

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Maraíssa Silva Franco

**Estudo da Otimização do Processo H_2O_2/UV para o
Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil**

SÃO CARLOS
2010

MARAÍSSA SILVA FRANCO

**Estudo da Otimização do Processo H_2O_2/UV para o
Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Química Analítica

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos
2010

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por oferecer tudo o que precisei para a conclusão dessa etapa.

Ao meu orientador, Prof. Eduardo, pela oportunidade, paciência e dedicação; acrescentando sempre mais para minha formação acadêmica.

A todos os pesquisadores e técnicos dos laboratórios LQA e Laboratório de Química Analítica Ambiental e Ecotoxicologia, que ajudaram, gentilmente, com a realização dos experimentos.

Aos meus amigos de laboratório Larissa, Luana e Ulisses, que além de compartilhar conhecimentos, compartilharam ótimos momentos de descontração e amizade.

Aos amigos da graduação que se fizeram presente durante o mestrado.

Ao Rô, que não só me fez acreditar, como acreditou junto comigo, superando as dificuldades e dividindo as alegrias.

Aos meus pais e minhas irmãs Maressa e Kelytta, que além do apoio diário, confiaram e me estimularam a sempre seguir em frente.

RESUMO

FRANCO, M. S. **Estudo da Otimização do Processo H₂O₂/UV para o Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil**. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis possuem como características elevada DQO, alta concentração de matéria orgânica não-biodegradável e intensa coloração, já que em média 12% do total de corantes utilizados são perdidos durante a produção. Os azo-corantes são os mais utilizados por possuírem uma alta aderência ao tecido, resistência à luz solar e a processos químicos. Estes corantes possuem como agravante o fato de serem quimicamente resistentes aos métodos de tratamentos biológicos convencionais. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido estudados como uma alternativa promissora para o tratamento de substâncias tóxicas, refratárias e não-biodegradáveis. O presente trabalho tem como objetivo tratar um efluente de uma indústria têxtil utilizando o processo H₂O₂/UV para o descoramento dos corantes da família Remazol presentes, otimizando o processo a fim de se obter um efluente com características que facilitem o tratamento biológico. Para tanto, elaborou-se um planejamento experimental, com a finalidade de se estimar os efeitos das variáveis independentes pH, temperatura e concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Em seguida, foi possível ajustar-se um modelo polinomial aos dados obtidos. A condição ótima de tratamento para as variáveis independentes foi: pH=12,3; temperatura = 52°C e [H₂O₂] = 3,1 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. As variáveis-resposta observadas foram a remoção de cor (por meio da integração da área dos espectros na região do visível) e a concentração de peróxido de hidrogênio residual (método do vanadato de amônio). Para o efluente tratado com H₂O₂/UV, obteve-se uma remoção de cor de aproximadamente 80%, e para a fotólise direta obteve-se um valor de aproximadamente 75%, ambas com duas horas de irradiação. Para o processo H₂O₂/UV obteve-se uma cinética de primeira ordem, com constante de velocidade igual a (1,5 ± 0,36) × 10⁻² min⁻¹; para a fotólise, obteve-se uma cinética de segunda ordem com $k = (2,3 \pm 0,36) \times 10^{-2}$ u.a.⁻¹ min⁻¹. A razão DQO/DBO não apresentou variação significativa para ambos os processos, mantendo o efluente dentro da faixa 5,0 < DQO/DBO > 2,5. A análise de carbono total foi concordante com os ensaios de DQO, não havendo mudanças significativas. No entanto, pôde-se observar, por meio de análises cromatográficas, que o processo H₂O₂/UV, aparentemente, foi responsável por uma maior degradação dos compostos presentes no efluente.

Palavras-chave: POA. H₂O₂/UV. Planejamento experimental. Corante.

ABSTRACT

FRANCO, M. S. **Optimization Study of the H₂O₂/UV Process for Decolorization of a textile industry wastewater**. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The wastewaters generated by the textile industry are known for their high COD, high concentration of non-biodegradable organic matter, and strong color, once approximately 12% of the dyes are lost during production. Azo dyes are the most used due to their high adherence to the fabrics, resistance to sunlight and to chemical processes. Those dyes have also the drawback of being resistant to conventional biological methods. Advanced Oxidation Processes (AOP) have been studied as a promising alternative for treating toxic, refractory, and non-biodegradable pollutants. The present work is aimed at treating the wastewater of a textile industry by the H₂O₂/UV process in order to remove the color due to the Remazol dyes present, as well as optimizing the process in order to obtain a wastewater easier to be biologically treated. For that purpose, an experimental design was performed to assess the effects of independent variables pH, temperature, and hydrogen peroxide concentration. Next, a polynomial model was fit to the obtained data. The optimum treatment condition was: pH = 12.3; temperature = 52°C, and [H₂O₂] = 3.1 × 10⁻⁴ mol L⁻¹. The response variables were color removal (measured by the area under the spectra obtained in the visible region) and the residual concentrations of H₂O₂ (vanadate method). Color removals of approximately 80 and 75% were achieved, for H₂O₂/UV and direct photolysis, respectively, both after two hours of irradiation. The decolorization kinetics of the H₂O₂/UV process followed a first order model, with a constant (*k*) of (1.5 ± 0.36) × 10⁻² min⁻¹, while the effluent treated with the direct photolysis showed a second order behavior, with *k* = (2.3 ± 0.36) × 10⁻² u.a.⁻¹ min⁻¹. The COD/BOD ratio remained practically unchanged for both process, in the range of 5.0 < COD/BOD > 2.5. COT analyses were in agreement with COD ones, with no significant changes. However, it could be observed in the chromatographic analyses that the H₂O₂/UV process, apparently, was responsible for a greater degradation of the compounds present in the studied wastewater.

Key-words: AOP. H₂O₂/UV. Experimental design. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processos envolvidos na fabricação de produtos têxteis e os poluentes gerados em cada etapa. Adaptado de Santos et al. (2007).	16
Figura 2. Estrutura química típica de um corante azo.	18
Figura 3. Estrutura típica de um corante antraquinônico.	19
Figura 4. Estrutura típica de um azo-corante Remazol.	20
Figura 5. Esquema representativo do planejamento composto central, adaptado de Cho e Zoh (2007): ● Pontos fatoriais, ● Ponto central e ● Pontos axiais.	33
Figura 6. Unidade reacional utilizada para o tratamento.	33
Figura 7. Fluxograma referente ao processo de extração. Adaptado de Czuczwa et al. (1987) e Goldberg e Weiner (1980).	37
Figura 8. Espectros referentes ao efluente têxtil em diferentes pHs.	39
Figura 9. Curva de calibração para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual pelo método do vanadato de amônio.	40
Figura 10. Cubo representando o planejamento fatorial 2^3 , para a variável resposta remoção de cor. O vértice em destaque é referente ao menor valor da área do espectro.	41
Figura 11. Gráficos bidimensionais relacionados à variável-resposta concentração residual de H_2O_2 , correlacionando: (a) pH \times temperatura, (b) pH \times H_2O_2 e (c) temperatura \times H_2O_2 . .	47
Figura 12. Gráficos bidimensionais relacionados à variável-resposta remoção de cor, correlacionando: (a) pH \times temperatura, (b) pH \times $[H_2O_2]$ e (c) temperatura \times $[H_2O_2]$	48
Figura 13. Descoramento do efluente ao longo de 180 minutos de reação.	49
Figura 14. Gráfico do decaimento da concentração residual de H_2O_2 ao longo de 120 minutos, com reposição de H_2O_2 em 60 minutos.	50
Figura 15. Cinética do descoramento do efluente utilizando H_2O_2/UV como tratamento. As linhas vermelhas correspondem aos limites de confiança a 95%.	50
Figura 16: Cinética do descoramento do efluente utilizando a fotólise como tratamento. As linhas vermelha correspondem aos limites de confiança a 95%.	51
Figura 17. Variação dos valores da DQO ao longo dos tratamentos: ■ H_2O_2/UV e ▲ Fotólise.	52

Figura 18. Concentração de carbono orgânico total ao longo de 120 minutos de tratamento: ■ H ₂ O ₂ /UV e ▲ Fotólise.	53
Figura 19. Gráfico do MOC ao longo de 120 minutos de tratamento: ■ H ₂ O ₂ /UV e ▲ Fotólise.	54
Figura 20. Cromatogramas (CG/DIC): (a) efluente bruto, (b) após fotólise e (c) após H ₂ O ₂ /UV. Tempo de tratamento: 120 min.	56
Figura 21: Gráfico relacionando a porcentagem de área total e o tempo de retenção por CG/DIC. ■ Bruto, ■ Fotólise e ■ H ₂ O ₂ /UV.	57
Figura 22: Gráfico relacionando a porcentagem da área total dos picos e o tempo de retenção por CLAE/DAD. ■ Bruto, ■ Fotólise e ■ H ₂ O ₂ /UV.	58
Figura 23: Cromatogramas obtidos por meio de CLAE/DAD para os efluentes (a) bruto, (b) submetidos à fotólise direta e (c) ao tratamento H ₂ O ₂ /UV.....	59
Figura 24. Análise da robustez dos tratamentos: —◆— Bruto, —■— Fotólise, —▲— H ₂ O ₂ /UV.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modificações nas cores de alguns azo-corantes por meio da introdução de grupos auxocromos.....	18
Tabela 2. Classificação dos sistemas de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de Huang (1993).....	24
Tabela 3. Matriz de experimentos referente a um planejamento fatorial 2^3	31
Tabela 4: Tabela referente ao planejamento experimental exploratório em torno da menor cor residual obtida por meio do planejamento 2^3	41
Tabela 5. Valores codificados e os respectivos valores reais para cada variável no planejamento composto central.	42
Tabela 6. Matriz do planejamento composto central, com os resultados obtidos para as variáveis-resposta remoção de cor e $[H_2O_2]$ residual.	43
Tabela 7. Tabela ANOVA para a variável-resposta concentração residual de H_2O_2	44
Tabela 8. Tabela ANOVA para a variável-resposta % de remoção de cor.	45
Tabela 9. Valores estimados para o ponto ótimo de tratamento considerando-se a concentração residual de H_2O_2	46
Tabela 10: Valores obtidos para os ensaios de DQO e DBO para o efluente bruto, tratado com H_2O_2/UV e fotólise.	52
Tabela 11. Valores referentes as áreas totais obtidas por CG/DIC.....	55
Tabela 12. Valores referentes as áreas totais obtidas por CLAE/DAD.	58

LISTA DE ABREVIATURAS

CE ₅₀	Concentração de Efeito a 50% dos organismos-teste (%)
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)
COT	Carbono Orgânico Total (mg L ⁻¹)
DAD	Detector de Arranjo de Diodos
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg L ⁻¹)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIC	Detector de Ionização de Chamas
CG	Cromatografia Gasosa
IG	Índice de Germinação (%)
MOC	Mean Oxidation Number of Carbon
MQ	Média Quadrática
POA	Processos Oxidativos Avançados
SQ	Soma Quadrática

SUMÁRIO

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
<i>I.1- Poluição das Águas</i>	11
<i>I.2- Características dos Efluentes Têxteis</i>	13
<i>I.3 - Corantes</i>	15
<i>I.4- Tratamento de Efluentes Têxteis</i>	20
<i>I.4.1 -Tratamentos Biológicos</i>	21
<i>I.4.2 - Tratamentos Físico-Químicos</i>	22
<i>I.4.3 –Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	23
<i>I.4.3.1 - H₂O₂</i>	25
<i>I.4.3.2 - O₃/H₂O₂</i>	25
<i>I.4.3.3 - H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)</i>	25
<i>I.4.3.4 - H₂O₂/Fe²⁺/UV (Foto-Fenton)</i>	26
<i>I.4.3.5 - H₂O₂/UV</i>	27
II. OBJETIVOS E METAS	29
<i>II.1- Objetivos</i>	29
<i>II.2- Objetivos específicos</i>	29
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	30
<i>IV.1- Características do Efluente Estudado e Tratamento Atual</i>	30
<i>IV.2- Planejamento Experimental</i>	31
<i>IV.2.1-Planejamento Fatorial (2³)</i>	31
<i>IV.2.2-Planejamento Composto Central</i>	32
<i>IV.3- Unidade Reacional</i>	33
<i>IV.4- Análises</i>	34
<i>IV.4.1-Descoramento</i>	34
<i>IV.4.2- DQO/DBO</i>	34
<i>IV.4.3- Carbono Orgânico Total</i>	34
<i>V.4.4- Número de oxidação médio do carbono (MOC)</i>	34
<i>IV.4.5- Determinação da concentração de Peróxido de Hidrogênio Residual</i>	35

<i>IV.4.6- Determinação das constantes cinéticas</i>	35
<i>IV.4.7- Ecotoxicidade</i>	36
<i>VI.4.8- Extração Líquido-Líquido</i>	37
<i>VI.4.9- Análises Cromatográficas</i>	38
<i>IV.4.9.1- GC-DIC</i>	38
<i>IV.4.9.2- CLAE-DAD</i>	38
<i>IV.4.10- Robustez</i>	38
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
<i>V.1- Experimentos Iniciais</i>	39
<i>V.2- Planejamento de Experimentos</i>	40
<i>V.2.1- Planejamento Fatorial 2³</i>	40
<i>V.2.2-Planejamento Composto Central</i>	42
<i>V.3- Cinética do H₂O₂ e Descoramento para o processo H₂O₂/UV e fotólise</i>	49
<i>V.4- Análise da Biodegradabilidade do Efluente Tratado com H₂O₂/UV e Fotólise</i>	51
<i>V.5- Carbono Orgânico Total</i>	53
<i>V.6- Ecotoxicidade do Efluente</i>	54
<i>V.7- Análises Cromatográficas</i>	55
<i>V.7.1- CG/DIC</i>	55
<i>V.7.2- CLAE/DAD</i>	57
<i>V.8- Robustez</i>	60
VI. CONCLUSÕES	61
VII. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	62
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1- Poluição das Águas

Mesmo sabendo-se da pouca quantidade de água doce disponível no planeta (algo em torno de 0,3%), a água, em um passado não muito remoto, foi considerada um recurso natural renovável e abundante. Somente as regiões áridas e semi-áridas possuíam um controle mais rigoroso para ordenar a utilização e o aproveitamento da água, enquanto que a maior parcela da população mundial não tinha consciência de economia e conservação.

Com o intenso crescimento populacional e a necessidade de desenvolvimento dos processos produtivos durante o século passado, a demanda pela água passou por um aumento significativo, forçando drásticas mudanças no conceito de “recurso renovável e abundante”.

Declarada então a preocupação para a conservação da água no planeta, as autoridades do mundo inteiro iniciaram planos com a intenção de se reduzir ou controlar o uso dos recursos hídricos. A França iniciou em 1964 medidas legislativas para a criação de um novo modelo de administração de seus recursos hídricos.

No Brasil, país detentor de 12% do total de água doce disponível no mundo, a situação não foi diferente. Além da criação de cursos para capacitação e formação de novos técnicos para o setor, houve a criação de um programa jurídico, com a finalidade de propiciar um processo justo e eficiente de gestão das águas.

A Lei Federal nº 9.433/97, conhecida como Lei das Águas, instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e regulamentou o preceito contido no seu Art. 21 inciso do XIX da Constituição Federal, o qual determina que compete à União: “instituir sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos e definir critérios de outorga de direitos de seu uso”.

No Art 1º do Capítulo I da Lei nº 9.433/97, a nova concepção sobre a disponibilidade e a preocupação com o manejo dos Recursos Hídricos se tornam evidentes. Uma das princi-

país considerações tratadas neste Artigo é a definição da água como um “bem público” e, conseqüentemente, que deve ser repartida com o intuito de atender aos interesses coletivos de toda população.

Tão preocupante quanto a questão da quantidade de água disponível, é a questão da qualidade desta água. O grande volume de efluentes descartados de maneira inadequada nos corpos hídricos é um dos responsáveis pela deterioração desses mananciais.

Esses resíduos podem ser provenientes de fontes poluidoras classificadas como pontuais (lançamento de esgotos domésticos ou industriais, efluentes gasosos industriais, aterro sanitário de lixo urbano etc.) ou difusas (agrotóxico aplicados na agricultura e dispersos no ar, gases expelidos do escapamento de veículos automotores etc.), sendo as fontes pontuais mais facilmente identificadas e controladas (BRAGA et al., 2007).

O desenvolvimento industrial, o qual busca atender às necessidades crescentes da população, é responsável por um intenso descarte de resíduos gerados ao longo dos processos (SOEIRA, 2007) e, por conseqüência, uma das principais fontes poluidoras.

Como poluição, entende-se qualquer alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera. As variações na qualidade do ar, solo e água são, portanto, os principais parâmetros usados para identificar o grau de poluição, sendo que o sistema aquático é o que mais sofre com as atividades constantes da sociedade moderna (KUNZ et al., 2002).

O Art. 4º do Capítulo II da Resolução CONAMA 357/05 classifica as águas doces em 4 classes diferentes, destinando o uso destas para atividades compatíveis com suas características. O Parágrafo Único do Capítulo II define que “as águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em uso menos exigente, desde que este não prejudique a qualidade da água, atendidos outros requisitos pertinentes”.

A água pode apresentar coloração proveniente de fenômenos naturais, como por exemplo, presença de substâncias húmicas, íons metálicos naturais (tais como ferro e manganês) e também a presença de plâncton. A coloração artificial é resultado das descargas de

corantes e pigmentos originados nos diversos processos indústrias, entre os quais podem ser citados os têxteis, farmacêuticos e químicos.

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

O problema da poluição em corpos hídricos vem se acentuando ao longo dos anos e, nas últimas duas décadas, a preocupação com a remediação e controle da poluição tornou-se tema de vários estudos e trabalhos realizados.

1.2- Características dos Efluentes Têxteis

A atividade da indústria têxtil é responsável pela geração de um grande volume de efluentes líquidos.

Os resíduos referentes a essa atividade industrial são, geralmente, de elevada complexidade devido à alta concentração de matéria orgânica, presença de materiais não-biodegradáveis, substâncias tóxicas, detergentes, soda, óleos e graxas (RODRIGUEZ et al., 2002).

As disparidades entre a produção em pequena e grande escala dependem apenas do tipo de tecnologia empregada, mas a problemática de todas se concentra na utilização de grande volume de água, alcançando valores de 300 L kg⁻¹ (EL-DEIN et al., 2006) e de insumos, entre os quais os corantes são os mais prejudiciais (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

De acordo com Santos (2007), as principais etapas de um processo têxtil são:

➤ Engomagem: o primeiro passo da confecção. Agentes como amido, álcool polivinílico (PVA), dentre outros, são adicionados para aumentar a resistência das fibras e diminuir sua quebra.

- Desengomagem: etapa do processo responsável em remover materiais remanescentes da engomagem, antes da tecelagem.
- Desemulsificação: remoção de impurezas das fibras através do uso de soluções alcalinas, como hidróxido de sódio, que tem a finalidade de hidrolisar óleos naturais, gorduras, graxas e surfactantes, bem como emulsificar e suspender impurezas no banho de limpeza.
- Branqueamento: remoção de cores indesejadas nas fibras por meio de produtos químicos como hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.
- Merceirização: processo químico contínuo para aumentar a habilidade de pigmentação, melhorando assim o processo de tingimento por meio da aplicação de uma solução alcalina concentrada e posterior lavagem das fibras com uma solução ácida.
- Tingimento: processo de adição de cor às fibras, o qual pode ser feito de forma contínua ou em batelada. Normalmente requer grandes volumes de água no processo de lavagem das fibras.

Em cada etapa do processo têxtil, vários tipos de poluentes podem ser liberados, como pode ser observado na Figura 1.

I.3 - Corantes

São substâncias capazes de fixarem-se às fibras, absorvendo determinados comprimentos de onda da luz ordinária e emitindo o restante.

Até a primeira metade do século XIX, todos os corantes eram provenientes de fontes naturais como, por exemplo, raízes, folhas, frutos e flores de várias plantas. O primeiro relato do uso de corantes sintéticos foi feito em 1856 na Inglaterra, e desde então, o uso deles na indústria passou por um crescimento notável. Segundo Rai et al. (2008), mais de 10.000 corantes estão disponíveis comercialmente e mais de 7×10^5 t de corantes são produzidos anualmente.

O Brasil sempre teve uma posição notável na produção de corantes. A madeira pau-brasil, altamente explorada na época do descobrimento, foi fonte importante de corante avermelhado. Também durante o século XIX, foi um dos principais produtores de índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

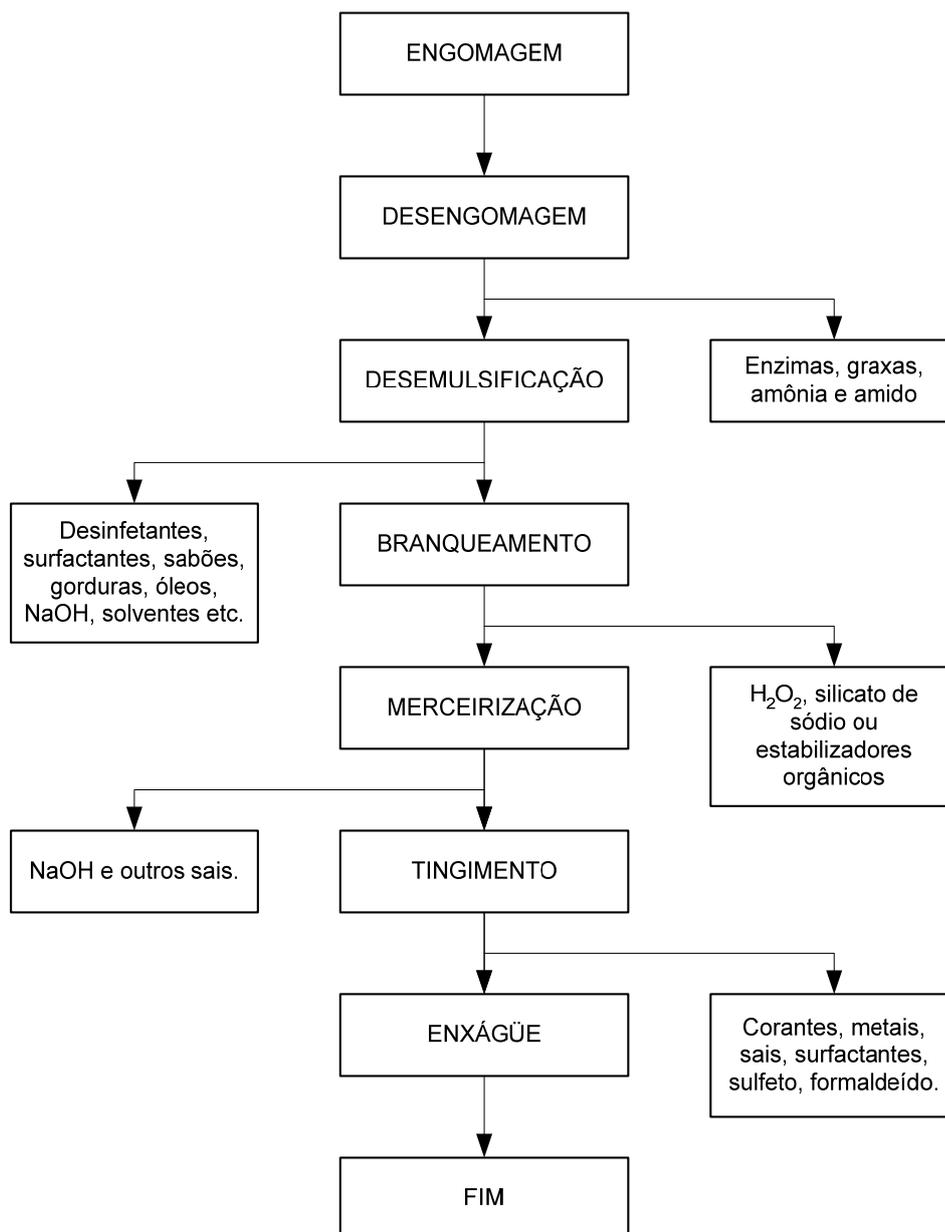


Figura 1. Processos envolvidos na fabricação de produtos têxteis e os poluentes gerados em cada etapa. Adaptado de Santos et al. (2007).

Além da indústria têxtil, os corantes são muito empregados como aditivos em alimentos, na indústria farmacêutica, de cosméticos e artefatos de couro e plástico. Alguns deles, como é o caso do corante Butter Yellow, apresenta atividade carcinogênica em animais, e, portanto, o uso deste para fim alimentício foi proibido (SASAKI et al., 2002).

A fixação dos corantes às fibras ocorre em meio aquoso e, basicamente, 4 tipos de ligações estão envolvidas: ligações de van der Waals, iônicas, covalentes e de hidrogênio.

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), as principais características dessas ligações são:

- Ligações de van der Waals: a aproximação máxima entre os orbitais π do corante e da molécula da fibra permite um forte “ancoramento” do corante sobre a fibra, por um processo de afinidade. Esta atração ocorre fortemente se as moléculas dos corantes forem lineares, longas e/ou achatadas.
- Ligações iônicas: o tingimento ocorre por meio das interações entre os centros positivos dos grupamentos amino e carboxilatos, presentes na fibra, e a carga iônica da molécula do corante.
- Ligações covalentes: há uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo o grupo reativo (eletrofílico) e resíduos nucleofílico presentes nas fibras.
- Ligações de hidrogênio: são de átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra.

A fixação ocorre por meio de um grupo presente nas moléculas dos corantes denominado de grupo funcional; já a coloração ocorre pela presença de um grupo cromóforo.

De acordo com sua estrutura química (grupos funcionais), os corantes podem ser classificados como azóicos, antraquinônicos, indigóides etc. (XU et al., 2004). Entre os 12 grupos cromóforos existentes, mais de 50% dos corantes utilizados na indústria pertencem à classe dos azo-corantes (WANG et al., 2002), pois estes possuem uma alta aderência aos tecidos, resistência à luz solar e aos vários processos químicos (WOJNÁROVITS et al., 2008).

Como característica principal, observa-se a presença do grupo azo, que consiste em uma ligação dupla entre átomos de nitrogênio ($-N=N-$) ligados a um grupo aromático (WANG et al., 2003). De acordo com o número destes grupos, os corantes são denominados monoazo, diazo, triazo etc. A Figura 2 apresenta uma estrutura típica de um azo-corante.

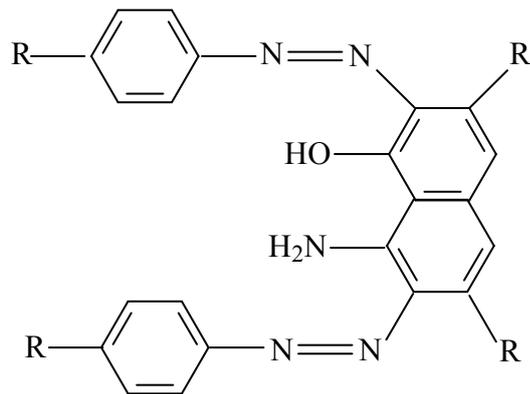


Figura 2. Estrutura química típica de um corante azo.

As cores de um azo-corante e suas intensidades podem ser modificadas com a introdução de grupos auxocromos na molécula. Na Tabela 1, pode ser observada a mudança na coloração e os respectivos grupos auxocromos responsáveis.

Tabela 1. Modificações nas cores de alguns azo-corantes por meio da introdução de grupos auxocromos.

Estrutura	Cor observada
	Verde-limão
	Amarelo
	Vermelho
	Azul

Obs.: Grupos auxocromos

O grupo cromóforo antraquinônico (Figura 3) representa a segunda classe de corantes de maior aplicabilidade. Estes são a base de muitos corantes dispersos (HAO et al., 2000), sendo também de difícil descolorimento, devido à sua estrutura aromática conjugada (XU et al., 2006).

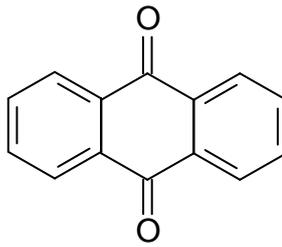


Figura 3. Estrutura típica de um corante antraquinônico.

Uma segunda classificação é baseada na forma de aplicação dos corantes sobre os tecidos. As principais classes são:

➤ Corantes reativos: têm como característica a presença de um grupo nucleofílico capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas e com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas (CATANHO et al., 2006). Os principais grupos reativos encontrados nos corantes são clorotriazina e vinilsulfona. Geralmente, são produzidos por sínteses químicas, tendo como subprodutos sais, intermediários de pequena massa molar e compostos residuais. Os sais e os compostos residuais devem ser eliminados antes do processo de secagem, pois estes reduzem a pureza dos corantes reativos (HE et al., 2008).

➤ Corantes diretos: constituídos de sais de ácidos colorados, podendo tingir em banho salino, neutro ou ligeiramente alcalino, as mais comuns fibras têxteis, com exceção do acetato, triacetato, do acrílico e do poliéster. Geralmente são solúveis em água e se ligam à fibra protéica por ligações de van der Waals (ARAÚJO, 2006).

➤ Corantes dispersos: são preparados sob a forma de pó finíssimo, insolúveis em água, formando uma emulsão montada sobre a fibra têxtil. Assim, a uma determinada temperatura, a fibra incha e se abre, possibilitando a penetração do corante em suspensão, o qual se fixa após certo tempo, tendo, então, um tingimento por pigmentação.

➤ Corantes à tina (ou à cuba): são insolúveis em água. Através de redução em meio alcalino, formam um produto solúvel chamado leuco-derivado (cuja solução se denomina “tina”) que, por meio da oxidação posterior, é fixado sobre a fibra, com reprodução do corante insolúvel.

Podem ser citados ainda os corantes de enxofre, sulfurosos, sobre mordentes entre outros. Contudo, dentro de toda essa classificação, os reativos são os mais utilizados atualmente. Cerca de 60% dos corantes do grupo azo são também classificados como reativos.

Dentre os azo-corantes reativos mais usados, encontram-se os da família Remazol, representados na Figura 4. Em sua estrutura, encontra-se o grupo sulfato-etilsulfônico ($\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) que, quando hidrolisado, forma um grupamento vinilsulfônico ($\text{SO}_2\text{CH=CH}_2$).

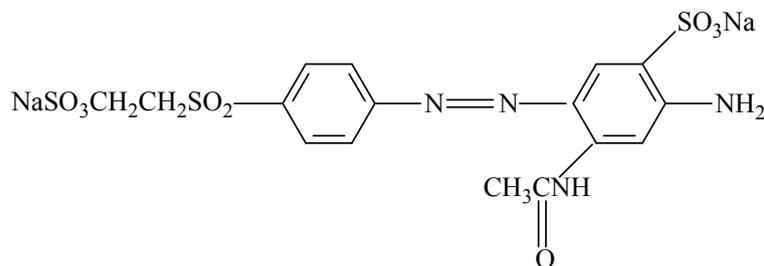


Figura 4. Estrutura típica de um azo-corante Remazol.

1.4- Tratamento de Efluentes Têxteis

Para se avaliar o desempenho de um tratamento de efluente têxtil, é preciso entender a diferença que há entre os termos descolorimento e degradação de corantes.

Alguns processos são capazes de degradar um determinado efluente quebrando as ligações da molécula dos corantes, porém, pode não haver alteração da cor. Quando a degradação ocorre no grupo cromóforo ocorre o descolorimento do efluente. No entanto, em ambos casos, a toxicidade pode ser ainda maior no efluente tratado do que no efluente inicial, podendo não ocorrer alteração na concentração da matéria orgânica. Quando existe a degradação completa da matéria orgânica produzindo CO_2 , H_2O e outras moléculas oxidadas, pode-se dizer que houve a mineralização do efluente (HAO et al., 2000).

O descolorimento dos efluentes têxteis antes da sua disposição final vem sendo um dos principais desafios enfrentado pelas indústrias. Quando descartados sem o devido tratamento, a intensa coloração causa uma perturbação na vida aquática, além de ser fonte de poluição estética e de eutrofização (PRIGIONE et al., 2008). De acordo com Banat (1996), concentrações menores do que 1 mg L^{-1} , para alguns corantes, são suficientes para causar os problemas mencionados.

Todos os processos existentes não possuem a mesma eficiência para o tratamento de todos os tipos de corantes, devido à grande diversidade molecular que estes apresentam. Sendo assim, é necessário estudar caso a caso e nunca descartar a possibilidade de acoplamento entre as tecnologias.

1.4.1 - Tratamentos Biológicos

A degradação biológica de poluentes orgânicos ocorre na presença de comunidades microbianas heterogêneas com predominância das bactérias. Os processos que ocorrem naturalmente no ambiente aquático seguem os mesmos princípios que os observados nos sistemas biológicos de tratamentos de efluentes. No entanto, devido à alta concentração microbiana, condições ideais de nutrientes e energia presentes nos sistemas de tratamento, estes possibilitam uma alta taxa de biodegradação, resultando assim em menores tempos de tratamento.

O tratamento biológico apresenta algumas vantagens sobre as outras técnicas, como por exemplo, a capacidade de mineralização dos compostos orgânicos, transformando-os em CO_2 e H_2O (tratamento aeróbio) e em CO_2 e CH_4 (tratamento anaeróbio), com baixos custos de implantação, manutenção e operação dos sistemas (DUTTA et al., 2001).

Nos sistemas aeróbicos de tratamento, o poluente orgânico atua como doador de elétrons e o oxigênio como receptor final de elétrons. A grande diferença de potencial de redox entre receptor e o doador permite que as moléculas orgânicas sejam oxidadas a CO_2 com grande produção de ATP, permitindo assim um crescimento acentuado microbiano neste processo (SANT'ANNA, 2007).

Esses tipos de tratamento respondem de maneira distintas para os vários tipos de poluentes existentes, necessitando de um controle rígido para as condições ótimas de temperatura, pH e nutrientes, além de ocupar grandes áreas.

Mesmo com a existência de muitos microorganismos capazes de clivar as ligações dos grupos cromóforos e dos auxocromos de alguns corantes, poucos conseguem a sua completa mineralização.

A dificuldade em se obter resultados significativos nos processos biológicos de tratamento para efluentes coloridos, decorre do fato dos corantes serem resistentes aos métodos de tratamentos biológicos convencionais (SHU et al., 2005), devido à sua complexidade estrutural. O valor da razão DBO_5/DQO , que indica a biodegradabilidade de compostos orgânicos, para os corantes é geralmente menor que 0,1 (CHIOU et al., 2006).

Os azo-corantes são pouco biodegradáveis em condições aeróbicas, e quando submetidos à degradação anaeróbica, a possibilidade de degradação de corantes reativos que contêm o grupo azo é maior. Este processo leva à formação de aminas intermediárias, as quais são altamente carcinogênicas (CHEN; ZHU, 2007). Já os corantes reativos que possuem o grupo cromóforo antraquinona são mais resistentes à degradação, devido a sua estrutura contendo anéis conjugados.

Pesquisadores revelaram que alguns microrganismos (fungos e bactérias), sob certas condições ambientais, são capazes de transformar azo-corantes em substâncias incolores por meio da ação de enzimas como as ligninases, Mn-peroxidases ou lacases (STOLZ, 2001). Porém, de acordo com Bali e Karagözoglu (2007), tratamentos utilizando enzimas para a degradação de corantes têm sido pouco aplicados.

1.4.2 - Tratamentos Físico-Químicos

Os tratamentos físico-químicos, como a coagulação, a floculação e adsorção em carvão ativado, ozonização entre outros (GEORGIOU et al., 2002), apresentaram melhores resultados quando comparados com os biológicos. Porém, uma série de problemas pode ser identificada quando se faz a opção de utilizar esses tipos de tratamentos: produção de lodo residual significativa (MERIÇ et al., 2005), excesso de reagentes químicos e elevados custos para implantação do sistema e manutenção.

O processo de coagulação/floculação/sedimentação possui aplicabilidade para diversos tipos de efluentes industriais, mas na remoção de corantes solúveis a eficiência é baixa, sendo utilizados somente como pré-tratamento para outras técnicas.

As tecnologias citadas como forma de minimizar os efeitos prejudiciais dos corantes lançados no meio ambiente possuem ainda o agravante de não os mineralizar, transferindo-os somente da fase líquida para a fase sólida (SCHRANK et al., 2007).

Alguns tratamentos físico-químicos também são responsáveis pela formação de subprodutos altamente carcinogênicos, como ocorre no caso do descolorimento a partir de oxidação química com hipoclorito de sódio, o qual é responsável pela formação de aminas aromáticas.

A possibilidade da completa transformação dos corantes a dióxido de carbono, água e alguns íons inorgânicos é responsável pelo grande número de estudos realizados na área dos processos oxidativos. A incineração exemplifica um dos processos oxidativos mais comumente utilizados, conhecidos como processos oxidativos tradicionais. Porém, nesse caso, para se obter a completa mineralização, é necessário o uso de altas temperaturas, aumentando o custo do procedimento e apresentando riscos operacionais significativos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se tornando uma alternativa promissora para o tratamento de substâncias tóxicas, refratárias e não-biodegradáveis (GHISELLI et al., 2004).

1.4.3 – Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados tiveram início em 1972, quando Fujishima e Honda relataram a degradação fotocatalítica utilizando eletrodos de TiO_2 (BESSA et al., 2001). Em 1998, foi lançado nos EUA o Handbook of Advanced Oxidation Processes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), acelerando ainda mais a disseminação da importância destes processos.

A mineralização dos compostos orgânicos ocorre por conta da ação de espécies transientes, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Sabe-se que o potencial de oxidação deste radical é de 2,80 V, menor apenas que o do flúor (3,03 V) (HINCAPIÉ et al., 2005).

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Além disso, a formação de $\bullet\text{OH}$ pode ocorrer tanto na presença quanto na ausência da radiação UV, dependendo do processo empregado. Alguns exemplos podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação dos sistemas de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de Huang (1993).

Sistemas	Sem Irradiação	Com Irradiação
Homogêneos	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ • O_3/OH^- • $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton) 	<ul style="list-style-type: none"> • O_3/UV • $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ • Feixe de elétrons • $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ • UV/US
Heterogêneos	<ul style="list-style-type: none"> • Eletro-Fenton 	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ • $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Além da total mineralização dos poluentes, os Processos Oxidativos Avançados possuem uma cinética de reação elevada devido ao seu alto poder oxidante, podem ser utilizados como pré ou pós-tratamento, possibilitam tratamento *in-situ*, transformam compostos refratários em compostos biodegradáveis, geralmente não necessitam de pós-tratamento e, devido ao baixo consumo de energia, acarretam menores custos.

Outra característica fundamental é a não-seletividade desses processos, podendo degradar inúmeras variedades de poluentes (DANESHVAR et al., 2003), independentemente de estarem em fase aquosa, fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

No entanto, os POAs podem ter sua eficiência altamente comprometida se, no meio racional, estiverem presentes substâncias capazes de “seqüestrar” os radicais hidroxilas, como por exemplo, CH_3COO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} e Cl^- (ALATON, 2004)

1.4.3.1 - H₂O₂

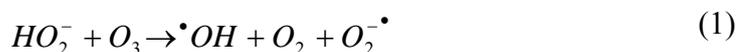
O peróxido de hidrogênio, o qual possui um alto poder oxidante (1,8 V), tem ampla aplicação na indústria, sendo utilizado no branqueamento de papel, na manufatura de alimentos e no tratamento de efluentes.

Contudo o uso do H₂O₂ pode não ser suficiente para a degradação de muitos poluentes, tais como fenóis, aminas e outros compostos recalcitrantes, tornando-se necessário o acoplamento deste com outras substâncias.

1.4.3.2 - O₃/H₂O₂

O ozônio é um gás incolor de odor característico e alto poder oxidante (E = 2,08 V). A ozonização é uma técnica bastante utilizada para a degradação de micropoluentes, principalmente em água. Esta degradação pode ocorrer diretamente, na qual as moléculas orgânicas e inorgânicas reagem diretamente com o ozônio molecular via adição eletrofílica e, indiretamente, por ação dos radicais [•]OH formados no processo de decomposição do ozônio (JUAN et al., 2001).

A decomposição do O₃ em radicais hidroxilas pode ser acelerada quando este se encontra na presença de H₂O₂. A base conjugada do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em baixas concentrações, pode iniciar a decomposição do ozônio muito mais rapidamente, gerando HO[•], do que o íon hidróxido (OH⁻). Este processo está representado na Equação 1.



1.4.3.3 - H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)

No reagente de Fenton, a decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada pela presença de íon ferroso (Fe²⁺) em meio ácido (Equação 2). Os radicais hidroxila formados nessa etapa reagem com os poluentes orgânicos, causando a degradação destes. As Equações 2 a 8 resumem o mecanismo do processo Fenton (GEORGI et al., 2007).



O íon ferroso é regenerado pela reação entre o íon férrico e o peróxido de hidrogênio (Equação 3). Este processo é normalmente lento, favorecendo a presença, em excesso, do ferro na sua forma Fe^{3+} .

Os principais fatores que influenciam na eficiência do processo Fenton são: concentração de peróxido de hidrogênio, de íon ferroso e pH da solução, que dever ser mantido próximo a 3,0, para garantir a presença, em maior parte, do radical $\bullet OH$.

A velocidade da reação tende a aumentar com o aumento da concentração de H_2O_2 . Porém, como pode ser observado nas Equações 4 e 5, tanto o íon ferroso quando o peróxido de hidrogênio são capazes de capturar os radicais hidroxila formados na Equação 2.

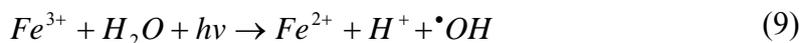
1.4.3.4 - $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton)

A radiação UV combinada com o reagente de Fenton, originam um novo tipo de tratamento, denominado de foto-Fenton. Este tem como característica o aumento na velocidade de degradação dos poluentes devido à presença da radiação ultravioleta.

O aumento na velocidade ocorre devido a:

- Foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+}
- Fotólise de H_2O_2

A Equação 9 resume o mecanismo do processo de Foto-Fenton (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2008).



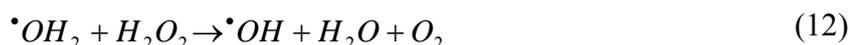
1.4.3.5 - H₂O₂/UV

Juntamente com a radiação ultravioleta, o H₂O₂ se torna uma técnica promissora na degradação de poluentes (GEORGIU et al., 2002), tendo sido aplicado no tratamento de efluentes da indústria têxtil (VONČINA et al., 2003).

A geração de $\bullet OH$ ocorre pela fotólise do H₂O₂, com a produção de dois radicais por molécula de H₂O₂, conforme a Equação 10.



Todavia, se o H₂O₂ estiver em excesso no meio reacional, pode capturar os radicais $\bullet OH$ formados, comprometendo a eficiência do processo (ARAUJO; YOKOYAMA, 2006). Um dos mecanismos propostos para tais reações é mostrado pelas Equações 11– 13.



A máxima absorvância do peróxido de hidrogênio ocorre em, aproximadamente, 220 nm. Por isso, quando lâmpadas de baixa-pressão de vapor de mercúrio são utilizadas com essa técnica, grandes quantidades de H₂O₂ são necessárias para a formação de concentrações apreciáveis de radicais hidroxilas.

Para superar esta limitação da baixa absorvância com lâmpadas de 254 nm, pesquisadores utilizam as lâmpadas de média-pressão de vapor de mercúrio, ou, outros tipos de lâmpadas de alta-intensidade.

Segundo Slokar e Le Marechal (1998), a concentração de peróxido de hidrogênio, a intensidade da irradiação UV, o pH, a estrutura do corante e a composição do efluente são os fatores de

maior influência em um tratamento utilizando o POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A concentração de H_2O_2 varia de acordo com as classes dos corantes e o descolorimento se torna mais eficiente em $\text{pH} \sim 7,0$.

A vantagem do POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em relação ao processo Fenton ou foto-Fenton, é a não formação de lodo residual, o que torna o processo mais viável.

É importante ressaltar que em todos os processos envolvendo a utilização de H_2O_2 a concentração deste oxidante deve ser muito bem estudada. O peróxido de hidrogênio se torna tóxico para microrganismos acima da concentração de 10 mg L^{-1} , e, se utilizado em excesso aumenta o custo do processo.

II. OBJETIVOS E METAS

II.1- Objetivos

- ① Estudar, em escala laboratorial, a aplicação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para o descolorimento do efluente líquido de uma indústria têxtil.
- ② Estudar o efeito dos parâmetros reacionais (através de planejamento experimental) sobre o desempenho do tratamento. Os parâmetros que a serem estudados são: pH, temperatura e concentração inicial de H_2O_2 .
- ③ Otimizar o tratamento tendo em vista duas variáveis-resposta: remoção de cor e concentração residual de H_2O_2 .
- ④ Avaliar a remoção da toxicidade do efluente após o tratamento proposto.

II.2- Objetivos específicos

- ① Atingir uma remoção de cor entre 85 e 95% em, no máximo, 3 h de tratamento.
- ② Obter uma equação empírica, com coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,9 e com 95% de confiança, que possa descrever os efeitos dos parâmetros reacionais e otimizar o tratamento.
- ③ Manter a concentração residual de H_2O_2 abaixo de 10 mg L^{-1} .

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1- Características do Efluente Estudado e Tratamento Atual

O efluente líquido estudado é gerado pela empresa Toalhas São Carlos S.A. É um efluente bastante variável e complexo. Variável porque a indústria trabalha sob demanda, utilizando o sistema de produção em batelada. Sendo assim, os corantes empregados em um determinado dia podem ser completamente diferentes daqueles presentes em outro. No entanto, eles têm em comum o fato de serem todos da família Remazol. Além disso, a complexidade advém do fato de serem adicionadas várias substâncias coadjuvantes ao processo de tingimento. São adicionados sais, engomantes, anti-espumantes, agentes igualizantes, umectantes etc.

A Estação de Tratamento de Efluentes das Toalhas São Carlos S.A. é constituída, basicamente, de tanques de equalização, tratamento biológico por lodos ativados convencional, clarificação secundária e um filtro-prensa para o deságüe e posterior disposição do lodo.

O tratamento atual é eficiente em termos de remoção de matéria orgânica, estando a empresa em conformidade com as normas de descarte de efluentes líquidos industriais. No entanto, ainda resta no efluente uma cor residual que, além de esteticamente desagradável, pode vir a ter efeitos deletérios nos corpos d'água receptores.

Sendo assim, coletou-se o efluente na saída do banho de tingimento, com objetivo principal de remoção de cor. Para se obter uma amostra representativa do efluente final da indústria, coletou-se o efluente de vários dias e banhos de tingimentos diferentes, sempre no mesmo ponto de coleta. As várias amostras coletadas foram misturas, obtendo-se assim um efluente composto e uniforme, o qual foi acidificado com H_2SO_4 ($pH < 2$), a fim de se evitar a degradação microbiana, e mantido no Laboratório de Desenvolvimento e Tecnologias Ambientais (LDTAmb) para a realização de todos os experimentos.

IV.2- Planejamento Experimental

Uma das maiores dificuldades encontradas para se realizar um experimento multivariado, está no fato de se avaliar os efeitos das variáveis isoladas e das possíveis interações entre elas.

A aplicação da técnica estatística de planejamento de experimentos é uma ferramenta viável para solucionar este problema, a qual tem como finalidade retirar o maior número possível de informações sobre o sistema, realizando um número mínimo de experimentos.

IV.2.1-Planejamento Fatorial (2^3)

Para executar um planejamento fatorial, deve-se estipular, primeiramente, quais variáveis serão avaliadas no sistema e em quais níveis serão estudadas, ou seja, quais os valores para cada variável.

Neste trabalho, executou-se um planejamento fatorial inicial 2^3 gerado pelo software Statistica 6.0, no qual 3 variáveis foram estudadas em dois níveis diferentes (pH: 5,0 e 9,0; concentração inicial de H_2O_2 : $1,22 \times 10^{-4}$ e $4,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; temperatura: 30 e 50°C), o qual exigiu a realização de 8 ensaios diferentes, executados de forma aleatória. Na Tabela 3, tem-se a representação da matriz de planejamento, a qual lista as combinações das três variáveis em dois níveis (representados pelos sinais “+” para nível máximo e “-” para nível mínimo).

Tabela 3. Matriz de experimentos referente a um planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	T
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a Equação 14, na qual x_i corresponde ao valor da variável codificado (+1 ou -1), X_i o nível máximo ou mínimo da variável original, X_{i0} o valor médio entre os níveis estudados e $A/2$ a metade da amplitude da variação, que corresponde a diferença entre o nível superior e o inferior.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (14)$$

Este procedimento tem como finalidade padronizar todos os valores para as três variáveis, possibilitando assim que todas tenham o mesmo “peso” no tratamento estatístico dos dados.

As variáveis respostas utilizadas para verificar a eficiência do processo foram: remoção de cor e concentração de peróxido de hidrogênio residual.

IV.2.2-Planejamento Composto Central

Os resultados obtidos no planejamento 2^3 foram analisados no software Statistica[®] para se determinar quais variáveis eram significativas para a otimização do processo.

A partir de então, elaborou-se um planejamento composto central, utilizando novos intervalos para as variáveis: pH (9 a 11), concentração inicial de H_2O_2 ($3,1 \times 10^{-4}$ a $6,7 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) e temperatura (30 a 50°C).

Como representado na Figura 5, foram realizados 20 experimentos, pois, para três variáveis em dois níveis, o número total de experimentos é determinado pela expressão: 2^n ($2^3 = 8$ pontos fatoriais) + $2n$ ($2 \times 3 = 6$ pontos axiais) + 6 (pontos centrais com cinco réplicas). As réplicas no ponto central têm como finalidade verificar a variância da resposta prevista e fornecer uma medida do erro puro (CHO; ZOH, 2007).

De acordo com a metodologia descrita por Neto, Scarminio e Bruns (2007), obteve-se um modelo empírico para descrever os efeitos dos parâmetros reacionais, com um R^2 acima de 0,9. A partir do cálculo dos coeficientes de determinação e da análise de variância (ANO-

VA), foi possível então estimar o ponto ótimo de tratamento, etapa facilitada pelo uso do pacote Solver do software Excel[®].

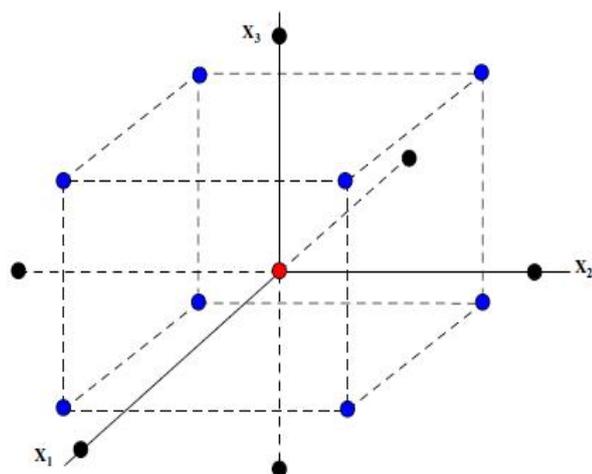


Figura 5. Esquema representativo do planejamento composto central, adaptado de Cho e Zoh (2007):
● Pontos fatoriais, ● Ponto central e ● Pontos axiais.

IV.3- Unidade Reacional

Os experimentos foram realizados em um reator de Pyrex cilíndrico, termostatzado, com volume útil de 50 mL (Figura 6). Irradiou-se o meio reacional com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Philips HPL-N de 250 W, da qual o bulbo externo se encontrava removido. A lâmpada foi posicionada a 15 cm acima da superfície da lâmina de líquido.



Figura 6. Unidade reacional utilizada para o tratamento.

IV.4- Análises

IV.4.1-Descoramento

O descoramento do efluente foi acompanhado por espectrofotometria na região do visível. As amostras foram varridas de 400 a 700 nm utilizando-se um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application da VARIAN. O software Excel[®] foi utilizado para a integração numérica dos espectros, e as respectivas áreas foram utilizadas como uma medida indireta da cor.

IV.4.2- DQO/DBO

A variação da biodegradabilidade das amostras foi determinada através da realização de análises de DBO₅ e DQO a partir das quais a razão DQO/DBO₅ será calculada e usada como parâmetro de acompanhamento (APHA, 2005).

IV.4.3- Carbono Orgânico Total

Acompanhou-se a mineralização da matéria orgânica por meio de análises de Carbono Orgânico Total (COT) realizadas em um analisador de carbono TOC-Vcph Total organic Carbon Analyzer da marca SHIMADZU. As análises de COT não sofrem interferências por átomos ligados a estruturas orgânicas, como por exemplo, nitrogênio, hidrogênio e espécies inorgânicas, diferenciando-se assim da técnica DQO.

V.4.4- Número de oxidação médio do carbono (MOC)

Com os resultados obtidos por meio das análises de TOC e DQO, foi possível estimar o número médio de oxidação do carbono, conhecido pela sigla MOC (*Mean Oxidation Number of Carbon*), o qual varia de -4 (equivalente ao CH₄) a +4 (equivalente ao CO₂).

De acordo com Vogel et al. (1999), para efluentes reais e lodos, o MOC é calculado de utilizando a Equação 15, importante para avaliar o grau de oxidação do efluente.

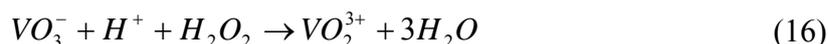
$$MOC = 4 - 1,5 \frac{DQO}{TOC} \quad (15)$$

IV.4.5- Determinação da concentração de Peróxido de Hidrogênio Residual

Foi utilizado como reagente uma solução de H₂O₂ 29% da marca *Synth*, dosado de acordo com a metodologia descrita em Morita e Assumpção (2007).

O residual de peróxido de hidrogênio foi determinado colorimetricamente por meio do método do vanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) com leitura a 457 nm, estipulado por meio da realização de uma varredura espectral na região do visível.

Este método consiste na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando a formação do cátion peroxivanádio, o qual é responsável pela coloração avermelhada na solução. Esta reação pode ser visualizada na Equação 16.



IV.4.6- Determinação das constantes cinéticas

As constantes cinéticas da reação foram estimadas através do ajuste de modelos aos dados experimentais usando-se o método dos mínimos quadrados. Foi utilizado o programa TableCurve[®] 2D versão 5.0, no módulo cinético, para as respectivas estimativas.

IV.4.7- Ecotoxicidade

A fim de se verificar a toxicidade do efluente bruto e dos submetidos ao tratamento com H₂O₂/UV e somente a fotólise, realizaram-se testes ecotoxicológicos utilizando-se como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*).

As sementes foram previamente lavadas com uma solução de hipoclorito de sódio 0,1% por 20 minutos, seguida de três lavagens com água mineral de 10 minutos cada. As soluções tratadas pelo processo H₂O₂/UV por fotólise foram utilizadas como soluções-teste, e água mineral como solução controle.

Em uma placa de Petri, depositaram-se sobre papel filtro embebido com 2,0 mL da solução-teste, 10 sementes do organismo-teste utilizado. Efetuaram-se várias diluições tanto do efluente bruto, quanto dos efluentes tratados, sendo cada uma delas realizada em quintuplicata. As amostras foram mantidas por cinco dias em uma incubadora a 24 ± 1°C, sendo realizado o mesmo procedimento para o controle.

Ao término do período de incubação, mediu-se raiz das sementes que germinaram, e o Índice de Germinação (%) foi utilizado como variável reposita, conforme mostrado na Equação 17, onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento em mm das raízes nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento em mm das raízes no controle (ORTEGA et al., 1996; ROSSI e BELTRAMI, 1998).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (17)$$

A ecotoxicidade foi avaliada em termos da CE₅₀ 120 horas utilizando-se para isso o método de Spearman-Kärber ajustado (HAMILTON et al., 1977).

VI.4.8- Extração Líquido-Líquido

A extração dos compostos orgânicos presentes no efluente bruto e nos efluentes submetidos a H_2O_2/UV e fotólise direta foi realizada de acordo com a metodologia citada por Czuczwa et al. (1987) e Goldberg e Weiner (1980) e apresentada no fluxograma da Figura 7.

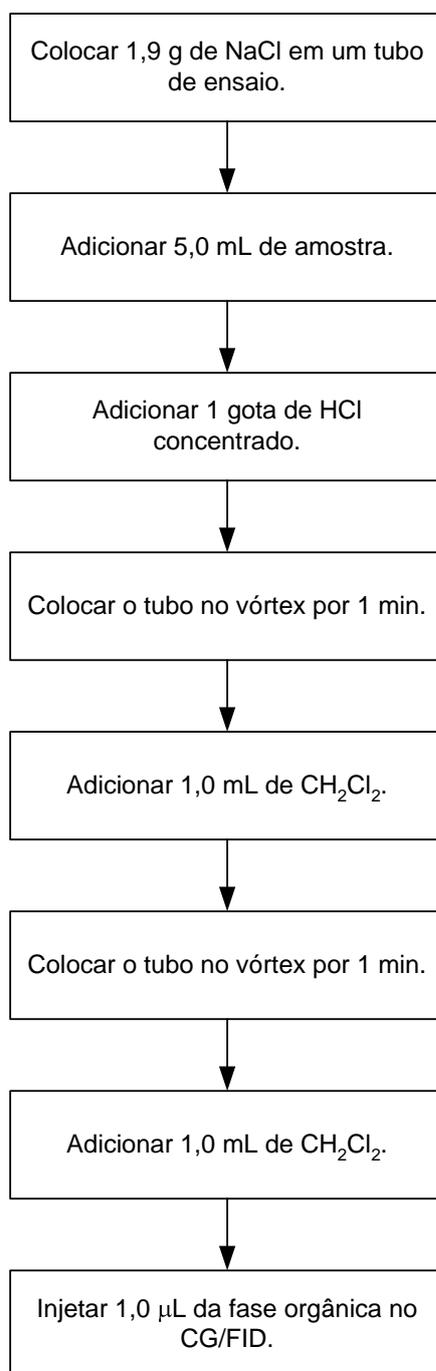


Figura 7. Fluxograma referente ao processo de extração. Adaptado de Czuczwa et al. (1987) e Goldberg e Weiner (1980).

VI.4.9- Análises Cromatográficas

IV.4.9.1- GC-DIC

Tanto o efluente bruto, quanto os submetidos à fotólise direta e ao processo H₂O₂/UV foram submetidos à cromatografia gasosa com um cromatógrafo 2010 da marca Shimadzu acoplado a um detector de ionização de chamas (DIC). O cromatógrafo foi operado sem divisão de fluxo utilizando-se uma coluna RTX 5MS de dimensões 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm. As condições utilizadas foram: 1,0 µL de volume de injeção; H₂ como gás de arraste, com uma vazão de 3,07 mL min⁻¹; pressão de 104,9 kPa; temperaturas no detector e no injetor de 290°C e rampa de aquecimento da coluna de 45 a 290°C, sendo 5° C min⁻¹ até 200 e 15°C min⁻¹ até 290°C.

Os picos contabilizados para as comparações entre os cromatogramas obtidos foram aqueles que apresentaram área superior a 20.000 u.a.

IV.4.9.2- CLAE-DAD

A fim de se complementar os resultados obtidos com a técnica GC-FID, realizaram-se também análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies 1200 series, com Detector de com Arranjo de Diodos (DAD). As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura em torno de 25°C, coluna Zorbax SB C18 (comprimento 250 mm, diâmetro 4,6 mm e tamanho de partícula 5 µm), fase móvel composta de metanol 5%, água 94,7 % e H₃PO₄ 0,3% e vazão de 0,5 mL min⁻¹. O DAD foi ajustado para monitorar os comprimentos de onda de 245nm.

IV.4.10- Robustez

Coletaram-se nove amostras do efluente industrial provenientes de banhos de tingimentos diferentes, sempre no ponto de coleta inicial, com a finalidade de verificar a robustez dos métodos utilizados. O parâmetro utilizado foi a remoção de cor do efluente.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1- Experimentos Iniciais

Todas as análises de cor, relacionadas ao planejamento composto central, foram realizadas em pH 10, devido a diferença observada na área dos espectros obtidas para pH ácido e básico, como se observa na Figura 8. Trata-se de uma diferença de aproximadamente 10% no valor total da área.

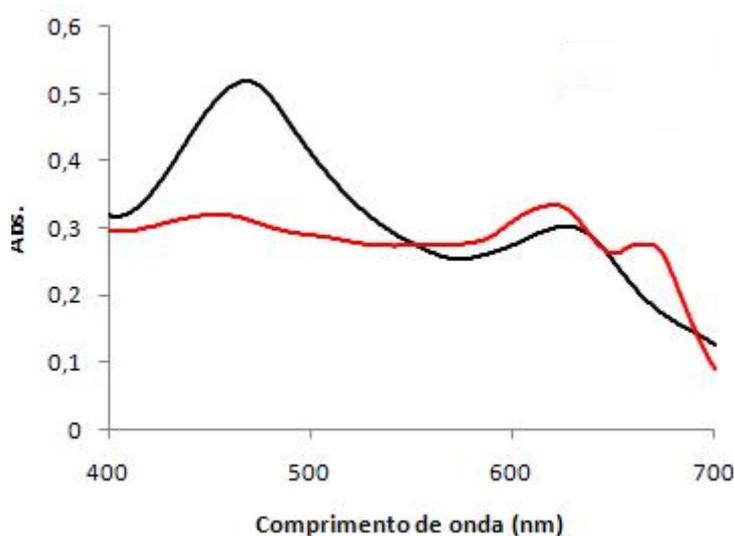


Figura 8. Espectros referentes ao efluente têxtil em diferentes pHs.
— Ácido e — Básico.

Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual, elaborou-se uma curva de calibração, representada pela Figura 9, obtendo-se um R^2 de 0,9999.

A partir desta curva, encontrou-se a equação da reta para futuras quantificações da concentração de peróxido de hidrogênio remanescentes em solução (Equação 18).

$$Y = 127,62X - 0,0019 \quad (18)$$

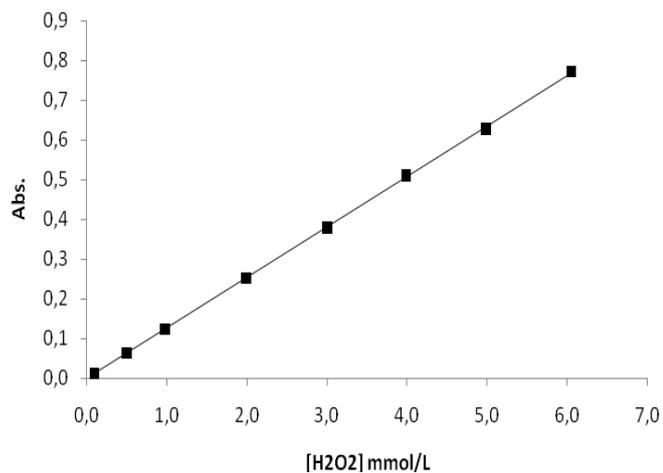


Figura 9. Curva de calibração para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual pelo método do vanadato de amônio.

V.2- Planejamento de Experimentos

V.2.1- Planejamento Fatorial 2³

De acordo com a Figura 10, obtida por meio da realização do planejamento, pode-se observar que o menor valor obtido para área dos espectros, se encontra no ponto correspondente à menor temperatura (30°C maior concentração inicial de H₂O₂ ($4,9 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e maior pH (9,0). Nestes ensaios, a maior concentração de H₂O₂ residual encontrada foi de 6,5 mg L⁻¹, abaixo da concentração tóxica para os microrganismos (10 mg L⁻¹).

Pode-se observar que há uma tendência geral de aumento da remoção de cor quando se diminui a temperatura, aumenta a concentração inicial de H₂O₂ e se eleva o pH.

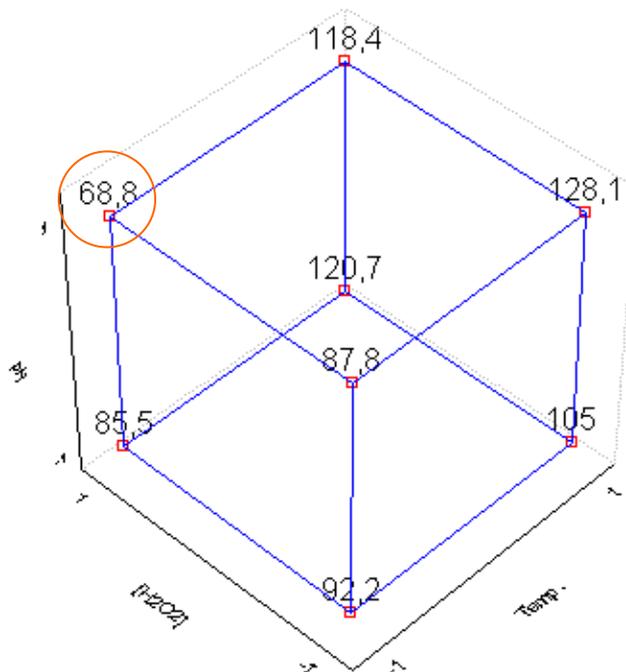


Figura 10. Cubo representando o planejamento fatorial 2^3 , para a variável resposta remoção de cor. O vértice em destaque é referente ao menor valor da área do espectro.

Seguindo este raciocínio, fez-se uma análise exploratória em torno do ponto de menor cor residual, obtendo-se novos intervalos de valores para as 3 variáveis, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4: Tabela referente ao planejamento experimental exploratório em torno da menor cor residual obtida por meio do planejamento 2^3 .

Variáveis Independentes				
Ensaio	pH	Temp (°C)	[H₂O₂] mol L⁻¹	(%) Remoção de cor
1	+1	-1	0	36
2	0	-1	+1	33
3	+1	0	+1	35
4	+1	-1	+2	43
5	+1	-2	+1	42
6	+2	-1	+1	60

O ponto referente à maior % de remoção de cor foi utilizado como ponto central para a elaboração de um novo planejamento, denominado por planejamento composto central. Embora a temperatura para este ponto tenha um valor de 30°C, optou-se por trabalhar no ponto central com a temperatura de 40°C, pois se o ponto central fosse na temperatura de 30°C alguns experimentos seriam realizados em temperatura abaixo da ambiente, podendo não ser viável para aplicação industrial.

V.2.2-Planejamento Composto Central

A elaboração do planejamento composto central permitiu estudar as 3 variáveis em 5 níveis diferentes. Os valores codificados e os reais para cada variável podem ser observados na Tabela 5, na qual os valores +1 e -1 são referentes aos níveis máximos e mínimos, respectivamente. Os valores +1,68 e -1,68 referem-se aos pontos axiais, no qual este valor codificado é obtido a partir da raiz $\sqrt[4]{8}$ (raiz quarta do número ensaios realizados no planejamento experimental 2^3). O ponto 0 (zero) corresponde ao ponto central do planejamento.

Tabela 5. Valores codificados e os respectivos valores reais para cada variável no planejamento composto central.

Variáveis Originais	Variáveis Codificadas				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	9,3	10,0	11,0	12,0	12,7
Temp. (°C)	23,2	30,0	40,0	50,0	56,8
[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	$1,9 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$

A Tabela 6 apresenta a tabela referente ao planejamento composto central para as variáveis-resposta remoção de cor e concentração de peróxido residual por meio da realização do planejamento composto central.

Tabela 6. Matriz do planejamento composto central, com os resultados obtidos para as variáveis-resposta remoção de cor e $[H_2O_2]$ residual.

Ensaio	Variáveis dependentes			Remoção de Cor (%)	Conc. Residual de H_2O_2 ($mg L^{-1}$)
	x_1	x_2	x_3		
1	-1	-1	-1	29,2	1,2
2	-1	-1	+1	48,9	7,1
3	-1	+1	-1	58,4	nd
4	-1	+1	+1	46,2	5,8
5	+1	-1	-1	71,7	nd
6	+1	-1	+1	54,7	11,3
7	+1	+1	-1	75,4	nd
8	+1	+1	+1	78,4	0,5
9	-1,682	0	0	38,6	nd
10	+1,682	0	0	77,0	1,8
11	0	-1,682	0	43,9	5,3
12	0	+1,682	0	65,6	nd
13	0	0	-1,682	55,0	nd
14	0	0	+1,682	62,0	4,8
15	0	0	0	42,7	6,1
16	0	0	0	48,7	4,4
17	0	0	0	45,2	4,3
18	0	0	0	50,7	4,7
19	0	0	0	43,9	7,2
20	0	0	0	44,0	6,9

Obs.: nd significa não-detectado.

A partir da Tabela 6, foi possível elaborar um modelo matemático que descrevesse o comportamento do processo estudado, tanto para a variável-resposta remoção de cor quanto para a concentração residual de peróxido de hidrogênio.

A equação polinomial quadrática, apresentada na Equação 19, obtida através do software Statistica[®] no modo de estimativa não-linear, refere-se à variável-resposta concentração de peróxido residual. Pode-se observar que esta é composta por 13 parâmetros estatisticamente significativos devido aos valores relativamente pequenos dos respectivos erros.

$$\begin{aligned}
Y = & 5,58 - 0,76 x_1 - 1,63 x_2 - 1,41 x_3 - 1,02 x_1 x_2 - 1,37 x_2 x_3 - 1,32 x_1 x_2 x_3 - 1,65 x_1^2 - 1,04 x_2^2 \\
& \pm 0,522 \quad \pm 0,758 \quad \pm 0,346 \quad \pm 0,537 \quad \pm 0,452 \quad \pm 0,452 \quad \pm 0,452 \quad \pm 0,369 \quad \pm 0,369 \\
& - 1,13 x_3^3 + 1,53 x_1^2 x_3 + 1,49 x_1^2 x_2^2 x_3^2 + 0,46 x^3 \\
& \pm 0,369 \quad \pm 0,701 \quad \pm 0,715 \quad \pm 0,384
\end{aligned} \tag{19}$$

Pode-se verificar numericamente a qualidade deste ajuste através da Análise da Variância (ANOVA) mostrada na Tabela 7. Primeiramente, percebe-se que a % de variação explicada (R^2) obtida foi igual a % máxima de variação explicável, indicando que não é possível se obter um modelo que explique melhor o comportamento do processo.

Tabela 7. Tabela ANOVA para a variável-resposta concentração residual de H_2O_2 .

Fonte de variação	SQ	gl	MQ
Regressão	200,3	12	16,69
Resíduos	8,192	7	1,17
Falta de ajuste	0,03	2	0,015
Erro puro	8,163	5	1,633
Total	208,5	19	
% de variação explicada		96,1	
% máxima de variação explicável		96,1	

Outra análise importante para se verificar o grau de ajuste do modelo é comparar-se a razão MQ_R/MQ_f ao correspondente F crítico correspondente aos graus de liberdade obtidos, devendo esta razão ser maior do que ele. Como o valor de MQ_R/MQ_f é 14,26 e o $F_{12,7}$ é 3,57, tem-se portanto uma razão aproximadamente 4,0 vezes maior que o valor para $F_{12,7}$.

Outra verificação é comparar-se a razão MQ_{faj}/MQ_{ep} também ao correspondente F crítico. Neste caso, a razão tem de ser menor que a estatística F. Como o valor de MQ_{faj}/MQ_{ep} 0,009 e o $F_{2,5}$ é 5,786, a razão é aproximadamente 643 vezes menor que o valor de $F_{2,5}$.

Pelos valores obtidos para essas razões, pode-se dizer que o modelo proposto encontra-se validado. No entanto, ele não se presta para predições, situação na qual as razões teriam de ser pelo 10 vezes maiores do que os respectivos F críticos.

O mesmo procedimento foi adotado para a elaboração de um modelo estatístico para a variável-resposta porcentagem de remoção de cor, apresentado na Equação 20. Trata-se de

uma equação com 9 parâmetros, com os valores dos erros individuais de cada parâmetro relativamente pequenos, o que os torna todos significativos.

$$Y = 46,35 + 11,88 x_1 + 6,62 x_2 + 2,08 x_3 + 6,48 x_1 x_2 x_3 + 4,08 x_1^2 + 3,01 x_2^2 + 4,33 x_3^2 - 2,89 x_1^2 x_3$$

(20)

Novamente, analisou-se numericamente a qualidade deste modelo por meio da ANOVA apresentada na Tabela 8. Obteve-se um R² próximo da % máxima de variação explicável, provavelmente significando que o modelo proposto possui um bom ajuste.

Tabela 8. Tabela ANOVA para a variável-resposta % de remoção de cor.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ
Regressão	3.431	8	428,9
Resíduos	123,4	11	11,22
Falta de ajuste	78,09	6	13,01
Erro puro	45,3	5	9,059
Total	3.555	19	
% de variação explicada		96,5	
% máxima de variação explicável		98,7	

O valor encontrado para a razão MQ_R/MQ_F é de 38,22, sendo aproximadamente 14,5 vezes maior que o valor encontrado para F_{8,11} (2,948). Já o valor da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} (1,436) é aproximadamente 3,5 vezes menor que o valor de F_{6,5} (4,950).

Novamente, o modelo encontra-se validado pelos valores obtidos para as razões, embora não possa ser usado para fins de predição.

Tendo-se então certeza do ajuste dos modelos propostos, foi determinado o ponto ótimo de tratamento.

Utilizando primeiramente a Equação 19, construíram-se 3 gráficos bidimensionais com a utilização do software Statística[®]. Mesmo as variáveis tendo sido estudadas simultaneamente, fez-se a relação bidimensional para melhor visualização do ponto ótimo de tratamen-

to. Como se pode observar na Figura 11, encontrou-se uma ampla faixa de operação, onde a concentração residual de H_2O_2 se manteve abaixo do limite máximo estabelecido (10 mg L^{-1}).

Mesmo havendo uma ampla faixa na qual a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ esta abaixo do máximo estabelecido, observa-se que se utilizando concentrações menores de H_2O_2 inicial, em elevadas, a área encontrada para estudo se torna maior.

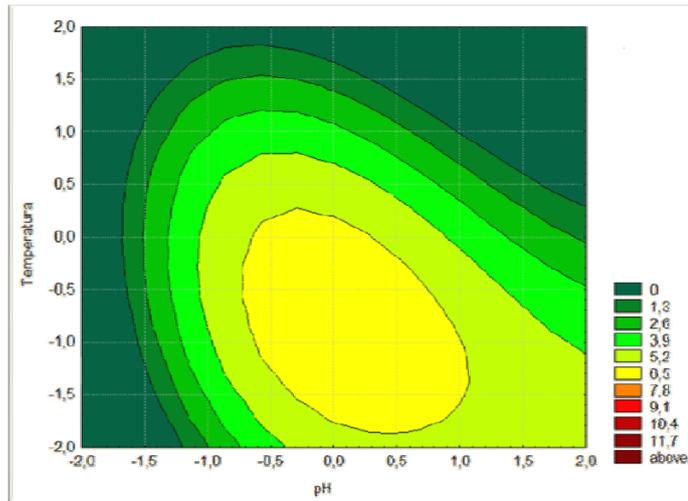
Utilizou-se o pacote Solver do software Excel[®] para a determinação do ponto ótimo de tratamento. Os valores estimados estão apresentados na Tabela 9. Os valores encontrados para as variáveis temperatura e pH tornam-se totalmente viáveis quando relacionados com os valores iniciais de temperatura e pH do efluente. Sendo estes bastante elevados, não é necessário fazer aquecimento do efluente e nem um aumento significativo no pH, o que resulta em economia com energia e reagente para a industria.

Tabela 9. Valores estimados para o ponto ótimo de tratamento considerando-se a concentração residual de H_2O_2 .

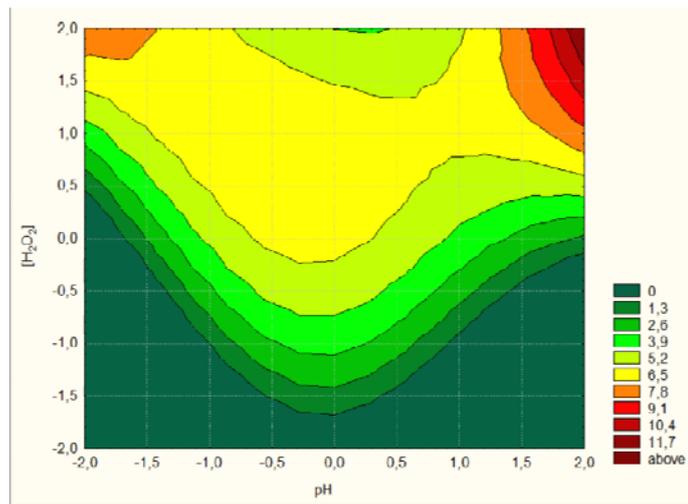
Fatores	Valores codificados	Valores reais
pH	+ 1,27	12,3
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	+ 1,22	52,
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L^{-1})	- 0,98	$3,1 \times 10^{-4}$

Encontrado o ponto ótimo de tratamento, utilizou-se a Equação 20 para elaborar os gráficos bidimensionais referentes a variável-resposta remoção de cor, apresentados na Figura 12. Com os valores estimados, a remoção de cor teórica é de aproximadamente 77%.

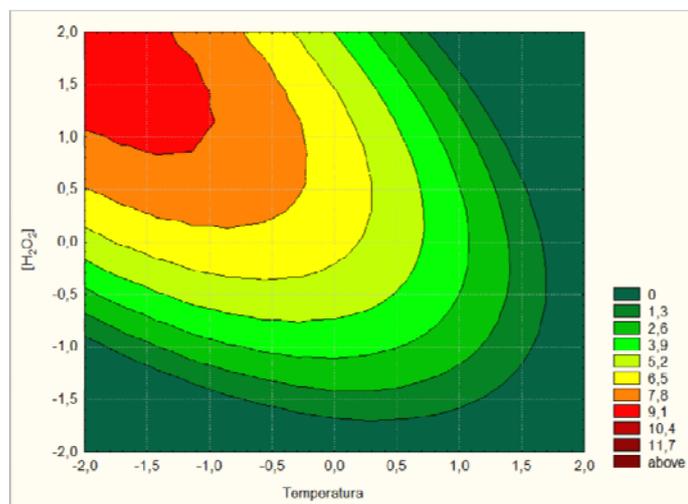
Nota-se que a remoção de cor aumenta com o aumento do pH, fato que divergiu de alguns artigos encontrados (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2004; SHU; CHANG, 2005; CHANG, 2010), pois é sabido que, em soluções alcalinas, o H_2O_2 se dissocia rapidamente em ânion hidroperóxido o qual consome os radicais hidroxila, formando água e oxigênio.



(a)

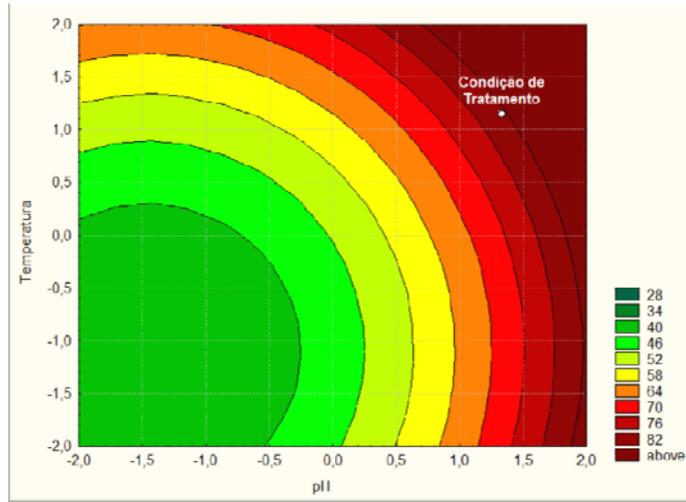


(b)

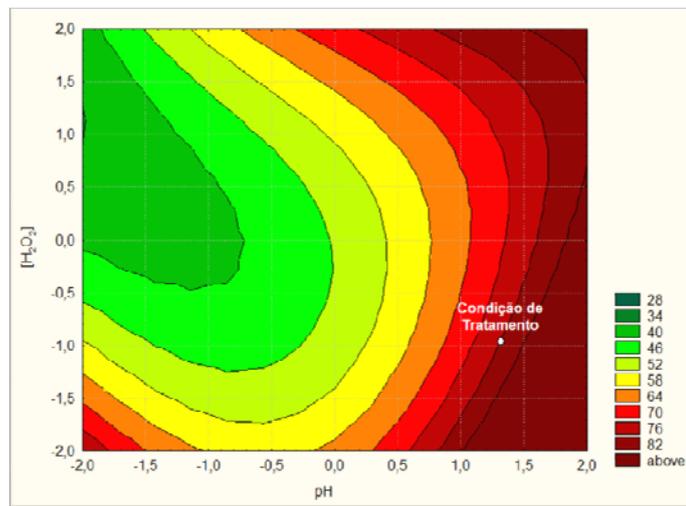


(c)

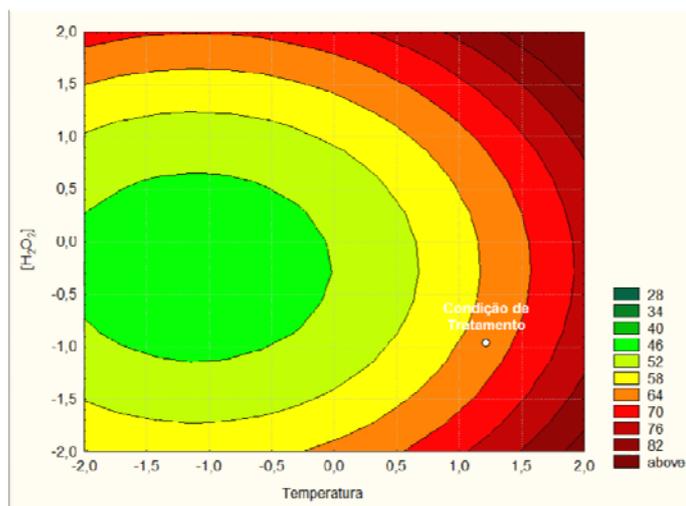
Figura 11. Gráficos bidimensionais relacionados à variável-resposta concentração residual de H_2O_2 , correlacionando: (a) $\text{pH} \times$ temperatura, (b) $\text{pH} \times \text{H}_2\text{O}_2$ e (c) temperatura $\times \text{H}_2\text{O}_2$.



(a)



(b)



(c)

Figura 12. Gráficos bidimensionais relacionados à variável-resposta remoção de cor, correlacionando: (a) pH × temperatura, (b) pH × [H₂O₂] e (c) temperatura × [H₂O₂].

No entanto, encontraram-se também outros trabalhos nos quais tanto em pH ácido quanto básico a eficiência do processo H_2O_2/UV é praticamente constante (ALATON; BALCIOGLU, 2001; ELMORSI et al., 2010). Pode-se concluir que cada sistema possui um comportamento típico em relação à variação de pH.

V.3- Cinética do H_2O_2 e Descoramento para o processo H_2O_2/UV e fotólise

Durante os ensaios cinéticos, não se coletou alíquotas do experimento em andamento para realizar as devidas análises, pois poderia ocorrer uma diminuição considerável de volume do efluente em tempos muito grandes de tratamento, comprometendo assim os resultados obtidos. Portanto, a cada 30 minutos, uma nova solução contendo o efluente e o H_2O_2 era colocada na unidade reacional.

Primeiramente, acompanhou-se a cinética de remoção de cor, em triplicata, usando-se o processo H_2O_2/UV nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 min. A diferença na porcentagem de remoção de cor entre os tempos de 120 e 180 min não se mostrou muito significativa, sendo apenas de 15%, como observado na Figura 13. Tal porcentagem não justifica aumentar o tempo de tratamento em 50%.

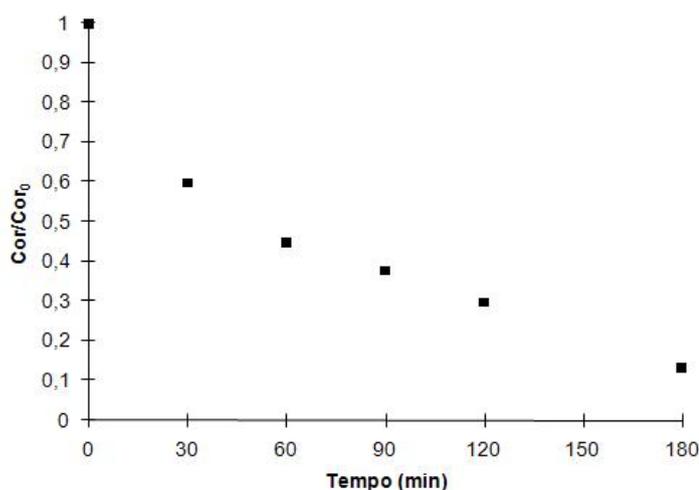


Figura 13. Descoramento do efluente ao longo de 180 minutos de reação.

Observou-se que em 60 minutos, a concentração de H_2O_2 era praticamente nula. A partir destes resultados, optou-se por fazer a reposição de H_2O_2 no tempo de 60 minutos, utilizando a mesma concentração inicial. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 14.

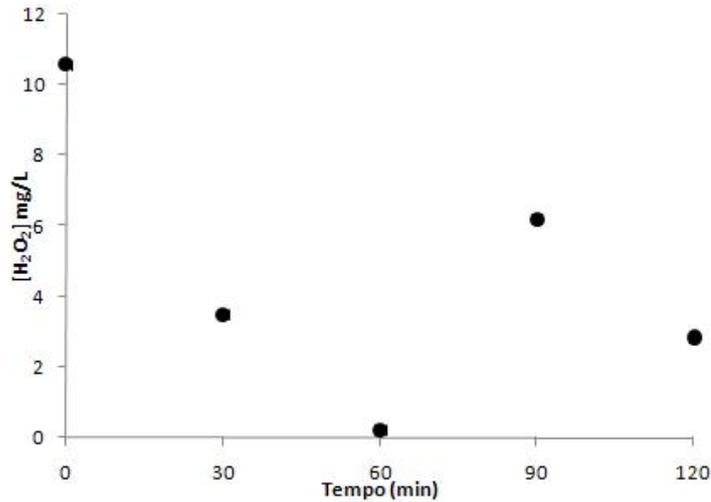


Figura 14. Gráfico do decaimento da concentração residual de H_2O_2 ao longo de 120 minutos, com reposição de H_2O_2 em 60 minutos.

Aos dados cinéticos obtidos, tentou-se ajustar um modelo adequado. Como pode ser observado na Figura 15, ajustou-se um modelo cinético de primeira ordem, com constante de velocidade igual a $(1,5 \pm 0,36) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,988$. Após duas horas de tratamento observou-se uma remoção de cor de aproximadamente 80%, valor próximo ao previsto pela Equação 20.

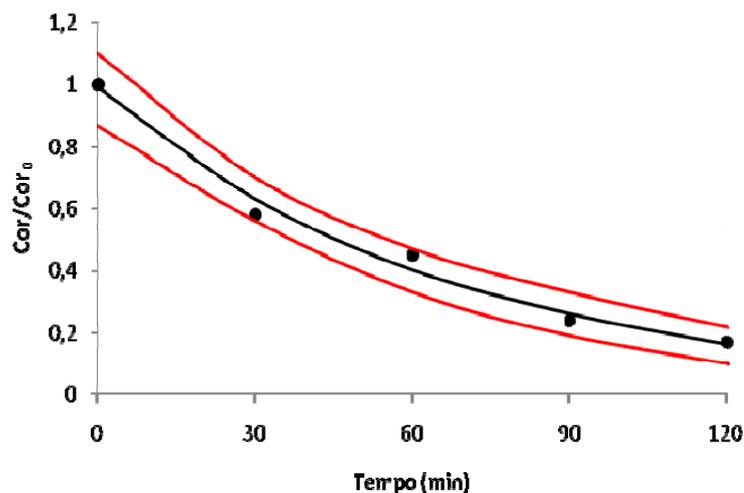


Figura 15. Cinética do descoloramento do efluente utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ como tratamento. As linhas vermelhas correspondem aos limites de confiança a 95%.

A fim de verificar a eficiência do Processo Oxidativo Avançado H_2O_2/UV , realizou-se o estudo da cinética da fotólise do efluente. Como pode se observar na Figura 16 trata-se de um modelo cinético de segunda ordem, com $k = (2,3 \pm 0,36) \times 10^{-2} \text{ u.a.}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com $R^2 = 0,996$. Observou-se um descolorimento de aproximadamente 75%, obtido nas mesmas condições de tratamento que o processo inicial.

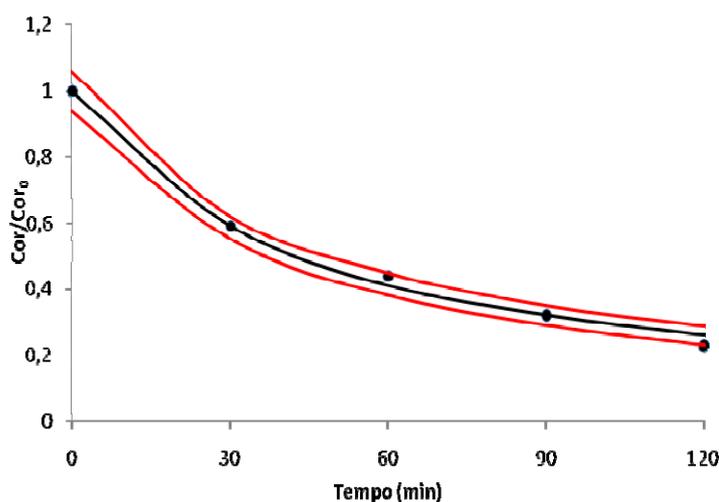


Figura 16: Cinética do descolorimento do efluente utilizando a fotólise como tratamento. As linhas vermelha correspondem aos limites de confiança a 95%.

Nota-se uma grande semelhança entre o gráfico da cinética para do tratamento com H_2O_2/UV e o da fotólise, embora os processos sejam claramente diferentes. Pode-se dizer que o processo H_2O_2/UV é responsável por aproximadamente 5% do descolorimento.

Esses dados diferem dos de alguns artigos encontrados (ELMORSI et al., 2010; ALEBOYEH; OLYA; ALEBOYEH, 2007; SHU; CHANG, 2005), pois estes não apresentam resultados satisfatórios quando soluções coradas foram submetida a fotólise direta, ocorrendo em alguns casos, um descolorimento de apenas 10% ou um descolorimento muito lento da solução.

V.4- Análise da Biodegradabilidade do Efluente Tratado com H_2O_2/UV e Fotólise

A Figura 17 apresenta a variação dos valores de DQO nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 min, para as amostras tratadas por fotólise e pelo processo H_2O_2/UV . Observa-se que não houve variação significativa para os valores de DQO ao longo do tempo. Mesmo após

120 min de tratamento, o resultado obtido para o tratamento com H₂O₂/UV não se diferenciou significativamente do resultado obtido com a fotólise.

O H₂O₂ pode ser oxidado pelo K₂Cr₂O₇, porém de acordo com Talinli e Anderson (1992) a DQO referente a uma solução de 31 mg L⁻¹ de H₂O₂ é de aproximadamente 32 mg O₂ L⁻¹. Considerando-se os elevados valores de matéria orgânica presente no efluente estudado, ou seja, elevado valores para DQO, quando comparado à baixa concentração de H₂O₂ utilizada inicialmente e a baixa concentração residual obtida, pode se concluir que a interferência do H₂O₂ na análise foi insignificante.

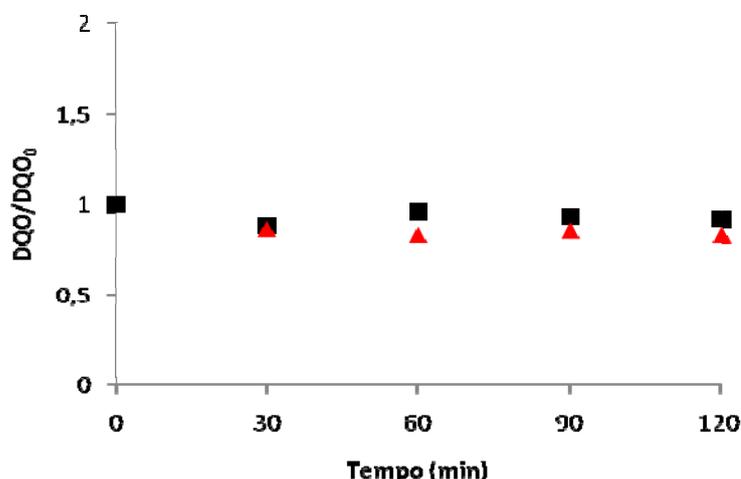


Figura 17. Variação dos valores da DQO ao longo dos tratamentos: ■ H₂O₂/UV e ▲ Fotólise.

Mediu-se a DBO₅ para o efluente bruto e após o tratamento com H₂O₂/UV e a fotólise após 120 min. Os valores para a DQO e DBO encontrados para o efluente sem tratamento e para os submetidos à oxidação com H₂O₂/UV podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores obtidos para os ensaios de DQO e DBO para o efluente bruto, tratado com H₂O₂/UV e fotólise.

	DQO mg O ₂ L ⁻¹	DBO mg O ₂ L ⁻¹
Efluente Bruto	600	212
Tratado com H ₂ O ₂ /UV	552	158
Tratado com Fotólise	497	172

O valor para a razão DQO/DBO₅ para o tratamento com H₂O₂/UV foi de 3,01, valor próximo ao encontrado para o efluente submetido à fotólise (2,80).

Ambos valores não diferenciaram significativamente do correspondente à razão DQO/DBO₅ para o efluente bruto (2,72), o que indica que não houve melhora na biodegradabilidade do efluente com os processos de tratamento.

V.5- Carbono Orgânico Total

O mesmo comportamento observado nas análises de DQO ocorreu com as análises de carbono orgânico total, ou seja, não houve diferença significativa entre o tratamento com H₂O₂/UV e a fotólise, alcançando-se uma redução máxima de aproximadamente 6%, obtida com a fotólise, conforme mostrado na Figura 18.

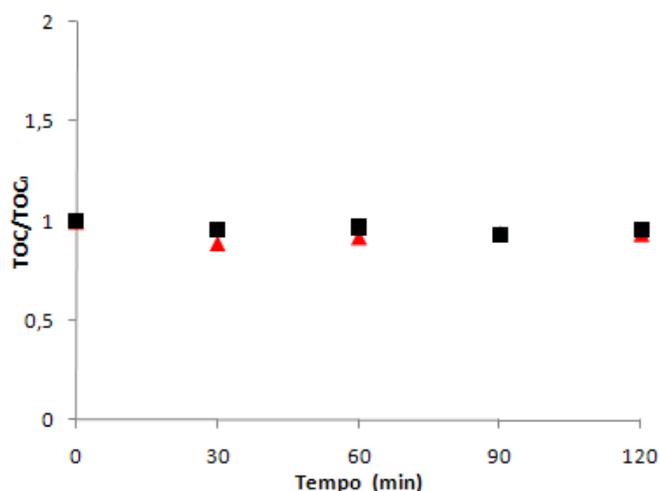


Figura 18. Concentração de carbono orgânico total ao longo de 120 minutos de tratamento: ■ H₂O₂/UV e ▲ Fotólise.

Estes resultados, quando comparados com a alta taxa de descoloramento, podem ser explicados pelo fato de que para o descoloramento é necessária somente a quebra das ligações dos grupos cromóforos, podendo o restante da molécula permanecer intacto, resultando assim, em pequenas variações nos valores de DQO e carbono orgânico total.

Com os dados obtidos a partir das análises de DQO e COT, construiu-se o gráfico referente ao número de oxidação médio do carbono, mostrado na Figura 19, no qual pode-se observar que não houve variação significativa ao longo do tratamento.

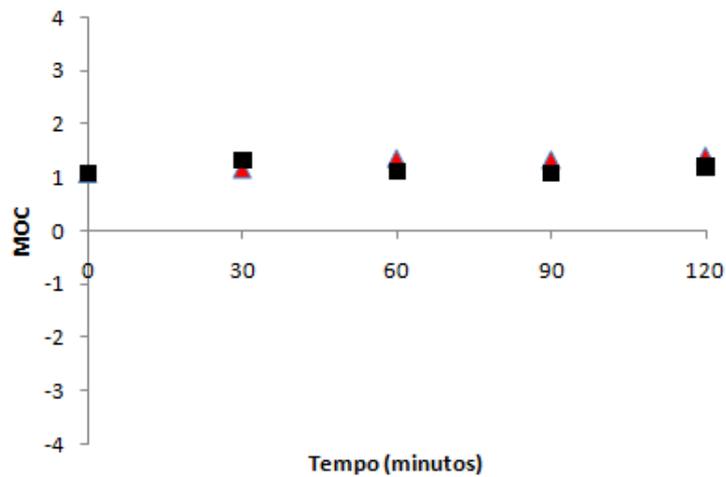


Figura 19. Gráfico do MOC ao longo de 120 minutos de tratamento: ■ H₂O₂/UV e ▲ Fotólise.

V.6- Ecotoxicidade do Efluente

O índice de germinação das sementes foi determinado para o efluente tratado por ambos os processos e para o efluente bruto. A amostra tratada com H₂O₂/UV apresentou uma CE₅₀(%) de 39,92^{3,77}_{3,43}, praticamente o mesmo valor encontrado para a amostra submetida à fotólise, CE₅₀(%) 39,11^{4,26}_{4,19}. Esses valores, quando comparados à CE₅₀(%) do efluente bruto, 49,52^{5,46}_{4,92}, demonstram que houve um pequeno aumento na toxicidade do efluente, devido possivelmente aos produtos formados durante os processos.

V.7- Análises Cromatográficas

V.7.1- CG/DIC

As análises cromatográficas tiveram como finalidade observar a degradação do efluente após o tratamento com fotólise direta e H_2O_2/UV .

Por se tratar de um efluente extremamente complexo, optou-se por não trabalhar com a análise de picos individualmente, e sim com a somatória das áreas de todos os picos. A Tabela 11 apresenta os valores para as áreas totais dos espectros obtidos através da técnica CG/DIC.

Tabela 11. Valores referentes as áreas totais obtidas por CG/DIC.

	Efluentes		
	Bruto	Submetido a Fotólise	Submetido a H_2O_2/UV
Área total	2.588.657	208.373	8.880

Pode-se observar que a menor área espectral obtida foi com o tratamento H_2O_2/UV , fato que provavelmente indica uma maior degradação dos compostos presentes no efluente. Este dado pode ser visualizado com facilidade na Figura 20, na qual observa quase nenhuma evidência de aparecimento de picos no cromatograma referente ao processo H_2O_2/UV (Figura 20c) quando comparado ao cromatograma referente ao efluente bruto (Figura 20a).

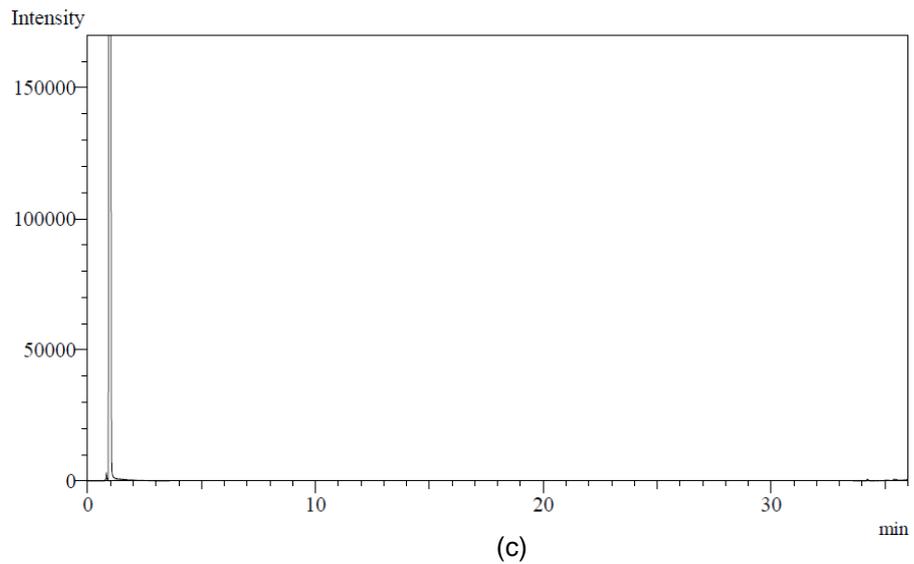
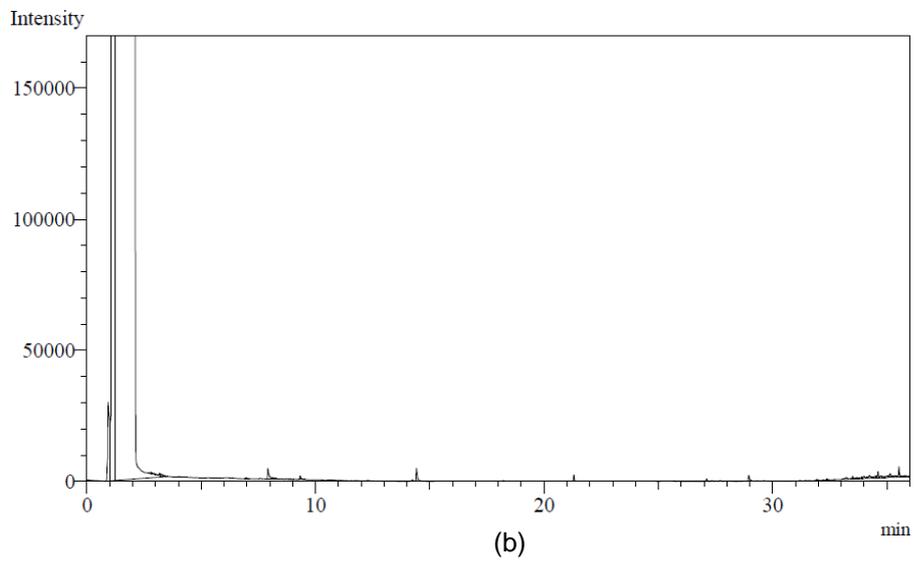
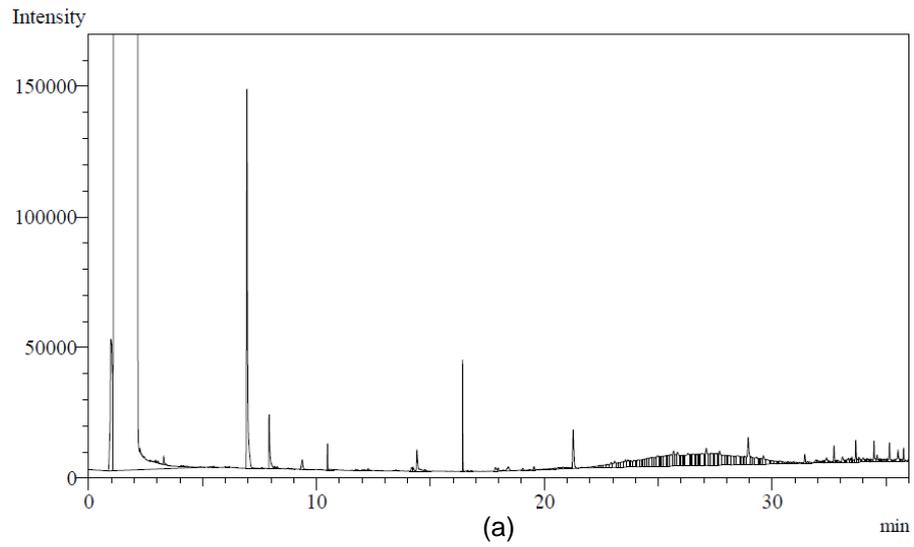


Figura 20. Cromatogramas (CG/DIC): (a) efluente bruto, (b) após fotólise e (c) após H_2O_2/UV . Tempo de tratamento: 120 min.

No entanto, não se pode avaliar a degradação do efluente somente analisando-se o valor total das áreas obtidas.

De acordo com a Figura 21, após o tratamento com H_2O_2/UV , praticamente toda incidência de picos, ainda que baixa, foi encontrada nos tempos de retenção próximos a 35 minutos, fato que não condiz com o princípio de degradação, o qual é tornar as moléculas menores, ocorrendo, portanto, uma maior incidência em menores tempos de retenção, fato que não foi observado. Isto pode ser explicado pela diversidade de compostos presentes no efluente, podendo vários deles não terem sido extraídos para a fase orgânica, a qual foi injetada no cromatógrafo.

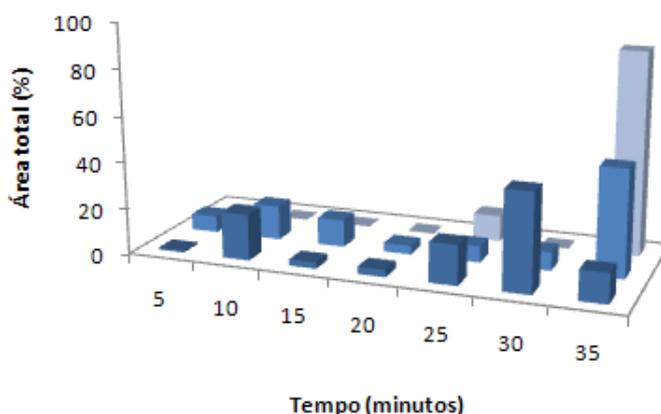


Figura 21: Gráfico relacionando a porcentagem de área total e o tempo de retenção por CG/DIC.
■ Bruto, ■ Fotólise e ■ H_2O_2/UV .

V.7.2- CLAE/DAD

Com os dados obtidos por meio da realização da cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diodos, pode-se observar que a área total dos espectros referentes ao tratamento H_2O_2/UV e a fotólise direta aumentam em relação à área encontrada para o efluente bruto. A área encontrada para o processo H_2O_2/UV corresponde a um aumento de, aproximadamente, 74% da área inicial, enquanto que com a fotólise direta o aumento obtido foi de, aproximadamente, 50% (Tabela 12).

Tabela 12. Valores referentes as áreas totais obtidas por CLAE/DAD.

	Efluentes		
	Bruto	Submetido a Fotólise	Submetido a H ₂ O ₂ /UV
Área total	11.718	17.441	20.472

Isto pode ser explicado levando-se em consideração duas hipóteses: (a) alguns dos compostos presentes no efluente bruto podem não ter eluído em 30 minutos de corrida, necessitando-se, portanto, determinar novas condições para realizar a corrida cromatográfica. Sendo assim, o aumento da área poderia corresponder a fragmentos dessas moléculas maiores, que após tratadas, acabaram por serem eluídas em tempos de retenção menores, conforme se pode observar na Figura 22; (b) compostos que não eram detectáveis no comprimento de onda estudado, foram degradados em outros compostos que apresentaram absorção.

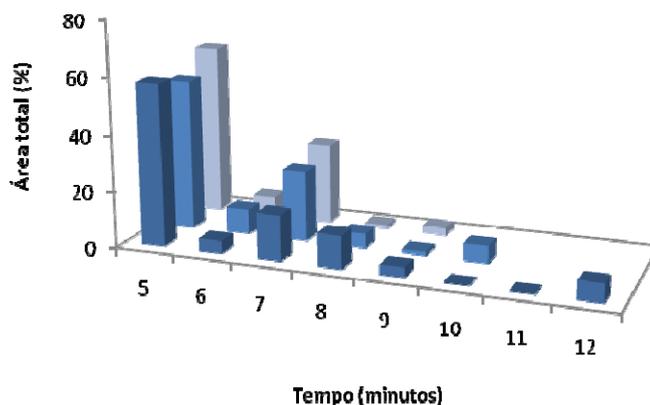
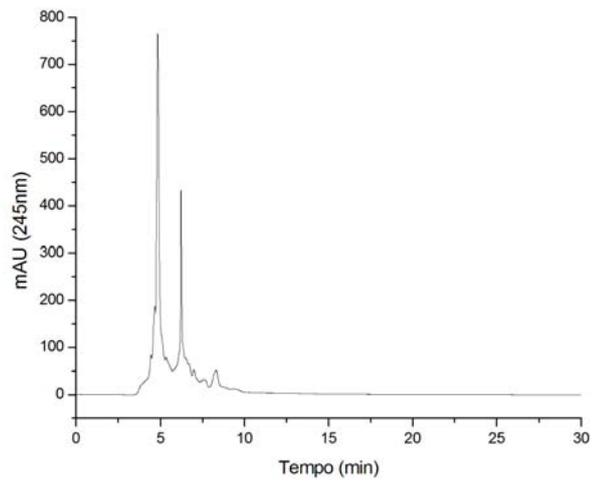


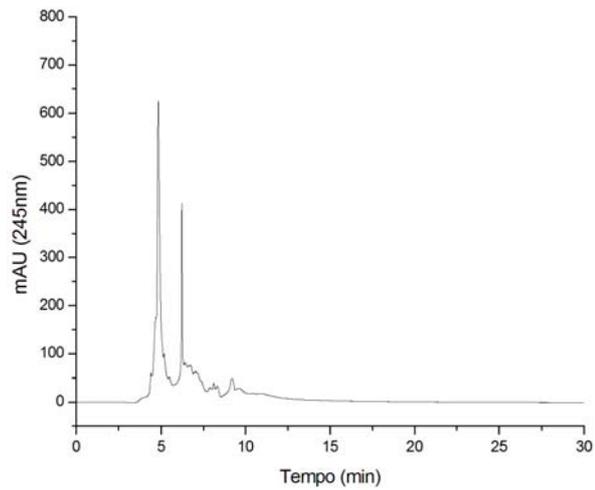
Figura 22: Gráfico relacionando a porcentagem da área total dos picos e o tempo de retenção por CLAE/DAD. ■ Bruto, ■ Fotólise e ■ H₂O₂/UV.

Outro dado que se pode obter por meio da análise dos cromatogramas é o fato de que, embora com maior área total, o número de picos indetectáveis com o efluente submetido a processo H₂O₂/UV é menor do que o número de picos encontrado no cromatograma referente ao efluente submetido à fotólise, indicando que o número de subprodutos formados durante a oxidação com H₂O₂ pode ser menor do que o aquele encontrado para a fotólise direta.

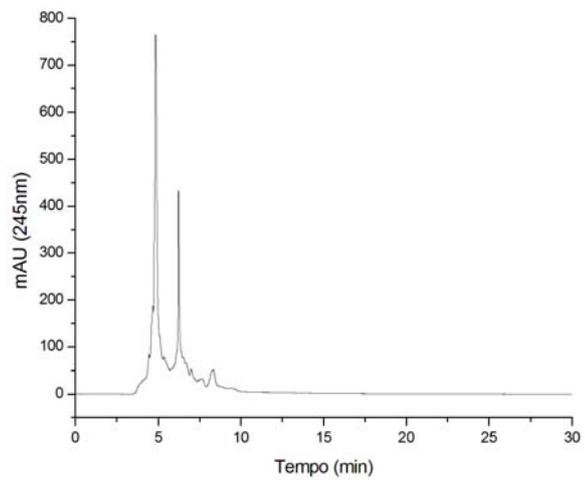
Os cromatogramas podem ser visualizados na Figura 23.



(a)



(b)



(c)

Figura 23: Cromatogramas obtidos por meio de CLAE/DAD para os efluentes (a) bruto, (b) submetidos à fotólise direta e (c) ao tratamento H_2O_2/UV .

V.8- Robustez

Não foi possível estimar a robustez dos métodos utilizados devido à grande diversidade de corantes utilizados pela indústria, visto que os ensaios para analisar a robustez foram realizados com efluentes de banhos de tingimento diferentes. No entanto, pode-se observar que a porcentagem de descoloramento esta relacionada com a intensidade de cor inicial do efluente, ou seja, quanto maior a intensidade de cor, maior a porcentagem de remoção, conforme apresentado na Figura 24.

Sendo assim, os valores de porcentagem de remoção de cor variaram entre 10 e 77%, obtendo-se então, valores próximos ao valor estimado estatisticamente.

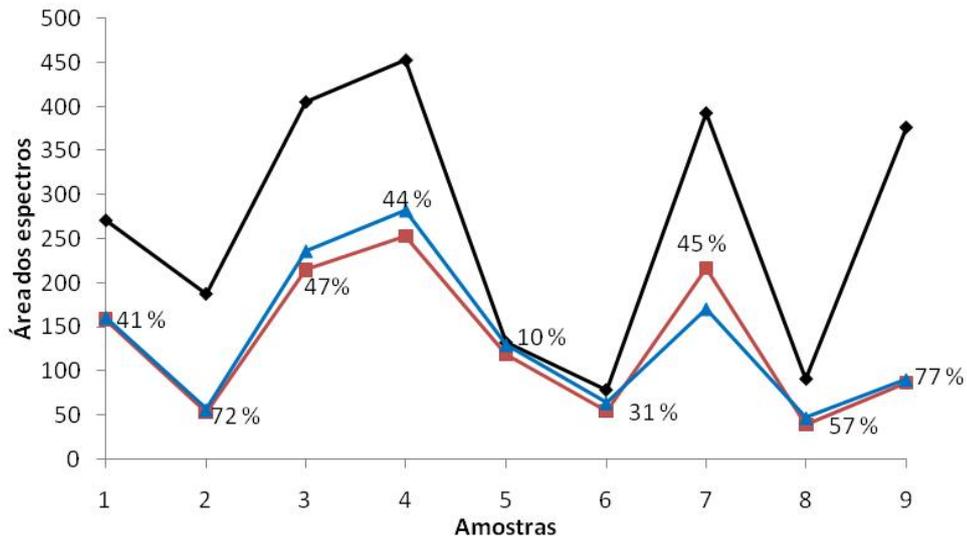


Figura 24. Análise da robustez dos tratamentos: —◆— Bruto, —■— Fotólise, —▲— H₂O₂/UV.

VI. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que tanto o processo oxidativo avançado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ quanto a fotólise direta do efluente são eficazes em termo de remoção de cor, alcançando resultados de aproximadamente 80%, aproximando-se assim, do valor predito por meio do modelo matemático proposto.

O ponto ótimo de tratamento, obtido por meio da técnica de planejamento de experimentos, corresponde aos valores de: pH 12,3, temperatura de 52°C e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $3,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, condições as quais permitem que a concentração residual de H_2O_2 seja menor que 10 mg L^{-1} .

Tendo em vista os valores iniciais do efluente têxtil para as variáveis pH e temperatura, o ponto ótimo de tratamento torna-se totalmente aplicável, visto que não acarretará gastos adicionais para indústria com energia e reagentes.

No entanto, não houve redução significativa nos valores de COT, DQO e DBO, não ocasionando, portanto, o aumento da biodegradabilidade do efluente. A ecotoxicidade foi aumentada ligeiramente com a aplicação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e fotólise direta, devido, provavelmente, aos produtos formados.

Com as análises dos dados cromatográficos obtidos com CG/DIC e CLAE/DAD, pode-se indicar que a aplicação do processo oxidativo avançado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é mais vantajoso, embora se obtido uma porcentagem de remoção semelhante com a fotólise direta. No entanto, para se ter certeza deste resultado, seria necessário um estudo cromatográfico mais aprofundado, visto que as análises realizadas neste trabalho tiveram somente caráter qualitativo.

VII. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para que se possa complementar este trabalho, seria importante realizar outros estudos, como, por exemplo, um acoplamento do processo H_2O_2/UV a um reator de lodo ativado, visto que este é utilizado pela indústria estudada. Outra questão a se estudar, seria o emprego de outros processos oxidativos avançados e também testar os reatores solares como forma alternativa de radiação UV.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALATON, A. Advanced oxidation of textile industry dyes. In: PARSONS, S.(Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. p. 302–347.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 1-2, p. 247–254, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21 ed. Washington: APHA 2005. 1 v.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.
- BALI, U.; KARAGÖZOĞLU, B. Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 73–80, 2007.
- BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1996.
- BESSA, E.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 2, p. 125–134, 2001.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; MILTON, S.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, NEUSA.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007. v.1.
- BRASIL. Decreto-Lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm> Acesso em: 10 ago. 2009.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 375 de 17 de março 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 10 ago. 2009.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006.
- CHANG, M.; CHUNG, C.; CHERN, J.; CHEN, T. Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 135–140, 2010.
- CHEN, J.; ZHU, L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. **Catalysis Today**, v. 126, n. 3–4, p. 463–470, 2007.

CHIOU, C., CHANG, C.; CHANG C.; SHIE, J.; CHEN, Y. Mineralization of reactive black 5 in aqueous solution by basic oxygen furnace slag in the presence of hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 788–795, 2006.

CHO, I.; ZOH, K. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. **Dyes and Pigments**, v.75, n. 3, p. 533–543, 2007.

CZUCZWA, J.; LEUENBERGER, C.; TREMP, J.; GIGER, W. Determination of trace levels of phenol and cresols in rains by continuous liquid-liquid extraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 403, p. 233–241, 1987.

DANESHVAR, N.; SALARI, D., KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n.1, p. 111–116, 2003.

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 57–71, 2001.

EL-DEIN, A. M.; LIBRA, J.; WIESMANN, U. Cost analysis for the degradation of highly concentrated textile dye wastewater with chemical oxidation H₂O₂/UV and biological treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, n. 7, p. 1239–1245, 2006.

ELMORSI, T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; EL BARY, H. M. H. A. Decolorization of mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 352–358, 2010.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; PERAL, J. Degradation pathways of the commercial reactive azo dye procion red H-E7B under solar-assisted photo-fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 17, p. 6663–6670, 2008.

GEORGI, A.; SCHIERZ, A.; TROMMLER, U.; HORWITZ, C. P.; COLLINS, T. J.; KOPINKE, F.D. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 1–2, p. 26–36, 2007.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, n. 2, p. 69–78, 2002.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 167, n. 1, p. 59–67, 2004.

GOLDBERG, M. C.; WEINER, E. R. Extraction and concentration of phenolic compounds from water and sediment. **Analytical Chemistry**, v. 115, p. 373–378, 1980.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–70, 2000.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärner method for estimating lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 714 – 719, 1977.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. Decolorization of wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449 – 505, 2000.

HE, Y.; LI, G.; WANG, H.; ZHAO, J.; SU, H.; HUANG Q. Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process. **Journal of Membrane Science**, v. 321, n. 1–2, p. 183–189, 2008.

HINCAPIÉ, M.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; SÁNCHEZ-PEREZ, J. A.; BALLESTEROS, M. M.; MALATO, S. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4, p. 203–210, 2005.

HUANG, C. P. ; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p.361–377, 1993.

JUAN, L. A.; STEFAN, B. H.; TORSTEN, C. S.; MARC, J. MTBE Oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the processes and bromate formation. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 21, p. 4252–4259, 2001.

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.

MERICÇ, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. **Desanilation**, v. 173, n. 3, p. 239–248, 2005.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 675p.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 269–275, 2004.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2007. 480p.

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

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1–2, p. 125–132, 1996.

PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; PEZZELLA, C.; ANASTASI, A.; SANNIA, G.; VARESE, G. S. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2911–2920, 2008.

RAI, H. S.; BHATTACHARYYA, M. S.; SINGH, J.; BANSAL, T. K.; VATS, T.; BANERJEE, U. C. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 219–238, 2008.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 129–135, 2002.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14–15, p. 2885–2894, 1998.

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

SASAKI, Y. F.; KAWAGUCHI, S.; KAMAYA, A.; OHSHITA, M.; KABASAWA, K.; IWAMA, K.; TANIGUCHI, K.; TSUDA, S. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. **Mutation Research**, v. 519, p. 103–119, 2002.

SCHRANK, S. G.; SANTOS, J. N. R.; SOUZA, D. S.; SOUZA, E. E. S. Decolourisation effects of vat green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 2–3, p. 125–129, 2007.

SHU, H.; CHANG, M. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye c.i. direct blue 199 using UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 96–101, 2005.

SHU, M.; CHANG, M. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 25–31, 2005.

SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 4, p. 335–356, 1998.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do *p*-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos seletivos e oxidativos**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226–228, 2005.

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.

TALINLI, I.; ANDERSON, G. K. Interference of Hydrogen Peroxide on The Standart COD Test. **Water Research** v. 26, n. 1, p. 107-110, 1992.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: processos oxidativos avançados conceitos teóricos**, v. 3. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em 01 de maio 2008.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

VONČINA, D. B.; MAJCEN-LE-MARECHAL, A. Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂. **Dyes and Pigments**, v. 59, n. 2, p.173–179, 2003.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonization of an azo dye C.I. Remazol Black and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**, v. 52, n. 7, p. 1225–1232, 2003.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 46, n. 2, p. 339–344, 2002.

WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 3, p.225–244, 2008.

XU, M.; GUO, J.; ZENG, G.; ZHONG, X.; SUN, G. Decolorization of anthraquinone dye by *Shewanella decolorationis* S12 . **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 71, n. 2, p. 246–251, 2006.

XU, X.-R.; LI, H.-B.; WANG, W.-H.; GU, J.-D. Degradation of dyes in aqueous solutions by Fenton process. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 595–600, 2004.