de DBO₅ para o lançamento é de 60%, não se enquadrando, portanto, nos limites da legislação.

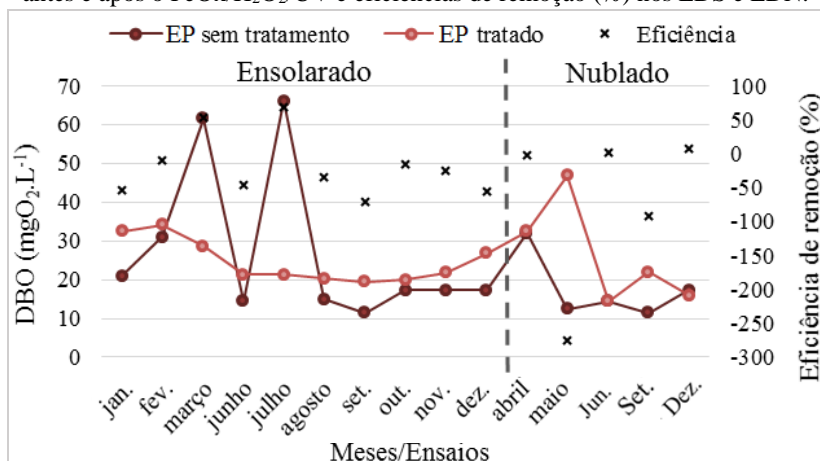
Figura 40. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅, em mgO₂.L⁻¹) de EB antes e após o processo FeOx/H₂O₂/UV e eficiências de remoção (em %) nos EDS e EDN.



Para EP, nos EDS apenas os ensaios do mês de março e julho tiveram remoções, com 53 e 68% de eficiência e valores de 29 e 21 mgO₂.L⁻¹, respectivamente. Estas remoções provavelmente ocorreram

em função da elevada concentração inicial. Nos EDN apenas os ensaios 6.1 e 12.1 apresentaram remoções, e estas foram praticamente insignificantes, com valores de 0,7 e 7%, respectivamente. Nos demais ensaios houve um aumento médio de 62% na DBO₅.

Figura 41. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅, em mgO₂.L⁻¹) de EP antes e após o FeOx/H₂O₂/UV e eficiências de remoção (%) nos EDS e EDN.



Se analisarmos dois ensaios do mesmo mês, dezembro e o ensaio 12.1, na Figura 41, se percebe que em dezembro a DBO₅ aumentou e no ensaio 12.1 a DBO₅ permaneceu praticamente a mesma. Considerando que o ensaio 12.1 apresentou menor poder de degradação, pois ocorreu em um dia nublado e que não apresentou aumento na DBO₅, é possível afirmar que o aumento da DBO₅ do EP para os demais ensaios não foi decorrente da adição do oxalato e sim em função transformação de compostos recalcitrantes em biodegradáveis.

Diversos trabalhos relatam sobre a capacidade do processo em aumentar a biodegradabilidade do efluente. Soares et al. (2015) obtiveram um aumento de 73% na biodegradabilidade do efluente têxtil após o tratamento com o FeOx/H₂O₂/UV.

Em função do comprometimento das análises de DQO pela alta concentração de cloreto no efluente, não foi possível avaliar se houve aumento da biodegradabilidade de EB pela relação DQO/DBO₅.

4.2.4.9. Peróxido de hidrogênio residual

Na Tabela 13 estão apresentadas as médias das concentrações de H₂O₂ nos diversos tempos do monitoramento dos EDS e EDN, de EB e

EP. Em nenhum ensaio foi necessária a adição de mais H_2O_2 , mostrando que, diferente do 1º ensaio teste onde teve consumo completo em apenas 30 minutos, a administração de pequenas dosagens ao longo do processo é mais eficiente para a manutenção da reação e para a diminuição da quantidade de oxidante. Observa-se que a concentração de H_2O_2 permaneceu praticamente constante nos EDS, apesar das dosagens serem aplicadas a cada 15 minutos, ficando entre 129-153 $mg.L^{-1}$ para EB e 50-70 $mg.L^{-1}$ para EP. Nos EDN a quantidade de H_2O_2 residual foi bem mais elevada, chegando a 300 $mg.L^{-1}$ para EB e 220 $mg.L^{-1}$ para EP.

Tabela 13. Médias das concentrações de H_2O_2 (em $mg.L^{-1}$) nos tempos 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos dos EDS e EDN, de EB e EP.

Tempo (min.)	Médias EDS		Médias EDN	
	EB	EP	EB	EP
15	129,1	65,9	174,4	104,1
30	149,8	60,2	219,3	162,7
45	152,3	50,6	243,5	220,2
60	151,4	60,9	293,4	211,5
75	140,6	68,0	300,1	190,0
90	129,5	67,9	290,2	173,6

Na Figura 42 está apresentado um exemplo do monitoramento do consumo de H_2O_2 em EDS (ensaio 12.2) e EDN (ensaio 12.1), para EB e EP. É possível observar que apesar da grande quantidade de compostos orgânicos presentes no EB, o consumo do peróxido foi maior em EP. Na Figura 43 é possível visualizar claramente a presença de quantidade de H_2O_2 superior em EB. Isto provavelmente ocorreu em função da elevada coloração de EB e da grande quantidade de fibras de tecidos, os quais prejudicaram a passagem de radiação. Assim, a escolha da concentração ideal de peróxido não pode apenas obedecer às relações DQO/ H_2O_2 ou COT/ H_2O_2 quando se trata de um efluente com elevada coloração e elevada presença de sólidos.

Figura 42. Consumo de H_2O_2 (em mg.L^{-1}) em EDS (ensaio 12.2) e EDN (ensaio 12.1), de EB e EP nos tempos de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

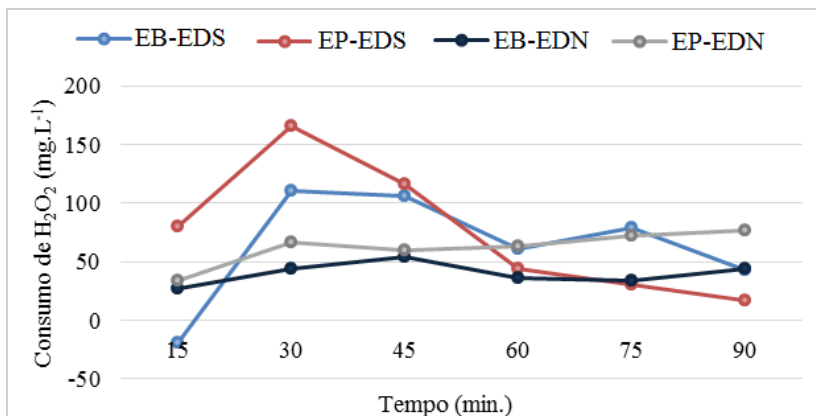
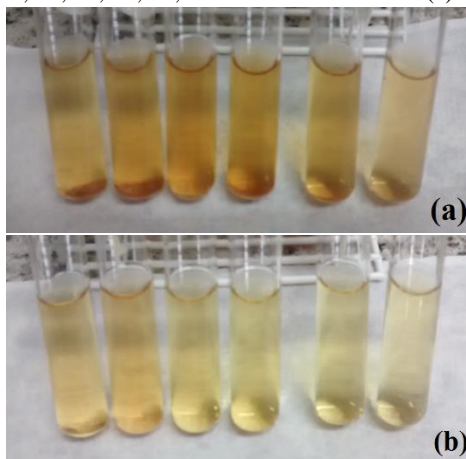


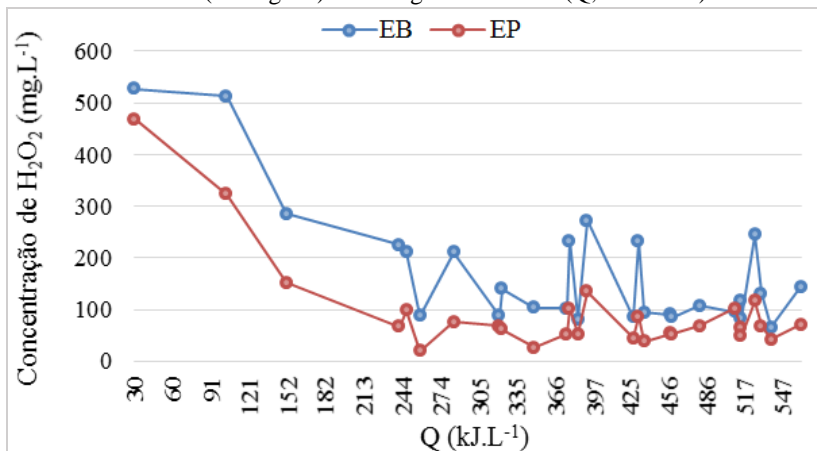
Figura 43. Coloração indicativa da presença de peróxido de hidrogênio nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos de EB (a) e EP (b).



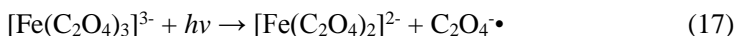
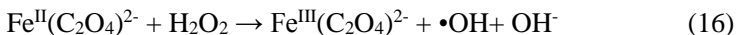
Na Figura 44 é possível visualizar a influência da radiação na concentração de peróxido de hidrogênio residual. Até 240 kJ.L^{-1} de energia acumulada a diferença é bem significativa tanto para EB quanto para EP. A partir deste valor a concentração de H_2O_2 apresenta poucas

variações, com pequenos picos de concentrações. Por serem mais expressivos no EB, estes picos provavelmente são em função da variação da presença de sólidos no efluente.

Figura 44. Relação entre a concentração final de peróxido de hidrogênio residual (em mg.L^{-1}) e a energia acumulada (Q , em kJ.L^{-1}).



A relação da radiação com o consumo de peróxido pode ser explicada pela reação foto-Fenton mediada por ferrioxalato (Equações 16 e 17), onde a radiação regenera o ferro na forma ferrosa o qual pode dar sequência a reação Fenton.



4.2.4.10. Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais

Nas Figuras 45 e 46 estão apresentados os resultados de EB e EP, respectivamente, referente aos sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST). Nota-se que para ambos os efluentes houve um aumento de ST e SST, o qual pode ser justificado pela adição de FeOx. Para EB os aumentos mais significativos foram do ensaio 6.1, onde a concentração passou de 7111 a 10726 mg.L^{-1} em relação ao ST, e no ensaio 6.3 para o SST, onde a concentração passou de 70 a 292 mg.L^{-1} . Já para EP no ensaio 6.1 teve o maior aumento de ST, de 6349 a 10655 mg.L^{-1} e para o SST teve aumento 8 a 272 mg.L^{-1} no ensaio 2.1.

De maneira geral o aumento de sólidos suspensos foi maior para EP do que para EB, isto pode ser justificado pelo processo de coagulação ter sido mais expressivo em EP como é possível observar na Figura 47, onde é mostrado os flocos dos sólidos suspensos na membrana de 0,45 μm .

Figura 45. Sólidos Totais (ST, em mg.L^{-1}) e Sólidos Suspensos Totais (SST, em mg.L^{-1}) de EB antes e após ensaios do processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

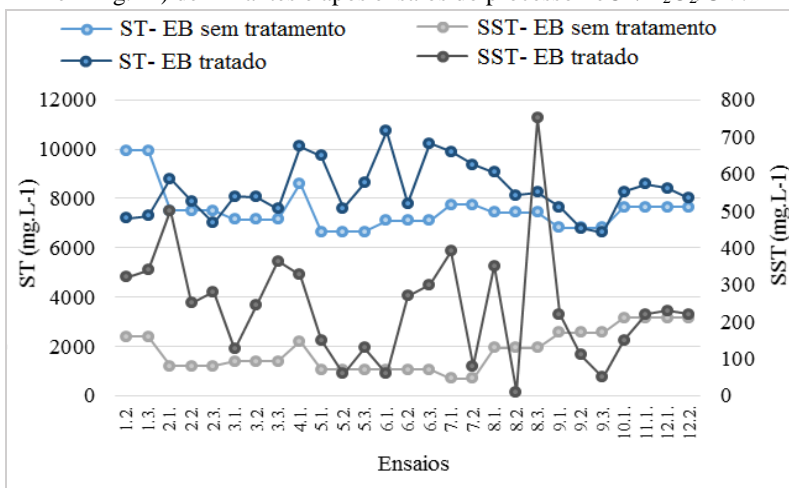


Figura 46. Sólidos Totais (ST, em mg.L^{-1}) e Sólidos Suspensos Totais (SST, em mg.L^{-1}) de EP antes e após ensaios do processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

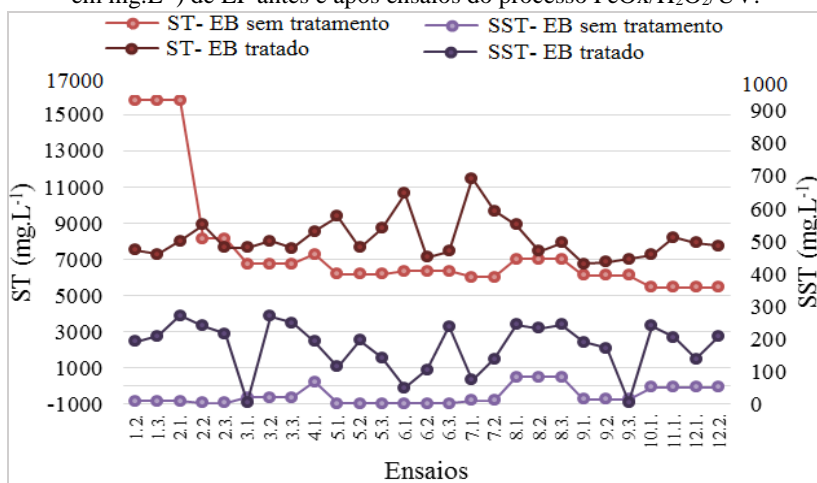
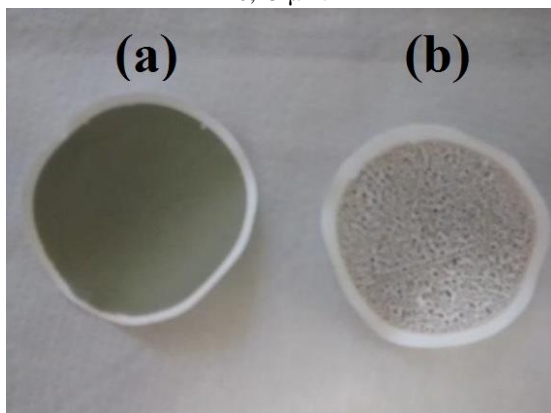


Figura 47. Sólidos suspensos totais de EB (a) e EP (b) retidos em membrana de 0,45 μm .



As maiores variações nos sólidos suspensos de EB podem ser devido a degradação do complexo neste efluente ser apenas parcial e que dependia da radiação e da temperatura. As características dos compostos do EB também podem ter influenciado, podendo propiciar ou não a coagulação. Já para EP, geralmente a degradação do oxalato começava muito cedo, com apenas 30 minutos de reação, observada pelo aspecto turvo do efluente, como visto no tópico espectro de absorção. A maioria dos picos observados está relacionado aos EDN (4.1, 5.1, 5.2, 5.3, 6.1, 9.3, 12.1) e ao uso do tampão nos ensaios 7.1 e 7.2.

4.2.4.11. *Sólidos Sedimentáveis*

Na Tabela 14 estão apresentadas as médias e desvios padrão dos sólidos sedimentáveis dos EDS e EDN de EB e EP. Para o EB, os resultados foram muito baixos e com baixo desvio padrão. Já EP, como esperado após todos os resultados apresentados, apresentou elevada sedimentação de sólidos após 60 minutos, chegando até 75 mL.L^{-1} , como mostrado nas Figuras 48 e 49.

Contudo, nos EDN e nos ensaios que utilizaram tampão (julho), os valores foram muito baixos, mostrando a influência da radiação na degradação do complexo e obtenção de um sobrenadante clarificado.

Tabela 14. Médias e desvios padrão dos sólidos sedimentáveis dos EDS e EDN de EB e EP.

	Média S-Sed (mL.L ⁻¹)±desvio padrão	
	EDS	EDN
EB	0,405±0,23	0,1±0,1
EP	59,53±21,45	4,31±11,32

Figura 48. Sólidos sedimentáveis antes e após o processo FeOx/H₂O₂/UV para EP.

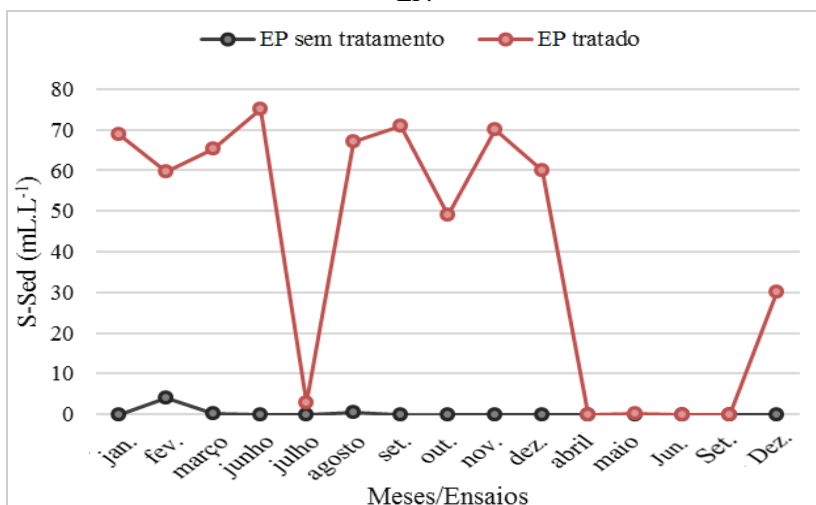


Figura 49. EB (a) e EP (b) após tratamento em dia ensolarado, depois de 60 minutos de sedimentação no cone Imhoff.



Estes resultados são especialmente importantes visando a aplicação do processo oxidativo como etapa de polimento do efluente pós-biológico, substituindo a etapa de coagulação. Além da diminuição dos custos com coagulantes e descolorantes, é possível aproveitar a estrutura do tanque de decantação da própria estação para a sedimentação do ferro.

4.2.4.12. Lodo

Nos ensaios 11 e 12.2, o lodo de EP formado na análise de sólidos sedimentáveis foi coletado e avaliado em termos da porção de sólidos suspensos fixos (SSF), voláteis (SSV) e da concentração de ferro total.

Foi identificado que a maior parte dos sólidos consiste em compostos inorgânicos, com porcentagens de 60 e 76% para os ensaios 11 e 12.2, respectivamente.

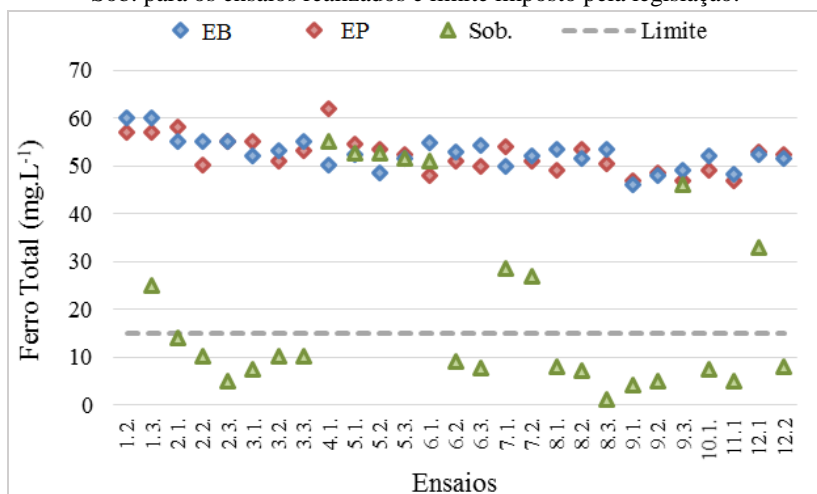
Segundo Manenti et al. (2014), a precipitação de ferro pode estar associada não só com a degradação do complexo oxalato, mas também com a interação deste com compostos orgânicos presentes na solução, cuja especiação é em função do pH, favorecendo, assim, a complexação

com o aumento do pH. Deste modo, a matéria orgânica presente no lodo pode ser resultado da complexação de compostos orgânicos com o ferro.

4.2.4.13. Ferro Total e Ferro II

Na Figura 50 estão apresentados os resultados referentes a concentração final de ferro total nos efluentes EB, EP e sobrenadante (Sob.) nos ensaios realizados.

Figura 50. Concentrações finais de Ferro, em mg.L^{-1} , dos efluentes EB, EP e Sob. para os ensaios realizados e limite imposto pela legislação.



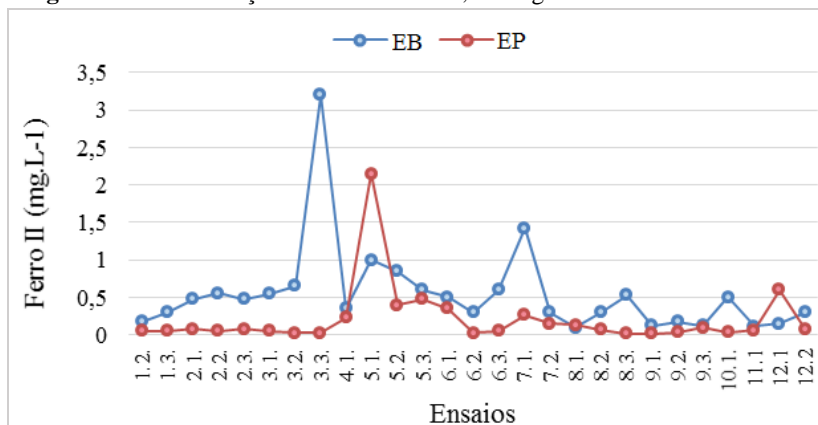
Os valores de ferro de EB e EP ficaram próximos à concentração adicionada no processo (50 mg.L^{-1}) com pequenas variações correspondentes à concentração inicial de ferro dos efluentes coletados. Já para o sobrenadante, em grande maioria dos ensaios, a concentração manteve-se entre 1 e 10 mg.L^{-1} , enquadrando-se, portanto, na faixa admissível de lançamento de 15 mg.L^{-1} estipulada pela Resolução CONAMA n° 430 (CONAMA, 2011).

As justificativas para os valores de algumas amostras de sobrenadante que não ficaram dentro do limite são: (i) no ensaio 1.3 o efluente coletado na ETE da indústria continha uma quantidade superior de ferro que nos demais meses de $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$, o que influenciou na concentração final; (ii) nos ensaios 4.1; 5.1, 5.2, 5.3, 6.1, 9.3 e 12.1 houve interferência do tempo nublado e da chuva na incidência de radiação, não ocorrendo a degradação do complexante e prejudicando assim liberação e precipitação de Fe^{+3} ; (iii) e nos ensaios do mês de

julho (7.1 e 7.2) o uso do tampão de acetato prejudicou o processo de decantação, provavelmente pelo incremento de matéria orgânica a qual competiu com o complexante por radicais hidroxila, dificultando a degradação do complexante.

Na Figura 51 estão os resultados referentes ao ferro na forma ferrosa. Nota-se que as concentrações finais de Ferro II foram baixas. Para EB, isto pode ser indicativo de baixa de penetração de luz no efluente decorrente de sua elevada coloração, o que reflete também no baixo consumo de peróxido, como mostrado no Tópico Peróxido de Hidrogênio. Já para EP, as baixas concentrações de Ferro II provavelmente são decorrentes da elevada degradação do complexo neste, resultando na precipitação de ferro na forma férrica no pH em que foi trabalhado.

Figura 51. Concentrações finais de ferro II, em mg.L^{-1} dos efluente EB e EP.



4.2.4.14. Condutividade/Salinidade

Como mostrado na caracterização dos efluentes, os efluentes EB e EP possuem elevada condutividade e salinidade. Na Tabela 15, onde estão apresentados os valores de condutividade e salinidade antes e após o processo oxidativo, observa-se que houve um pequeno aumento destes parâmetros em função da adição de cloreto férrico como fonte de ferro no processo.

Tabela 15. Condutividade (mS.cm^{-1}) e salinidade (%) dos efluentes EB e EP antes e após o tratamento.

	Condutividade (mS.cm^{-1})		Salinidade (%)	
	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
EB	10,78±0,8	11,87±1,1	6,722±0,5	7,27±0,74
EP	11,52±0,9	11,79±1,02	6,697±0,4	6,93±0,71

Assim como os processos convencionais das indústrias têxteis, o processo foto-Fenton não modificou os parâmetros de condutividade e da salinidade. E, apesar dos efeitos deletérios dos sais na eficiência do processo, como mostrado no ensaio da determinação dos efeitos da presença de sais, os resultados mostraram elevadas eficiências principalmente em relação a descoloração dos efluentes.

4.2.4.15. Toxicidade Aguda com *Daphnia Magna*

Os ensaios de toxicidade Aguda com *D. magna* foram realizados com 5 amostras, EB bruto, EB tratado, EP bruto, EP tratado e sobrenadante. As amostras foram coletas de um EDS (9.1) com intensidade de radiação de 1069 W.m^{-2} e temperatura ambiente de 24°C . Foi utilizado o ferrioxalato na forma sólida com intuito de diminuir a concentração de cloreto na amostra. Além do cloreto, alguns outros fatores podem influenciar no teste de toxicidade aguda, como o pH, condutividade, salinidade, oxigênio dissolvido (OD) e temperatura (temp.), os quais foram analisados antes do início do teste. Na tabela 16 estão apresentados os resultados desta caracterização.

Tabela 16. Parâmetros pH, condutividade (mS.cm^{-1}), salinidade (%), OD (mg.L^{-1}) e temperatura ($^\circ\text{C}$) das amostras EB bruto, EB tratado, EP bruto, EP tratado e sobrenadante.

Amostras	Parâmetros				
	pH	Condutividade (mS.cm^{-1})	Salinidade (%)	OD (mg.L^{-1})	Temp. ($^\circ\text{C}$)
EB bruto	7,3	5,82	2,764	3,5	21
EB tratado	7,3	11,26	5,522	7,4	19
EP bruto	7,2	3,46	1,72	3,2	20
EP tratado	7,03	10,52	5,69	9,5	22
Sob.	6,87	9,334	5,459	9,3	21

Segundo a NBR 12713 (ABNT, 2009), quando o pH está entre 6 e 9 não é necessário o ajuste de pH, a concentração de oxigênio dissolvido não deve ser inferior a 1 mg.L^{-1} e a temperatura ótima é entre 18 e 22°C. Quanto a salinidade, em estudo realizado por Fuzinato (2009), utilizando *D. magna* como organismo teste para avaliação da influência da salinidade, foi observado que em águas com salinidade inferior a 6‰ não houve efeito toxicológico no organismo teste. Desta forma, as amostras apresentaram-se aptas para realização do teste.

Os testes de sensibilidade foram realizados nas mesmas semanas que os testes de toxicidade e os valores ficaram entre 0,65 e 0,92 mg.L^{-1} de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, estando dentro da faixa da entre 0,6 e 1,7 mg.L^{-1} recomendada pela ISO 6341 (ISO, 1996) de 0,6-1,7 mg.L^{-1} . A porcentagem de organismos imóveis nos controles foi igual ou inferior a 10%, sendo considerado válido pela NBR 12713 (ABNT, 2009).

Os ensaios toxicológicos refletem o potencial de uma substância em causar um efeito deletério a um organismo vivo. O efeito observado em estudos de toxicidade aguda com o microcrustáceo *D. magna* é a letalidade ou imobilidade após 48 horas de exposição. Pelo teste é possível determinar o CE_{50} que corresponde a concentração efetiva da amostra que causa efeito em 50% dos organismos testados durante o tempo de exposição. O CE_{50} exprime uma relação inversa à toxicidade, ou seja, menores valores numéricos indicam maiores toxicidades. Para facilitar a comparação e fazer com que esses parâmetros expressem uma relação direta com a toxicidade, os valores foram expressos em unidades tóxicas aguda (UTa), o qual foi determinado pela Equação 27. (BAPTISTA, 2001). Dessa forma, quanto maior o valor numérico em unidade tóxica, maior será a toxicidade da amostra.

$$\text{UTa} = 100/\text{CE}_{50} \quad (27)$$

Outro resultado importante é o Fator de Diluição (FD) que corresponde à diluição em que não houve efeito tóxico. Na Tabela 17 estão apresentados os resultados de CE_{50} , UTa e FD das amostras EB bruto, EB tratado, EP bruto, EP tratado e sobrenadante.

Tabela 17. CE₅₀ (%), UTa e FD das amostras EB bruto, EB tratado, EP bruto, EP tratado e sobrenadante.

Amostras	CE ₅₀ (mín-máx, 95% confiabilidade)	UTa	FD
EB bruto	25,67 (23,8-27,8)	3,89	5
EB tratado	41,44 (39,3-43,7)	2,41	3
EP bruto	Não tóxico	Não Tóxico	Não Tóxico
EP tratado	23,62 (21,5-25,9)	4,24	7
Sobrenadante	70,71*	1,41	2

*Limite de confiança não disponível

Para o sobrenadante, o limite de confiança não pode ser calculado em função da diluição 1 (100% de amostra) ter ocasionado imobilidade de todos os microscristáceos e a diluição testada seguinte, de 2 (50% da amostra) não teve nenhum efeito tóxico.

Verma (2008) encontrou valores de CE₅₀ entre 14,12 e 29,69% de três efluentes têxteis brutos diferentes. O efluente têxtil bruto deste trabalho (EB bruto) apresentou valor de CE₅₀ de 25,67%, estando na mesma faixa do trabalho citado acima. Já o EP bruto não apresentou efeitos tóxicos, mostrando a elevada eficiência do processo biológico na redução da toxicidade aguda do efluente têxtil.

O processo FeOx/H₂O₂/UV propiciou a redução de 38% da UTa e a diminuição do FD de 5 para 3 de EB. Para EP tratado, houve um aumento da toxicidade, correspondendo aos maiores valores de UTa e FD, de 4,24 e 7, respectivamente. Este aumento provavelmente está relacionado com os flocos de ferro precipitado, pois para EB, que contém a mesma concentração de ferro, a toxicidade foi menor.

Apesar do sobrenadante ter apresentado toxicidade um pouco mais elevada que EP bruto, o FD igual a 2 atende a Portaria da FATMA nº017 (FATMA, 2002) quanto ao limite máximo de toxicidade aguda para efluentes têxteis.

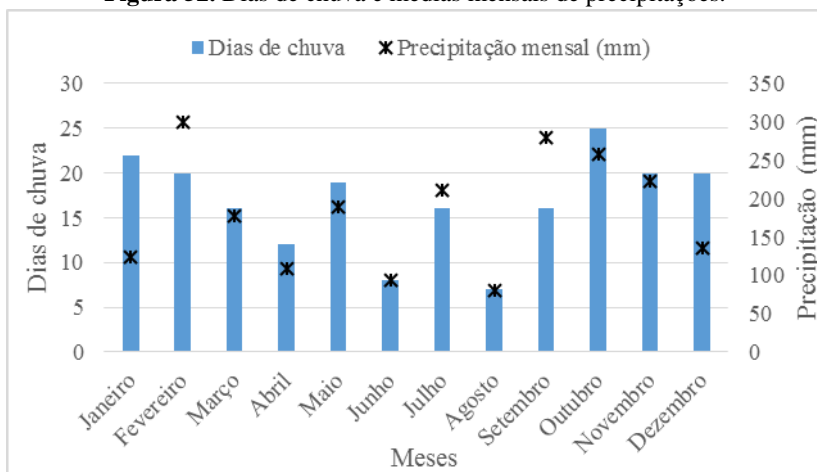
A baixa concentração de oxigênio dissolvido no EB bruto de 3,5 mg.L⁻¹ provavelmente não influenciou no resultado sendo que o EP bruto possuía valor de OD próximo, de 3,2 mg.L⁻¹ e não apresentou efeito tóxico.

4.2.4.16. Análise Climática

Os resultados do processo no reator piloto apresentados até o momento corresponderam a ensaios pontuais, correspondendo ao dia particular da análise. Entretanto, tais resultados não podem ser extrapolados para todos os dias dos respectivos meses em função das variações de radiação, temperatura e nebulosidade. Para determinação da potencialidade da aplicação do processo é necessária a análise dos dados climáticos do período de estudo, relacionando com as eficiências encontradas em função da radiação e temperatura.

A cidade de Florianópolis está localizada na latitude 27°35'48" S, apresentando, portanto, clima subtropical. Este clima caracteriza-se por verões úmidos e inverno mais seco. Na Figura 52 estão apresentados dados da EPAGRI-SC referentes aos dias de chuva e as médias mensais de precipitações no ano de 2015.

Figura 52. Dias de chuva e médias mensais de precipitações.



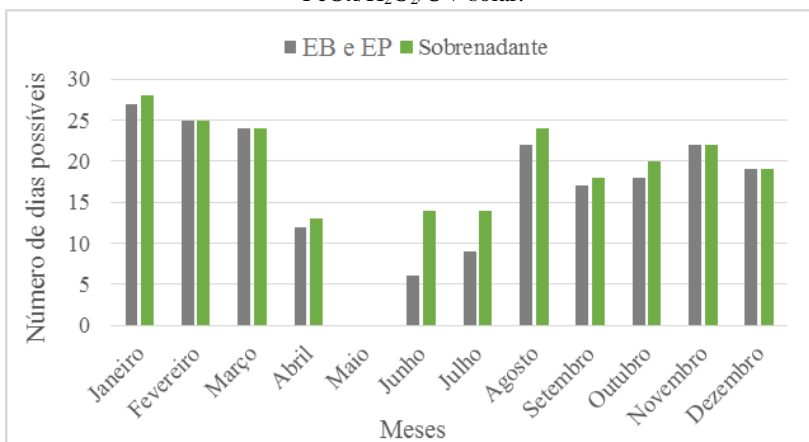
É possível visualizar que na cidade de Florianópolis grande parte dos dias da primavera e do verão apresentaram precipitações com elevados somatórios mensais. Nos resultados de descoloração apresentados neste trabalho, em dias com chuva ou tempo nublado a eficiência do processo era muito baixa. Os elevados índices pluviométricos da cidade seriam um empecilho na aplicação do processo.

Nas análises dos resultados dos ensaios piloto, foi possível observar que não houve diferença significativa entre as estações do ano.

Entretanto a avaliação da disponibilidade de dias ensolarados ao longo do ano deve ser levada em consideração para determinar a real potencialidade do processo.

De acordo com dados da EPAGRI-SC e da Estação meteorológica da UFSC foi possível analisar quantos dias atingiriam descolorações próximas a 60% para EB, 80% para EP e 90% do sobrenadante. O critério de escolha levou em consideração valores mínimos de intensidade de radiação e temperatura ambiente observados no trabalho para atingir tais eficiências. Na Figura 53 estão apresentados os números de dias possíveis para aplicado do processo para EB e EP e, separadamente, para o sobrenadante. O sobrenadante foi avaliado separadamente em função da radiação necessária para atingir 90% de descoloração ser de 600 W.m^{-2} e não ter sofrido influência da temperatura nestas intensidades de radiações. Para EB e EP a intensidade de radiação mínima foi de 650 W.m^{-2} e temperatura mínima de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 53. Números de dias possíveis por mês para aplicação do processo $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solar.



Os meses de janeiro, fevereiro e março corresponderam aos meses mais favoráveis para aplicação do processo com mais de 24 dias/mês possíveis. A distribuição das chuvas no mês de maio comprometeu a aplicabilidade do processo neste período. Ainda, entre os meses de dezembro e fevereiro, as horas disponíveis com tais intensidades de radiação foram as maiores, das 09:45 às 14:45.

É possível observar nas Figuras 52 e 53, que, apesar do mês de janeiro possuir vários dias de chuva, também apresentou o maior número de dias para possível aplicação do processo. Isto pode ser justificado pelo fato das chuvas na estação de verão geralmente ocorrerem no final da tarde.

Reina (2014) também observou grande diferença na degradação de paracetamol pelo processo foto-Fenton entre as estações. Entretanto, como o trabalho foi realizado na Espanha, localizada no hemisfério norte, os meses mais propícios para aplicação do sistema foi junho, julho e agosto.

Tais resultados demonstram que as características climáticas da região devem ser avaliadas antes da aplicação do processo, em função da influência das estações do ano na disponibilidade de dias com intensidades de radiação e temperaturas ideais para atingir elevadas eficiências de degradação do efluente têxtil.

A cidade de Florianópolis apresentou a maioria dos dias passíveis da aplicação do processo, com exceção dos meses entre abril e julho, o que mostra o grande potencial da implementação do tratamento nesta região. Entretanto, sendo um processo que depende das condições climáticas, seria interessante a associação do uso de lâmpadas UV para serem utilizadas em dias nublados e chuvosos.

Em termos de comparação, EB e EP tiveram ótimos resultados objetivando tratamento preliminar para EB e polimento para EP. O $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicado ao EB resultou na remoção de boa parte da coloração, porém não atingiu os padrões de lançamento. Já o processo aplicado ao EP resultou em um efluente clarificado e com boa sedimentabilidade de sólidos. Para determinar se é mais vantajoso a aplicação do processo como tratamento preliminar ou como polimento, seria necessária a aplicação e avaliação de um processo biológico após o POA para EB. Entretanto, processo oxidativo como polimento mostra-se mais interessante pois a oxidação ocorre apenas em compostos refratários, de difícil degradação, do processo biológico. Assim, teoricamente a degradação de compostos recalcitrantes é mais efetiva pelo POA após o processo biológico.

O $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicado ao EP além de resultar em elevadas eficiências de descoloração, teve efeito coagulante no próprio reator pelo ferro liberado. Esta coagulação observada no POA pode substituir a etapa química comumente utilizada nas estações tratamento convencionais por processo de decantação para remoção dos sólidos, aproveitando o próprio tanque existente.

Apesar das restrições quanto aos dias possíveis de aplicação do processo, este utiliza fonte de energia renovável, sem custos com lâmpada e energia, com aplicação na maior parte do ano. A aplicação do processo é ainda mais interessante em regiões com menores índices pluviométricos, como o Ceará, que possui um dos maiores polos têxteis do país.

5. CONCLUSÕES

Após análise de todos os resultados obtidos no estudo do FeOx/H₂O₂/UV no tratamento de efluentes têxteis, conclui-se que:

- O processo FeOx/H₂O₂/UV teve elevadas eficiências em pH mais próximos à neutralidade (5, 6 e 7). As melhores condições encontradas nos ensaios preliminares de otimização foi razão de [H₂O₂]:[Fe⁺³] igual a 3, pH 5 e concentração de H₂O₂ de 1000 mg.L⁻¹. A coloração dos efluentes influenciou na penetração de radiação, resultando na mesma concentração de peróxido de hidrogênio para EB e EP.
- Dentre as temperaturas analisadas, quanto maior a temperatura, maior a eficiência de descoloração, entretanto a diferença entre a menor e maior temperatura foi pouco significativa, de apenas 6,19 pontos percentuais.
- Todos os sais empregados apresentaram inibição do processo, sendo a mais significativa observada nos sais NaHCO₃ e Na₂CO₃. A inibição dos ânions SO₄²⁻, H₂PO₄⁻ e Cl⁻ foi atenuada pelo uso do complexante oxalato no processo.
- Os processos UV/H₂O₂ e fotólise direta não contribuíram para a degradação do efluente. O processo Fe⁺³/H₂O₂/UV teve eficiência um pouco mais elevada, próximo a 20% de descoloração, porém, bem abaixo da eficiência do processo FeOx/H₂O₂/UV, com descoloração acima de 60%.
- A concentração de peróxido de hidrogênio resultante do ensaio preliminar e a consequente concentração de ferro ([H₂O₂]/[Fe⁺³] = 3) não foi satisfatória em função do consumo total de peróxido após 30 minutos de reação e da elevada quantidade de lodo formado. A adoção de dosagens decrescentes de peróxido e concentração de ferro de 50 mg.L⁻¹, além de manter a reação, diminuiu o consumo de reagentes e a formação de lodo.
- Para EB as eficiências de descoloração mais significativas foram observadas com temperatura acima de 20 °C e intensidades de radiação acima de 650 W.m⁻². Não houve relação entre intensidade de radiação e eficiência de descoloração para EP e sobrenadante em função da interferência da precipitação do ferro na avaliação da real descoloração do efluente de EP.
- O processo operando com energia solar mostrou elevada potencialidade na descoloração dos efluentes com máximas de 78% para EB, 94,4% para EP e 98,9% sobrenadante. Quanto a

mineralização (remoção de COD), as eficiências máximas de remoção foram de 57% para EB e 87% para EP, e médias de 40 e 60% para EB e EP, respectivamente.

- A degradação do complexo após 30 minutos de reação no EP não paralisou a reação e contribuiu para posterior remoção do lodo.
- As maiores diferenças entre os ensaios foram entre dias nublados e ensolarados, principalmente na diminuição da absorvância na faixa UV e na formação do sobrenadante clarificado.
- O uso do tampão não foi interessante pois aumentou a carga orgânica e prejudicou a sedimentação do EB após o tratamento.
- A remoção da DBO_5 não foi expressiva para EB e apresentou um aumento para EP em função da transformação de compostos recalcitrantes em biodegradáveis pelo processo oxidativo.
- A sedimentação do EP formou um sobrenadante clarificado (acima de 90% de descoloração), com baixa absorvância tanto na faixa UV quanto na visível, e com concentração de ferro abaixo do limite imposto pela legislação.
- O processo $FeOx/H_2O_2/UV$ propiciou a redução da toxicidade de EB e aumento para EP, relacionado com os flocos de ferro precipitado. A sedimentação do lodo de EP propiciou na formação de um sobrenadante que atende a legislação quanto ao limite máximo de toxicidade aguda para efluentes têxteis.
- Os meses de janeiro, fevereiro e março corresponderam aos meses mais favoráveis para aplicação do processo, e maio, junho e julho, os piores. A avaliação das características climáticas da cidade de Florianópolis foi importante para determinação da potencialidade da aplicação do processo nesta região. A cidade de Florianópolis é indicada para aplicação do POA solar, porém necessitaria da associação com lâmpadas UV para serem utilizadas em dias nublados e chuvosos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO. **Indústria Têxtil e de Confeção Brasileira**. Brasília. ABIT, 2013, p.44.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática- Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Cladocera, Crustacea): **NBR 12.713**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, n.1, p.322-328, 2009.

ALMEIDA, A. A. **Tratamento de efluente de Indústria Têxtil utilizando processos químicos avançados via reações de Fenton modificadas**. 2013. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

ALVES, J.F. **Aplicação do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de Aterros Sanitários**. 2004. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. **Manual de engenharia têxtil**. Fundação Calouste Gulbenkianv. Lisboa, v. 2, p. 1647, 1987.

ASGHAR, A.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, p. 1-13, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.

Journal of Environmental Chemical Engineering, v.2, p.557-572, 2014.

BADANI, Z.; AIT-AMAR, H.; SI-SALAH, A.; BRIK, M.; FUCHS, W. Treatment of textile wastewater by membrane bioreactor and reuse. **Desalination**, v. 185, n. 1, p. 411-417, 2005.

BAÊTA, B.E.L. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando Reatores Anaeróbios de Membranas Submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP)**. 2012. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Minas Gerais.

BAPTISTA, I.E. **Avaliação da toxicidade de efluentes gerados em um indústria têxtil catarinense**. 2001. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BELTRAME, L.T.C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal.

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.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular**. 2012. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CARRA, I., ORTEGA-GÓMEZ, E., SANTOS-JUANES, L., LÓPEZ, J. L. C., PÉREZ, J. A. S. Cost analysis of different hydrogen peroxide supply strategies in the solar photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 75-81, 2013.

CASTILLO, M.; BARCELÓ, D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation method followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, n. 426, p. 253-264, 2001.

CHO, M.; JEONG, J.; KIM, J.; YOON, J. Photo or Solar Ferrioxalate Disinfection Technology without External Hydrofen Peroxide Supply. **Environmental Engineering Research**, n.5, v.12, p.238-243, 2007.

CHO, M.; LEE Y.; CHUNG H.; YOON, J. Inactivation of *Escherichia coli* by Photochemical Reaction of Ferrioxalate at Slightly Acidic and Near-Neutral pHs. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, p. 1129–1134, 2004.

CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v. 39, n.12, p. 2107–2115, 1999.

CLAUSEN, D.N.; TAKASHIMA, K.; Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n. 8, p. 1896-1899, 2007.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.

CONSEMA/SC – Conselho de Meio Ambiente do Estado De Santa Catarina. Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental.

CONTE, L.O.; SCHENONE, A.V.; ALFANO, O.M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions

close to neutrality. **Journal of Environmental Management**, v.170, p. 60-69, 2016.

CORAL, L.A. **Avaliação da pré-ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas**. 2012. 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CORDI, L.; ASSALIN, M.R.; ALMEIDA, E.S.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Impacto na microbiota do lodo ativado durante a aclimação com diferentes efluentes industriais. **Engenharia Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 03-11, 2010.

COSTA, A.C.R.; ROCHA, E.R.P. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação**. BNDES. Rio de Janeiro, 2009, n.29, p. 159-202.

CPRH – COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. Recife: CPRH/GTZ. 2001. 125 p.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by Fenton process. **Water Research**, v.40, p.3683-3694, 2006.

DEVI, L. G., RAJU, K. A., KUMAR, S. G., RAJASHEKHAR, K. E. Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n.2, p. 341-349, 2011.

DIAS, I.N., SOUZA, B.S., PEREIRA, J.H., MOREIRA, F.C., DEZOTTI, M., BOAVENTURA, R.A., Vilar, V.J. 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.

DIN - Deutsches Institut für Normung. Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)- Teil 37: Bestimmung der Hemmwirkung von Wasser auf das Wachstum von Bakterien (*Photobacterium phosphoreum*; Zellvermehrungs-Hemmtest) (L 37): **DIN 38412-37**. Berlin: DIN, 1999.

DONG, Y.; CHEN, J.; LI, C.; ZHU, H. Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 261-268, 2007.

DOS SANTOS, A.B. **Reductive descolourisation of dyes by thermophilic anaerobic granular sludge**. 2005. 176f. PhD Thesis. Sub-department of Environmental Technology, Wageningen: Wageningen University.

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 synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.277, p. 86-96, 2015.

DUARTE, E.T.F.M.; XAVIER, T.P.; SOUZA, D.R.; MIRANDA, J.A.; MACHADO, A.E.H. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (“Compound Parabolic Concentrator”). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 921-926, 2005.

DURIGAN, M.A.B.; VAZ, S.R.; ZAMORA, P.P; Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

FATMA - Fundação do meio ambiente de Santa Catarina. Portaria da Fundação do Meio Ambiente nº 17, de 18 de abril de 2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências, 2002.

ESTRADA-ARRIAGA, E.B.; ZEPEDA-AVILES, J.A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high

concentration of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **Chemical Engineering Journal**, v.285, p. 508-516, 2016.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina. **Santa Catarina em Dados 2014**. Unidade de Política Econômica e Industrial. – Florianópolis : FIESC , 2014

FILHO, L.A.S.; QUEIROZ, S.N. Emprego formal na Indústria Têxtil Catarinense: Comparativo entre as mesorregiões. In: **Encontro Nacional da ABET**. Curitiba, p.22, 2013.

FREIRE, L.F.A. **Estudo do sistema Fenton-Solar aplicado a remoção de fenol**. 2012. 94f. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Escola de Química-UFRJ, Rio de Janeiro.

FREITAS, A. M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias**. 2008. 93f. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná.

FUZINATTO, C. F. **Avaliação da qualidade da água de rios localizados na Ilha de Santa Catarina utilizando parâmetros toxicológicos e o índice de qualidade de água**. 2009. 245f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GALVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M. **Solar detoxification**. Unesco, 2003. 246 p.

GOMES, L. M. **Estudo da otimização do processo Fenton para o decoloramento de corantes azo**. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.1, p. 71-78, 1999.

GUIMARÃES, J.R.; MANIERO, M.G.; ARAÚJO, R.N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous médium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v.110, p. 33-39, 2012.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Sperman-Karber method for calculation of EC50 and LC50 values in bioassays. **Burlington Research inc.fci. Tecnol**, n.11, v.7, p.114-110, 1977.

HATCHARD, C.G.; PARKER, C.A. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. **Proceedings of Royal Society**. London; v.235, p.518-536, 1956.

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

HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, p.361-377, 1993.

ISO- International Organization for Standardization. Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Stratus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test: **ISO 6341**. USA: ISO, 1996.

JUNIOR, O.M.C.; STRÖHER, A.P.; BARROS, M.A.S.D.; PEREIRA, N.C. Caracterização e Otimização do Tratamento de Efluente Têxtil por Coagulação-Floculação Utilizando Coagulante Natural Tanino. **Ciências Exatas e Naturais**, v.14, n.1, p.79-90, 2012.

KARALE, R. S.; MANU, B.; SHRIHARI, S. Fenton and photo-Fenton oxidation processes for degradation of 3- aminopyridine form Water. Elsevier: **APCBEE Procedia**, Mangalore, p.25-29, 2014.

KLAMERTH, N.; MALATO, S., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison. **Water research**, v. 47, n. 2, p. 833-840, 2013.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. - Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

LAAT, J.D; LE, G.T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$. **Chemosphere**, n. 5, v. 55, p. 715-723, 2004.

LAU, I.W.C.; WANG, P.; FANG, H.H.P. Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation. **Journal Environmental Engineering**, n. 7, v.127, p. 666-669, 2001.

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/ H_2O_2 process. **Chemosphere** , v. 51, p. 901–912, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v.93, 671-698, 1993.

LI, B.; DONG, Y.; WANG, P.; CUI, G. Ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of reactive dyes in the presence of inorganic salts. **Fibers and Polymers**, n.11, v.16, p. 2325-2336, 2015.

LUCAS, M.S.; PERES, J.A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/ H_2O_2 /solar light processes. **Dyes and Pigments**, v.74, p.622-629, 2007.

MALATO, S. BLANCO, J., RICHTER, C., FERNÁNDEZ, P., MALDONADO, M. I. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. **Solar energy materials and solar cells**, v. 64, n. 1, p. 1-14, 2000.

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

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**, n. 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**, n. 266, p.203-212, 2015.

MARTINS, L. **M. Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso**. 2011. 109f. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente)–TROPEN, Universidade Federal do Piauí.

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.

MOREIRA, I.M. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados**. 2011. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental).

Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NAGEL-HASSEMER, M.E. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂- para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil.** 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NOGUEIRA, R.F.P.; SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, n.79, p.384-392, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, M.R.A.S.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, n.2, v.24, p. 188-190, 2001.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. **Science of the Total Environment**, n. 409, p. 4141-4166, 2011.

PARILTI, N.B.; AKTEN, D. Application of Box–Wilson experimental design method for the solar photocatalytic degradation of textile dyestuff with Fe(III)/H₂O₂/solar UV process. **Desalination**, v.260, p.193–198, 2010.

PEREIRA, E.B.; MARTINS, F.R.; ABREU, S.L.; RÜTHER, R. **Atlas brasileiro de energia solar.** INPE. São José dos Campos, p. 60, 2006.

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

PUPO NOGUEIRA, R.F.; TROVÓ, A.G.; MODÉ, D.F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 385-391, 2002.

REINA, A.C.; LÓPEZ, J.L.C.; RUBIO, M.I.M.; JORDÁ, L.S.J.; SÁNCHEZ, J.L.G.; PÉREZ, J.A.S. Effects of environmental variables on the photo-Fenton plant design. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p.469-477, 2014.

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**. 2009. 185f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

RIGA, A., SOUTSAS, K., NTAMPEGLIOTIS, K., KARAYANNIS, V., PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H_2O_2/UV , Fenton, $UV/Fenton$, TiO_2/UV and $TiO_2/UV/H_2O_2$ processes. **Desalination**, v. 211, n.1, p. 72-86, 2007.

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**, n.52, p.13313-13324, 2013.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J., POLO-LÓPEZ, M. I., MOSTEO, R., ORMAD, M. P., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150, p. 619-629, 2014.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Norma Técnica Interna, **NTS 004**. Demanda Química de Oxigênio. São Paulo, 1997.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SMS-SP. Secretaria Municipal da Saúde de São Paulo. Uso do ácido peracético na prática clínica em saúde bucal. São Paulo, p. 14, 2011.

SEBRAE- Serviço Brasileiro de Apoio às Micros e Pequenas Empresas. **Santa Catarina em Números: têxtil e confecção**. Sebrae/SC. Florianópolis, 2010, p. 59.

SENGIL, I. A. OZCAR, M. The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2-3, p. 1369-1376, 2009.

SILVA, M. R. A. **Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton/solar**. 2007. 191f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara.

SMS/SP-SECRETARIA MUNICIPAL DA SAÚDE DE SÃO PAULO. **Uso de ácido peracético na prática clínica em saúde bucal, no âmbito da Secretaria Municipal da Saúde de São Paulo**. Coordenação da Atenção Básica, Área Técnica de Saúde Bucal. São Paulo: SMS, 2011. 14 p.

SOARES, P.A.; SILVA, T.F.C.; MANENTI, D.R.; SOUZA, S.M.A.G.U.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, v.21, p.932-945, 2014.

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.

SOUZA, K.V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOUZA, R.C. **Avaliação da remoção de amoxicilina e cefalexina da urina humana por oxidação avançada (H₂O₂/UV) com vistas ao saneamento ecológico**. 2013. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.56, n.1-2, p.69-80, 2001.

SUNG-HO, K., RICHARD, J.W., JIN-HO, C. Treatment of Petroleum-Contaminated Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. **Chemosphere**, v.37, n.8, p. 1473-1482, 1998.

TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. **Caderno Temático**. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p.485, 2004.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**, n. 100, p.184-189, 2014.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste management**. Nova Iorque, v. 30, n. 11, p. 2113–21, 2010.

VERMA, Y. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. **1**, v. 24, p. 491-500, 2008.

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

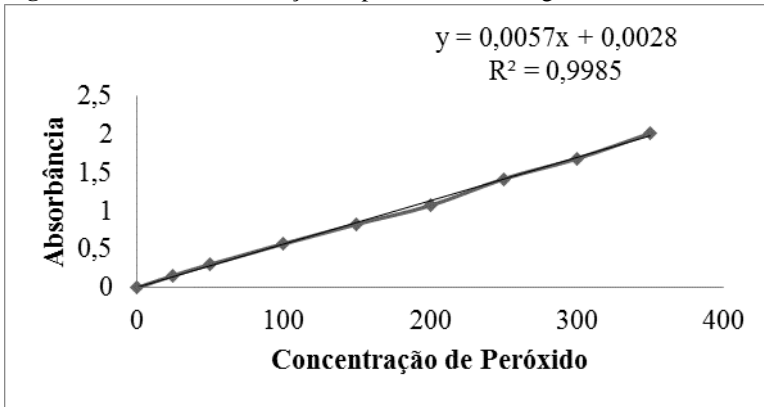
VILLEGAS-NAVARRO, A.; RAMIREZ, Y.M.; SALVADOR, M.S.S.B.; GALLARDO, J.M. Determination of wastewater LC50 of the different process stages of the textile industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 48, p. 56-61, 2001.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. [Tradução Antônio Gimeno] 5. ed. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981, 665 p.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G.A.; PERALTA-ZAMORA, P.P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reúso. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.

ANEXOS

ANEXO I

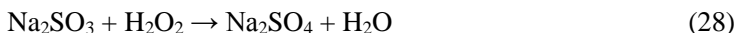
Figura 54. Curva de calibração de peróxido de hidrogênio

APÊNDICES

APÊNDICE I

Neutralização do Peróxido Residual

Ao final da reação fotocatalítica, o peróxido de hidrogênio residual presente nos efluentes tratados foi neutralizado utilizando sulfito de sódio (Na_2SO_3), conforme a Equação 28 (RIBEIRO, 2009):



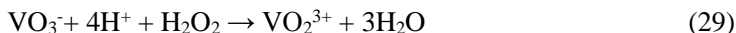
Com base na reação acima e na determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual espectrometricamente ($C_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ em mg.L^{-1}) foi elaborado um cálculo para estimar o volume necessário de uma solução de 50 g.L^{-1} de sulfito de sódio (V , em mL) para neutralizar o H_2O_2 de uma amostra com volume de 10 L.

$$V=0,7411 \cdot C_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

APÊNDICE II

Peróxido Residual

A determinação de peróxido residual foi realizada de acordo com metodologia proposta por Oliveira et al. (2001). O método baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido levando a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) conforme a Equação 29:



A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em 5,56 mL de H_2SO_4 9 mol.L^{-1} em chapa aquecedora. Após diluída, completou-se o volume até 100 mL com água destilada.

Para a leitura das concentrações de peróxido foram adicionados 4 mL de solução de vanadato e 2 mL de amostra em um tubo de ensaio. A coloração resultante Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000 no comprimento de onda de 446 nm. Foi elaborada uma curva

de calibração com a solução de vanadato de amônio e concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio (0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg.L⁻¹).