

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA SANITÁRIA  
E AMBIENTAL

ANA CAROLINA FERREIRA FIGUEIREDO

DEGRADAÇÃO DE CORANTES E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL POR  
PROCESSO REDUTIVO UTILIZANDO LÃ DE AÇO COMERCIAL SEGUIDO DE  
PROCESSO OXIDATIVO

IRATI

2019

ANA CAROLINA FERREIRA FIGUEIREDO

DEGRADAÇÃO DE CORANTES E TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL POR  
PROCESSO REDUTIVO UTILIZANDO LÃ DE AÇO COMERCIAL SEGUIDO DE  
PROCESSO OXIDATIVO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, da UNICENTRO.

Orientadora: Profª. Dra. Kely Viviane de Souza

IRATI

2019

Catálogo na Fonte  
Biblioteca da UNICENTRO

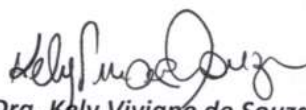
- |      |   |
|------|---|
| F475 | <p>FIGUEIREDO, Ana Carolina Ferreira.<br/>Degradação de corantes e tratamento de efluente têxtil por processo redutivo utilizando lâmina de aço comercial seguido de processo oxidativo / Ana Carolina Ferreira Figueiredo. – Irati, PR : [s.n.], 2019.<br/>102f.</p> <p>Orientadora: Profª Drª Kely Viviane de Souza<br/>Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos. Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.</p> <p>1. Engenharia ambiental – dissertação. 2. Indústrias têxteis. I. Souza, Kely Viviane de. II. UNICENTRO. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 338.45</p> |
|------|---|

## TERMO DE APROVAÇÃO

Ana Carolina Ferreira Figueiredo

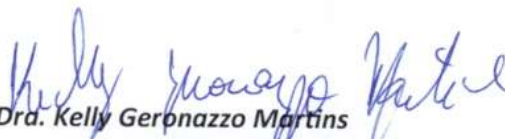
Degradação de corantes e tratamento de efluente têxtil por processo redutivo  
utilizando lã de aço comercial seguido de processo oxidativo

Dissertação aprovada em 22/03/2019, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela seguinte Banca Examinadora:



**Dra. Kely Viviane de Souza**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Orientadora e Presidente da Banca



**Dra. Kelly Geronazzo Martins**

Universidade Federal do Paraná



**Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal**

Universidade Estadual do Centro-Oeste

Irati-PR, 22 de março de 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais, Júlio e  
Helena, por todo apoio, amor e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças para conclusão de mais uma etapa da minha vida, e por todas as pessoas que colocou em meu caminho durante essa jornada.

Aos meus pais Júlio e Helena, por todo amor que sempre dedicaram a mim, e principalmente por todo o incentivo.

À minha orientadora, Prof<sup>ª</sup> Dra. Kely Viviane de Souza, por ter me recebido de braços abertos, pela confiança, por todas as oportunidades, apoio, atenção, amizade e pelos valiosos ensinamentos e pela paciência no decorrer deste trabalho.

Ao meu namorado e melhor amigo Bruno, por todo amor, carinho, paciência, por todos os momentos felizes e divertidos e por ser um dos maiores incentivadores nessa etapa.

Às minhas amigas Mariana e Giovana pelos momentos de apoio, conselhos e diversão.

Aos amigos que fiz durante o mestrado: a Camila e seus pais, Daiane, Mirelly, Jerusa, Débora, pelas ocasiões alegres que juntos vivenciamos, pelos momentos em que pude contar com o auxílio e com o incentivo de vocês. Agradeço também à todos os demais colegas de mestrado pela convivência.

Aos professores Carlos Magno de Sousa Vidal e Kelly Geronazzo, por aceitarem o convite para participar da banca e por todas as contribuições.

Aos professores Jeanette Beber Sousa Carlos Magno de Sousa Vidal, pelas contribuições na qualificação.

Aos alunos de iniciação científica pelo auxílio no laboratório: Tamires, Lorilei, Jaíne, Lorena, Maria, Júlia, Juliana, Lucas e Guilherme.

À secretária Joelma por seu comprometimento, presteza e cuidado.

À técnica Ana Maria e ao doutorando Raphael por sempre estarem dispostos a ajudar no laboratório. À Lorilei e a Mariele pelo auxílio com o ensaios de toxicidade aguda.

Ao funcionário da equipe de manutenção Adélio, pela ajuda com a instalação da coluna utilizada nos ensaios em fluxo contínuo.

À Cinthia e o Cléber pela ajuda com as análises de Carbono Orgânico Total na UEPG.

À todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (PPGESA), com os quais tive a chance de aprender e conviver.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela concessão da bolsa do mestrado.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

As indústrias têxteis se destacam como uma das principais poluidoras dos recursos hídricos, estando entre as que mais utilizam água ( $>100 \text{ Lkg}^{-1}$  de tecido produzido) e que, como consequência, geram uma grande quantidade de efluentes líquidos ( $250 \text{ a } 350 \text{ m}^3\text{ton}^{-1}$  de produto acabado). O efluente gerado é caracterizado por ser de complexa e variável composição e intensa coloração, devido a presença de corantes. Os sistemas de tratamento convencionais geralmente adotados pelas indústrias têxteis, são ineficazes para a degradação efetiva destes compostos. Neste contexto, é proposto no presente trabalho, a integração do processo redutivo utilizando lã de aço comercial como fonte de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), combinado com processos oxidativos, na degradação de corantes (Azul Reativo 19, Laranja 16 e Preto 5) e no tratamento de efluente têxtil. Inicialmente, o efeito das variáveis preditorias (pH e massa de lã de aço) no processo redutivo para descoloração dos corantes e do efluente têxtil, foram estudadas por meio de um planejamento fatorial completo de experimentos  $3^2$ . Com o processo em pH 7 e 10 g de lã de aço, pode-se obter 40% de redução de área espectral total e 70% da redução da cor dos corantes, em 45 minutos. Com a geração de  $15 \text{ mgL}^{-1}$  de ferro solúvel no processo redutivo, a combinação com processo oxidativo do tipo foto-Fenton, foi obtido a eliminação quase total dos compostos intermediários e completa remoção da cor residual dos corantes em 30 minutos. No tratamento do efluente têxtil, o processo redutivo empregado em pH natural do efluente (pH 7 e com 8 gramas de lã de aço), proporcionou reduções de 54% de DQO, 78% de COT, 37% de cor verdadeira e 58% de fenóis totais do efluente têxtil em 30 minutos em sistema em batelada; já em sistema em fluxo contínuo o processo redutivo permitiu reduções de 68% de DQO, 46% de COT, 62% de cor verdadeira e 72% de fenóis totais do efluente. No entanto, apresentou como inconveniente o aumento da cor aparente e turbidez do efluente, devido as espécies de ferro que são formadas a partir da oxidação da lã de aço durante o processo. Os processos combinados mostraram ser uma alternativa eficiente para obtenção de um efluente apto em relação aos parâmetros DQO e fenóis totais para lançamento em corpo receptor de acordo com as legislações ambientais vigentes, e remoção superior a 90% de cor verdadeira. Estudos de toxicidade aguda frente ao indicador biológico *Daphnia magna*, comprovaram a eliminação/redução da toxicidade do efluente têxtil após processo redutivo e combinado. Apesar de todos os estudos tenham sido realizados em escala laboratorial, os resultados sugerem que o processo redutivo combinado com processo oxidativo, pode ser considerada uma alternativa eficiente, podendo ser empregado no tratamento de efluentes oriundos somente da etapa de tingimento e também no tratamento do efluente final da indústria têxtil.

**Palavra-chave:** Processo redutivo; processos combinados; lã de aço; corantes; efluente têxtil.

## ABSTRACT

Textile industries stand out as one of the most polluting industries, mainly regarding to water pollution. It is also among the main water-using industries ( $> 100 \text{ L kg}^{-1}$  of fabric produced) and, consequently, it generates a large amount of effluent ( $250$  to  $350 \text{ m}^3 \text{ ton}^{-1}$  of final product). The generated effluent presents a complex and variable composition and an intense color due to the presence of dyes. Conventional treatment systems generally adopted by the textile industries are inefficient for effective degradation of these compounds. Therefore, the present study proposes the combination of reduction process using commercial steel wool as a source of metallic iron ( $\text{Fe}^0$ ) with oxidative processes aiming dyes (Reactive 19, Reactive Orange 16, Reactive Black 5) degradation and textile effluent treatment. Initially, it was studied the effect of the predictive variables (pH and steel wool mass) on the reductive process for dyes and textile effluent discoloration by a full factorial design ( $3^2$ ). Applying the process at pH 7 and using 10 g of steel wool, after 45 minutes it was possible to achieve 40% of reduction of the total spectral area and 70% of reduction of the dye color. By the generation of  $15 \text{ mg L}^{-1}$  of soluble iron in the reductive process, the combination with photo-Fenton oxidative process allowed to obtain almost the complete removal of intermediate compounds and the complete removal of residual dyes color, after 30 minutes. In the treatment of textile effluent using a batch system, after 30 minutes the reductive process performed in natural pH (pH 7 and 8 g of steel wool) provided reductions of 54% of COD, 78% of TOC, 37% of true color and 58% of total phenols of the textile effluent; in the other hand, using a continuous flow system the reduction process allowed a removal of 68% of COD, 46% of TOC, 62% of true color and 72% of total phenols of the textile effluent. However, it presented as inconvenient an increase in the apparent color and turbidity of the effluent, due to the iron species that are formed from the oxidation of steel wool during the process. The combined processes showed to be an efficient alternative to obtain a suitable effluent regarding to COD, total phenols and true color removal in order to disposal the effluent in a water body in accordance with environmental laws. Acute toxicity studies using the biological indicator *Daphnia magna* proved the elimination/reduction of the textile effluent toxicity after reduction and combined process. Although all the studies have been carried out in a laboratory scale, the results suggest that the reductive process combined with oxidative process can be considered an efficient alternative. It can be used to treat effluents from the dyeing process and also to treat the final effluent of textile industries.

**Key-words:** Reduction process; combined processes; steel wool; dyes; textile effluent



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>21</b>
3.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	21
3.1.1	Processamento da Indústria Têxtil .....	22
3.2	EFLUENTES TÊXTEIS .....	24
3.2.1	Corantes.....	25
3.2.1.1	Problemas ambientais relacionados aos corantes .....	27
3.3	LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS APLICÁVEIS AOS EFLUENTES TÊXTEIS .....	27
3.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	29
3.4.1	Processos físico-químicos .....	29
3.4.2	Processos biológicos.....	30
3.5	TRATAMENTO DE EFLUENTES POR PROCESSOS QUÍMICOS.....	31
3.5.1	Processo Redutivo .....	31
3.5.2	Sistema de Tratamento Combinado – Processo Redutivo-Oxidativo .....	35
<b>4</b>	<b>MATERIAS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
4.1	REAGENTES QUÍMICOS.....	38
4.2	SOLUÇÃO DE CORANTES.....	39
4.3	EFLUENTE TÊXTIL.....	39
4.4	APARATO EXPERIMENTAL .....	40
4.4.1	Processo redutivo realizado em batelada.....	40
4.4.2	Processo redutivo realizado em fluxo contínuo .....	40
4.4.3	Processo Fenton.....	41
4.4.4	Processo foto-Fenton com luz artificial.....	41
4.4.5	Processo foto-Fenton assistido com luz solar.....	42
4.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	43
4.5.1	Tratamento preliminar da lã de aço .....	43
4.5.2	Otimização do processo redutivo .....	43
4.5.3	Processo redutivo realizado em batelada nas condições otimizadas .....	45

4.5.4	Processo redutivo realizado em fluxo contínuo .....	45
4.5.5	Processos Combinados .....	46
4.6	CONTROLE ANALÍTICO .....	47
4.7	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA .....	48
4.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
5.1	ETAPA 1 – EXPERIMENTOS COM A SOLUÇÃO DE CORANTES .....	51
5.1.1	Otimização do processo redutivo aplicado a solução de corantes.....	51
5.1.2	Estudo da degradação da solução de corantes pelo processo redutivo.....	54
5.1.3	Combinação entre os processos redutivo e oxidativo .....	58
5.1.3.1	Processo Fenton.....	60
5.1.3.2	Processo foto-Fenton.....	62
5.1.5	Estudo cinético de descoloração pelo processo redutivo aplicado a solução de corantes .....	64
5.1.6	Estudo cinético de degradação do processo combinado Redutivo/foto-Fenton.....	66
5.2	ETAPA 2 – EXPERIMENTOS COM EFLUENTE TÊXTIL .....	68
5.2.1	Caracterização físico-química do efluente têxtil.....	68
5.2.2	Otimização do processo redutivo aplicado ao efluente .....	70
5.2.3	Processo redutivo realizado em batelada.....	72
5.2.4	Processo redutivo realizado em fluxo contínuo .....	76
5.2.4.1	Reutilização da lã de aço .....	79
5.2.5	Processos Combinados Redutivo/Oxidativo .....	80
5.2.5.1	Processo foto-Fenton com radiação artificial .....	81
5.2.5.2	Processo foto-Fenton com radiação solar.....	82
5.2.5.3	Análise dos processos combinados em relação a legislação ambiental vigente.....	83
5.2.6	Estudo cinético do processo redutivo e combinados (redutivo/foto-Fenton artificial e redutivo/foto-Fenton solar) aplicado ao efluente.....	86
5.2.7	Avaliação da Toxidade Aguda .....	89
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DA INDÚSTRIA TÊXTIL .....	23
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE GRUPOS CROMÓFOROS AZO E ANTRAQUINONA.....	26
FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES DE CADA ETAPA .....	38
FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES REATIVOS .....	39
FIGURA 5 – FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ETE DA INDÚSTRIA TÊXTIL.	40
FIGURA 6 – APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO PROCESSO REDUTIVO REALIZADO EM .....	40
FIGURA 7 – (A) FOTO DO SISTEMA UTILIZADO PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO EM COLUNA E (B) ESQUEMA REPRESENTATIVO .....	41
FIGURA 8 – APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO PROCESSO FOTO-FENTON COM LUZ .....	42
FIGURA 9 –ESQUEMA REPRESENTATIVO DO REATOR FOTOQUÍMICO COM LUZ SOLAR.....	42
FIGURA 10 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA GERADA A PARTIR DO RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O PROCESSO REDUTIVO.....	54
FIGURA 11 – MONITORAMENTO ESPECTOFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS (pH 3 E 10 g DE LÃ DE AÇO).....	55
FIGURA 12 – ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA COR E ÁREA TOTAL PELO PROCESSO.....	56
FIGURA 13 – MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO EM pH 7 E 10 g DE LÃ DE AÇO .....	57
FIGURA 14 – ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA COR E ÁREA ESPECTRAL TOTAL PELO PROCESSO REDUTIVO UTILIZANDO LÃ DE AÇO NA DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES (pH 7 E 10 g LÃ DE AÇO).....	58
FIGURA 15 – MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO (pH 7 E 10 g DE LÃ DE AÇO) E OXIDATIVO FENTON (pH 3 E 100 mgL <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	61

FIGURA 16 - MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO (pH 7 E 10 g DE LÃ DE AÇO) E OXIDATIVO FOTO-FENTON (pH 3 E 100 mgL <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )..	62
FIGURA 17 – ESPECTRO UV-Vis DO EFLUENTE TÊXTIL.....	69
FIGURA 18 – PERFIL ESPECTRAL NA REGIÃO UV-VIS DO EFLUENTE DURANTE O TRATAMENTO REDUTIVO REALIZADO EM BATELADA.....	74
FIGURA 19 – GRÁFICO DE REMOÇÃO DE DQO, FENÓIS TOTAIS E COR VERDADEIRA AO LONGO DO PROCESSO REDUTIVO EM BATELADA .....	74
FIGURA 20 – COR APARENTE TURBIDEZ DO EFLUENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DO PROCESSO REDUTIVO REALIZADO EM BATELADA .....	76
FIGURA 21 – MONITORAMENTO DO PERFIL ESPECTRAL NA REGIÃO DO UV-Vis DO EFLUENTE TÊXTIL DURANTE O PROCESSO REDUTIVO REALIZADO EM FLUXO CONTÍNUO .....	78
FIGURA 22 – MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL NO TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO E PROCESSO foto-FENTON COM LUZ ARTIFICIAL .....	81
FIGURA 23 – MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL NO TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO E PROCESSO FOTO-FENTON COM LUZ SOLAR .....	82

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTES TÊXTEIS BRUTOS REALIZADA POR DIFERENTES AUTORES .....	24
TABELA 2 – TRABALHOS PUBLICADOS COM A UTILIZAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	34
TABELA 3 – TRABALHOS PUBLICADOS COM A UTILIZAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO COMBINADO COM PROCESSOS OXIDATIVOS (FENTO OU FOTO-FENTON) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL .....	37
TABELA 4 – DELINEAMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO UTILIZADO NO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	44
TABELA 5 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE CARACTERIZAÇÃO, MÉTODOS ANALÍTICOS .....	47
TABELA 6 – PLANEJAMENTO FATORIAL $3^2$ UTILIZADO PARA VERIFICAR O EFEITO DO pH E MASSA DE LÃ DE AÇO NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO APÓS 15 MINUTOS DE TRATAMENTO .	51
TABELA 7 – TESTE DE TUKEY PARA VALORES DE DESCOLORAÇÃO EMPREGANDO O PROCESSO REDUTIVO NOS DIFERENTES VALORES DE pH E MASSA UTILIZADOS.....	52
TABELA 8 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO A SOLUÇÃO DE CORANTES.....	64
TABELA 9 – PARÂMETROS CINÉTICOS E TEMPO DE VIDA DE DESCOLORAÇÃO PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO A SOLUÇÃO DE CORANTES.....	66
TABELA 10 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO COMBINADO (REDUTIVO/foto-FENTON) APLICADO A SOLUÇÃO DE CORANTES.....	67
TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL .....	68
TABELA 12 – PLANEJAMENTO FATORIAL $3^2$ UTILIZADO PARA VERIFICAR O EFEITO DO pH E MASSA DE LÃ DE AÇO NA DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO REDUTIVO APÓS 30 MINUTOS DE TRATAMENTO .....	70
TABELA 13- TESTE DE TUKEY PARA VALORES DE DESCOLORAÇÃO EMPREGANDO O PROCESSO REDUTIVO NOS DIFERENTES VALORES DE pH UTILIZADOS .....	71

TABELA 14 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL E TRATADO POR PROCESSO REDUTIVO E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PELO PROCESSO REDUTIVO EM BATELADA .....	72
TABELA 15 – PORCENTAGEM DE REDUÇÃO DOS PARÂMETROS AVALIADOS PARA O ELUENTE.....	77
TABELA 16 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS AVALIADOS EM TRÊS CICLOS DA LÃ DE AÇO NO TRATAMENTO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO .....	79
TABELA 17 – COMPARAÇÃO DA REMOÇÃO (%) DOS PARÂMETROS AVALIADOS NOS PROCESSOS COMBINADOS EMPREGADOS.....	83
TABELA 18 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO AO EFLUENTE.....	86
TABELA 19 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO COMBINADO (REDUTIVO/foto-FENTON) APLICADO AO EFLUENTE.....	87
TABELA 20 – PARÂMETROS CINÉTICOS E TEMPO DE VIDA DE DEGRADAÇÃO PELOS PROCESSOS COMBINADOS APLICADO AO EFLUENTE .....	88
TABELA 21 – CE <sub>50</sub> (%) E E UTA DAS AMOSTRAS AVALIADAS .....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Área Espectral
- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANOVA – Análise de Variância
- APHA – *American Public Health Association*
- Abs – Absorbância
- °C – Graus Celsius, unidade de temperatura
- CE<sub>50</sub> – Concentração efetiva que causa efeito a 50% dos organismos testados
- CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
- C.I – *Color index*
- Cl<sup>-</sup> - Cloreto
- cm – Centímetro, unidade de temperatura
- CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- COT – Carbono Orgânico Total
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- E<sup>0</sup> – Potencial de Redução
- Eq – Equação
- ETB – Efluente têxtil bruto
- ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
- FC – Fluxo contínuo
- Fe<sup>0</sup> – Ferro metálico
- Fe<sup>2+</sup> - Íon ferroso
- Fe<sup>3+</sup> - Íon férrico
- F – F de Fischer
- FT – Fator de toxicidade
- g – Grama, unidade de medida de massa
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico
- HCl – Ácido clorídrico
- HO<sub>2</sub><sup>·</sup> - Radical hidroperoxila

hv – Radiação  
k – Constante de velocidade  
mg – Miligrama, unidade de medida de massa  
mgL<sup>-1</sup> – Miligrama por litro, unidade de concentração  
min. – Minutos, unidade de tempo  
mLmin<sup>-1</sup> – Milímetros por minuto, unidade de vazão  
ms cm<sup>-1</sup> – miliSiemens por centímetro  
NaOH – Hidróxido de Sódio  
NBR – Norma Brasileira  
Nm – Nanômetros  
O<sub>2</sub> – Molécula de oxigênio  
O<sub>3</sub> – Ozônio  
OH<sup>-</sup> - Hidróxido  
·OH – Radical hidroxila  
p – *p-value*  
P.A. – Padrão analítico  
PF – Processo Fenton  
PFF – Processo foto-Fenton  
PFFA – Processo foto-Fenton com luz artificial  
PFFS - Processo foto-Fenton com luz solar  
PR/PFFA - processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz artificial  
PR/PFFS - processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz solar  
POA – Processos Oxidativos Avançados  
PR – Processo Redutivo  
R<sup>2</sup> – Coeficiente de regressão  
rpm – Rotações por minuto  
s – Segundo, unidade de medida de tempo  
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais  
SST – Sólidos Suspensos Totais  
ST – Sólidos Totais  
t – t de Student  
t<sub>1/2</sub> – Tempo de meia vida  
TDH – Tempo de detenção hidráulico  
ton – Tonelada



uC – Unidade de Cor

UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa

uH – Unidade de Hazen

uT – Unidade de turbidez, unidade de medida de turbidez

Uta – Unidade tóxica aguda

UV – Radiação Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta visível

V - Volume

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\lambda_{\text{máx}}$  – Comprimento de onda máximo

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil tem papel de destaque na economia brasileira, entretanto, representa uma das indústrias de maior potencial poluidor dos recursos hídricos. Independentemente do porte desta indústria, nas diferentes etapas de produção há um consumo elevado de água ( $>100 \text{ Lkg}^{-1}$  de tecido produzido) (VAJNHANDL; VALVH, 2014), e subsequentemente, em média 250 a 350  $\text{m}^3$  de efluentes têxteis por tonelada de produto acabado são gerados (GONZÁLVEZ-ZAFRILLA et al., 2008), visto que a maior parte da água utilizada não é incorporada ao produto final.

Geralmente, o efluente gerado por essas indústrias é caracterizado por ser de complexa e variável composição e intensa coloração, por conter diversos produtos químicos sintéticos, como umectantes, dispersantes e, principalmente, corantes. Estima-se que aproximadamente 50% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis, são perdidos no efluente final devido a não fixação às fibras durante o processo de tingimento (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Existem várias classes de corantes utilizados pelas indústrias têxteis, no entanto, os corantes reativos do tipo azo são os mais empregados, representando aproximadamente 60-70% de todos os corantes utilizados pelas indústrias têxteis (DUTTA et al., 2016; HE et al., 2011). Estes são caracterizados por conter como grupo cromóforo responsável pela cor, um ou mais grupamentos azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) ligados a anéis aromáticos em sua estrutura molecular (FU, 2010). A cor provocada por esses compostos nos corpos receptores, causa além da poluição visual, alterações em ciclos biogeoquímicos afetando principalmente processos de fotossíntese (DUARTE et al., 2013). Além disso, diversos estudos têm mostrado que esses corantes e seus subprodutos de degradação são carcinogênicos e mutagênicos (LIMA et al., 2007; MATHUR; BHATNAGAR, 2007).

Geralmente, as indústrias têxteis adotam para o tratamento de seus efluentes, uma estação de tratamento única, composta de sistemas físico-químicos como coagulação/floculação ou adsorção, integrado com processos biológicos, principalmente o sistema de lodos ativados. Porém, estes processos têm se mostrado ineficazes para a degradação efetiva de corantes e obtenção de um efluente que atenda os padrões de lançamento no corpo receptor imposto pelas legislações ambientais vigentes (Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) e Resolução CEMA 70/2009 (PARANÁ, 2009)). Neste contexto, impulsiona-se a busca e o desenvolvimento da combinação de tecnologias efetivas de tratamento, entre as quais destacam-se a integração dos processos químicos redutivo e oxidativo.

Os processos redutivos fundamentados no uso de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), têm apresentado elevada eficiência na degradação parcial de diversos compostos orgânicos contaminantes, por ser um agente redutor relativamente forte ( $E^0 \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} = 0,440 \text{ V}$ ) (CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010). Deste modo, transforma diversas espécies tóxicas e recalcitrantes a outros processos em espécies menos tóxicas. Entre as vantagens apresentadas pelo processo, destaca-se a possibilidade de empregar materiais simples e de baixo custo como fonte de ferro metálico, como por exemplo, a lâ de aço, a qual vem sendo relatada em vários estudos relacionados a redução de corantes, por proporcionar a rápida quebra da ligação azo destes compostos (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2006; PERON; RANSOLIN; TIRBUTIUS, 2012; LUMBAQUE, et al., 2016). Além disso, este material não é tóxico ao ambiente, não necessita de estruturas complexas para sua aplicação, e permite sua reutilização e reciclagem. Adicionalmente, durante o processo de tratamento redutivo são geradas espécies ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e férricas ( $\text{Fe}^{3+}$ ), que podem catalisar processos oxidativos do tipo Fenton e foto-Fenton, podendo assim fundamentar tais reações e permitir a oxidação completa dos compostos reduzidos. Desta maneira, trabalhando com a combinação desses processos, obtém-se uma alternativa de tratamento viável e que permite atingir níveis elevados de mineralização.

Sendo assim, o presente trabalho apresenta como principal objetivo, avaliar a potencialidade do processo redutivo utilizando a lâ de aço comercial como fonte de  $\text{Fe}^0$ , combinado com processos oxidativos do tipo Fenton e foto-Fenton, em relação à degradação de uma solução contendo a mistura de 3 corantes reativos do tipo azo, oriundos da indústria têxtil (Azul Remazol Brilhante, Laranja 16 e Preto 5), cuja composição aproxima-se das condições reais de um resíduo líquido proveniente da etapa de tingimento. Ademais, também foi analisada a capacidade da combinação dos processos no tratamento de um efluente final de uma indústria têxtil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a potencialidade do processo redutivo com a utilização da lã de aço comercial como fonte de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), combinado com processo oxidativo, na degradação de uma mistura de corantes e no tratamento de efluente têxtil.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar condições ótimas do processo redutivo através de planejamento fatorial de experimentos.
- b) Avaliar a capacidade do processo redutivo nas condições previamente otimizadas na descoloração da mistura de corantes, em sistema de tratamento em batelada.
- c) Analisar a capacidade de degradação de corantes têxteis do processo redutivo combinado com processos oxidativos (Fenton e foto-Fenton) via análise espectral, visando selecionar a melhor opção de combinação.
- d) Avaliar a capacidade do processo redutivo aplicado em batelada e em fluxo contínuo no tratamento do efluente têxtil, com relação a redução de cor, matéria orgânica, fenóis totais e turbidez do efluente.
- e) Avaliar o desempenho do processo combinado na obtenção de um efluente tratado que apresente características suficientes para lançamento de acordo com a legislação ambiental vigente.
- f) Realizar o estudo cinético de descoloração pelo processo redutivo e de degradação pelo processo combinado.
- g) Avaliar a toxicidade aguda do efluente têxtil (antes, após tratamento redutivo e após processos combinados), mediante indicador biológico *Daphnia magna*.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil constitui uma das etapas mais importantes na cadeia produtiva e de distribuição têxtil e de confecção, sendo um dos mais tradicionais segmentos industriais do mundo. Este tipo de indústria, possui importância notória na economia dos países que se encontram já desenvolvidos, e é um dos setores principais na economia de países em desenvolvimento, que graças a presença de indústrias têxteis em seu território, apresentam papel de destaque no comércio mundial de manufaturas (HASSEMER, 2006).

No Brasil, a implantação de indústrias têxteis foi uma das principais propulsoras no início do processo de industrialização, o que fez com que esse tipo de indústria tivesse uma grande influência no desenvolvimento da política industrial nacional (FUJITA; JORENTE, 2015).

A indústria têxtil no Brasil prosperou, modernizou-se com máquinas e equipamentos, e ainda hoje, representa um dos principais setores industriais do Brasil. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (2017), o país é o quarto maior produtor de artigos de vestuário e o quinto maior produtor de manufaturas têxteis, possuindo cerca de 33 mil empresas voltadas para o ramo têxtil instaladas em território nacional. Esse setor é responsável por 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria e Transformação (ABIT, 2017). As indústrias têxteis brasileiras são em sua maioria de pequeno e médio porte, entretanto, aproximadamente 90% do faturamento e da produção do setor correspondem à atividade de grandes indústrias (ABIT, 2013).

A região sudeste do Brasil é a principal produtora de produtos têxteis, além de conter a maior parte dos mercados consumidores e sediar os principais centros de distribuição de atacado e varejo (MENEZES, 2016). No estado do Paraná, o ramo têxtil é um dos principais setores na economia, já que o estado ocupa a quarta posição em termos de produção de confecções de roupas no Brasil (SISTEMA DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL (SIS), 2012).

Apesar da indústria têxtil ser relevante e tradicional na economia mundial, ela é considerada umas das indústrias de maior potencial poluidor. Nas operações do processamento úmido dessa indústria, independentemente de seu porte, são utilizados grandes volumes de água e diversos produtos químicos e corantes. Subseqüentemente, volumes elevados de efluentes líquidos constituídos de recursos não utilizados são gerados, visto que a água incorporada no produto final é mínima (STARLING, 2016). Estes efluentes são susceptíveis de causar

problemas ambientais, se descarregados no corpo receptor sem serem submetidos a tratamento prévio adequado (DASGUPTA, 2015).

### 3.1.1 Processamento da Indústria Têxtil

Os produtos têxteis são derivados da principal matéria-prima utilizada pelas indústrias têxteis: as fibras. Estas podem ser de origem natural (animal ou vegetal) ou manufaturadas (sintéticas ou artificiais) (UEDA, 2006). As principais fibras naturais são o algodão, a lã, o linho, a seda, entre outros; as fibras sintéticas são produzidas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (animal ou vegetal) como a viscose e o acetato de celulose; já as fibras artificiais são formadas por monômeros derivados do petróleo sintetizados quimicamente em laboratório (FREITAS, 2002).

De acordo com o tipo de fibra a ser trabalhada e o produto final que se deseja obter, o processo de produção têxtil pode apresentar diferentes configurações. Apesar dessa diversificação, o processo de produção têxtil consiste de diversas operações, distribuídas em quatro fases principais: fiação (transformação das fibras em fios), tecelagem e malharia (produção do tecido), beneficiamento (preparação, tingimento, lavagem e acabamento) e a confecção (produção da roupa) (HASSEMER, 2006).

Durante a fase de beneficiamento, nas etapas de preparação, tingimento, lavagem e acabamento, ocorre o processamento úmido do tecido. Essas etapas destacam-se por ser as responsáveis pelo consumo mais significativo de água durante todo o processamento têxtil, e como consequência as maiores geradoras de efluentes líquidos (HASSEMER, 2006; SOUZA, 2009; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). De maneira geral, nestes processos a água é utilizada como meio de transporte para produtos químicos que entram no processo e para remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido (ANDRADE, 2003).

A primeira etapa do processamento úmido dos tecidos é a preparação. Esta etapa, tem como objetivo a remoção de impurezas indesejáveis presentes no tecido. Para isso, são adicionados soluções alcalinas e detergentes ou enzimas, e após, peróxido de hidrogênio e compostos clorados são utilizados para branqueamento (STARLING, 2016).

Em seguida, ocorre o tingimento, etapa a qual são aplicados corantes sintéticos para colorir o tecido com a cor desejada, de maneira permanente e homogênea (ZANELLA, 2010). E posteriormente, ocorre a lavagem, para retirar dos tecidos, já uniformemente tingidos, a fração de corantes não fixada aos mesmos (STARLING, 2016). Além de ser empregado

misturas de corantes às fibras, utiliza-se também uma grande quantidade de produtos químicos auxiliares para garantir sua fixação, tais como sais, ácidos, bases, agentes umectantes, agentes sequestrantes e lubrificantes, que também são retirados com a água de lavagem.

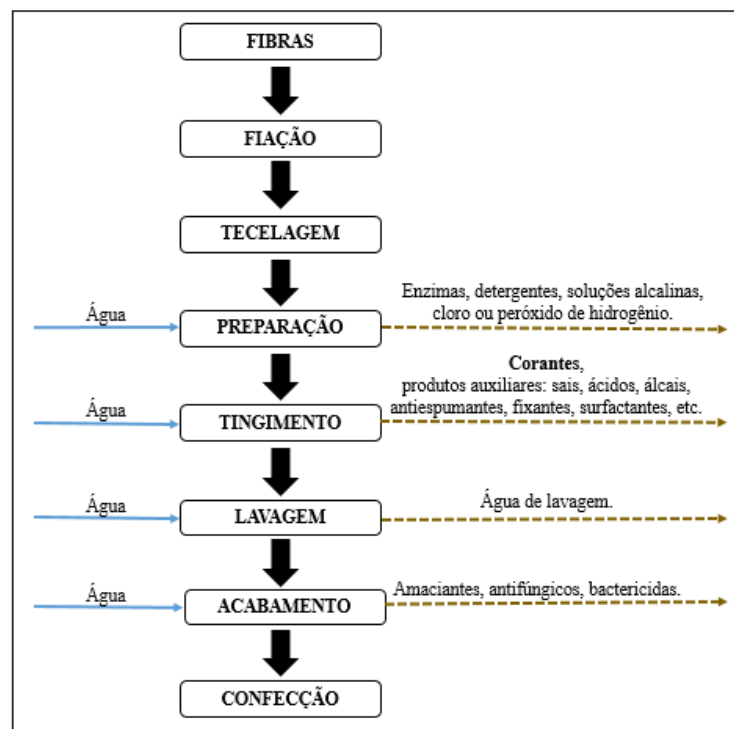
A etapa de tingimento com posterior lavagem, é a operação do processamento úmido dos tecidos responsável por gerar a maior quantidade de efluentes têxteis (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Segundo Vajnhandal e Valvh (2014), nessa etapa, há o consumo de mais de 100 litros de água por quilograma de tecido processado. No entanto, esse valor pode ser ainda maior, dependendo da maquinaria utilizada, as técnicas de tingimento empregadas e o tipo de tecido trabalhado. Além disso, estima-se que do total de corantes produzidos anualmente, 10 – 50% são perdidos nessas etapas (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Ao final do processamento úmido ocorre o acabamento, que tem a finalidade de melhorar algumas propriedades do tecido, tais como: aparência, brilho, toque, caimento, resistência, estabilidade, e repelência à sujeira, à água e ao fogo (FERRARI, 2009). Nessa etapa, o tecido é submetido ao tratamento químico através da adição de amaciantes, antifúngicos e bactericidas, entre outras substâncias.

A FIGURA 1 representa um fluxograma simplificado do processamento de uma indústria têxtil, com destaque aos pontos de maior utilização de água e geração de efluentes.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DA INDÚSTRIA TÊXTIL



FONTE: O autor (2017).

### 3.2 EFLUENTES TÊXTEIS

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis são caracterizados pelo seu grande volume e por sua alta complexidade e variabilidade, devido aos diversos produtos químicos e corantes utilizados em seu processo produtivo como descrito anteriormente.

Estima-se que em média de 250 a 350 m<sup>3</sup> de efluentes têxteis por tonelada de produto acabado são gerados (GOZÁLVEZ-ZAFRILLA et al., 2008). Estes efluentes são caracterizados pela sua coloração intensa devido à grande quantidade de corantes não fixados, altas temperaturas, baixa biodegradabilidade, alta salinidade e pH alcalino, o que faz do efluente têxtil um resíduo que necessita de um tratamento adequado antes de sua descarga em corpos d'água (VAJNHANDAL; VALVH, 2014; NOVACK, 2016). Estas características podem variar sazonalmente ou mesmo diariamente, dependendo da tecnologia empregada no processo industrial, do tipo de fibra trabalhada, dos corantes e produtos químicos empregados (RIBEIRO, et. al., 2016).

Na TABELA 1, estão apresentados alguns valores médios obtidos a partir da caracterização físico-química de efluentes têxteis brutos, ou seja, sem passar por qualquer forma de tratamento, realizada por diferentes autores.

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE EFLUENTES TÊXTEIS BRUTOS REALIZADA POR DIFERENTES AUTORES

Parâmetro	JUSTINO (2016)	SOUZA (2016)	MENENTI (2015)	MERZOUK (2010)	PIZATO et al., (2017)
pH	8,31	10,46	11,3	7,86	5,15
Temperatura (°C)	-	60	31,4	-	-
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mgL <sup>-1</sup> )	-	6038,40	1239	340	659,00
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> ) (mgL <sup>-1</sup> )	504	-	200	210	328,00
Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (mgL <sup>-1</sup> )	336	-	408	-	-
Relação DQO:DBO <sub>5</sub>	-	-	0,16	0,62	-
Carbono Orgânico Total (COT) (mgL <sup>-1</sup> )	-	1162	-	-	-
Turbidez (uT)	95	46,6	-	130	37,00
Fenóis Totais (mgL <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	6,64
Condutividade (m <sub>sc</sub> m <sup>-1</sup> )	10,8	-	18	3120	808
Salinidade (%)	7,1	-	-	-	-
Cor Verdadeira (uC)	-	-	-	>200	-
Cor Aparente (uC)	3085	1966	-	-	-
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	814	1055	-	-	-
Dureza (mgL <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-
Cloreto (Cl <sup>-</sup> ) (mg Cl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	4147,56	31085	-	-	362,00
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) (mgL <sup>-1</sup> )	7546	71,21	902	-	862,00
Sólidos Suspensos Totais (SST) (mgL <sup>-1</sup> )	118	0,36	<3	300	474,00
Sólidos Voláteis Totais (SVT) (mgL <sup>-1</sup> )	-	1,58	-	-	-
Sólidos Sedimentáveis (mLL <sup>-1</sup> )	0,5	-	-	-	3,50
Ferro Total (mgL <sup>-1</sup> )	2,7	1	-	-	-

FONTE: O autor (2018).

NOTA: parâmetros não preenchidos (-) não foram caracterizados pelos autores.



Embora exista uma grande variedade de substâncias químicas presentes nos efluentes têxteis, especialmente os corantes, são considerados as substâncias contaminantes que geram a maior dificuldade no tratamento desses despejos (SOUZA, 2009; DASGUPTA, 2015). Estes compostos são estáveis e de difícil degradação pelos processos convencionais de tratamento, devido sua complexa estrutura aromática e origem sintética (HAYAT, 2015).

### 3.2.1 Corantes

Até metade do século XIV, os corantes eram obtidos de produtos naturais, como folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de inúmeras plantas, além de substâncias extraídas de animais (GUARATINI; ZANONI, 2000). Em 1856, foi desenvolvido por William Henry Perkin na Inglaterra, o primeiro corante sintético, que ao tentar sintetizar quinino através da anilina, obteve um corante de tonalidade violeta, o qual foi chamado de roxo Mauvein (SOUZA, 2009). A partir do surgimento do primeiro corante sintético, diversos outros tipos de corantes sintéticos foram desenvolvidos para atender a demanda de indústrias que o utilizam para inúmeras finalidades, tais como: aditivos em alimentos, indústrias de cosméticos, farmacêuticas, artefatos de couro, papel, plástico e principalmente pela indústria têxtil (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Nas indústrias têxteis, os corantes são utilizados para modificar a coloração original das fibras têxteis na etapa de tingimento. A fixação do corante à fibra é realizada por meio de reações químicas da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados durante essa etapa, e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de Van der Waals e de hidrogênio (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes são compostos orgânicos que compõe dois grupos principais: um cromóforo que absorve luz visível e é responsável pela cor, e um grupo funcional denominado auxocromo, que é responsável por ligar o corante ao substrato (SOUZA, 2009). Os principais grupos cromóforos são: o azo (-N=N-), a carbonila (-C=O), o meteno (-CH=), o nitro (=NO<sub>2</sub>) e os grupos quínóides. Já os principais grupos auxocromos, são os grupos amina (-NH<sub>3</sub>), carboxila (-COOH), sulfonato (-SO<sub>3</sub>H) e hidroxila (-OH) (POPLI; PETEL, 2015).

Existem diversos tipos de corantes, que podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com método pelo qual é fixado pela fibra têxtil (SOUZA, 2006). Em relação a sua estrutura química, os corantes podem ser classificados em: nitroso, nitro, azo, azóico, estilbeno, difenilmetano, enxofre, lanctona, aminocetona, hidroxicetona, antraquinona,

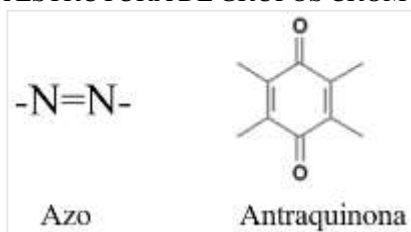
indigóides, ftalocianina, bases naturais e oxidantes, anzina, oxazina, tiazina, triarilmetano, xanteno, acridino, quinolina, metina, tiazol, indamina, indofenol (SOTTORIVA, 2002).

Já em relação ao método pelo qual é fixado pela fibra têxtil, os principais tipos de corantes são: corantes ácidos, corantes básicos, corante diretos, corantes dispersivos, corantes de enxofre e os corantes reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000; HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C., 2000).

A classe de corantes mais utilizada pelas indústrias têxteis, são os corantes reativos do tipo azo (SOHRABI; AMIRI; MASOUMI, 2014), representando aproximadamente 60-70% dos corantes utilizados no mundo atualmente (HE et al., 2012; DUTTA et al., 2016). Estes são assim chamados por conter um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e com grupos amino das poliamidas, durante o processo de tingimento (SOUZA, 2009).

Há diversos tipos de corantes reativos, mas os principais contêm como grupos cromóforos um ou mais grupamentos azo (-N=N-) ligados aos sistemas aromáticos, ou os do tipo antraquinona, os quais possuem estrutura aromática fundida; e como grupos reativos os grupos clorotriazilina e sulfatoetilsulfonila (SOUZA, 2009). Na FIGURA 2, está apresentado os grupos cromóforos azo e antraquinona.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE GRUPOS CROMÓFOROS AZO E ANTRAQUINONA



FONTE: O autor (2019).

A ampla utilização desse tipo de corante, se deve ao fato de que estes possuem alta solubilidade em água, além do mais, o estabelecimento da ligação covalente entre esse tipo de corante e a fibra, proporciona elevada estabilidade da cor do tecido tingido quando comparado aos outros tipos de corantes (GUARATINI; ZANONI, 2000). Contudo, durante a etapa de tingimento e lavagem cerca de 20% a 40% destes compostos são perdidos no efluente (KHADENGAR; SAROHA, 2013).

### 3.2.1.1 Problemas ambientais relacionados aos corantes

A presença de corantes no efluente têxtil que é descarregado no corpo receptor sem passar por um tratamento adequado, acarreta em diversos efeitos nocivos diretos e indiretos (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). Estes compostos, mesmo em pequenas quantidades, são responsáveis por provocar mudança na coloração da água (DUARTE, 2013). Além do problema estético, a cor inibe a penetração de luz solar, o que implica na redução da ação fotossintética, e conseqüentemente na oxigenação do corpo d'água (PRIGIONE, 2008; WANG, 2009).

Além disso, os corantes reativos são estáveis e podem permanecer no meio ambiente por um longo período (SANTOS, 2007), como por exemplo, o corante Azul Reativo 19 hidrolisado que possui um tempo de meia vida de cerca de 46 anos a pH 7 e 25 °C (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Adicionalmente, quando submetidos à degradação natural, produzem como subprodutos aminas aromáticas, formadas a partir da clivagem da ligação azo (-N=N-) (SOUZA, 2009). Estas substâncias são tóxicas aos organismos aquáticos, e possuem comprovado efeito carcinogênico e mutagênico (LIMA, et al., 2007; CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010; POPLI; PETEL, 2015). Por esse motivo, agências internacionais para a pesquisa sobre câncer e melhora da saúde ocupacional como United Nations Environment Programme (UNEP), Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) e Toxic Release Inventory (TRI), consideram os corantes do tipo azo como um perigo para a saúde pública (PINHEIRO, TOUROUAD & THOMAS, 2004).

Portanto, a degradação efetiva dos corantes têxteis, é essencial não só por razões estéticas e problemas ambientais ocasionados pelos mesmos, mas também porque muitos corantes do tipo azo e seus produtos de degradação prejudicam a vida aquática e são perigosos para a vida humana (POPLI; PETEL, 2015).

## 3.3 LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS APLICÁVEIS AOS EFLUENTES TÊXTEIS

A fim de garantir a manutenção da qualidade e o equilíbrio dos ecossistemas dos corpos d'água receptores, e para que o lançamento de efluentes industriais, como os efluentes gerados pelas indústrias têxteis, não seja feito de maneira desregrada e passível de causar poluição ambiental, uma série de leis, normas e diretrizes foram elaboradas, as quais devem ser seguidas pelos responsáveis por estas atividades.

No Brasil, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, assim como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Posteriormente, a Resolução CONAMA nº 430/2011 complementa e altera a Resolução CONAMA 357/2005, e passa a tratar especificamente das condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos.

No estado do Paraná, a Resolução nº 70/2009 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências para empreendimentos industriais. Em seu Anexo 7, determina alguns padrões para o lançamento de efluentes líquidos industriais. Alguns limites são semelhantes aos impostos pela Resolução CONAMA nº 430/2011, todavia, a Resolução estadual torna alguns limites mais restritivos e acrescenta alguns parâmetros específicos para o lançamento de efluentes líquidos provenientes de indústrias de tinturarias, têxteis e lavanderias industriais. Dessa forma, os limites mais restritivos devem ser considerados pelo empreendedor (BRASIL, 2011).

Em relação ao parâmetro cor, que representa uma das características mais notórias dos efluentes têxteis, não é fixado valores máximos para o lançamento, nem na legislação federal e nem na estadual. Nos corpos receptores de Classe 1, 2 e 3, para o parâmetro cor tem-se o limite máximo de 75 uC como padrão de qualidade característico dessas classes. Porém, a falta de valores numéricos para o parâmetro de lançamento, pode dificultar a classificação de um efluente como próprio para lançamento. É importante salientar, que a resolução brasileira exige, que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes (não perceptível pela visão, olfato ou paladar) nas águas doces de Classe 1 e salinas de Classe 1 e 2. E nas águas doces de Classe 2 e Classe 3, também não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por tratamento convencional (coagulação, floculação e sedimentação e filtração).

Referente a toxicidade provocada pelos corantes, a Resolução CONAMA 430/2011 determina, que o efluente a ser lançado não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor, segundo critérios de ecotoxicidade. Esses critérios devem ser baseados em resultados de ensaios ecotoxicológicos, realizados no efluente, para determinar o efeito nocivo de agentes físicos ou químicos aos organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Assim, a Resolução Estadual institui os limites máximos para valores de FT (Fator de Toxicidade) permitidos. O FT é um número adimensional que representa a menor diluição do efluente que não cause letalidade ou alguma manifestação que a antecede (efeito agudo) aos organismos-teste, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio (BRASIL,

2011). No caso específico do segmento têxtil, o FT é 8 (12,5%) para *Daphnia magna* (microcústáceo) e *Vibrio fischeria* (bactérias bioluminescente), organismos-testes que são utilizados nos ensaios ecotoxicológicos instituído pela resolução paranaense.

### 3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Diante de todo problema ambiental relacionado aos efluentes têxteis e a fim de atender as legislações ambientais, as indústrias têxteis devem escolher alternativas de tratamento que sejam efetivas. No entanto, o tratamento constitui um grande desafio para essas indústrias, devido à complexidade do despejo gerado.

Há diversas tecnologias que podem ser empregadas para o tratamento de efluentes têxteis. A escolha da mais adequada, deve ser baseada, no capital disponível para investimento, área acessível para instalação do sistema a ser utilizado, e que principalmente, a tecnologia escolhida seja coerente com as características reais do efluente, e que após passar pelo tratamento escolhido, o despejo atenda os padrões de lançamento impostos pela legislação ambiental vigente, ou que se possível a água tratada possa ser reutilizada no processo produtivo da própria indústria (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

De maneira geral, o tratamento de efluentes industriais pode ser classificado de acordo com os processos empregados ao longo da estabilização/remoção da matéria orgânica e/ou a remoção de compostos específicos, como por exemplo os corantes, presentes no efluente têxtil. Assim, esses processos são classificados em: processos físico-químico, processos biológicos e processos químicos.

Diversos autores ressaltam que a combinação de processos de tratamento, apresentam maior vantagens em relação à aplicação de processos isolados. Assim, essa combinação de tratamentos deve levar em conta, sistemas que possam se complementar entre si (HASSEMER, 2006; SOARES, et al., 2016).

A combinação de processos físico-químicos seguidos de processos biológicos, são as tecnologias mais empregados atualmente, no entanto, o tratamento dos efluentes têxteis por estes métodos convencionais apresenta alguns inconvenientes (WANG, 2009).

#### 3.4.1 Processos físico-químicos

Os processos físico-químicos consistem em operações que possibilitam a mudança de fase de substâncias fisicamente separáveis da forma líquida. Os principais processos físico-

químicos empregados no tratamento de efluentes têxteis, são a coagulação/floculação e adsorção (VERMA; DASH, BHUNIA, 2012).

A coagulação/floculação, é de fácil aplicação e muito eficiente na remediação de efluentes têxteis contendo corantes, contudo, apresenta baixa eficiência na remoção de certos corantes, principalmente os de baixo peso molecular (LAI, et. al, 2007), como os ácidos e reativos (HASSEMER, 2006), além de exigir uma grande quantidade de produtos químicos e produzir volume significativo de lodo (HE, 2012).

O processo de adsorção, também é muito eficaz na remoção de corantes dos efluentes têxteis, apesar disso, a necessidade da destinação posterior do material adsorvente contendo as substâncias adsorvidas, são uma das limitações desse processo (SOHRABI; AMIRI; MASOUMI, 2014).

Em suma, embora os processos físico-químicos permitam a remediação do efluente, estes apresentam a principal desvantagem de não serem capazes de destruir as substâncias contaminantes, mas sim apenas transferi-las da fase líquida para a fase sólida (POPLI; PETEL, 2015), persistindo o problema ambiental na forma de lodo, que posteriormente deve ser destinado de maneira adequada.

#### 3.4.2 Processos biológicos

Os processos biológicos são métodos de tratamento amplamente empregados pelas indústrias para o tratamento de suas águas residuárias, devido seu baixo custo, fácil operação e manutenção (ŞENGİL; ÖZACAR, 2009). Nestes processos, a degradação dos contaminantes ocorre por meio da ação de microrganismos, tais como bactérias e fungos. Estes microrganismos utilizam o material orgânico como alimento, e o convertem em gás carbônico, água e material celular em condições aeróbias, e em condições anaeróbias tem-se também a produção de metano (VON SPERLING, 2014).

De maneira geral, os processos biológicos apresentam bons resultados na remoção da carga orgânica da fração não recalcitrante dos efluentes. Contudo, estes processos são bastante susceptíveis à composição do efluente, flutuação do pH, temperatura, concentração dos contaminantes nas águas residuais e assim como os processos físico-químicos, geram lodo (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Adicionalmente, o sistema de lodos ativados, o mais empregado no tratamento de efluentes têxteis (PEREIRA; FREIRE, 2005), não consegue promover a total mineralização dos corantes, devido à estabilidade biológica destes compostos, assim após passar por esses

processos o efluente ainda pode apresentar toxicidade elevada (WANG, 2009; SOHRABI; AMIRI; MASOUMI, 2014; DASGUPTA, 2015; SOARES, 2016).

### 3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR PROCESSOS QUÍMICOS

Os processos químicos, são métodos de tratamento nos quais a remoção ou conversão dos contaminantes acontece pela adição de produtos químicos ou devido a reações químicas (VON SPERLING, 2014), como por exemplo o Processo Redutivo e os Processos Oxidativos Avançados (POA).

#### 3.5.1 Processo Redutivo

Nos últimos anos, o processo redutivo com a utilização do ferro de valência zero ( $\text{Fe}^0$ ), é um processo de tratamento químico que vem ganhando grande destaque na remediação de diversas substâncias poluentes presentes em efluentes.

Outros metais (como por exemplo Zn, Sn, Pt, etc), também podem ser utilizados nesse processo de tratamento, mas o emprego do ferro têm sido o mais usual (PEREIRA; FREIRE, 2005). Isto porque o ferro de valência zero é um material de baixo custo, fácil obtenção, não possui efeito tóxico ao meio ambiente, e por ser um agente redutor forte ( $E^0 = -0,440 \text{ V}$ ) (FU; DIONYSIOU; LIU, 2014), têm apresentado elevada eficiência na degradação de diversos compostos recalcitrantes, tais como pesticidas (WANG, 2009); fármacos (BAUTITZ; VELOSA; NOGUEIRA, 2012); nitratos (LIN; CHANG; CHUANG, 2008); metais pesados (LIEN; WILKIN, 2005), e principalmente corantes (SOUZA, PERALTA-ZAMORA, 2006; FAN, et al., 2009; CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010; HE et al., 2012; DUTTA, et al., 2016).

A versatilidade na implementação de processos de remediação em situações reais, sem dependência de infraestruturas elaboradas e/ou complexas, é uma das grandes vantagens apresentada pelo processo de remediação com o ferro de valência zero (PEREIRA, 2005). Além disso, há a possibilidade de empregar materiais simples e de baixo custo como fonte de  $\text{Fe}^0$ , como por exemplo, a lâ de aço, que tem apresentado elevada eficiência no tratamento de diversos compostos orgânicos contaminantes, como espécies nitroaromáticas (CAVALOTTI; 2009) e organocloradas (TAUCHERT, 2006); espécies fenólicas (TEIXEIRA, et al. 2015), e sobretudo, corantes (SOUZA, PERALTA-ZAMORA, 2006; PERON; RANSOLIN E TIRBUTIUS, 2012; LUMBAQUE, et al., 2016).

No processo de degradação, o  $\text{Fe}^0$  é oxidado a íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), liberando dois elétrons (Equação 1) (CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010), os quais podem se combinar rapidamente com os compostos orgânicos presentes no meio resultando em sua redução. Assim, ao receber os elétrons, as espécies contaminantes são transformadas em espécies não tóxicas ou menos tóxicas (FU; WANG; TANG, 2014).



Além das reações de redução devido a oxidação do  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , outras duas vias redutivas podem ser processadas na presença de água (SOUZA, 2006). Uma em função da oxidação de íons ferrosos a íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), e pela corrosão mediada pela água, com concomitante produção de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), em meio anóxico (PEREIRA; FREIRE, 2005). Esse processo é descrito pelas Equações 2 e 3:



O processo também pode ser aplicado na presença de oxigênio, onde  $\text{O}_2$  é o aceptor de elétron preferencial, e assim, neste caso, a reação com ferro produzirá apenas  $\text{OH}^-$ , e não  $\text{H}_2$ , conforme demonstrado na Equação 4 (ARRUDA, 2007):



Por ser um processo heterogêneo (envolve duas fases), o ferro deve estar em contato com as moléculas contaminantes, o que faz com que o processo seja muito influenciado pela presença ou geração de espécies que possam se depositar em sua superfície. Assim, diversos autores ressaltam que o processo redutivo se apresenta mais eficiente em meio ácido (CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010; ZHANG, et al., 2012), pois em meio básico pode ocorrer a formação de óxidos e hidróxidos de ferro que prejudicam a eficiência do processo (PEREIRA; FREIRE, 2005). Apesar disso, diversos autores têm demonstrado que o processo pode ser efetivo em uma ampla faixa de pH (DUTTA et al., 2016).

Segundo Cao et al., (1999), um pré-tratamento superficial das partículas de ferro metálico com ácido, pode conduzir um aumento na eficiência da degradação dos compostos



poluentes, visto que as camadas de óxidos sobre a superfície do ferro metálico são removidas, o que pode proporcionar uma maior área superficial efetiva.

Na degradação de corantes que contém a ligação azo, os átomos de  $H^+$ , reduzem as ligações  $-N=N-$ , quebrando o grupo cromóforo da molécula, responsável pela coloração (FAN, et al., 2009). Assim, com a quebra dessa ligação, obtém-se a descoloração do corante (Equação 5) (LUMBAQUE et al., 2016), e a formação de aminas aromáticas.



Apesar da sua toxicidade, as aminas aromáticas são mais susceptíveis a ação de microorganismos nos processos biológicos (CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010). Posto que a maioria das estações de tratamento de efluentes têxteis dispõe de processos biológicos, principalmente o sistema de lodos ativados, a combinação do processo redutivo com este sistema pode ser apontada como uma vantagem apresentada pelo processo.

Souza (2006) avaliou a biodegradabilidade inerente (teste de Zahn-Wellens) de uma mistura de dois corantes azo (Preto Reativo 5 e Laranja Reativo 16) após processo redutivo. O autor observou uma biodegradabilidade substancialmente maior que a amostra de corantes bruta, provocando uma redução de 70% de carbono orgânico dissolvido (COD) logo nos primeiros quatro dias e superior a 90% em dez dias de ensaio.

Vale mencionar, que além de sua aplicação na degradação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes, o processo redutivo também pode ser utilizado para remoção *in situ* de poluentes presentes em plumas de contaminação de águas subterrâneas, a água contaminada atravessa uma barreira preenchida com ferro metálico, saindo tratada pelo outro lado (ARRUDA; JARDIM, 2007; TAGHAVY et al., 2010), método conhecido como sistema de barreiras permeáveis (BRPs) (WESTERHOFF; JAMES, 2003).

Na TABELA 2, alguns dos principais trabalhos sobre a aplicação do processo redutivo no tratamento de efluente têxtil e degradação de corantes estão descritos.

TABELA 2 – TRABALHOS PUBLICADOS COM A UTILIZAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Referência	Descrição do trabalho	Condições experimentais	Principais resultados
(PEREIRA; FREIRE, 2006)	Aplicação de um material gerado durante a produção metalúrgica de peças mecânicas automotivas (resíduo de processo) como fonte de ferro metálico no processo redutivo para a degradação de um corante reativo Preto Remazol B e tratamento de efluente têxtil real.	Reator cilíndrico com volume de 250 cm <sup>3</sup> em velocidade de agitação de 500 rpm, gases de O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> em fluxo de 36 Lh <sup>-1</sup> borbulhados no reator para obter condições aeróbias e anaeróbias; pH=3, [Fe] = 5 gL <sup>-1</sup> , tamanho de partícula ≤ 250 µm (condições otimizadas).	A degradação do corante apresentou uma cinética de primeira ordem com uma constante de 0,153 min <sup>-1</sup> . 95% de descoloração e redução de 70% do COT do corante pelo processo redutivo. Efluente real: 95% na redução da cor e 50% de remoção de COT, aplicando o processo redutivo em condições aeróbias.
SOUZA E PERALTA-ZAMORA (2006)	Degradação redutiva do corante Preto Reativo 5, utilizando-se como fonte de ferro metálico a lâ de aço comercial.	Sistema contínuo operando com tempo de retenção de 6 min (vazão de aproximadamente 0,900 Lh <sup>-1</sup> ), condições otimizadas (pH 7 e 10 g de lâ de aço), e amostras coletadas a cada 30 minutos na saída do reator.	Completa descoloração e remoção de 50% do carbono orgânico total (COT) do corante, e ainda, solubilização do ferro em concentração compatível com o limite imposto pela legislação brasileira (12 mgL <sup>-1</sup> ).
(PERON; RANSOLIN; TIBURTIUS, 2013)	Estudo da potencialidade do processo redutivo utilizando como fonte de Fe <sup>0</sup> o ferro em pó e lâ de aço comercial na degradação do corante Preto Reativo 5.	Reator de bancada sob agitação magnética; solução aquosa de 25 mgL <sup>-1</sup> do corante; 2 g de lâ de aço e pH natural da solução de corante (6,3) (condições otimizadas); 15 minutos de tratamento.	Maior eficiência e velocidade de degradação do corante (90%), utilizando-se como fonte de Fe <sup>0</sup> a lâ de aço comercial. A liberação de ferro total solúvel, não ultrapassou 5 mgL <sup>-1</sup> .
(WANG et al., 2010)	Avaliação do processo redutivo com a presença de oxigênio dissolvido (OD), na remoção dos corantes azo ácido laranja 7 (AO7), reativo vermelho 120 (RR120) e Ácido azul 9 (AB9).	Reator de bancada = 200 mL; corantes em concentração inicial de 100 mgL <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>0</sup> ] = 30 gL <sup>-1</sup> aplicado em pó; pH 3; 12 minutos de tratamento; aplicação de 6 mgL <sup>-1</sup> de OD.	Baixa sorção dos corantes na superfície do Fe <sup>0</sup> (< 5%). Remoção de 97% de DQO do corante AO7; 87% do RR120 e 93% do ácido AB9, respectivamente. Remoção de cor superior a 99% de todos os corantes em estudo.
(DUTTA, et al., 2016)	Remoção do corante azo reativo Laranja Remazol Brilhante 3 RID (RBO3RID) e o corante antraquinona Azul Reativo (RBMR) pelo processo redutivo, utilizando-se ferro metálico em nanoescala.	Garrafas de vidro borossilicato com spto de borracha (100 mL) como reatores mantidos sob agitação; corantes em concentração de 100-500 mgL <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>0</sup> ] = 0,15-0,3 gL <sup>-1</sup> na forma de nanopartículas; amostras coletadas em 2, 4, 6, 8, 10, 15 e 20 minutos.	97% de degradação dos corantes, sendo que 80% de degradação foi obtida nos primeiros 15 minutos de tratamento. No entanto, os autores observaram aminas aromáticas como produtos finais de ambos os corantes no fim do processo de tratamento.

FONTE: O Autor (2019).

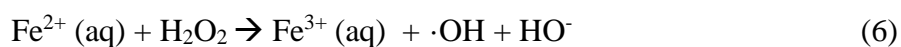
LEGENDA: [Fe<sup>0</sup>]: concentração de ferro metálico.

### 3.5.2 Sistema de Tratamento Combinado – Processo Redutivo-Oxidativo

A utilização do processo redutivo como única forma de tratamento pode não ser totalmente satisfatória quando o objetivo é o lançamento do efluente tratado em corpos d'água. Apesar do processo permitir uma descoloração eficaz, o mesmo não consegue atingir a mineralização destes compostos orgânicos (transformação das moléculas poluentes em gás carbônico, água e sais inorgânicos), formando-se ao fim do processo aminas aromáticas como produtos finais (DUTTA et al., 2016). Apesar desse inconveniente, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  provenientes da oxidação do  $\text{Fe}^0$  no processo redutivo, podem catalisar Processos Oxidativos Avançados (POA) do tipo Fenton e foto-Fenton, os quais podem mineralizar os compostos intermediários formados durante o processo redutivo.

Os POA, são métodos de tratamento baseados na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), uma espécie altamente reativa devido ao seu alto poder de oxidação ( $E^\circ=2,8\text{ V}$ ), inferior apenas ao Flúor ( $E^\circ=3,03\text{ V}$ ) (SOUZA, 2009). Devido a sua alta reatividade, estas espécies são não seletivas, e por isso são capazes de promover a mineralização de diversos compostos orgânicos (MALATO et al., 2002). Estes radicais podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ); semicondutores como o dióxido de titânio e óxido de zinco; ou ainda por radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), assim existem diversos tipos de POA (NOGUEIRA, et al., 2007).

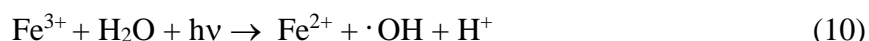
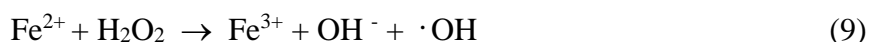
Dentre os POAs, os processos do tipo Fenton, são sistemas homogêneos, caracterizados pela reação entre o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como catalisador e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para gerar o radical hidroxila (Equação 6) (WENG; LIN; YUAN, 2013).



Os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) recém gerados (Equação 6) podem, também, catalisar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água e oxigênio. Assim, íons ferrosos e radicais são gerados nesta sequência de reações, a qual é denominada como reação *like*-Fenton (SOUZA, 2010) (Equações 7 e 8):



O desempenho do processo Fenton pode ser superior, quando este é associado a uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), caracterizando-se assim o processo foto-Fenton (Equação 6) (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2010). Com a presença de radiação, os íons férricos absorvem luz e produzem outro radical hidroxila, enquanto os íons ferrosos são regenerados. Estes reagem com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do meio, dando sequência à reação de Fenton (Equações 9 e 10) (NOGUEIRA, et al., 2007).



Assim, o processo foto-Fenton se mostra mais vantajoso em relação ao processo Fenton, pois para cada mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposto inicialmente, são produzidos dois radicais hidroxilas, o que proporciona um aumento do poder de degradação (SOUZA, 2010; DURIGAN; VAZ; ZAMORA, 2012).

A possibilidade de utilizar a luz solar no processo foto-Fenton torna o processo ainda mais viável economicamente, visto que há redução de custos com lâmpadas e energia. Além disso, o aproveitamento da luz solar é especialmente interessante em países como o Brasil que é localizado em grande parte na região intertropical e possui grande potencial para aproveitamento de energia solar durante todo ano.

Apesar de serem processos promissores, os sistemas Fenton e foto-Fenton apresentam como principal desvantagem a necessidade de condições ácidas (pH < 3), de forma a não ocorrer a precipitação de hidróxido de ferro III (SOUZA, 2009). Assim, nestes processos além de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como reagentes, é preciso a acidificação do efluente antes do processo, e a neutralização do mesmo quando o objetivo é o descarte no corpo receptor (pH entre 6 e 9), gerando lodo químico.

Com a combinação de processos redutivos com processos oxidativos do tipo Fenton e foto-Fenton, pode-se obter uma excelente sinergia, no qual um tipo de processo pode suprir as deficiências do outro, permitindo atingir níveis muito elevados de degradação e mineralização (PEREIRA; FREIRE, 2005).

A TABELA 3, lista alguns dos principais trabalhos sobre a aplicação dos processos redutivos no tratamento de efluente têxtil e degradação de corantes.

TABELA 3 – TRABALHOS PUBLICADOS COM A UTILIZAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO COMBINADO DOM PROCESSOS OXIDATIVOS (FENTO OU FOTO-FENTON) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Referência	Descrição do trabalho	Condições experimentais	Principais resultados
ZANELLA; SCHARF; VIEIRA, 2010	Avaliação do tratamento de banhos de tingimento têxtil por processo redutivo seguido de processo oxidativo do tipo foto-Fenton, visando a utilização do efluente tratado em novo processo de tingimento.	Processo Redutivo: Sistema contínuo de tratamento, utilizando uma coluna de vidro recheada com 14 g de lã de aço; pH =3 e vazão de entrada de 15 mLmin <sup>-1</sup> . Processo Oxidativo: Reator fotoquímico com lâmpada de vapor de mercúrio 125 W; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=100 mgL <sup>-1</sup> , pH = 3 e 60 minutos de tratamento	Processo Redutivo: 85% de remoção da cor do banho de tingimento, redução de praticamente metade da DQO inicial, e a geração de íons ferrosos de 22 a 23 mgL <sup>-1</sup> . Processo foto-Fenton: completa remoção da cor residual, 90% de remoção da DQO, concentração de ferro não detectada. A reutilização do efluente tratado em novo processo de tingimento, permitiu a obtenção de tecidos que atenderam a praticamente todas as exigências industriais.
FU; WANG; TANG, 2010	Degradação do corante ácido vermelho 73 (AR 73) por processo Fenton avançado (ferro zero e peróxido de hidrogênio)	Sistema em batelada com agitação; solução de 200 mgL <sup>-1</sup> do corante; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 mM; [Fe <sup>0</sup> ] = 0,3 gL; pH = 3; taxa de mistura = 100 rpm e 20 °C (condições otimizadas), 30 minutos de tratamento.	O processo combinado, permitiu 97% de descoloração do corante em estudo, e 38,2% de remoção de DQO.
LUMBAQUE et al., (2016)	Utilização da lã de aço comercial como fonte de ferro metálico no sistema combinado redutivo-oxidativo para a degradação do corante Preto Reativo 5 e seus compostos intermediários.	Processo redutivo realiza em reator em batelada com 500 mL de capacidade e sistema de agitação mecânica; solução de corante 100 mg L <sup>-1</sup> ; pH 3 e de 3 lã de aço (condições otimizadas); 60 minutos de tratamento. Processo Fenton realizado nas mesmas condições com a adição de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 150 mg L <sup>-1</sup> e no escuro.	O processo redutivo permitiu a remoção de 97% da cor do corante, e com a associação com o processo Fenton 93% de degradação dos intermediários formados no processo redutivo (4,54 mg L <sup>-1</sup> de ácido sulfanílico e 3,06 mg L <sup>-1</sup> de fenóis). Ensaio de toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i> , mostraram valores de EC <sub>50</sub> de 74,1%; 63,5%; e > 100% para solução de corantes, após processo redutivo e após processo Fenton, respectivamente.
MARTINS, 2013	Avaliação do desempenho do processo Fenton-like, utilizando lã de aço comercial no tratamento de efluente têxtil, em sistema de tratamento em batelada e em fluxo contínuo.	Tratamento em batelada em reator com 200 mL de capacidade: 720 minutos de tratamento; reator em fluxo contínuo construído com tubos PVC; tempo de retenção de 720 minutos. Razão molar de 1:1,7:27,5 para COT:Fe <sup>0</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (condições otimizadas).	92,88% de remoção de COT; 93,91% de remoção de DQO; 98,11% de descoloração e 98,87% de redução de turbidez.

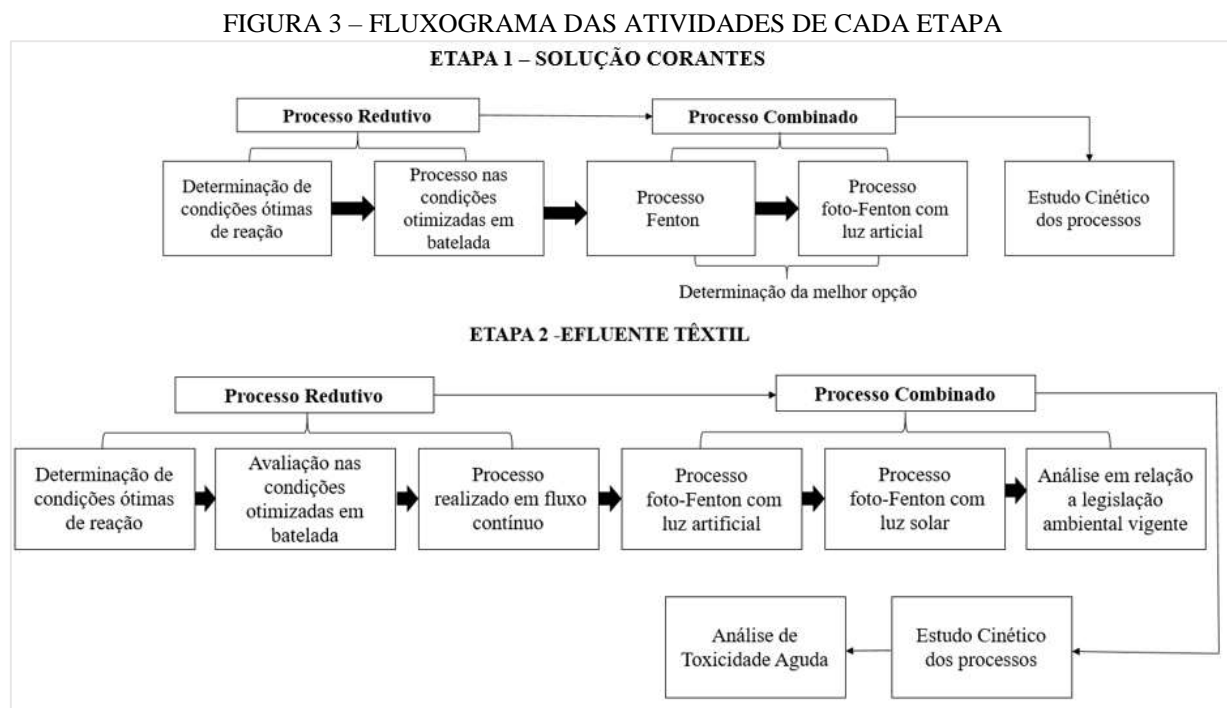
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=Concentração de peróxido de hidrogênio.

## 4 MATERIAS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Química Ambiental e no Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água, ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO – Irati – PR). A estratégia adotada, consistiu basicamente em duas etapas: ensaios utilizando uma solução de corantes (Etapa 1), empregada a fim de simular as condições reais de um resíduo líquido proveniente somente da etapa de tingimento, e ensaios utilizando o efluente proveniente de uma indústria têxtil (Etapa 2).

Na FIGURA 3, encontra-se o fluxograma com as atividades desenvolvidas em cada etapa da pesquisa.



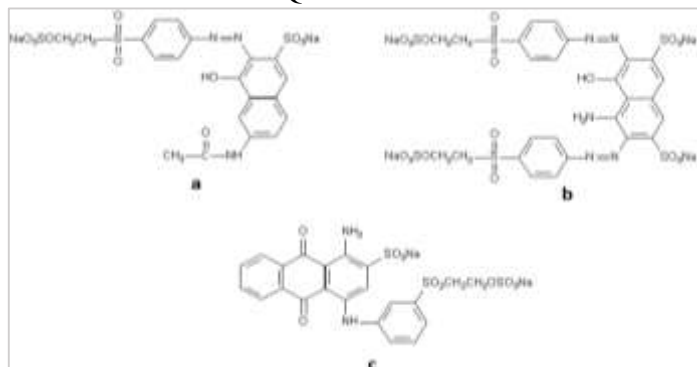
FONTE: O autor (2019).

### 4.1 REAGENTES QUÍMICOS

Os principais reagentes químicos utilizados neste trabalho, foram: ácido clorídrico P.A - HCl (marca Neon); ácido sulfúrico P.A - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (marca Neon); catalase bovina (marca Sigma-Aldrich); metavanadato de amônio P.A - NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, (marca NEON); hidróxido de sódio – NaOH (marca NEON); solução aquosa de peróxido de hidrogênio - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 25% v/v (marca Biotec). Os corantes reativos Azul Remazol Brilhante 19 (QR-19, C.I 61200; λ<sub>máx</sub> = 592 nm), Laranja

16 (C.I 17757;  $\lambda_{\text{máx}} = 388 \text{ nm}$ ) e Preto 5 (C.I 20505;  $\lambda_{\text{máx}} = 597$ ) todos da Aldrich, foram utilizados para o preparo da solução de corantes. As estruturas químicas destes corantes estão apresentadas na FIGURA 4.

FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES REATIVOS



LEGENDA: a) Laranja 16; b) Preto 5; c) Azul Remazol Brilhante 19.  
 FONTE: Adaptado de SOUZA (2009).

Como fonte de ferro metálico foram utilizadas fibras de aço-carbono, comercialmente distribuídas como lã de aço.

## 4.2 SOLUÇÃO DE CORANTES

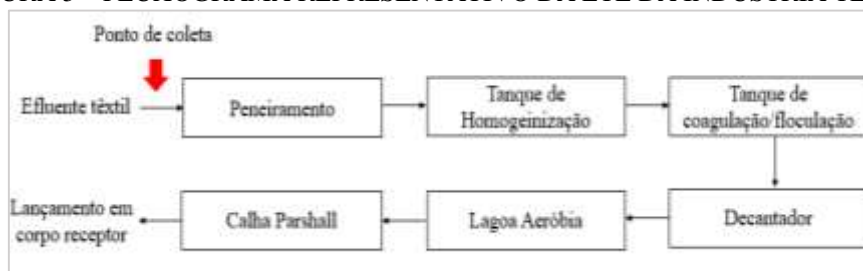
A solução de corantes utilizada (concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), foi obtida a partir de soluções estoques (concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) dos três corantes reativos citados no item 4.1. Tais concentrações foram determinadas baseadas em Souza (2008).

## 4.3 EFLUENTE TÊXTIL

O efluente têxtil utilizado neste trabalho, foi cedido por uma indústria têxtil localizada na região de Curitiba-PR. A empresa presta serviço de tingimento e acabamento, além de possuir laboratório próprio para o desenvolvimento de novas cores de corantes. Atualmente, segundo dados da empresa, a mesma tem uma produção média de 200 – 300 toneladas de tecido acabado por mês.

A indústria trata os efluentes gerados nos processos de tingimento e acabamento em estação de tratamento de efluente (ETE) própria. O sistema consiste nas etapas de peneiramento, tanque de homogeneização, coagulação química e floculação, decantador, lagoa aeróbia e calha Parshall. Na FIGURA 5 encontra-se o fluxograma representativo da estação.

FIGURA 5 – FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ETE DA INDÚSTRIA TÊXTIL



FONTE: O autor (2018).

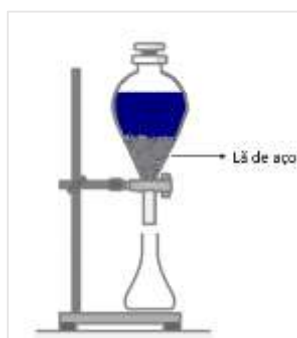
A coleta da amostra do efluente, foi realizada antes do sistema de peneiramento. Tal coleta foi feita em um único dia (coleta simples), e posteriormente a amostra foi encaminhada para o Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade de Água, onde foi mantida sob refrigeração até sua caracterização e utilização, conforme NBR 9898.

#### 4.4 APARATO EXPERIMENTAL

##### 4.4.1 Processo redutivo realizado em batelada

Os experimentos do processo redutivo realizados em batelada, foram conduzidos em um funil de separação de 250 mL de capacidade, conforme exposto na FIGURA 6.

FIGURA 6 – APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO PROCESSO REDUTIVO REALIZADO EM BATELADA



FONTE: O autor (2019).

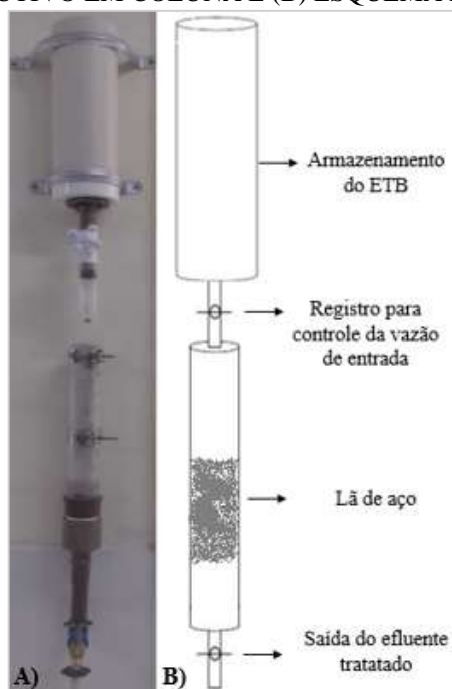
##### 4.4.2 Processo redutivo realizado em fluxo contínuo

O processo redutivo em fluxo contínuo, foi aplicado em um sistema constituído de um reservatório para acondicionamento do efluente a ser tratado e uma coluna preenchida com a lã de aço, construído com tubos de PVC. As amostras foram conduzidas do reservatório para a coluna a partir de canalização controlada por um registro, utilizado para manter constante a



vazão de entrada, e um registro de saída localizado abaixo da coluna. A foto do sistema e seu esquema representativo, é demonstrado na FIGURA 7.

FIGURA 7 – (A) FOTO DO SISTEMA UTILIZADO PARA APLICAÇÃO DO PROCESSO REDUTIVO EM COLUNA E (B) ESQUEMA REPRESENTATIVO



FONTE: O autor (2019).

#### 4.4.3 Processo Fenton

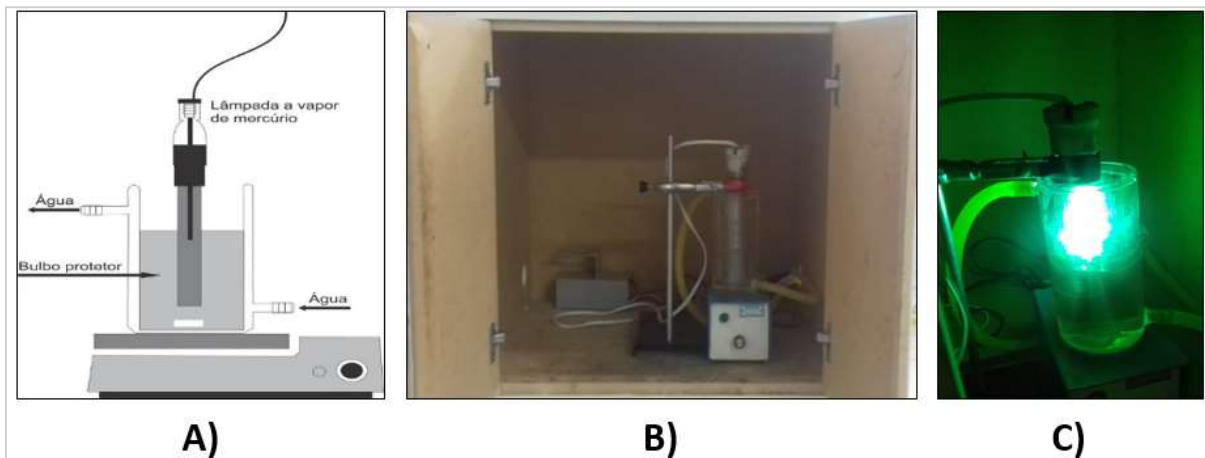
O processo oxidativo do tipo Fenton foi realizado em um béquer de 250 mL de capacidade, com agitação magnética e envolto por papel alumínio, de forma a evitar interferências causadas pela luz.

#### 4.4.4 Processo foto-Fenton com luz artificial

O processo oxidativo foto-Fenton assistido por radiação artificial foi realizado em um reator fotoquímico de bancada com capacidade de 300 mL, e agitação magnética. O reator foi equipado ainda, com refrigeração por água a fim de evitar o aumento excessivo da temperatura do sistema. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, a qual foi inserida nas amostras envolta por um bulbo de quartzo, de modo a permitir a o aproveitamento da radiação ultravioleta de maneira integral (SOUZA, 2006), ou seja, comprimentos de onda UV-A (315 – 400 nm), UV-B (280 - 315 nm) e UV-C (200 – 800 nm)

(MANENTI, 2011). Nestas condições, a intensidade média da radiação, foi determinada com radiômetro Vilber Lourmat®-VLX 3W, com sensor de 254 nm. O esquema representativo do reator e sua foto, é demonstrada na FIGURA 8.

FIGURA 8 – APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NO PROCESSO FOTO-FENTON COM LUZ ARTIFICIAL



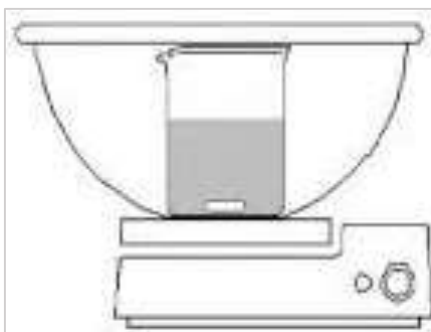
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: (A) Representação esquemática do reator fotoquímico; (B) Foto do sistema; (C) Foto do sistema em operação.

#### 4.4.5 Processo foto-Fenton assistido com luz solar

O processo foto-Fenton assistido por radiação solar foi conduzido em um béquer de 250 mL, equipado com sistema de agitação magnética e coletor solar parabólico revestido de alumínio. Os experimentos foram realizados no município de Irati (Latitude: 25° 28' 02" S e Longitude: 50° 39' 04" W), em dias claros e com presença mínima de nuvens, entre 11h00 min e 16h00 min. Na FIGURA 9, encontra-se a foto do sistema utilizado.

FIGURA 9 –ESQUEMA REPRESENTATIVO DO REATOR FOTOQUÍMICO COM LUZ SOLAR



FONTE: O autor (2019).

## 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.5.1 Tratamento preliminar da lã de aço

Com o objetivo de retirar óxidos e hidróxidos que possam se depositar na superfície da lã de aço empregada na degradação redutiva e torná-la mais homogênea, esta foi previamente imersa em 250 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 10% (v/v) durante 15 minutos, e posteriormente lavadas com aproximadamente 500 mL de água destilada, nos ensaios de degradação da solução de corantes. Com a finalidade de não contribuir com o aporte de cloretos no efluente, a lavagem da lã de aço empregada nos ensaios de degradação do efluente têxtil, foi realizada com solução aquosa de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1% (v/v), e posterior lavagem com aproximadamente 500 mL de água.

### 4.5.2 Otimização do processo redutivo

Para garantir uma maior eficiência do processo redutivo na degradação de corantes e no tratamento do efluente têxtil, foi feita a otimização de variáveis operacionais de relevância do processo (pH e massa de lã de aço). Para isso, utilizou-se o planejamento fatorial completo de experimentos, no qual as variáveis são avaliadas simultaneamente.

Cada variável foi estudada em três níveis, resultando em 9 experimentos, os quais foram realizados em triplicata e em ordem aleatória. Os níveis das variáveis, foram escolhidos com base em trabalhos anteriores utilizando a lã de aço comercial no tratamento redutivo de efluentes têxteis e degradação de corantes (SOUZA, 2006; LUMBAQUE, 2017; PERON, 2010), e a eficiência de descoloração pelo processo foi escolhida como resposta. O delineamento inteiramente casualizado utilizado, tanto na Etapa 1 quanto na Etapa 2, é apresentado na TABELA 4.

TABELA 4 – DELINEAMENTO INTEIRAMENTO CASUALIZADO UTILIZADO NO PLANEJAMENTO FATORIAL

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	3	5	7
Massa (g)	6	8	10

Experimento	Variáveis	
	pH	Massa (g)
1	3	6
2	3	10
3	3	8
4	7	6
5	7	10
6	7	8
7	5	6
8	5	10
9	5	8

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Experimentos realizados em triplicata.

Inicialmente, foi realizada a varredura espectral da solução de corantes e do efluente têxtil entre 200-800 nm, antes e após 15 minutos (Etapa 1) e 30 minutos (Etapa 2) de processo redutivo em cada condição testada. Em seguida, para o cálculo da descoloração da solução de corantes (Etapa 1), utilizou-se a área espectral registrada nos comprimentos de onda de 350 a 700 nm (região da cor), já para o efluente têxtil (Etapa 2), utilizou-se o valor de maior absorvância identificado nesta mesma região (600 nm). As equações utilizadas para cálculo da descoloração na Etapa 1 (Equação 11) e Etapa 2 (Equação 12), são demonstradas a seguir.

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{A_f}{A_0} \right) \right] \times 100\% \quad (11)$$

Sendo que:

A<sub>f</sub>: área espectral (350 a 700 nm) após 15 minutos de processo redutivo;A<sub>0</sub>: área espectral (350 a 700 nm) antes do processo redutivo.

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{Abs}_f}{\text{Abs}_0} \right) \right] \times 100\% \quad (12)$$

Onde:

Abs<sub>f</sub>: valor de absorvância após 30 minutos de processo redutivo;Abs<sub>0</sub>: valor de absorvância antes do processo redutivo.

Vale ressaltar, que todos os experimentos foram realizado em batelada, utilizando-se 250 mL das amostras.

#### 4.5.3 Processo redutivo realizado em batelada nas condições otimizadas

Após a determinação das condições ideais do processo redutivo, realizou-se um estudo para avaliar seu desempenho em maior tempo de reação. Na Etapa 1, retirou-se alíquotas da solução de corantes em 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos de processo redutivo, e posteriormente realizou-se a varredura espectral entre 200-800 nm. Além disso, foi realizada a análise do ferro dissolvido no melhor tempo de reação. Já na Etapa 2, retirou-se alíquotas do efluente têxtil em 30, 45, 60 e 90 minutos, e além da varredura espectral entre 200-800 nm, também foram feitas as análises dos parâmetros físico-químicos cor verdadeira, cor aparente, DQO; turbidez e fenóis totais.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, e os dados de área espectral registrada nos comprimentos de onda de 350 a 700 nm da solução de corantes, e de máxima absorvância identificados nesta mesma região nos diferentes tempos de reação analisados do efluente têxtil, foram utilizados para o estudo cinético do processo redutivo.

#### 4.5.4 Processo redutivo realizado em fluxo contínuo

Os ensaios em fluxo contínuo foram realizados apenas com o efluente têxtil. Nestes ensaios, o melhor tempo de reação empregando-se o processo redutivo realizado em batelada, foi utilizado como tempo de detenção hidráulico (TDH) no sistema realizado em fluxo contínuo. Adotou-se o volume de 500 mL de efluente têxtil para realização desses ensaios. Assim, a vazão de entrada determinada foi calculada de acordo com a Equação 13:

$$Q_e = \frac{V}{TDH} \quad (13)$$

$Q_e$  = Vazão de entrada adotada nos experimentos ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$V$  = Volume de amostra utilizada (mL);

$TDH$  = Melhor tempo de reação determinado nos ensaios em batelada (min.).

Para estabelecer a vazão de entrada no registro acima da coluna, foram realizados sucessivos ensaios prévios, com auxílio de uma proveta graduada de 1 L e um cronômetro (volume por tempo), utilizando-se água. Não foi estabelecido uma vazão de saída, sendo assim, o registro abaixo da coluna, foi mantido aberto durante todos os ensaios realizados em fluxo contínuo. O efluente têxtil tratado, foi coletado em béqueres para análise dos parâmetros físico-químicos cor aparente, cor verdadeira, turbidez, DQO, COT, fenóis totais, após passar todo o volume do efluente pela coluna.

Também foram realizados em fluxo contínuo, ensaios de reutilização da lã de aço. Nestes ensaios, foram utilizadas duas lã de aço (ensaios em duplicata), e as mesmas foram utilizadas em três ciclos.

#### 4.5.5 Processos Combinados

Na Etapa 1, os processos oxidativos (Fenton e foto-Fenton), foram realizados com 200 mL da solução de corantes tratada inicialmente por processo redutivo realizado em batelada, nas condições de pH e massa de lã de aço otimizadas, e no melhor tempo de reação determinado. Antes de cada processo oxidativo, as amostras foram acidificadas até pH 3 e adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estudos preliminares foram realizados a fim de determinar a melhor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a ser empregada nos processos (100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>). Estes valores foram escolhidos baseados em estudos onde se aplicou os processos combinados na degradação de corantes ou efluente têxtil (ZANELA, 2010; SOUZA, 2006; LUMBAQUE, 2016), e a resposta utilizada foi a eficiência de redução da região espectral de 200 a 350 nm após 15 minutos de tratamento, calculada de acordo com a Equação 14.

$$\text{Mineralização (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{A_f}{A_0} \right) \right] \times 100\% \quad (14)$$

Onde:

A<sub>f</sub>: área espectral (200 a 350 nm) após 15 minutos de processo oxidativo;

A<sub>0</sub>: área espectral (200 a 350 nm) antes do processo oxidativo.

Posteriormente, tanto os processos oxidativos realizados na Etapa 1, quanto na Etapa 2, foram conduzidos na melhor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> definida, e assim, foram retiradas alíquotas nos intervalos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos para o monitoramento espectral

UV-Vis e concentração de  $H_2O_2$  residual. Os dados de área na região dos comprimentos de onda de 200 a 350 nm do espectro, foram utilizados para o estudo cinético dos processos combinados.

Na Etapa 2, foi utilizado 250 mL do efluente têxtil tratado inicialmente por processo redutivo realizado em fluxo contínuo. Ademais, ao fim dos processos oxidativos e análise dos parâmetros DQO, COT, concentração de fenóis totais, cor aparente e verdadeira, turbidez, o pH das amostras foi ajustado à neutralidade (entre 6 a 9), utilizando NaOH.

#### 4.6 CONTROLE ANALÍTICO

A caracterização físico-química do efluente, bem como as análises para avaliar a eficiência dos sistemas de tratamento propostos, foram realizadas de acordo com os métodos especificados no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017), listados na TABELA 5.

TABELA 5 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE CARACTERIZAÇÃO, MÉTODOS ANALÍTICOS

Parâmetro	Método Analítico	Referência APHA (2017)
pH	Potenciométrico	4500-H <sup>+</sup> B
Cor Aparente e Verdadeira (uC)	Espectrofotométrico	2120 C
DQO total e solúvel (mgL <sup>-1</sup> )	Refluxo fechado/colorimétrico	5220 D ou B
Cloreto (mgL <sup>-1</sup> )	Titulométrico	4500 – Cl <sup>-</sup> B
Condutividade (µs cm <sup>-1</sup> )	Potenciométrico	2510 B
Sólidos Totais (mgL <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540
Sólidos Suspensos Totais (mgL <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540 D
Sólidos Dissolvidos Totais (mgL <sup>-1</sup> )	Gravimétrico	2540 C
Turbidez (uT)	Nefelométrico	2130 B
Fenóis (mgL <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrico	5550 B
Ferro (mgL <sup>-1</sup> )	Colorimétrico	3500 D

FONTE: O autor (2019).

Todas as análises foram realizadas em triplicata. É importante salientar também, que para Etapa 2 a determinação da cor verdadeira, foi realizada após centrifugação a 3500 rpm durante 30 minutos, e além das análises apresentadas na TABELA 5, foi realizado o perfil espectrofotométrico das amostras em espectrofotômetro UV-Vis da marca HACH modelo 6000, monitorando-se a região compreendida entre 200 e 800 nm.

Para a quantificação da concentração de  $H_2O_2$  residual após processos Fenton e foto-Fenton, foi utilizada metodologia adaptada a partir de procedimentos descritos na literatura (OLIVEIRA; NOGUEIRA; NETO, 2001). Também determinou-se, o Carbono Orgânico Total (COT) em analisador de COT marca SHIMADZDU modelo TOC-L CSH, no Laboratório de Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

#### 4.7 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA

Os testes de toxicidade aguda foram realizados no Laboratório de Toxicologia Ambiental localizado no Departamento de Engenharia Ambiental da UNICENTRO, utilizando como organismos-teste o microcrutáceo *Daphnia magna*.

O cultivo da *Daphnia magna* e os testes de toxicidade foram realizados de acordo com a norma técnica NBR 12.713 (ABNT 2009). O método consistiu na exposição de neonatos com idade entre 2 h e 26 h em diluições das amostras, durante um período de 48 h.

Foi avaliada a toxicidade aguda de amostras do efluente bruto, efluente tratado por processo redutivo realizado em batelada, efluente tratado pelos processo combinados (foto-Fenton com luz artificial e solar). As amostras foram mantidas congeladas até a realização dos testes. E para as amostras obtidas após tratamento por foto-Fenton para decompor a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, para cada 250 mL de amostra contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, foi adicionada 1 gota de catalase bovina (1% v/v), deixando-a agir por 10 minutos.

Previamente a realização dos ensaios, foram preparados seis diluições (concentrações 3,1; 6,2; 12,5; 25; 50 e 100 % (v/v)) de cada amostra, denominadas soluções-testes, e um controle. No controle e como diluente para preparo das soluções-testes, foi utilizada água de diluição, também conhecida como meio ISO. Nos ensaios, cada solução-teste mais o controle foram divididos em três recipientes (três réplicas), contendo aproximadamente 30 mL cada um. Em cada recipiente foram colocados 10 organismos-teste, totalizando 30 organismos para cada diluição testada mais o controle. A distribuição dos organismos-testes foi realizada sempre da menor para a maior concentração, iniciando pelo controle. Em seguida, os recipientes foram cobertos com filme PVC e levados para incubadora, onde foram mantidos em temperatura de 20 a 22°C, sem alimentação. Após o 48 horas de exposição, foi realizada a contagem e o registro dos organismos imóveis, em cada recipiente.

A partir destes resultados foi realizado o cálculo da concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% dos organismos expostos CE<sub>50</sub>. O ensaio foi considerado válido se a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle fosse inferior a 10% (ABNT, 2009). Os valores também foram expressos em unidades tóxicas aguda (Uta), que figura uma relação direta com a toxicidade apresentada, e foi calculada de acordo com a Equação (15) (BAPTISTA, 2011).

$$Uta = 100/CE_{50} \quad (15)$$



Onde:

Uta: Unidade Tóxica Aguda;

CE<sub>50</sub>: concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% da população estudada.

#### 4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com a finalidade de auxiliar na interpretação dos dados e aumentar a confiabilidade nos resultados, foram usadas diferentes metodologias estatísticas convenientes com o objetivo de algumas etapas do trabalho. Para isso, os dados, foram previamente checados quanto à normalidade, utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk. Além disso, o nível de significância adotado para todos os testes estatísticos foi de 5% (p-value < 0,05), sendo a maior parte das análises realizadas utilizando-se o software livre e gratuito R versão 3.3.3.

Com a finalidade de auxiliar na interpretação dos dados e aumentar a confiabilidade nos resultados, foram usadas diferentes metodologias estatísticas convenientes com o objetivo de algumas etapas do trabalho. Para isso, os dados, foram previamente checados quanto à normalidade, utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk. Além disso, o nível de significância adotado para todos os testes estatísticos foi de 5% (p-value < 0,05), sendo a maior parte das análises realizadas utilizando-se o software livre e gratuito R versão 3.3.3.

Na otimização do processo redutivo (Etapa 1 e 2), para identificar os efeitos principais e de interação das variáveis em estudo sobre a resposta, recorreu-se à Análise de Variância (ANOVA) dos resultados obtidos seguido pelo teste de Tukey, utilizando-se o pacote 'ExpDes.pt' (*Pacote Experimental Designs*) (FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A., 2014). Além disso, com os dados experimentais obtidos na Etapa 1, gerou-se o gráfico de superfície de resposta, com o apoio do software StatSoft® *Statistic* 10.0 (durante o período de licença gratuita).

A melhor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a ser utilizada nos processos oxidativos realizada na Etapa 1, foi avaliada por meio de um delineamento inteiramente casualizado seguido pelo teste de Tukey, sendo a redução da região do espectro de 200-350 nm a variável dependente analisada ao final do processo oxidativo.

Para avaliação do desempenho do processo redutivo realizado em batelada e em fluxo contínuo no tratamento do efluente têxtil, utilizou-se o teste t de Student para amostras dependentes para os parâmetros DQO, fenóis, cor verdadeira e aparente, turbidez. A análise estatística do COT foi realizada apenas nos ensaios em fluxo contínuo.

A comparação da qualidade do efluente têxtil antes e após a aplicação das duas opções de processos combinados (processo foto-Fenton com luz artificial ou solar), por meio da ANOVA seguido pelo teste de Tukey.

Para cálculo de  $CE_{50}$  (%) nos ensaios de toxicidade aguda, os dados de mortalidade nas diferentes concentrações testadas (concentrações 3,1; 6,2; 12,5; 25; 50 e 100 % (v/v) mais o controle negativo, realizados em triplicata), foram submetidos à análise estatística do tipo dose-resposta, empregando-se um modelo log logístico do pacote 'drc' (*Analysis of Dose-Response Curves*) (RITZ, C.; STREBIG, J. C.; RITZ, M. C., 2016).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ETAPA 1 – EXPERIMENTOS COM A SOLUÇÃO DE CORANTES

#### 5.1.1 Otimização do processo redutivo aplicado a solução de corantes

A fim de garantir uma maior eficiência do processo redutivo na degradação dos corantes, inicialmente foi realizada a otimização de variáveis importantes no processo: pH e massa de lã de aço. A matriz do planejamento fatorial  $3^2$ , contendo os valores médios de porcentagem de descoloração e os seus respectivos desvios padrões obtidos para cada experimento, estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 – PLANEJAMENTO FATORIAL  $3^2$  UTILIZADO PARA VERIFICAR O EFEITO DO pH E MASSA DE LÃ DE AÇO NA DESCOLORAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO APÓS 15 MINUTOS DE TRATAMENTO

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	3	5	7
Massa (g)	6	8	10
Experimento	Variáveis		Descoloração (%)
	pH	Massa (g)	
1	3	6	41,73 ± 15,68
2	3	10	64,00 ± 7,68
3	3	8	33,67 ± 2,10
4	7	6	18,44 ± 7,00
5	7	10	50,04 ± 10,61
6	7	8	36,10 ± 2,51
7	5	6	19,83 ± 9,80
8	5	10	40,70 ± 9,65
9	5	8	34,78 ± 4,58

FONTE: O autor (2019).

Os dados apresentados na TABELA 6 revelam que as condições empregadas no experimento 2 (pH 3 e 10 g de massa), apresentaram a maior porcentagem de descoloração da solução de corantes pelo processo redutivo (64%). É possível observar também, que os experimentos que empregou-se menor massa do material (6 gramas), e pH mais básico (5 e 7), apresentaram menores porcentagens de descoloração (Experimento 4 e 7).

De acordo com os resultados da Análise de Variância (ANOVA) dos resultados obtidos, foi possível comprovar estatisticamente ao nível de significância de 5%, que a variável pH ( $F_{(2;26)} = 7,08$ ;  $p < 0,05$ ) e massa ( $F_{(2;26)} = 19,0$ ;  $p < 0,05$ ) interferiram significativamente na descoloração da solução de corantes pelo processo redutivo. Já a interação entre as variáveis, não foi significativa ( $F_{(2;26)} = 2,54$ ;  $p > 0,05$ ), o que demonstra que estas atuam de forma

independente no processo. Desta forma, para verificar quais os valores de pH e massa, apresentaram uma maior média de porcentagem de descoloração, realizou-se o Teste de Tukey, os resultados estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 – TESTE DE TUKEY PARA VALORES DE DESCOLORAÇÃO EMPREGANDO O PROCESSO REDUTIVO NOS DIFERENTES VALORES DE pH E MASSA UTILIZADOS

Variável	Médias de descoloração e desvios padrões (%)	
pH	3	46,47a ± 16,19
	7	34,86b ± 15,17
	5	31,77b ± 11,80
Massa (g)	10	51,58a ± 13,01
	8	34,85b ± 3,00
	6	26,67b ± 15,03

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Conforme o resultado do Teste de Tukey (Tabela 7), foi comprovado que o pH 3, resultou em uma maior média de porcentagem de descoloração, o que comprova estatisticamente que esse foi o melhor pH empregado para obter a descoloração da solução de corantes pelo processo redutivo. Os valores de pH 5 e 7, apresentaram menores médias, e não diferiram estatisticamente entre si. A maior eficiência do processo redutivo em pH mais ácido, está coerente com os antecedentes reportados na literatura. Lumbaque et. al., (2016), também alcançaram maior eficiência de descoloração do corante Preto Reativo 5, quando o processo redutivo com lã de aço foi empregado em pH 3.

De acordo com Wang, et al. (2014), o valor de pH da solução é uma variável que afeta a degradação de contaminantes pelo processo redutivo, porque a concentração de íons  $H^+$  no sistema influencia o processo de corrosão do ferro metálico. Em condições ácidas o processo de redução é favorecido, pois evita-se a formação de hidróxidos de ferro, produtos de corrosão que são formados em condições mais alcalinas e que se depositam na superfície do ferro metálico, dificultando a transferência de elétrons entre o  $Fe^0$  e as moléculas de corante (CHATTERJEE; LIM; WOO, 2010; DUTTA, et al, 2016).

É importante salientar, que o pré-tratamento superficial da lã de aço utilizando a solução de ácido clorídrico (HCl) antes da aplicação do processo redutivo, além de remover as camadas de óxidos sobre a superfície do ferro metálico e proporcionar uma maior área superficial efetiva, também pode ter contribuído com a acidificação do sistema (CAO et al., 1999).

Tendo em vista que o processo redutivo possa ser combinado com processos Fenton ou foto-Fenton, viabilizados pela geração preliminar de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) e férricos ( $Fe^{3+}$ ) durante o processo redutivo, a aplicação do processo em pH 3 seria interessante. Isso porque a

aplicação de processos Fenton na degradação de poluentes orgânicos, depende da produção de radicais hidroxila em pH próximo a 3 (WENG, LIN, YUAN, 2013). Uma vez que em valores de pH acima de 4, o ferro solúvel pode também precipitar na forma de hidróxidos durante esses processos. Assim, caso as condições ácidas sejam mantidas ao fim do processo redutivo, minimiza-se a necessidade de quantidade elevada de reagente para ajuste do pH para posterior aplicação do processo oxidativo.

Em relação a massa, de acordo com o Teste de Tukey (Tabela 7), os experimentos conduzidos com 10 g de lã de aço, resultaram em uma maior porcentagem de descoloração, o que comprova estatisticamente que essa foi a melhor massa empregada para a degradação da mistura de corantes pelo processo redutivo. Levando-se em consideração o caráter heterogêneo do processo, este resultado é esperado, visto que quanto maior a quantidade de ferro metálico, maior a concentração do sítio reativo disponível para reação na superfície do metal (HE, 2012).

Souza e Peralta-Zamora (2006), também verificaram maiores taxas de descoloração do corante Preto Reativo 5 pelo processo redutivo utilizando lã de aço, em maior massa do material no sistema. Por outro lado, Peron; Ransolin e Tirbutius (2012), conseguiram obter eficiências de descoloração do mesmo corante superiores empregando-se o processo com menor massa de lã de aço.

Com base nos resultados do planejamento fatorial completo, também foi possível determinar um modelo matemático linear de primeira ordem para a porcentagem de descoloração obtida pelo processo redutivo (Equação 16).

$$y(x) = 2,376 - 2,903X_1 + 6,230X_2 \quad (16)$$

Onde:

$y(x)$  = descoloração (%);

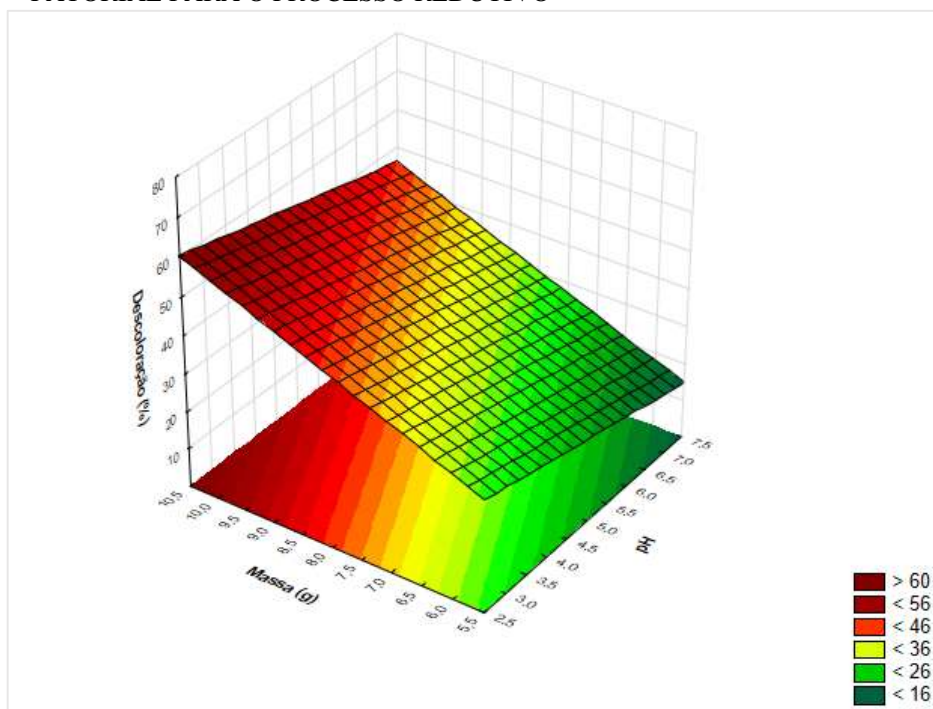
$X_1$  = pH;

$X_2$  = Massa (g).

O coeficiente de determinação do modelo gerado foi significativo ( $R^2 = 0,5542$  e  $R^2$  ajustado =  $0,5171$ ) e a análise de variância confirma que a equação obtida é apropriada para descrever os dados experimentais ( $F_{(2;24)} = 14,92$ ;  $p < 0,01$ ). Dessa forma, o modelo encontrado pode auxiliar a prever a descoloração da solução de corantes em estudo, utilizando-se o processo redutivo, para quaisquer valores de pH variando de 3 e 7 e para valores de massa

variando de 6 a 10 g. O gráfico de superfície de resposta apresentado na FIGURA 10 permite a visualização dos resultados e a identificação de áreas de pontos ótimos.

FIGURA 10 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA GERADA A PARTIR DO RESULTADO DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O PROCESSO REDUTIVO



NOTA:  $R^2 = 0,5542$  e  $R^2$  ajustado =  $0,5171$  e  $F_{(2;24)} = 14,92$ ;  $p < 0,01$ .  
 FONTE: O autor (2019).

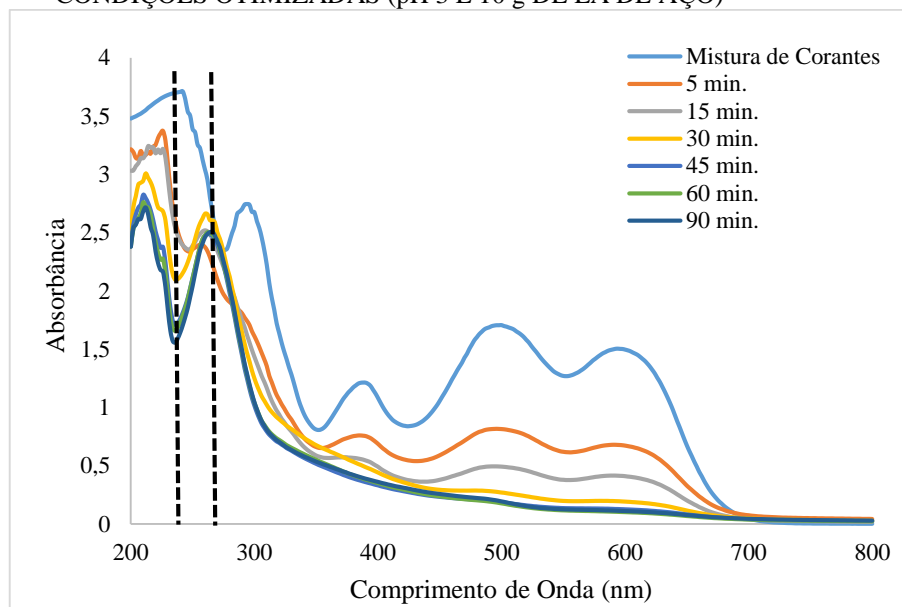
A FIGURA 10 evidencia que caso fosse estudado em um novo planejamento valores de pH inferiores a 3 e massa de lã de aço superiores a 10 g, poderia proporcionar maior eficiência de descoloração pelo processo redutivo. Porém, como foi apresentado resultados satisfatórios com os valores testados, optou-se por não realizar um novo planejamento.

Portanto, levando-se em consideração os resultados do planejamento fatorial, as condições empregadas no experimento 2 (pH 3 e 10 g de lã de aço), foram utilizadas nos experimentos subsequentes de degradação da solução de corantes pelo processo redutivo.

### 5.1.2 Estudo da degradação da solução de corantes pelo processo redutivo

Após a determinação das condições ideais de reação do processo redutivo, a etapa seguinte foi analisar por espectroscopia UV-Vis a degradação da solução de corantes e sua transformação intermediária, em intervalos de reação pré estabelecidos. Os espectros UV-Vis da solução de corantes antes e após seis diferentes tempos de tratamento redutivo (5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos), estão apresentados na FIGURA 11.

FIGURA 11 – MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS (pH 3 E 10 g DE LÃ DE AÇO)



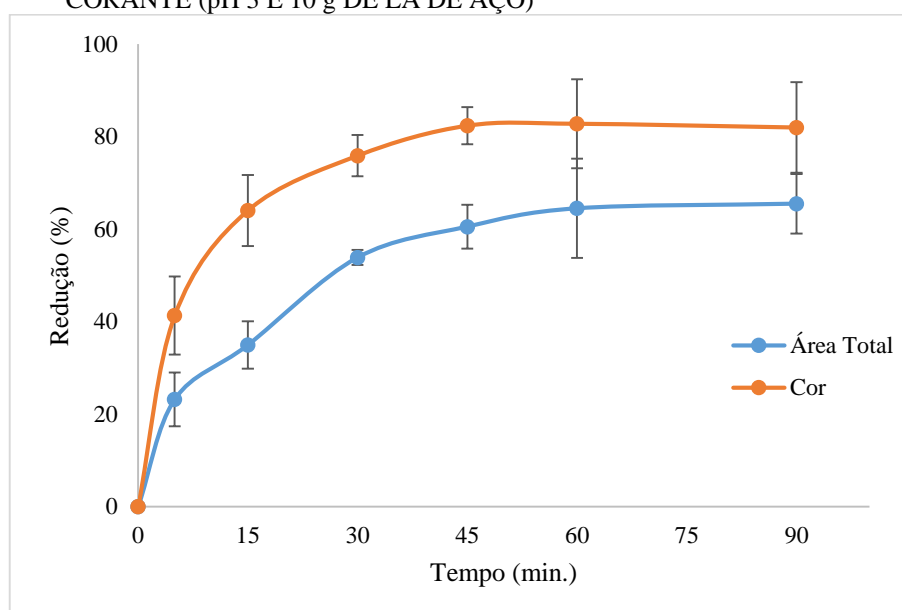
FONTE: O autor (2019).

É possível observar na FIGURA 11, que em apenas 5 minutos de tratamento, já foi possível obter uma redução da ordem de 50% na região do visível compreendida entre 350-700 nm, onde absorve os grupos cromóforos das moléculas de corantes, responsáveis pela coloração. Ainda, é possível notar uma redução no comprimento de onda centrado em 300 nm (40%), onde absorvem as estruturas aromáticas, também características dos substratos em estudo (SOUZA, 2006).

Apesar do processo ter permitido uma redução de toda área espectral e nenhum novo pico formado na região do visível, o mesmo não foi observado na região da carga orgânica (200-350 nm). Analisando-se essa região, é possível observar que a degradação das moléculas de corantes pelo processo redutivo, acarretou na modificação do perfil espectral, visto que os espectros demonstram a formação de picos, os quais não estavam presentes na solução da mistura de corantes em aproximadamente 254 e 290 nm. De acordo com a literatura, esses picos podem estar relacionados a subprodutos aromáticos, tais como derivados de aminas (ZHANG, et al., 2012; VENDRENNE, 2012), que possuem faixa de absorção entre 260 a 300 nm (PINHEIRO et al., 2004; WANG et al., et al., 2008; FIRMINO et al., 2010). Além disso, o sinal residual na região UV, também pode ser atribuído a formação de espécies ferrosas em solução (SOUZA, 2006). De acordo com Souza (2004), espécies férricas absorvem fortemente em comprimentos de onda menores que 400 nm.

Expressando-se os resultados em porcentagem de redução de cor e área espectral total (FIGURA 12), é possível verificar que até 45 minutos de tratamento houve gradativa redução de ambos os parâmetros, atingindo-se 82% de redução de cor e aproximadamente 60% de área total. Porém, de 45 a 90 minutos não se obteve o mesmo comportamento, visto que a redução ficou praticamente constante. Com os resultados apresentados na FIGURA 12, fica claro que o processo redutivo fica estável a partir de 45 minutos, possivelmente devido a passivação da lã de aço provocada pelo acúmulo de óxidos em sua superfície.

FIGURA 12 – ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA COR E ÁREA TOTAL PELO PROCESSO REDUTIVO UTILIZANDO LÃ DE AÇO NA DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE (pH 3 E 10 g DE LÃ DE AÇO)



FONTE: O autor (2019).

Os resultados de redução de cor acima de 80% da solução de corantes em apenas 45 minutos de reação, demonstrados na FIGURA 12, comprovam a elevada capacidade do processo redutivo utilizando a lã de aço comercial, em promover a descoloração de efluentes têxteis, também relatada por outros autores (LUMBAQUE, 2017; PERON, RANSOLIN; TIBURTIUS, 2013). Em contrapartida, devido a persistência de sinais espectrais na região de 200 a 350 nm ao fim do processo, indica sua baixa capacidade de promover a mineralização dos corantes em estudo, obtendo-se apenas a modificação de sinais nesta região, o que aponta para a necessidade de um processo de tratamento adicional para degradar os subprodutos acumulados ao final do processo redutivo.

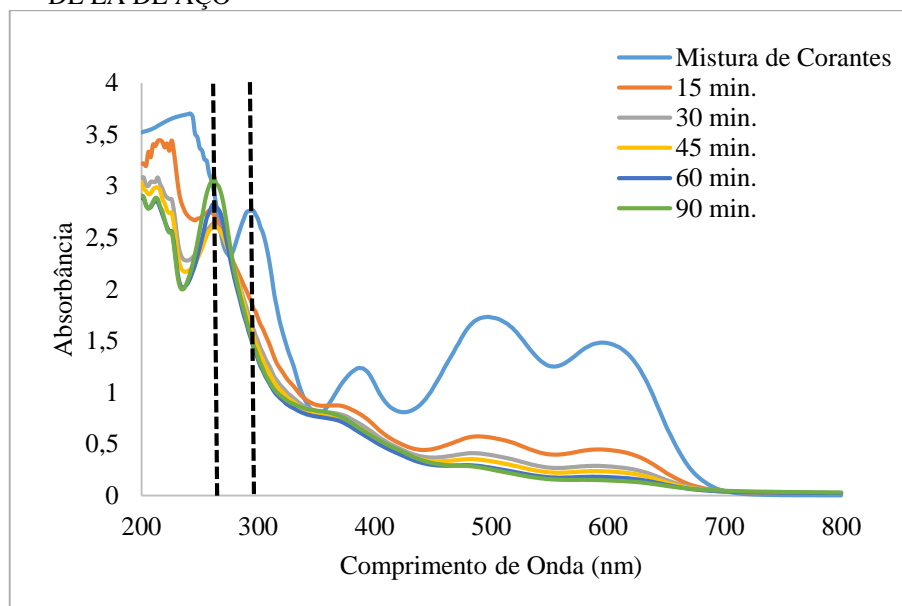
Uma vez que a reação envolve a oxidação do ferro zero ( $\text{Fe}^0$ ) a íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), o monitoramento da concentração de ferro total liberada em solução ao fim do



processo redutivo foi realizado. Em 45 minutos de reação, aproximadamente  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de ferro total são liberados em solução, concentração superior ao estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 para descarte de efluentes em corpos receptores que corresponde a  $15 \text{ mgL}^{-1}$ . Embora os  $30 \text{ mgL}^{-1}$  presente em solução, possa ser utilizado para catalisar processos Fenton e foto-Fenton, seria necessário a correção de pH (para a faixa de 6 a 9) após estes processos, para permitir o descarte do efluente. No entanto, este procedimento poderia provocar a formação de elevada quantidade de lodo, devido a formação de hidróxido de ferro. Em escala industrial, este lodo constituiria um dos inconveniente da combinação dos processos, pois acarretaria elevados custos com a sua disposição final correta.

Dessa maneira, como foi observado na etapa de otimização que o processo redutivo permitiu a descoloração da solução de corantes em todos os valores de pH empregados, foi realizado um novo estudo, aplicando-se o processo redutivo com pH 7 e 10 g lã de aço. Os espectros UV-Vis da solução de corantes e após cinco diferentes tempos de tratamento redutivo (15, 30, 45, 60 e 90 minutos), estão apresentados na FIGURA 13.

FIGURA 13 – MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO EM pH 7 E 10 g DE LÃ DE AÇO

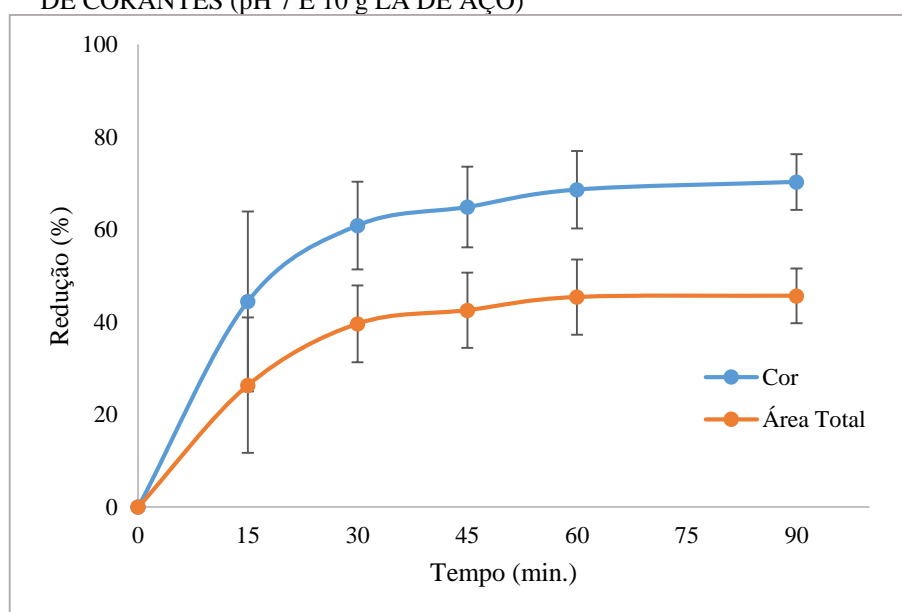


FONTE: O autor (2019).

O resultado do monitoramento espectrofotométrico do processo redutivo aplicado em pH 7 (FIGURA 13), demonstra um comportamento bastante similar ao sistema operado em pH 3 (Figura 11), com a formação de novos picos que não estavam evidentes na solução da mistura de corantes antes do tratamento redutivo, nos comprimentos de onda em aproximadamente 254 e 300 nm, relacionados a formação de subprodutos aromáticos. Em 45 minutos de reação, já foi

possível obter uma redução de aproximadamente 70% da cor da solução de corantes, e uma concentração de ferro total de  $15 \text{ mgL}^{-1}$  ( $1,5 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $12,5 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ), concentração compatível com a legislação e suficiente para catalisar processos Fenton foto-Fenton. Os resultados também são expressos em porcentagem de redução de cor e área espectral total (FIGURA 14).

FIGURA 14 – ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO DA COR E ÁREA ESPECTRAL TOTAL PELO PROCESSO REDUTIVO UTILIZANDO LÃ DE AÇO NA DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES (pH 7 E 10 g LÃ DE AÇO)



FONTE: O autor (2019).

As elevadas eficiências de redução de cor e área espectral total apresentada pelo processo conduzido em pH básico, demonstra que o processo redutivo não necessita ser aplicado em uma faixa estreita de pH. Essa observação está em conformidade com resultados observados por Dutta et al., (2016) e Pereira e Freire (2007), que obtiveram remoções de cor de corantes acima de 90%, em faixa de pH de 3 a 9.

### 5.1.3 Combinação entre os processos redutivo e oxidativo

Através dos resultados obtidos anteriormente, foi possível notar que o processo redutivo mostra-se eficiente para remoção de cor. No entanto, o processo apresenta limitações para obter a mineralização dos substratos em estudo. Ademais, ao fim do processo redutivo são geradas espécies químicas ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) que podem ser exploradas em processos oxidativos do tipo Fenton e foto-Fenton. Estes processos, são conhecidos por poder promover a completa

mineralização de contaminantes orgânicos devido a geração de radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) proveniente da reação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e radiação no caso do processo foto-Fenton.

Assim, após a escolha das condições ideais de reação do processo redutivo, foram realizados estudos a fim de avaliar qual combinação (processo redutivo com processo Fenton ou processo redutivo com processo foto-Fenton), é mais eficiente para a degradação de corantes têxteis presentes em efluentes da etapa de tingimento da indústria, e que posteriormente será explorada no tratamento do efluente têxtil (Etapa 2).

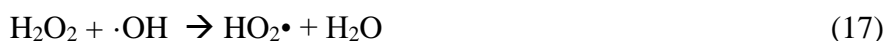
A eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton é muito influenciada pelas condições em que as reações se desenvolvem. Dentre estas condições, e que são comuns para os dois processos, destacam-se a concentração de ferro, o pH do meio reacional e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (NOGUEIRA, et al., 2007).

Em relação a concentração de ferro, para a realização destes estudos, utilizou-se a concentração presente na amostra de corantes pré-tratada pelo processo redutivo, que nas condições empregadas, apresentavam-se em torno de  $15 \pm 1 \text{ mgL}^{-1}$ , sendo  $1,5 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $12,5 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Já em relação ao pH, segundo Nogueira et al. (2007), a faixa ideal de reação dos processos Fenton, situa-se entre 2,5 e 3. Em valores de pH acima de 4 pode haver a precipitação do ferro, diminuindo sua interação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e conseqüentemente reduzindo a geração de  $\cdot\text{OH}$ . Em valores de pH muito ácido ( $< 2,5$ ), as altas concentrações de  $\text{H}^+$  podem promover o sequestro de  $\cdot\text{OH}$  (NOGUEIRA et al., 2007), formando moléculas de água. Dessa maneira, para condução dos processos oxidativos, fixou-se o pH em 3, o qual foi demonstrado por alguns autores ser o melhor pH para a aplicação destes processos na degradação de corantes têxteis (FU; WANG; TANG, 2010; SALVADOR; MARCOLINO JR.; PERALTA-ZAMORA, 2012).

Por fim, optou-se por determinar apenas a concentração ideal de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois a mesma pode influenciar significativamente na degradação das substâncias em estudo, devido a maior ou menor geração de radicais hidroxila. Neste estudo, foram avaliados as concentrações de 100, 150 e  $200 \text{ mgL}^{-1}$ , empregando-se o sistema Fenton convencional (sem irradiação) para o tratamento da amostra de solução de corantes pré-tratada pelo processo redutivo. A redução da região espectral de 200 a 350 nm após 15 minutos de reação foi escolhida como resposta, porque esta região identifica os compostos intermediários formados durante o processo redutivo. Assim, como a proposta de combinar o processo redutivo com os processos oxidativos é promover a mineralização dos substratos em estudo, foi realizada apenas a análise de redução desta região do espectro UV-Vis.

Os resultados demonstraram que aumentando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  para  $150 \text{ mgL}^{-1}$  ocorre uma diminuição da eficiência de redução da região espectral de 200-350 nm de 13%, e de 7% aumentando a concentração de  $150 \text{ mgL}^{-1}$  para  $200 \text{ mgL}^{-1}$ . Isso provavelmente se deve ao fato, de que nas maiores concentrações, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ter atuado como sequestrante de radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) (Equação 16), o qual possui menor poder oxidante comparado ao radical hidroxila (SOUZA, 2009; TEIXEIRA E JARDIM, 2004). Além do mais, este radical, pode reagir com radicais hidroxila formando moléculas de água e  $\text{O}_2$  (MANENTI, 2011), conforme demonstrado na Equação 17, podendo também prejudicar a eficiência dos processos.



Os dados tratados estatisticamente pelo teste da ANOVA, a nível de significância de 5%, confirmou que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  interfere significativamente na redução da região espectral de 200 a 350 nm ( $F = 6,709$  e  $p < 0,05$ ). Em seguida, foi aplicado o Teste de Tukey, para comparação das médias de redução nas diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregadas, cujo os resultados comprovaram que a menor concentração, de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , proporcionou maior redução da região analisada, mas não diferiu estatisticamente da concentração de  $150 \text{ mgL}^{-1}$ . No entanto, a concentração de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  foi estatisticamente mais eficiente que a maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de  $200 \text{ mgL}^{-1}$ .

Assim, a concentração de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi escolhida para a realização dos estudos posteriores empregando processos Fenton e foto-Fenton. Desta forma, inicialmente, foi realizado um estudo para avaliar a combinação do processo redutivo com processo Fenton.

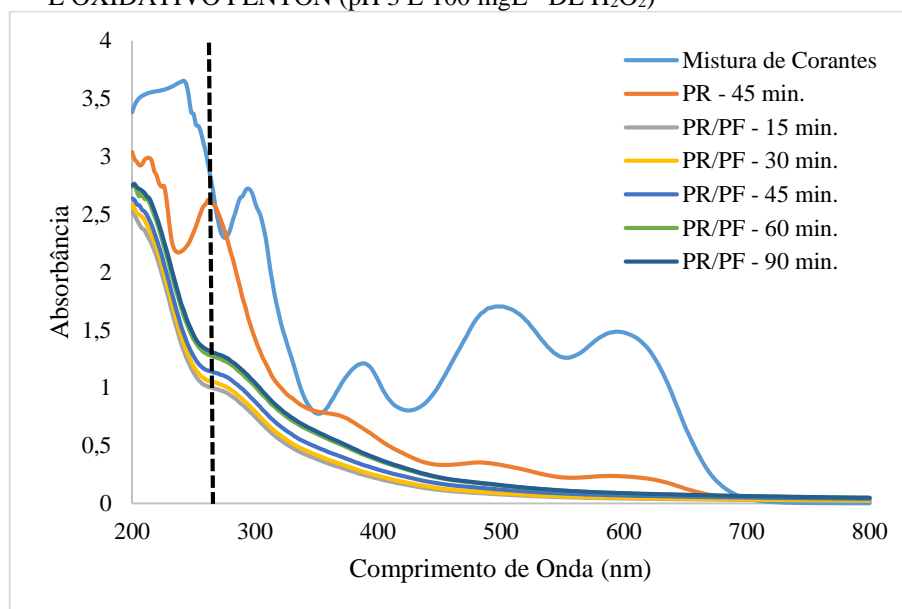
#### 5.1.3.1 Processo Fenton

O processo Fenton, é considerado um processo de elevada simplicidade operacional e de baixo custo, e por isso é um processo muito interessante para ser aplicado após o processo redutivo na degradação de corantes, conforme já relatado por alguns autores (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005; FU; WANG; TANG, 2010; LUMBAQUE et al., 2016).

Dessa forma, inicialmente, foi estudada a degradação da solução de corantes tratada pelo processo redutivo durante 45 minutos de reação, e posteriormente pelo processo em  $\text{pH}=3$

e  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , em tempos de reação de 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. O monitoramento espectrofotométrico dos processos, é apresentado na FIGURA 15.

FIGURA 15 – MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO (pH 7 E 10 g DE LÃ DE AÇO) E OXIDATIVO FENTON (pH 3 E  $100 \text{ mgL}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$ )



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: PR: Processo Redutivo; PR/PF: Processo redutivo combinado com processo Fenton.

Pela FIGURA 15 nota-se uma diminuição expressiva da intensidade de absorbância na região próxima de 270 nm (52,47 %) em 15 minutos de processo Fenton, o que sugere a degradação parcial dos compostos intermediários formados durante o processo redutivo. Embora o sinal desta região tenha decaído, após 15 minutos não houve mudanças significativas na região UV (200 a 350 nm), o que indica capacidade limitada de mineralização quando o processo redutivo é combinado com o processo Fenton, independente do aumento do tempo de reação. Contudo, vale destacar novamente, que espécies férricas ( $\text{Fe}^{3+}$ ) absorvem em comprimentos de onda menores que 400 nm, o que dificulta não só a interpretação da região UV do espectro, mas também da região do visível, que teve gradativo aumento após este tempo, obtendo uma redução máxima de 61 %.

Ao final do processo Fenton (90 minutos de reação), apenas 51,6 % da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inicial ( $100 \text{ mgL}^{-1}$ ) foi consumida. Como já dito, a concentração de ferro inicial no processo, encontrava-se em sua maioria na forma férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ), e no processo Fenton, a reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é mais lenta que a reação entre íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (NOGUEIRA et al., 2007). Assim, o tempo de tratamento pode não ter sido suficiente para gerar radicais  $\cdot\text{OH}$ .

O  $H_2O_2$  residual, além de não ser interessante do ponto de vista econômico, também apresenta desvantagem em nível ecológico, já que a presença de peróxido de hidrogênio pode apresentar efeito nocivo á muitos organismos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Estes resultados não concordam com os alcançados por Lumbaque et al. (2016), que obtiveram elevadas eficiências de degradação do corante têxtil, e ainda ausência de  $H_2O_2$  ao combinar o processo redutivo aplicado com a lã de aço com processo oxidativo do tipo Fenton.

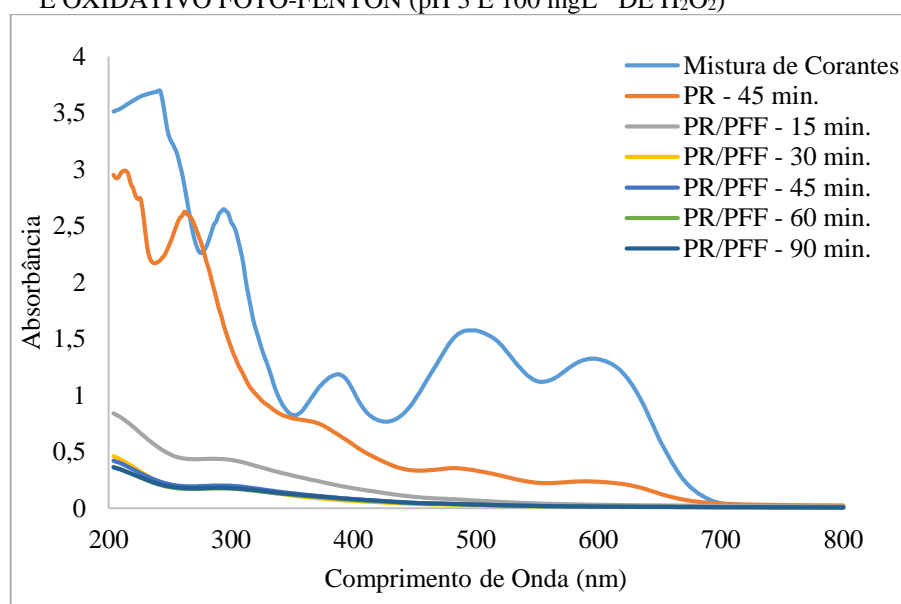
Assim, como os resultados não foram satisfatórios, optou-se por avaliar a combinação do processo redutivo com o processo o foto-Fenton.

### 5.1.3.2 Processo foto-Fenton

Os processos foto-Fenton são amplamente empregados na degradação de inúmeras substâncias recalcitrantes, devido à elevada eficiência de degradação favorecida pela componente fotoquímica (SOUZA, 2009). Deste modo, trabalhando nas mesmas condições utilizadas no processo Fenton, foi realizado o processo foto-Fenton na presença de radiação artificial.

O monitoramento espectrofotométrico da solução de corantes, tratada inicialmente pelo processo redutivo e em seguida pelo processo foto-Fenton com luz artificial durante o intervalo de 15, 30, 45, 60 e 90 minutos, é apresentado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTES PELO PROCESSO REDUTIVO (pH 7 E 10 g DE LÃ DE AÇO) E OXIDATIVO FOTO-FENTON (pH 3 E  $100 \text{ mgL}^{-1}$  DE  $H_2O_2$ )



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: PR: Processo Redutivo; PR/PFF: Processo redutivo combinado com processo foto-Fenton.

Verifica-se na FIGURA 16, que o processo foto-Fenton permitiu uma completa remoção da cor residual, e também eliminação total dos compostos intermediários formados durante o processo redutivo e identificados na região ultravioleta, em apenas 30 minutos de reação. O sinal residual observado nesta região UV, centrado em 200 nm, pode estar relacionado à presença de compostos de baixa massa molecular, como ácidos orgânicos (SOUZA, 2009).

Como mostrado anteriormente, a maior remoção de cor residual após o processo redutivo obtida pelo processo Fenton, foi de 61% em 30 minutos de reação. Empregando-se o processo foto-Fenton nas mesmas condições, em apenas 15 minutos de processo, é alcançado 67% de remoção da cor residual.

O consumo de  $H_2O_2$  no processo foto-Fenton, ocorreu logo nos primeiros minutos de reação, ao contrário do que aconteceu no processo Fenton. Porém, após 30 minutos de reação, o consumo é estabilizado a 60%, restando ainda  $40 \text{ mgL}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , resultados que corroboram com os apresentados na FIGURA 16.

Os resultados apresentados na FIGURA 16 são previsíveis, uma vez que o processo foto-Fenton proporciona a formação de quantidades adicionais de radical hidroxila, em razão do processo de redução do  $Fe^{3+}$  (Equação 10) (SOUZA, 2004). Além disso, no desenvolvimento do processo foto-Fenton, outros dois processos podem ter contribuído para a degradação dos contaminantes: a fotólise direta, no qual a degradação das substâncias é devido ao efeito da radiação (Equação 18) e o processo de foto-oxidação (Equação 19), que consiste no processo de fotólise do  $H_2O_2$ , e que rendem dois radicais hidroxila.



Todavia, o efeito destes dois processos deve ser avaliado com cautela, isso porque o efeito da radiação varia conforme a absorvância das espécies presentes. Em relação ao processo de fotólise, para o preparo da solução de corantes, foi escolhido como um dos corantes, o Azul QR-19, visto que este apresenta maior resistência frente a processos de irradiação. Souza (2009), ao avaliar o processo de fotólise na degradação do corante Azul QR-19, observou que este processo contribuiu com aproximadamente 10% de remoção de cor e apenas 5% de redução de área espectral total, em tempos de reação de 180 minutos.

Já a foto-oxidação, também pode ter contribuído de maneira moderada, em razão da baixa absorvidade do  $H_2O_2$  ( $18,7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em 254 nm) (NOGUEIRA, et al., 2007). Portanto, os

resultados apresentados podem ser, sobretudo, das reações de foto-Fenton, no qual as espécies de ferro e a luz, se comportam como fotocatalisadores para gerar  $\cdot\text{OH}$ .

No trabalho desenvolvido por Zanella (2010), foi analisada a associação do processo redutivo com a lã de aço aplicado no modo contínuo, com processos Fenton e foto-Fenton, na degradação de um corante têxtil. A melhor combinação do processo redutivo com processo foto-Fenton também foi observada pela autora, alcançando-se a total degradação do corante em estudo em 60 minutos de reação.

Conclui-se, assim, que a combinação do processo redutivo com processo foto-Fenton, apresenta-se como a melhor opção a ser explorada no tratamento de efluente têxtil real, por possibilitar melhores resultados de degradação dos subprodutos da solução de corantes formados durante o processo redutivo, e ainda, ser mais efetivo no consumo da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregada. Além do mais, um fator estimulante para aplicação deste processo, é a viabilidade de utilizar-se como fonte de radiação, a luz solar, minimizando-se os custos operacionais relacionados a esta alternativa (MONTEAGUDO et al., 2012; CARRA et al., 2013), e a qual também será analisada na etapa posterior do trabalho.

#### 5.1.5 Estudo cinético de descoloração pelo processo redutivo aplicado a solução de corantes

A cinética da reação de descoloração pelo processo redutivo, empregado em pH 3 e pH 7, utilizando 10 g de lã de aço, foi investigada por meio do monitoramento da área espectral na região do visível (350-700 nm) (A), da solução de corantes ao longo do tempo de reação (t). Neste estudo, foi verificado se a reação é considerada de ordem zero, primeira ou segunda ordem. O ajuste aos modelos cinéticos e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para o processo redutivo empregado em pH 3 e pH 7 é apresentado na TABELA 8.

TABELA 8 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO A SOLUÇÃO DE CORANTES

Ordem	Equação	Coeficiente de Regressão ( $R^2$ )	
		pH 3	pH 7
Zero	$t \times A$	0,7923	0,6412
Primeira	$t \times \ln(A/A_0)$	0,8773	0,8760
Segunda	$t \times 1/A$	0,9417	0,9510

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: t: tempo de reação (min.); A: área espectral na região do visível (350-700 nm) ao longo do tempo de reação;  $A_0$ : área espectral na região do visível (350-700 nm) no tempo inicial de reação.

Conforme demonstrado na TABELA 8, foi observado que a descoloração da solução de corantes pelo processo redutivo utilizando a lã de aço, para ambos os pH empregados, segue



uma cinética de segunda ordem, em que a representação  $1/A$  com relação ao tempo, apresentou o maior coeficiente de correlação ( $R^2$ ) linear.

De acordo com a literatura, geralmente os processos redutivos seguem uma cinética de pseudo primeira ordem (FAN, 2009; CHATTERJEE et al., 2010; HE et al., 2012). Sendo assim, admite-se que as taxas de reação estão relacionadas com a concentração de contaminantes, bem como com os locais de superfície ativa do ferro metálico, que neste caso, é considerado constante ao longo do processo de tratamento (HE et al., 2012).

Em contraste com a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, o desvio de uma reação de primeira ordem já era esperado, visto que a diminuição da concentração de corantes ocorre de maneira muito rápida no início do processo devido à alta taxa de transferência de elétrons da lã de aço e os contaminantes. Contudo, com o passar do tempo, ocorre o acúmulo de produtos de corrosão na lã de aço, saturando os sítios reativos de sua superfície, e consequentemente, provocando limitações de transferência de elétrons entre o  $Fe^0$  e as moléculas de corantes, devido ao seu caráter heterogêneo (LUMBAQUE, 2016). Ou seja, os locais de superfície ativa da lã de aço não podem ser consideradas constantes ao longo do tempo e por isso se desvia de uma cinética de primeira ordem. Conforme já comentado, a taxa de transferência de elétrons entre o  $Fe^0$  e as moléculas de corantes, pode ser novamente obtida, promovendo uma nova lavagem ácida na lã de aço, que pode retirar parte dos materiais oxidados e consequentemente recuperar os sítios reativos de sua superfície (PEREIRA, 2004).

A partir deste estudo, também foi possível calcular o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) do processo de degradação, que expressa o tempo necessário para que a concentração dos contaminantes diminua para a metade do seu valor inicial (SOUZA, 2008). Tendo em vista que o processo redutivo é considerado de segunda ordem, o  $t_{1/2}$  foi calculado de acordo com a Equação 20 (LUMBAQUE, 2016):

$$t_{1/2} = 1 / (k \times A_0) \quad (21)$$

Onde  $A_0$ , corresponde a área espectral inicial da solução da solução de corantes na região do visível e  $k$  a taxa cinética. Os parâmetros cinéticos e o tempo de meia vida para o processo redutivo empregado em pH 3 e 7, estão apresentados na TABELA 9.

TABELA 9 – PARÂMETROS CINÉTICOS E TEMPO DE VIDA DE DESCOLORAÇÃO PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO A SOLUÇÃO DE CORANTES

<b>pH empregado</b>	<b>Taxa cinética (k)</b>	<b>Tempo de meia vida (t<sub>1/2</sub>)</b>
3	0,0002 min. <sup>-1</sup>	13,03
7	0,00009 min. <sup>-1</sup>	28,77

FONTE: O autor (2019).

É possível notar na TABELA 9, que os valores de taxa cinética (k) do processo redutivo empregado em pH 7 foram inferiores ao processo empregado em pH 3, o que acarretou em um maior valor de tempo de meia vida, provavelmente porque o acúmulo dos produtos de corrosão do processo redutivo empregado em pH 7, ocorreu mais rápido que no processo empregado em pH 3, conforme já esperado.

Lumbaque et al., (2017), fizeram um estudo da cinética de reação de descoloração do corante Preto Reativo 5 pelo processo redutivo, utilizando também a lã de aço como fonte de ferro metálico em pH 3. Neste estudo também foi obtido uma reação de segunda ordem, com k de 0,2853 min<sup>-1</sup>, e t<sub>1/2</sub> de 1,6 minutos, valores nada parecidos com os obtidos no presente trabalho. O principal motivo desta diferença, pode estar relacionado ao fato de que Lumbaque et al., (2016), estudaram a descoloração de apenas um corante, enquanto neste estudo é considerada uma mistura de três corantes. Assim, quando considera-se uma concentração maior de corantes em solução, leva-se um tempo maior para obter-se a descoloração comparado com um corante isolado (SOUZA, 2009; HE et al., 2012), e por isso, maiores valores de taxa cinética e tempo de meia vida são atingidos.

São poucos os trabalhos disponíveis na literatura que determinam a constante cinética e o tempo de meia vida para a degradação de soluções contendo mistura de corantes, pelo processo redutivo. Entretanto, esse assunto é de extrema importância, um vez que a mistura de corantes na solução aproxima-se mais de condições reais de um efluente proveniente da etapa de tingimento, e ajuda a compreender os mecanismos de degradação desses compostos contaminantes pelo processo em estudo. Dessa forma, ressalta-se a relevância de desenvolver outros estudos para comparar com os resultados obtidos no presente trabalho.

#### 5.1.6 Estudo cinético de degradação do processo combinado Redutivo/foto-Fenton

O estudo cinético do processo foto-Fenton também foi realizado, visto que este foi o processo que apresentou melhor desempenho na degradação dos compostos intermediários da solução de corantes formados após 45 minutos de processo redutivo. Conforme demonstrado

anteriormente, os compostos intermediários são caracterizados na região do ultravioleta (200-350 nm), portanto, para realização deste estudo, foi considerada apenas a área espectral obtida nesta região ao longo do tempo do processo. A ordem de reação (zero, primeira e segunda ordem), suas respectivas equações, e  $R^2$  do processo combinado é apresentado na TABELA 10.

TABELA 10 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO COMBINADO (REDUTIVO/foto-FENTON) APLICADO A SOLUÇÃO DE CORANTES

Ordem	Equação	Coefficiente de Regressão ( $R^2$ )
Zero	$t \times A$	0,7285
Primeira	$t \times \ln (A/A_0)$	0,8024
Segunda	$t \times 1/A$	0,8542

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: t: tempo de reação (min.); A: área espectral na região do ultravioleta (200-350 nm) ao longo do tempo de reação;  $A_0$ : área espectral na região do visível (200-350 nm) no tempo inicial de reação.

Conforme exposto na TABELA 10, foi observado, que o comportamento cinético de degradação dos compostos intermediários, semelhante ao processo redutivo apresentado anteriormente, segue um modelo de segunda ordem. Em que a representação de  $1/A$  em função do tempo, manifestou o maior coeficiente de regressão ( $R^2$ ) de 0,8542; com uma constante de velocidade de reação (k) de  $0,0001 \text{ min}^{-1}$  e tempo de meia vida de 39,45 minutos.

Normalmente, o processo foto-Fenton aplicado na degradação de corantes têxteis, apresenta um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem (MANENTTI, et al., 2011; SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). Assim, assume-se que a degradação dos compostos intermediários, é constante ao longo do tempo, devido a geração de radicais hidroxila ao longo de todo tempo de reação.

Em discrepância com a literatura, neste estudo foi observado um modelo cinético de segunda ordem. Certamente a cinética de reação se desviou de um modelo cinético de primeira ordem, porque a diminuição dos compostos intermediários, não foi constante ao longo do tempo de reação, visto que a concentração de  $H_2O_2$  tem seu consumo estabilizado após 30 minutos de reação, ou seja, a geração de radicais hidroxila decaiu após esse tempo, influenciando na estabilização da degradação dos substratos reduzidos (LUMBAQUE, 2016).

## 5.2 ETAPA 2 – EXPERIMENTOS COM EFLUENTE TÊXTIL

### 5.2.1 Caracterização físico-química do efluente têxtil

Os resultados da caracterização físico-química do efluente têxtil utilizado neste estudo, é apresentado na TABELA 11.

TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente Têxtil</b>
Demanda Química de Oxigênio (mgL <sup>-1</sup> )	335,83 ± 23,63
Carbono Orgânico Total (mgL <sup>-1</sup> )	297,60
pH	7,1 ± 0,086
Turbidez (uT)	31,17 ± 3,50
Cor Aparente (uC)	1825 ± 91,91
Cor Verdadeira (uC)	1490 ± 14,14
Fenóis Totais (mgL <sup>-1</sup> )	12,05 ± 1,09
Cloreto (mgL <sup>-1</sup> )	635,98 ± 138
Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )	711,00
Ferro Total (mgL <sup>-1</sup> )	N.D
Sólidos Totais (mgL <sup>-1</sup> )	1146 ± 216
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	892 ± 110
Sólidos Suspensos Totais (SST)	130 ± 114

LEGENDA: N.D – Não detectado.

Conforme os resultados dos parâmetros físico-químicos selecionados para caracterização e apresentados na TABELA 11, se manifestam de forma acentuada a elevada coloração apresentada pelo efluente, elevada quantidade de matéria orgânica expressa na forma de DQO e COT, e a concentração de fenóis totais, os quais encontram-se bem acima dos valores estabelecidos nas legislações CONAMA nº 430/2011 e 357/2005, e no Anexo 7 da resolução CEMA 0070/2009 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011; PARANÁ, 2009), e por isso foram selecionados para avaliação da eficiência dos processos de tratamento propostos no presente trabalho.

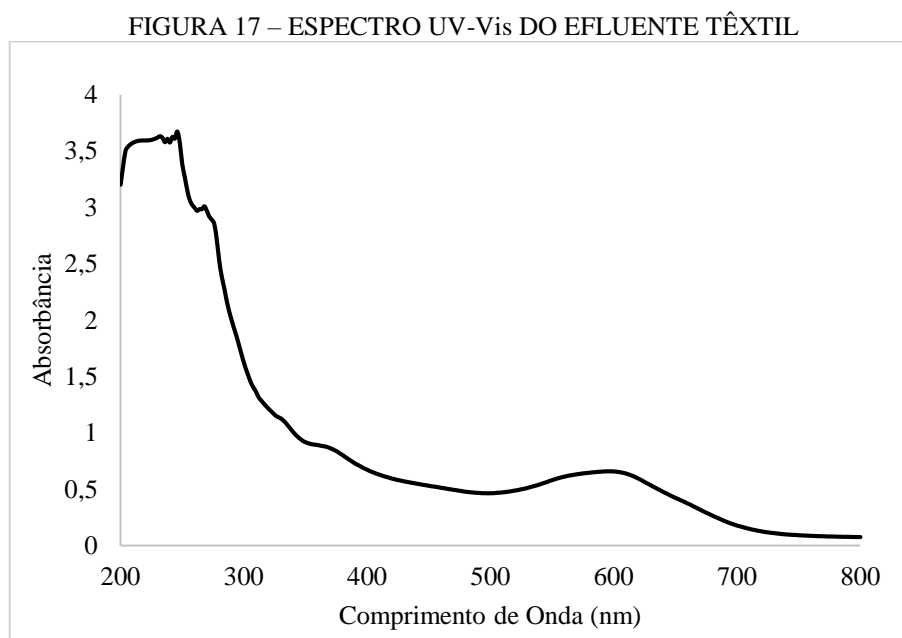
De acordo com os demais parâmetros avaliados, o efluente também apresenta como característica o pH básico, o que condiz com a maioria dos trabalhos encontrados na literatura. Isso se deve, sobretudo, a grande quantidade de soluções alcalinas empregadas na etapa de preparação dos tecidos, e também na fase de tingimento, para a fixação dos corantes ao tecido. Observa-se também uma elevada concentração de cloreto, também muito comum de efluentes têxteis, visto que na etapa de preparação também são adicionadas compostos clorados para o branqueamento do tecido, e na etapa de tingimento geralmente são utilizados elevada

quantidade de cloreto de sódio para também auxiliar na fixação dos corantes aos tecidos (PIZATO, 2017).

Em relação aos sólidos, constata-se baixa concentração de sólidos suspensos totais, e alta concentração de sólidos dissolvidos totais, os quais representam aproximadamente 80% dos sólidos totais. A presença de sólidos dissolvidos totais neste tipo de efluente, geralmente se deve à grande presença de corantes que não foram fixados às fibras e também a presença de sais dissolvidos também utilizados no processo produtivo, como os sulfatos, sais de sódio, carbonatos e o cloreto de sódio (NIEWEGLOWSKI, 2006), o que influencia também em uma elevada condutividade.

A concentração dos sólidos encontrados também podem ser correlacionados com os resultados dos parâmetros cor aparente e verdadeira, os quais mostraram pouca diferença entre os valores, demonstrando que a maior parte da cor do efluente é atribuída a presença de sólidos dissolvidos e não de sólidos suspensos que também são responsáveis pela turbidez do efluente.

Além do mais, não foi encontrada concentração de ferro total dissolvido no efluente, e visualmente, o efluente coletado apresentou uma cor azul escuro, e pico máximo de absorção no comprimento de onda de 600 nm, considerando apenas a região do visível do espectro (350 a 700 nm). O espectro UV-Vis do efluente têxtil, é apresentado na FIGURA 17.



FONTE: O autor (2019).

De maneira geral, as características apresentadas pelo efluente em estudo são muito parecidas com àquela apresentada por efluentes têxteis estudadas por outros autores e

demonstrados na TABELA 1 (Caracterização físico-química de efluentes têxteis brutos realizada por diferentes autores).

### 5.2.2 Otimização do processo redutivo aplicado ao efluente

A otimização das variáveis pH e massa de lã de aço foi realizada novamente para o efluente, a fim de avaliar se as condições empregada na Etapa 1, serão também as mesmas para a Etapa 2, visto que o efluente apresenta constituintes que podem interferir o comportamento das variáveis em relação à descoloração. A redução do pico espectral em 600 nm foi escolhida para o cálculo da descoloração após 30 minutos, visto que neste comprimento de onda o efluente apresentou pico máximo de absorção na região do visível do espectro (350 a 700 nm). A matriz do planejamento fatorial  $3^2$ , contendo os valores médios de porcentagem de descoloração e os seus respectivos desvios padrões obtidos, estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12 – PLANEJAMENTO FATORIAL  $3^2$  UTILIZADO PARA VERIFICAR O EFEITO DO pH E MASSA DE LÃ DE AÇO NA DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO REDUTIVO APÓS 30 MINUTOS DE TRATAMENTO

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	3	5	7
Massa (g)	6	8	10

Experimento	Variáveis		Descoloração (%)
	pH	Massa (g)	
1	3	6	36,17 ± 6,21
2	3	10	49,53 ± 7,13
3	3	8	39,24 ± 5,94
4	7	6	37,83 ± 16,88
5	7	10	40,07 ± 6,47
6	7	8	47,16 ± 11,50
7	5	6	22,64 ± 6,53
8	5	10	33,98 ± 13,88
9	5	8	33,33 ± 2,56

FONTE: O autor (2019).

Os dados apresentados na TABELA 12, mostram que as condições empregadas no experimento 2 (pH 3 e 10 g de lã de aço), apresentaram a maior porcentagem de descoloração do efluente têxtil pelo processo redutivo (49%), assim como na Etapa 1.

De acordo com os resultado da ANOVA dos resultados obtidos, para o efluente, apenas a variável pH interferiu significativamente na porcentagem de descoloração ( $F_{(2:26)} = 4,4139$  e  $p < 0,05$ ), enquanto a variável massa ( $F_{(2:26)} = 2,34$  e  $p > 0,05$ ) não foi significativa. A interação entre as variáveis pH e massa ( $F_{(2:26)} = 0,67$  e  $p > 0,05$ ), também não foi significativa,

confirmando que as mesmas atuam de forma independente na descoloração do efluente pelo processo redutivo.

A interferência não significativa da massa sobre a resposta, sugere que a lã de aço é uma boa fonte de ferro metálico a ser aplicada no processo redutivo para o tratamento de efluente têxtil empregado em escala real, pois independentemente da quantidade empregada, a mesma é continuamente oxidada a  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , reduzindo os corantes presentes em sua composição e promovendo a sua descoloração. Os resultados do Teste de Tukey, empregado apenas para analisar a variável pH que apresentou significância sobre a resposta é apresentado na TABELA 13:

TABELA 13- TESTE DE TUKEY PARA VALORES DE DESCOLORAÇÃO EMPREGANDO O PROCESSO REDUTIVO NOS DIFERENTES VALORES DE pH UTILIZADOS

Variável	Médias de descoloração e desvios padrões (%)	
pH	3	41,65a ± 8,24
	7	41,46a ± 11,21
	5	30,05b ± 9,57

FONTE: O autor (2019).

NOTA: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

De acordo com o Teste de Tukey (TABELA 13), com o processo redutivo empregado em pH 3, obteve-se a maior eficiência de descoloração média, embora não tenha diferido estatisticamente do processo aplicado com o pH natural do efluente (pH 7). Os efluentes gerados na indústria têxtil geralmente são básicos, com pH em torno de 7, assim, a possibilidade de utilizar o efluente em seu pH natural, torna possível o menor gasto com reagentes como acidificantes e neutralizantes para ajuste do pH, confirmando a ampla faixa de pH que pode ser aplicado neste processo, também ressaltada na Etapa 1.

Conclui-se, que levando-se em consideração os resultados do planejamento fatorial, as condições empregadas no experimento 6 (pH 7 e 8 g de lã de aço), que apresentaram resultados satisfatórios e muito similares (47% de descoloração média) do processo empregado na condição otimizada, forma as melhores para obtenção da descoloração do efluente, e assim, foram utilizadas nos experimentos subsequentes para avaliar o tratamento do efluente têxtil pelo processo redutivo ao longo do tempo de reação.

### 5.2.3 Processo redutivo realizado em batelada

Após a determinação das condições ideais de reação do processo realizou-se um estudo para avaliar o desempenho do processo em um tempo total de 90 minutos de processo redutivo realizado em batelada. Na Tabela 14 estão apresentados os valores de DQO, concentração de fenóis totais, cor verdadeira, cor aparente e turbidez do efluente bruto e após 90 minutos de tratamento redutivo.

TABELA 14 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL E TRATADO POR PROCESSO REDUTIVO E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PELO PROCESSO REDUTIVO EM BATELADA

Parâmetro	Efluente Têxtil	Processo Redutivo (90 minutos)	Remoção (%)	t	p-value
DQO (mgL <sup>-1</sup> )	335,83	141,62	60,35	9,29	0,0057*
Fenóis (mgL <sup>-1</sup> )	12,05	3,97	54,97	4,12	0,0270*
Cor verdadeira (uC)	1490	570	52,79	7,28	0,0092*
Cor Aparente (uC)	1825	2465	-	- 2,79	0,9463
Turbidez (uT)	31,17	142,5	-	- 4,42	0,0238*

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: \* - significativo a 5% de probabilidade, pelo teste t de Student.

Diante dos resultados expostos na TABELA 14, é possível observar que o tratamento redutivo viabilizou remoções significativas dos parâmetros DQO, fenóis totais e cor verdadeira ( $p < 0.05$ ). Em contrapartida, o mesmo não foi observado para os parâmetros cor aparente e turbidez, pois houve o aumento desses parâmetros após o tratamento. As partículas em suspensão, com diâmetro superior a 10<sup>0</sup> µm, são responsáveis por conferir o aumento dos valores de turbidez e cor aparente (VON SPERLING, 2014). Esses valores adicionais ao longo do processo podem estar relacionados as espécies de ferro que são formadas a partir da dissolução da lã de aço em meio aquoso durante o processo, ou seja, a oxidação da mesma. Apesar disso, apenas o parâmetro turbidez, foi estatisticamente maior ( $p < 0.05$ ) que a turbidez do efluente bruto.

A DQO foi consideravelmente reduzida em 60,35% de seu valor inicial, ou seja, o tratamento foi capaz de degradar a maior parte da matéria orgânica presente no efluente. Em seu Anexo 7, a Resolução CEMA nº 70/2009, estabelece o limite máximo de 200 mgL<sup>-1</sup> para lançamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis em corpos receptores. Como pode ser observado na TABELA 14, tem-se 141,62 mgL<sup>-1</sup> de DQO após o tratamento redutivo, ou seja, o mesmo foi capaz de enquadrar o efluente em relação a este parâmetro.

No que se refere a concentração de fenóis totais, apesar do processo ter proporcionado uma remoção acima de 50% de sua concentração inicial, com um valor residual de 3,97 mgL<sup>-1</sup>,



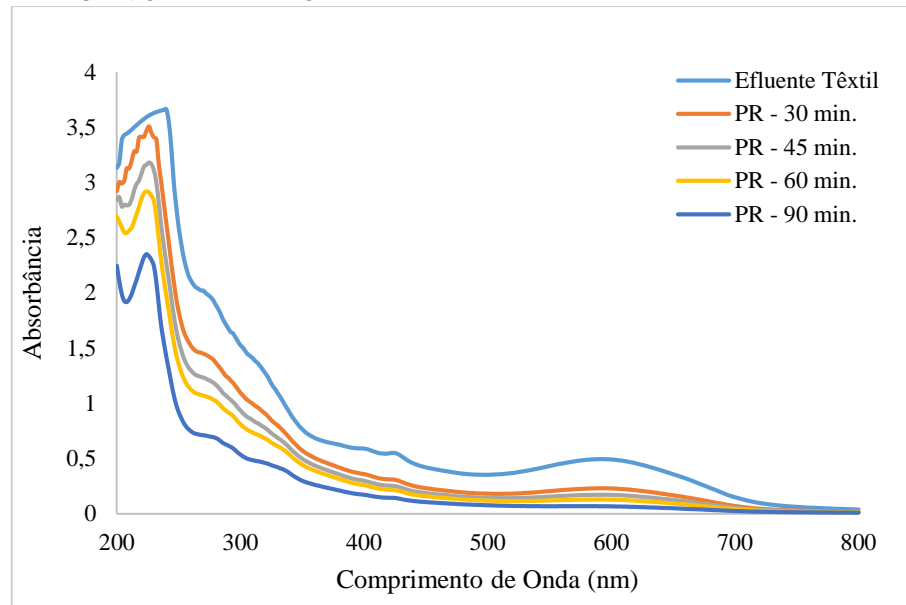
a mesma ainda ficou acima do estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011, que determina a concentração máxima de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  do composto para enquadrar o efluente para lançamento em corpos receptores.

A Resolução CONAMA 430/2011, não determina padrões de lançamento para os parâmetros cor verdadeira, cor aparente e turbidez. Contudo, a Resolução CONAMA 357/2005, estabelece os requisitos mínimos de qualidade da água a serem mantidos no corpo hídrico que recebe o efluente tratado, após a mistura do mesmo e em condições de vazão de referência do corpo receptor, ou seja, vazões críticas.

A empresa que forneceu o efluente utilizado na pesquisa, lança o efluente tratado em rio que pertence a Classe 3. Em relação ao parâmetro turbidez, a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece 100 uT para lançamento em corpos hídricos de Classe 3, assim, pode-se concluir que o efluente têxtil, já apresentava condição suficiente para lançamento, apresentando uma turbidez média de 31,17 uT, e após o tratamento redutivo com a lã de aço comercial, tem-se um aumento de 78% de seu valor inicial, devido ao aumento da concentração de sólidos suspensos no efluente, conforme comentado anteriormente. Já a cor verdadeira, o efluente bruto apresentou 1490 uC de valor inicial, valor muito superior ao limite definido pela resolução (75 uC). Após o processo redutivo, obteve-se uma redução da ordem de 60% da cor verdadeira inicial do efluente, tendo como resultado final um efluente com 570 uC, ainda muito acima do estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005.

Para avaliar o comportamento dos parâmetros DQO, fenóis totais, cor verdadeira, cor aparente e turbidez e também o perfil espectral do efluente durante o tratamento, retirou-se alíquotas em 30, 45, 60 e 90 minutos de reação. O perfil espectral do efluente na região do UV-Vis durante o tratamento é apresentado na FIGURA 18.

FIGURA 18 – PERFIL ESPECTRAL NA REGIÃO UV-VIS DO EFLUENTE DURANTE O TRATAMENTO REDUTIVO REALIZADO EM BATELADA



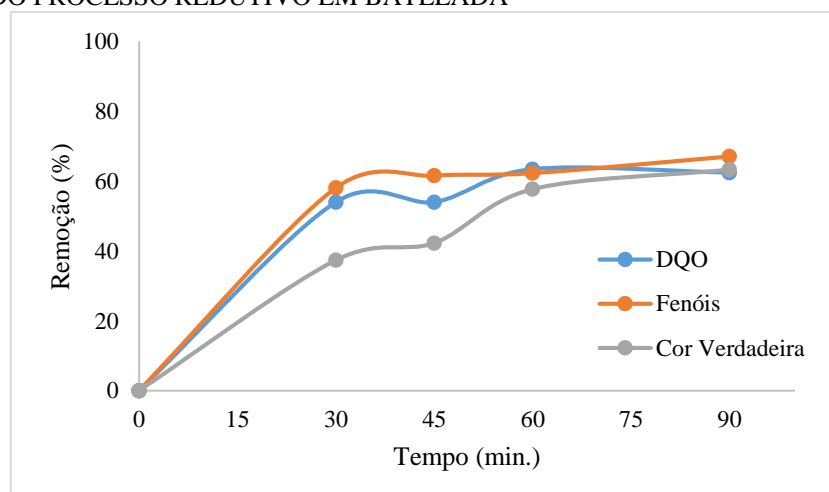
FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: PR – Processo Redutivo.

Os resultados da FIGURA 18, revelam que o perfil espectral do efluente têxtil decai constantemente ao longo do processo redutivo realizado em batelada. Ao fim do tratamento, em 90 minutos, tem-se redução a de 84 % da região do visível (350 a 700 nm), e 62,14 % da região que corresponde à matéria orgânica (200 a 350 nm). Estes resultados, corroboram com os resultados de redução de DQO (60,35 %), concentração de fenóis totais (redução de 54,97 %) e cor verdadeira (52,79 %), mostrados na TABELA 14.

Na FIGURA 19, encontra-se o comportamento de remoção de DQO, fenóis totais e cor verdadeira, ao longo do tempo de tratamento.

FIGURA 19 – GRÁFICO DE REMOÇÃO DE DQO, FENÓIS TOTAIS E COR VERDADEIRA AO LONGO DO PROCESSO REDUTIVO EM BATELADA



FONTE: O autor (2019).

Pode-se verificar na FIGURA 19, que em relação a concentrações de fenóis totais, o processo redutivo a partir de 30 minutos, tende a manter os valores praticamente constantes. Os compostos fenólicos surgem da subdegradação de diversos compostos presentes nos efluentes industriais, e são caracterizados pela grupo hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) ligada a um anel benzênico, muito comum na estrutura química de diversos corantes têxteis (PIZATO et al., 2017). A redução gradativa da concentração inicial apresentada no presente trabalho, é um resultado bastante relevante, visto que os compostos fenólicos podem aparecer em maiores concentrações após a degradação de corantes têxteis pelo processo redutivo (LUMBAQUE, 2016).

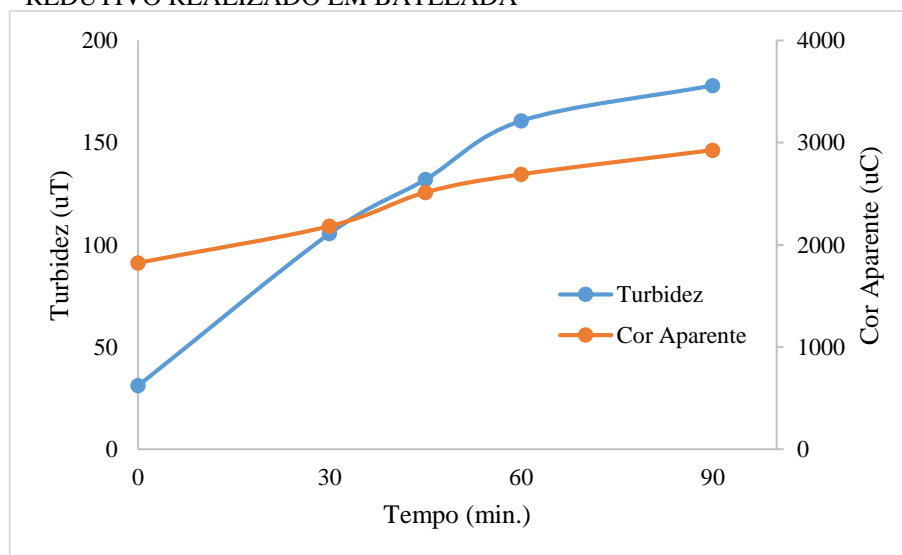
Lumbaqué (2016), determinou a concentração de fenóis totais após processo redutivo empregando a lã de aço comercial na degradação do corante Preto Reativo 5, obtendo-se o valor residual de  $3,06 \text{ mgL}^{-1}$  após o processo. Nos estudos realizados por Teixeira et al., (2015), ao empregar a lã de aço e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH inicial de 5, os autores conseguiram remover 99% da concentração inicial de fenóis ( $200 \text{ mgL}^{-1}$ ) em 120 minutos de tratamento. Os autores concordam que para remoção de fenóis do efluente, é necessário a combinação do processo redutivo com um processo oxidativo, visto que os radicais hidroxilas são capazes de mineralizar de maneira muito rápida estes compostos.

No que tange a remoção de cor verdadeira ao longo do processo, o comportamento apresentado já era esperado, uma vez que como relatado na Etapa 1, o processo redutivo é muito eficiente para remover a maior parte da cor de corantes têxteis de elevada complexidade, devido à quebra da ligação azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), e provavelmente agiu da mesma forma na degradação dos corantes presentes no efluente. Comumente, com a quebra da ligação azo dos corantes presentes no efluente, obtém-se a formação de subprodutos que apresenta maior biodegradabilidade.

A remoção de DQO do efluente também foi progressiva ao longo do processo de tratamento, e em apenas 30 minutos, permitiu a remoção da ordem de 50% da DQO inicial do efluente. A DQO, representa a quantidade de oxigênio necessária para que ocorra a estabilização da matéria orgânica carbonácea quimicamente, de maneira indireta (VON SPERLING, 2014), e para determinação desta utilizou-se um oxidante forte, o dicromato de potássio em condições ácidas. Dessa forma, a elevada concentração de íons cloretos presentes no efluente bruto ( $635,98 \text{ mgL}^{-1}$ ), pode ter interferido nos resultados de DQO, pois estes constituintes são oxidados nesta análise. Por outro lado, tem-se o valor de COT, que mede diretamente todo o carbono orgânico. Apesar de nenhuma resolução consultada faça menção sobre os valores permitidos de COT, tanto para enquadramento como para lançamento, após 30 minutos de processo redutivo, tem-se uma redução de 78,35% do COT do efluente bruto, o que garante que parte matéria orgânica presente no efluente foi removida pelo processo.

Na FIGURA 20, está apresentado o comportamento dos parâmetros cor aparente e turbidez, ao longo do processo de tratamento redutivo, os quais não apresentaram remoções ao longo do processo.

FIGURA 20 – COR APARENTE TURBIDEZ DO EFLUENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DO PROCESSO REDUTIVO REALIZADO EM BATELADA



FONTE: O autor (2019).

Pode-se observar na FIGURA 20, que ambos os parâmetros apresentaram comportamentos bastante similares, com um aumento gradativo ao longo do processo de tratamento, demonstrando que a oxidação da lâ de aço em íons ferrosos e férricos é intensificada com o prolongamento do tempo de reação. Como a proposta desta etapa da pesquisa, é combinar o processo redutivo com processos foto-Fenton Solar e Artificial, o aumento dos sólidos suspensos podem absorver a radiação, prejudicando a formação de radical hidroxila interferindo a eficiência destes processos (RIBEIRO, 2009).

Como no tempo de 30 minutos de processo redutivo, pode-se observar resultados satisfatórios de remoção dos parâmetros analisados, este tempo foi adotado como tempo de detenção para o tratamento redutivo realizado em fluxo contínuo, apresentado a seguir.

#### 5.2.4 Processo redutivo realizado em fluxo contínuo

O sistema de tratamento contínuo foi estudado, visando analisar o desempenho do processo em relação ao tratamento de maiores volumes de efluente. Os ensaios foram conduzidos com 500 mL do efluente em seu pH natural e com a coluna preenchida com 8 g de

lã de aço. A vazão de entrada foi de 16,67 mLmin<sup>-1</sup>, visto que o tempo de detenção hidráulico estabelecido anteriormente foi de 30 minutos.

Na TABELA 15 estão apresentados os valores dos parâmetros avaliados para o efluente antes e após tratamento redutivo em fluxo contínuo, da amostra coletada após passar todo o volume do efluente a ser tratado pela coluna.

TABELA 15 – PORCENTAGEM DE REDUÇÃO DOS PARÂMETROS AVALIADOS PARA O ELUENTE TÊXTIL ANTES E APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO

Parâmetro	Efluente Têxtil	Processo Redutivo	Remoção (%)	t	p-value
DQO (mgL <sup>-1</sup> )	335,83	113,75	68,62	9,65	0,0053*
COT (mgL <sup>-1</sup> )	297,60	162,2	45,50	7,14	0,0095*
Fenóis (mgL <sup>-1</sup> )	12,05	4,54	62,25	6,86	0,010*
Cor verdadeira (uC)	1490	423,33	71,60	6,44	0,0127*
Cor Aparente (uC)	1825	1935,33	-	0,74	0,2677
Turbidez (uT)	31,17	96,2	-	-3,84	0,0308*

LEGENDA - \* significativo a 5% de probabilidade pelo teste t de Student.

FONTE: O autor (2019).

Levando-se em consideração os resultados apresentados na TABELA 15, é possível notar que o processo redutivo realizado em fluxo contínuo permitiu remoções significativas da DQO, COT, cor verdadeira e fenóis ( $p < 0.05$ ), e o aumento dos valores de turbidez (significativo  $p < 0.05$ ) e cor aparente (não significativo  $p > 0.05$ ) do efluente, assim como no processo realizado em batelada.

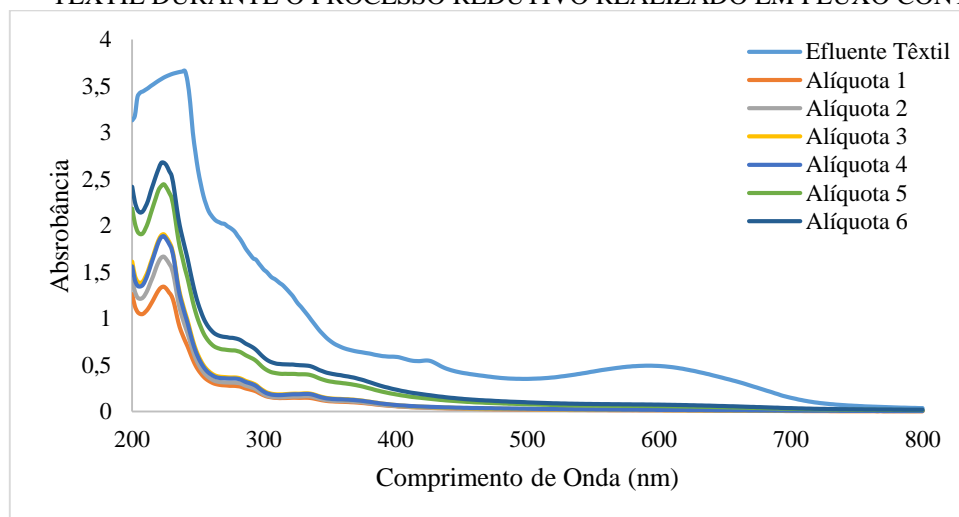
Novamente, o efluente tratado por processo redutivo, atendeu ao limite máximo de 200 mg L<sup>-1</sup> estabelecido para lançamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis em corpos receptores pela Resolução CEMA 0070/2009 (PARANÁ, 2009), e uma redução da ordem de 40% do COT, o que confirma que o sistema redutivo apresenta boa capacidade para remoção da matéria orgânica do efluente. Souza (2006), ao empregar o processo redutivo realizado em fluxo contínuo empregando também a lã de aço de aço comercial como fonte de ferro metálico, obteve diminuição de 20% da matéria orgânica expressa em termos de DQO.

Em relação a concentração de fenóis, o processo redutivo realizado em fluxo contínuo, ainda não permitiu o enquadramento aos padrões de lançamento exigido pela legislação vigente (0,5 mgL<sup>-1</sup>), embora tenha apresentado remoção significativa (62,25%), assim como nos estudos realizados em batelada.

Redução bastante relevante, também foi observada para o parâmetro cor verdadeira, obtendo-se uma redução de 71% de seu valor inicial. O que atesta a elevada potencialidade do processo redutivo executado em sistema contínuo para remover a cor de efluente, também observada por outros autores (SOUZA, 2006; ZANELLA, 2010).

Na FIGURA 21, está apresentado o monitoramento do perfil espectral na região do UV-Vis das alíquotas retiradas do efluente tratado (abaixo da coluna preenchida com  $\text{Fe}^0$ ) a cada 5 minutos de ensaio realizado em fluxo contínuo. A alíquota 1, refere-se ao efluente (5 minutos) a alíquota 6 (30 minutos).

FIGURA 21 – MONITORAMENTO DO PERFIL ESPECTRAL NA REGIÃO DO UV-Vis DO EFLUENTE TÊXTIL DURANTE O PROCESSO REDUTIVO REALIZADO EM FLUXO CONTÍNUO



FONTE: O autor (2019).

De acordo com os resultados da FIGURA 21, durante todo o processo redutivo realizado em sistema contínuo, o mesmo foi capaz de reduzir tanto a região representada pelas bandas de 350 a 700 nm, como também a região da carga orgânica (200 a 350 nm), em razão provavelmente, do processo ser capaz de realizar transformações nas espécies químicas presentes no efluente, como por exemplo, a quebra da ligação azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) de corantes têxteis em derivados de aminados característicos (ZANELLA; SCHARF; VIEIRA, 2010), mais susceptíveis a degradação por processos biológicos e oxidativos.

Contudo, observa-se um aumento progressivo da região espectral durante o processo, provavelmente em razão da presença de ferro dissolvido no sistema, proveniente da oxidação do  $\text{Fe}^0$  em  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , o que infere também ao aumento da turbidez e cor aparente do efluente (TABELA 15). Para confirmar esta hipótese, foi quantificada o ferro total dissolvido ao fim do tratamento. Os resultados demonstraram que a concentração de ferro solúvel ficou em torno de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , concentração compatível para a combinação com processos oxidativos do tipo Fenton e foto-Fenton, mas acima do estabelecido pela CONAMA 430/2011 para lançamento do efluente em corpos hídricos.

Souza (2006), estudou o tratamento do efluente gerado nos processos de tingimento e lavagem de um indústria têxtil pelo processo redutivo com a lã de aço comercial em sistema de

tratamento contínuo. O processo ocorreu nas seguintes condições: pH do efluente igual a 3, coluna redutiva preenchida com 10 g de lã de aço (pré-tratada com solução de ácido sulfúrico) e vazão de entrada na coluna de 6 mLmin<sup>-1</sup>. Como principal resultado, Souza (2006) obteve: 60% de remoção de cor, diminuição de 20% de DQO, concentração de cloretos praticamente inalterada e 43,8 mgL<sup>-1</sup> de ferro dissolvido ao fim do tratamento redutivo.

Conclui-se assim, que o processo redutivo utilizando como fonte de ferro metálico a lã de aço comercial, tanto em batelada quanto em fluxo contínuo, é uma alternativa simples e viável para ser empregada como um pré-tratamento de processos oxidativos Fenton e foto-Fenton, ou de processos biológicos, presentes na maioria das estações de tratamento de efluentes de indústrias têxteis no Brasil. Isso porque, embora tenha proporcionado remoções significativas dos parâmetros avaliados no efluente, o mesmo ainda não está compatível com a legislação ambiental vigente para lançamento em corpos hídricos, com exceção da DQO, o que impossibilita o lançamento direto após este processo.

De acordo com os resultados satisfatórios de pré-tratamento do efluente por processo redutivo com a lã de aço comercial, tornou-se considerável a realização de ensaios que demonstrem a possibilidade de reutilização da mesma.

#### 5.2.4.1 Reutilização da lã de aço

Os ensaios de reutilização da lã de aço foram realizados em fluxo contínuo. Os ensaios foram realizados em duplicata (duas lâs de aço empregadas), e cada uma foi submetida a três reutilizações, as análises físico-químicas foram realizadas, após passar todo o volume (500 mL) do efluente bruto pela coluna (em todos os ciclos).

Na TABELA 16, está apresentado os valores remanescentes de cada parâmetro considerado.

TABELA 16 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS AVALIADOS EM TRÊS CICLOS DA LÃ DE AÇO NO TRATAMENTO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO

Parâmetros Avaliados	Efluente Bruto	Utilização		
		1º	2º	3º
Cor Aparente (uC)	1825	1465	2225	2810
Turbidez (uT)	31,17	58,6	103,25	139,5
Cor Verdadeira (uC)	1490,67	180	437	556
DQO (mgL <sup>-1</sup> )	362,5	101,875	146,88	213,25
COT (mgL <sup>-1</sup> )	297,6	112,95	188	195
Fenóis totais (mgL <sup>-1</sup> )	12,05	3,2	5,61	6,24

FONTE: O Autor (2019).

É possível concluir com os resultados apresentados, a capacidade da lã de aço em ser reutilizada, posto que mesmo após três reutilizações, o processo continuou tendo diminuição de remoção dos parâmetros apresentados, exceto cor aparente e turbidez, com relação aos valores do efluente bruto, apesar de seus valores residuais aumentarem ao longo do processo, conforme as suas utilizações. Lumbaque (2016) estudou a degradação do corante Preto Reativo 5 utilizando como fonte de ferro metálico a lã de aço comercial, e observou que a mesma lã de aço, manteve eficiência de degradação do corante acima de 98% em quatro utilizações.

#### 5.2.5 Processos Combinados Redutivo/Oxidativo

Através dos resultados obtidos anteriormente, foi possível notar que o processo redutivo mostra-se eficiente para ser empregado como um pré-tratamento de processos oxidativos ou biológicos. Ademais, ao fim do processo redutivo são geradas espécies de ferro solúvel em concentração compatível a ser explorada em processos oxidativos.

Sendo assim, após o pré-tratamento por processo redutivo em fluxo contínuo, o efluente tratado foi conduzido a processos oxidativos do tipo foto-Fenton, visto que como comprovado na Etapa 1, promove melhores resultados de degradação. Nesta etapa da pesquisa, além do processo foto-Fenton com luz artificial, também foi realizado o processo assistido por radiação solar.

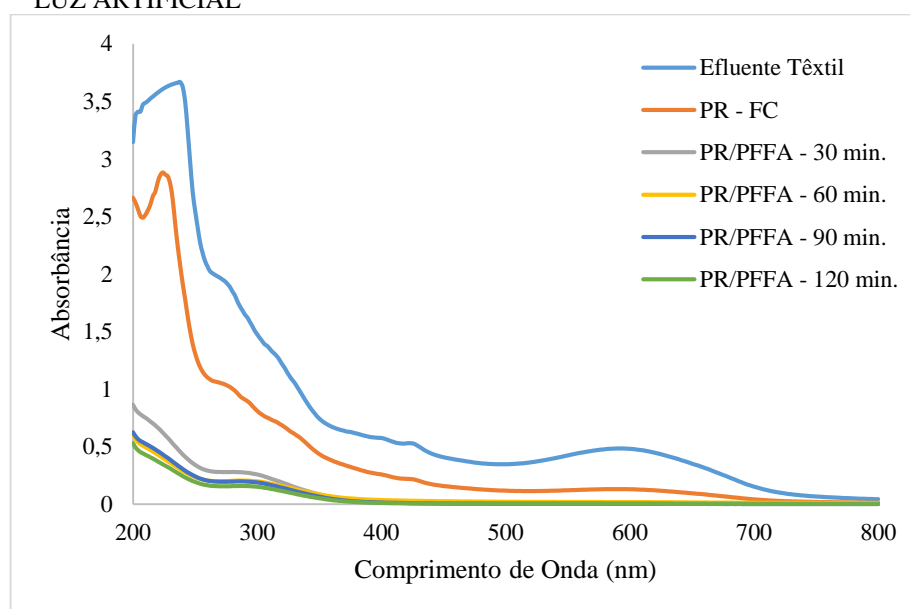
Antes de ser submetido a estes processos, o pH do efluente, que após processo redutivo apresentava-se em torno de 7,4, foi ajustado para 3 (condição ideal de pH do processo foto-Fenton). Além disso, foi adicionado ao efluente  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



### 5.2.5.1 Processo foto-Fenton com radiação artificial

Inicialmente, foi avaliada a aplicação do processo foto-Fenton com radiação artificial, em tempos de reação de 30, 60, 90 e 120 minutos. O comportamento do perfil espectral na região do UV-Vis do efluente antes, após processo redutivo em fluxo contínuo e após processo foto-Fenton com radiação artificial nos diferentes tempos de reação avaliados, é apresentado na FIGURA 22.

FIGURA 22 – MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL NO TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO E PROCESSO foto-FENTON COM LUZ ARTIFICIAL



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: PR – FC: Processo Redutivo em Fluxo Contínuo; PR/PFFA: Processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz artificial.

Analisando-se os resultados apresentados na FIGURA 22, é possível notar que o processo redutivo aplicado em fluxo contínuo, diminui consideravelmente a elevada intensidade da coloração do efluente, representada pelos valores de absorbância na região do visível (350 a 700 nm), o que corrobora com os resultados de redução de cor verdadeira apresentados anteriormente (71%). Além disso, o processo permite uma mudança significativa na região da carga orgânica (200-350 nm), concordando com os resultados de remoção de COT (43%), DQO (68,62%) e fenóis totais (62,25%).

Quanto ao processo foto-Fenton com radiação artificial, pode-se constatar que até os 60 minutos de tratamento foto-Fenton houve contínua e significativa redução da carga orgânica e da cor remanescente após processo redutivo, contudo, de 60 a 120 o sinal espectral ficou

praticamente inalterado. Tendo em vista que o processo possa ser aplicado em uma estação de tratamento de uma indústria têxtil, essa redução pouco considerável observada, não justificaria um aumento no tempo de tratamento, pois o processo foto-Fenton com radiação artificial requer energia o que acarretaria um gasto maior para aplicação deste processo em escala industrial.

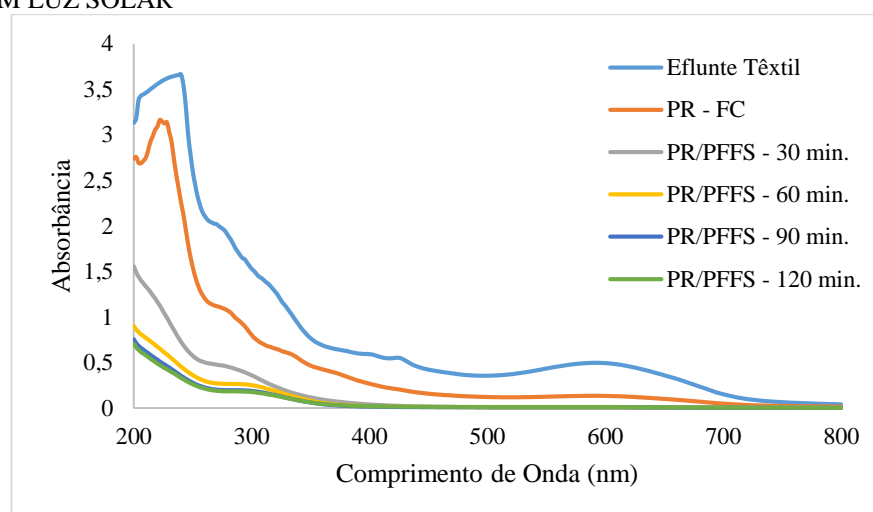
O consumo de  $H_2O_2$  neste processo, foi estabilizado em 57% da concentração inicial em 60 minutos de reação, o que supõe que a estabilização do processo ocorreu neste tempo de reação. Deste modo, para estudos posteriores, foi fixado o tempo de 60 minutos do processo foto-Fenton com luz artificial para análise dos demais parâmetros físico-químicos.

#### 5.2.5.2 Processo foto-Fenton com radiação solar

De maneira semelhante aos ensaios conduzidos com luz artificial, o efluente a ser tratado por processo foto-Fenton com luz solar, após passar pelo processo redutivo. Os estudos com radiação solar foram realizados entre 11 e 16 h, em dias claros com a presença mínima de nuvens do mês de setembro. Nestas condições, registrou-se intensidades médias de radiação UVA (300 a 400 nm) de  $3,19 \text{ mWcm}^{-2}$ .

O monitoramento do perfil espectral na região do UV-Vis, do efluente, após processo redutivo em fluxo contínuo e após processo foto-Fenton com luz solar, em tempos de tratamento de 30, 60, 45 e 90 minutos, é apresentado na FIGURA 23.

FIGURA 23 – MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL NO TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL PELO PROCESSO REDUTIVO EM FLUXO CONTÍNUO E PROCESSO FOTO-FENTON COM LUZ SOLAR



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: PR – FC: Processo Redutivo em Fluxo Contínuo; PR/PFF: Processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz solar.

Observando-se os resultados apresentados na FIGURA 23, é possível visualizar que o processo foto-Fenton com radiação solar após processo redutivo, apresentou comportamento espectrofotométrico muito parecido com o processo aplicado com radiação artificial. Em apenas 30 minutos de tratamento, o processo promoveu a completa remoção da região da cor residual do processo redutivo, e remoção significativa da região da carga orgânica.

O  $H_2O_2$  neste processo também foi estabilizado em 60% da concentração inicial empregada em 60 minutos de reação, assim como no processo foto-Fenton com luz artificial.

Em ambos monitoramentos espectrofotométricos, o sinal residual na região UV, centrado em 200 nm, pode ser devido à formação de Ácido Oxálico no processo. Starling (2016), ao analisar por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), a formação de compostos intermediários durante o processo foto-Fenton Solar no tratamento de efluente proveniente da etapa de lavagem, realizada após tingimento da indústria têxtil, os resultados cromatográficos mostraram que o Ácido Oxálico, foi o único produto final de degradação após o processo, detectado em 6,7 min.

Neste processo, embora tenha-se observado reduções significativas na região espectral em apenas 60 minutos de tratamento, para a análise dos parâmetros físico-químicos foi fixado o tempo de reação de 120 minutos.

### 5.2.5.3 Análise dos processos combinados em relação a legislação ambiental vigente

Na TABELA 17, está presente os parâmetros analisados do efluente têxtil antes e após os tratamentos combinados, assim como a porcentagem de remoção para cada um dos parâmetros. Para simplificar a discussão, o processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz artificial, será chamado de PR/PFFA, e para o processo redutivo combinado com processo foto-Fenton Solar será denominado de PR/PFFS.

TABELA 17 – COMPARAÇÃO DA REMOÇÃO (%) DOS PARÂMETROS AVALIADOS NOS PROCESSOS COMBINADOS EMPREGADOS

Parâmetro	Efluente Têxtil	PR/PFFA	PR/PFFS	F	p-value	Remoção (%)	
						PR/PFFA	PR/PFFS
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	335,83a	19,58b	101,25b	59,22	0,0010*	94,60	72,83
COT (mg L <sup>-1</sup> )	300,03a	109,19b	150,13c	900,326	0,0000*	63,31	49,55
Fenóis (mg L <sup>-1</sup> )	12,05a	0,58b	0,79b	272,41	0,0000*	95,17	97,65
Cor verdadeira (uC)	1490a	27,00b	96b	421,11	0,0000*	98,19	93,56
Cor Aparente (uC)	1825a	633,33b	940b	33,94	0,0031*	65,30	48,49
Turbidez (uT)	31,17a	52,57b	52,67b	15,94	0,0124*	-	-

LEGENDA: \* - significativo a 5% de probabilidade, pelo teste de F de Fischer.

NOTA: Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

De acordo com os resultados do teste da ANOVA dos resultados obtidos, com confiança de 95%, pode-se confirmar que houve diferença significativa da qualidade do efluente antes e após os dois sistemas combinados.

No que diz respeito a DQO, a mesma foi consideravelmente reduzida após os dois sistemas combinados avaliados (94,60% para PR/PFFA, e 72,83% PR/PFFS). Todavia, a combinação onde empregou-se o processo foto-Fenton Solar, a DQO apresentou um valor estaticamente maior que o processo onde a luz artificial foi utilizada, demonstrado pelo Teste de Tukey. Apesar disso, independente da fonte de radiação utilizada, pode-se constatar que os sistemas combinados são capazes de produzir um efluente tratado que atenda o Anexo 7 da resolução nº 0070/2009 do CEMA (PARANÁ, 2009), que limita o valor de DQO em  $200 \text{ mgL}^{-1}$  para lançamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis em corpo receptor.

Já em relação ao COT do efluente têxtil, foi obtido reduções de 63,31% e 49,55% para as combinações PR/PFFA e PR/PFFS, respectivamente, e novamente, para a combinação onde foi utilizado o processo foto-Fenton Solar, o COT apresentou um valor estaticamente maior que o processo com luz artificial. Estes resultados confirmam, que é possível obter a remoção da matéria orgânica presente no efluente têxtil pelos processos combinados.

Os dois sistemas combinados, atingiram remoções médias superiores a 90% de fenóis totais. O maior valor médio de fenóis foi obtido após o sistema onde empregou-se o sistema PR/PFFS não diferindo estatisticamente do valor obtido após PR/PFFA. A Resolução 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011), estabelece o limite de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  de fenóis totais para lançamento de efluentes em corpos receptores. Após sistema com radiação artificial, o valor médio obtido de  $0,58 \text{ mgL}^{-1}$ , pode ser considerado apto para lançamento, visto que o valor ficou dentro do erro experimental da análise. Apesar da concentração de fenóis totais do efluente tratado pelo processo combinado com luz solar tenha ficado acima do valor limite pela referida resolução, o valor de  $0,79 \text{ mgL}^{-1}$  ficou bem próximo do valor estipulado pela legislação.

No que concerne a cor verdadeira, após o sistema PR/PFFA pode-se obter uma remoção de 98,19%, enquanto para o sistema PR/PFFS alcançou-se uma redução de 93,56%, comprovando a elevada capacidade do processo na degradação de corantes presentes no efluente final da indústria têxtil. Apesar da média deste parâmetro ter ficado maior que o sistema PR/PFFS, os dois não apresentaram diferenças estatísticas entre as médias.

Em contrapartida, obteve-se remoções médias de cor aparente de 65,06% para o sistema PR/PFFA e 48,49% para o sistema PR/PFFS. Embora o valor médio residual após PR/PFFS tenha apresentado valores médios de cor aparente maior este não apresentou diferença estatística do valor médio do efluente tratado no sistema PR/PFFA.

A turbidez do efluente tratado pelas combinações mostrou-se maior que o valor inicial de turbidez do efluente têxtil bruto, e por isso independente da fonte de radiação empregada, não alcançou-se a remoção deste parâmetro. Conforme já dito, as espécies de ferro formadas durante o processo redutivo, foram responsáveis pelo aumento da turbidez no efluente, interferindo não só no aumento da turbidez do efluente, mas também no aumento da cor aparente.

Considera-se para discussão dos parâmetros cor e turbidez em relação a legislação ambiental vigente, a Resolução CONAMA 357/2005, a qual estabelece os requisitos mínimos de qualidade da água a serem mantidos no corpo hídrico que recebe o efluente tratado após a mistura do mesmo e em condições de vazão de referência do corpo receptor, visto que como já mencionado, a Resolução CONAMA 430/2011, não determina padrões de lançamento para estes parâmetros.

O rio onde é lançado o efluente tratado da empresa que o forneceu pertence a Classe 3. Considerando-se o valor limite de cor verdadeira de 75 uC e 100 uT de turbidez a ser mantido para corpos hídricos desta classe, somente o processo envolvendo radiação artificial foi eficiente para enquadramento do parâmetro cor verdadeira com valor residual médio de 27 uC, por outro lado, os dois sistemas combinados foram capazes de enquadrar o efluente no que se refere a turbidez.

Ao fim dos processos oxidativos o pH do efluente tratado ainda encontrava-se ácido (em torno de 3). Como a Resolução CONAMA 430/2011, estipula que para lançamento do efluente tratado em corpo receptor o pH deve estar em valores entre 5-9, o pH do efluente tratado por estes processos foi ajustado para 7. Além de ajustar o pH do efluente para a faixa aceitável pela legislação, a neutralização permite a precipitação do ferro solúvel, o que pode garantir o enquadramento do efluente tratado em relação a este parâmetro ( $15 \text{ mgL}^{-1}$  de ferro solúvel) de acordo com a legislação. Ainda, o ajuste do pH pode remover os sólidos suspensos do efluente, responsáveis pelo aumento da cor aparente e turbidez do efluente tratado em relação ao efluente bruto.

Souza (2006), estudou o tratamento do efluente gerado nos processos de tingimento e lavagem de um indústria têxtil pelo processo redutivo também em fluxo contínuo com processos foto-Fenton com luz solar e artificial. Ambos os processos foram empregados em pH 3 e com concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , assim como no presente trabalho. No que se refere a combinação com luz artificial, a mesma apresentou quase completa remoção de cor e uma redução de 71% da DQO do efluente ao final de 60 minutos de tratamento. No processo envolvendo luz solar, avaliado em tempo de tratamento de 90 minutos e com duas adições

suplementares de peróxido de hidrogênio, obteve-se também uma completa remoção de cor e de 70% de DQO do efluente.

No trabalho desenvolvido por Zanella (2010), ao analisar a associação do processo redutivo com a lã de aço, aplicada em modo contínuo, com processo foto-Fenton com radiação artificial no tratamento de banhos de tingimento (banho marrom, marinho e bordô), completa remoção de cor de todos os banhos avaliados, e também significativa redução de carga orgânica (remoção de DQO entre 40 a 70%) foram obtidos.

Considerando todos os parâmetros avaliados, conclui-se que não se justifica a aplicação da luz artificial nos sistema combinado com processo foto-Fenton, posto que empregando-se o processo com radiação solar, foi possível obter remoções significativas do parâmetros avaliados, e ainda obter o enquadramento do efluente tratado, ou aproximar-se dos padrões de lançamento, no que concerne a maioria dos parâmetros. Sendo assim, a utilização da radiação solar pode minimizar os custos associados ao processo foto-Fenton, que geralmente não são muito empregados em escalas maiores, em função do elevado custo devido a necessidade de fontes artificiais de radiação (MALATO et al., 2009).

#### 5.2.6 Estudo cinético do processo redutivo e combinados (redutivo/foto-Fenton artificial e redutivo/foto-Fenton solar) aplicado ao efluente

A cinética da reação de descoloração pelo processo redutivo, foi investigada por meio do monitoramento da área espectral na região do visível (350-700 nm), a qual caracteriza a cor do efluente têxtil, ao longo do tempo de reação (t). A ordem de reação (zero, primeira e segunda ordem), suas respectivas equações, e  $R^2$  do processo redutivo aplicado ao efluente é apresentado na TABELA 18.

TABELA 18 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO REDUTIVO APLICADO AO EFLUENTE

<b>Ordem</b>	<b>Equação</b>	<b>Coefficiente de Regressão (<math>R^2</math>)</b>
Zero	$t \times A$	0,7807
Primeira	$t \times \ln (A/A_0)$	0,9035
Segunda	$t \times 1/A$	0,9887

FONTES: O autor (2019).

LEGENDA: t: tempo de reação (min.); A: área espectral na região do visível (350-700 nm);  $A_0$ : área espectral na região do visível (350-700 nm) no tempo inicial.

Foi constatado que a descoloração do efluente pelo processo redutivo, segue uma cinética de segunda ordem, em que a representação  $1/A$  com respeito ao tempo, apresentou o

maior coeficiente de regressão ( $R^2$ ) linear de 0,9887, comparado ao  $R^2$  obtido ajustando-se os dados aos modelos cinéticos de ordem zero ou primeira ordem (TABELA 18); com taxa cinética ( $k$ ) calculada de  $0,0002 \text{ min}^{-1}$  e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) de 32,93 minutos. O ajuste ao modelo cinético de segunda ordem, também foi observado na Etapa 1 empregando-se o processo na degradação de corantes têxteis.

Assim como na Etapa 1, a descoloração do efluente ocorre de maneira muito rápida no início do processo, em razão da alta coloração apresentada pelo efluente têxtil e também pela alta taxa de transferência de elétrons da lã de aço e os compostos presentes no efluente responsáveis pela coloração, especialmente os corantes. No entanto, ao longo do tempo de reação, pode ter acumulado nos sítios ativos da superfície da lã de aço produtos de corrosão, e por isso não houve o ajuste ao modelo cinético de primeira ordem geralmente relacionado ao processo redutivo de acordo com a literatura (FAN, 2009; CHATTERJEE et al., 2010; HE et al., 2012). Desta forma, admite-se mais uma vez, a necessidade de realizar uma lavagem ácida da lã de aço em tempos regulares, para que assim seja removido parte dos materiais oxidados, e conseqüentemente, a recuperação dos sítios ativos de sua superfície, promovendo assim uma alta taxa de transferência de elétrons com as substâncias presentes no efluente que conferem coloração.

Para a realização do estudo cinético dos processos combinados, foi monitorado os compostos intermediários formados no efluente devido a degradação redutiva, que são caracterizados na região do ultravioleta (200-350 nm), portanto, considerou-se somente a área espectral nesta região ao longo dos processos. A ordem de reação (zero, primeira e segunda ordem), suas respectivas equações, e  $R^2$  dos processos combinados aplicado ao efluente é apresentado na TABELA 19.

TABELA 19 - AJUSTE AOS MODELOS CINÉTICOS DE ORDEM ZERO, PRIMEIRA ORDEM E SEGUNDA ORDEM PELO PROCESSO COMBINADO (REDUTIVO/foto-FENTON) APLICADO AO EFLUENTE

Ordem	Equação	Coeficiente de Regressão ( $R^2$ )	
		PR/PFFA	PR/PPFS
Zero	$t \times A$	0,6128	0,7082
Primeira	$t \times \ln (A/A_0)$	0,7666	0,7783
Segunda	$t \times 1/A$	0,9246	0,8397

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: t: tempo de reação (min.); A: área espectral na região do ultravioleta (200-350 nm) ao longo do tempo de reação;  $A_0$ : área espectral na região do ultravioleta (200-350 nm) no tempo inicial de reação;

PR/PFFA: Processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz artificial; PR/PPFS: Processo redutivo combinado com processo foto-Fenton com luz solar.

Geralmente, os processos de degradação empregando os processos foto-Fenton, independente da fonte de radiação, apresenta um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem (SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008), conforme mencionado na Etapa 1. Assim, atribui-se que a degradação dos compostos intermediários é constante ao longo do tempo dos processos. Em consonância com a literatura, o comportamento cinético de degradação dos compostos intermediários pelos processos foto-Fenton, semelhante ao processo redutivo apresentado anteriormente, segue um modelo de segunda ordem. Em que a representação de  $1/A$  em função do tempo do processo foto-Fenton, manifestou coeficiente de regressão ( $R^2$ ) maior, que os  $R^2$  apresentados pelos modelos de ordem zero ou segunda ordem.

Os parâmetros cinéticos e o tempo de meia vida calculados para os processos combinados, estão apresentados na TABELA 20.

TABELA 20 – PARÂMETROS CINÉTICOS E TEMPO DE VIDA DE DEGRADAÇÃO PELOS PROCESSOS COMBINADOS APLICADO AO EFLUENTE

<b>Processo Combinado</b>	<b>Taxa cinética (k)</b>	<b>Coefficiente de Regressão (<math>R^2</math>)</b>	<b>Tempo de meia vida (<math>t_{1/2}</math>)</b>
PR/PFFA	0,0002 min. <sup>-1</sup>	0,9246	20,14 min.
PR/PFFS	0,00005 min. <sup>-1</sup>	0,8397	79,84 min.

FONTE: O Autor (2019).

É possível perceber na TABELA 20, que a taxa cinética do processo oxidativo foto-Fenton com luz artificial foi inferior ao processo foto-Fenton com luz solar. Por conseguinte, o  $t_{1/2}$ , empregando-se o processo foto-Fenton com luz artificial foi aproximadamente 75% menor que o processo empregado com luz solar.

Estes resultados demonstram, que o processo empregado com luz artificial é mais eficiente que o processo foto-Fenton com luz solar. A intensidade média de radiação UVA (300 a 400 nm) de 3,19 mWcm<sup>-2</sup>, durante os ensaios com radiação solar foram maiores do que as registradas pela radiação artificial de 1,097 mWcm<sup>-2</sup>, apesar disso, durante os processos com radiação artificial a lâmpada protegida com o bulbo de quartzo, estava em contato direto com o efluente a ser tratado, o que pode ter contribuído para a incidência de fótons no sistema. Além disso, no processo foto-Fenton solar, a radiação incidente é variável em razão da movimentação, presença ou ausência de nuvens e da temperatura externa, durante os ensaios, o que pode afetar o desempenho deste processo. Vale ressaltar também, que uma maior concentração de SST foi observado após os ensaios utilizando radiação solar, os quais também podem ter prejudicado a incidência da radiação no efluente a ser tratado.



### 5.2.7 Avaliação da Toxicidade Aguda

A avaliação da toxicidade aguda frente a *Daphnia magna* foi realizada com as amostras do efluente têxtil, após processo redutivo realizado em batelada (30 minutos), após combinação do processo redutivo com processo foto-Fenton com radiação ultravioleta e processo foto-Fenton com radiação solar.

Os ensaios toxicológicos representam o potencial da totalidade de substâncias presentes no efluente têxtil, em provocar um efeito deletério a um organismo vivo. Desta forma, estes ensaios foram realizados com objetivo de avaliar se havia diferença dos efeitos ocasionados pelos processos de tratamento propostos em relação ao efluente têxtil bruto.

Os resultados foram expressos em  $CE_{50}$  que, no caso do microcrustáceo *Daphnia magna*, indica a concentração do efluente que causa mortalidade ou imobilidade em 50% dos indivíduos observados após 48 horas de ensaio. O  $CE_{50}$  exprime uma relação inversa à toxicidade, ou seja, quanto maior o  $CE_{50}$ , menor a toxicidade do efluente (JUSTINO, 2016). Os valores também foram expressos em unidades tóxicas aguda (Uta), que figura uma relação direta com a toxicidade apresentada.

Na TABELA 21, encontram-se os resultados de  $CE_{50}$  médio e os valores de Uta das amostras avaliadas.

TABELA 21 –  $CE_{50}$  (%) E E UTA DAS AMOSTRAS AVALIADAS

<b>Amostras</b>	<b><math>CE_{50}</math> (%)</b>	<b>UTa</b>
Efluente Têxtil	35,26	2,83
PR (30 min.)	Não tóxico	Não Tóxico
PR/PFFA (60 min.)	Não Tóxico	Não Tóxico
PR/PFFS (120 min.)	77,03	1,29

LEGENDA: N.T – Não Tóxico.

FONTE: O Autor (2019).

Justino (2016), encontrou valores de  $CE_{50}$  e Uta de 25,67% e 3,89, respectivamente, para o efluente têxtil estudado pela autora, e Verma (2008) encontrou valores de  $CE_{50}$  entre 14,12 e 29,67%. Desta forma, os valores de  $CE_{50}$ (%) e UTa calculados do efluente estudado no presente trabalho, foram inferiores, porém, muito próximos ao valores de  $CE_{50}$  e Uta dos efluentes têxteis estudados pelos autores frente à *Daphnia magna*.

Geralmente os efluentes têxteis contém elevada concentração de sais, como íons cloreto, portanto, é importante levar em consideração que parte da toxicidade verificada, tanto para o efluente bruto quanto para o efluente tratado, pode estar relacionada à presença de sais no efluente.

O processo redutivo propiciou a redução de toda a toxicidade do efluente bruto, visto que não pode-se ser calculado o valor de  $CE_{50}$ . Este resultado sugere que além de remover a toxicidade aguda do efluente têxtil, produtos de transformação como compostos fenólicos ou aminas aromáticas não foram formados ou não estavam presentes em concentração suficiente para conferir toxicidade após este processo (LUMBAQUE, 2016).

A combinação do processo redutivo e foto-Fenton com radiação artificial, também permitiu a remoção completa da toxicidade aguda do efluente têxtil bruto. Já no que se refere a combinação do processo redutivo com foto-Fenton com radiação solar, a remoção da toxicidade aguda não foi completa, restando ainda 54,22% da Uta do efluente bruto.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- Baseado nos resultados alcançados no planejamento fatorial  $3^2$  completo, as variáveis pH inicial e massa de lã de aço no processo redutivo, apresentaram efeitos significativos na descoloração de corantes têxteis, mas a interação entre as mesmas não foi significativa, sendo as melhores condições pH 3 e 10 gramas de lã de aço. No entanto, apenas a variável pH apresentou efeito significativo na descoloração do efluente têxtil, sendo a melhor condição pH 3 e 10 gramas de lã de aço. Como foram obtidos resultados muito similares em pH natural do efluente (pH 7) e 8 gramas de lã de aço, estas condições foram consideradas a melhor opção para descoloração do efluente.
- Nas condições otimizadas, o processo redutivo alcançou 82% de remoção da cor da solução de corantes têxteis, e aproximadamente 60% de redução da área espectral total, indicando a degradação destes compostos pelo processo. No entanto, o ferro solúvel em concentrações de  $30 \text{ mgL}^{-1}$ , tornam o processo desvantajoso nestas condições. Empregando-se o processo em pH 7 obtém-se 70% de redução da cor e 40% de redução da área total, e apenas  $15 \text{ mgL}^{-1}$  de ferro solúvel.
- Com a geração preliminar de  $15 \text{ mgL}^{-1}$  de ferro solúvel no processo redutivo, foi possível viabilizar processos oxidativos do tipo Fenton e foto-Fenton, todavia, a combinação com processo foto-Fenton se mostrou mais vantajosa, visto que a análise espectral indicou eliminação quase total dos compostos intermediários formados durante o processo redutivo e completa remoção da cor residual dos corantes em apenas 30 minutos.
- O processo redutivo utilizando a lã de aço comercial empregado em sistema em batelada e em fluxo contínuo, é uma alternativa simples e viável pois proporcionou reduções significativas de DQO, COT, fenóis totais, cor verdadeira do efluente têxtil, porém apresenta como inconveniente o aumento da cor aparente e turbidez do efluente.
- Combinando-se o processo redutivo com processo oxidativo do tipo foto-Fenton independente da fonte de radiação empregada, mostrou ser uma alternativa eficiente para obtenção de efluente apto em relação aos parâmetros DQO, fenóis totais e cor verdadeira para lançamento em corpo receptor de acordo com as legislações ambientais vigentes, com destaque para o processo foto-Fenton assistido por radiação solar.

- O estudo cinético de descoloração do processo redutivo possibilitou verificar que a reação segue uma cinética de segunda ordem, em razão da passivação do ferro metálico pela formação de óxidos de ferro, um dos inconvenientes do processo. Em relação ao estudo de degradação pelos processos combinados, pode-se observar também um ajuste ao modelo cinético de segunda ordem, devido a inconstância da oxidação durante o processo.
- A avaliação da toxicidade aguda indicou elevada toxicidade do efluente têxtil utilizado neste trabalho frente ao indicador biológico *Daphnia magna*, e após o tratamento por processo redutivo e combinado o efluente tratado não apresentou toxicidade ou toxicidade reduzida.

De maneira geral, conclui-se que embora todos os estudos tenham sido realizados em escala laboratorial, os resultados sugerem que o processo redutivo utilizando a lã de aço comercial, combinado com processo oxidativo, pode ser considerada uma alternativa de elevada eficiência, podendo ser empregada no tratamento de efluentes oriundos da etapa de tingimento composto principalmente por corantes, e também no tratamento do efluente final da indústria têxtil.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, F. de. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativado e um polieletrólito orgânico**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standart methods for the examination of water and wastewater**. 23 ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Perfil do Setor**. Disponível em: <<http://abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 29 jul. 2017.

\_\_\_\_\_. **Indústria têxtil e de confecção brasileira: cenários, desafios, perspectivas e demanda**. Brasília, 2013. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha\\_rtcc.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf)>. Acesso em: 01 ago. 2017.

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

ARRUDA, T. L. de. **Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados**. 2005. 171 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

\_\_\_\_\_; JARDIM, W. E. Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton. **Química Nova**, 2007.

BABUPONNUSAMI A.; MUTHUKUMAR K. a review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

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

BAUTITZ, I. R.; VELOSA, A. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam. **Chemosphere**, v. 88, n. 6, p. 688-692, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, nº 53, Brasília, DF, 18 mar. de 2005, p. 58-63.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. **Diário Oficial da União**, nº 92, Brasília, DF, 16 de maio de 2011.

CAO, J. et al. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 38, n. 3, p. 565-571, 1999.

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

CHATTERJEE, S.; LIM, S-R.; WOO, S. H. Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 27-32, 2010.

CAVALOTTI, L. F. R.; PERALTA-ZAMORA, P.; RODRIGUES, M. B.; PAIVA, T. C. B. Degradação de espécie nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1504-1508, 2009.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, n. 1, p. 55-72, 2015.

DEVI, L. G., et al. Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 314, n. 1-2, p. 88-94, 2009.

DUARTE, F.; et al. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 34-41, 2013.

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

DUTTA, S., et al. Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 176-187, 2016.

FAN, J., et al. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 904-910, 2009.

FERRARI, L. D. F. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 2009. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. ExpDes: an R package for ANOVA and experimental designs. **Applied Mathematics**, v. 5, n. 19, p. 2952, 2014.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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

FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n 1-3, p. 17-22, 2010.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H.. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194-205, 2014.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-Periódico**, Florianópolis, v. 8, n. 15, p. 153-174, jan./jul. 2015.

GONZALVEZ-ZAFRILLA, J. M.; SANZ-ESCRIBANO, D; LORA-GARCÍA, J. LEON, H. M. C. Nanofiltration of secondary effluente for wastewater reuse in the textile industry. **Desalination**, v. 222, p. 272-279, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, Mar 2000.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449-505, jun. 2000.

HAYAT, H., et al. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149-153, 2015.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HE, Y., et al. The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 8-18, 2012.

JUSTINO, N. M. et al. **Processo foto-fenton solar mediador por ferrioxalato (FeO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) aplicado ao tratamento de efluente têxtil**. 2016.132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

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

LAI, P., et al. Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 232-239, 2007.

LENTH, R. V. et al. Response-surface methods in R, using rsm. **Journal of Statistical Software**, v. 32, n. 7, p. 1-17, 2009.

LIEN, H-L.; WILKIN, R. T. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 377-386, 2005.

LIMA, R. O. A. de.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent the impacts a drinking water source. **Mutation Research**, v. 626, n. 1, p. 53-60, 2007.



LIN, K-S.; CHANG, N-B.; CHUANG, T-D. Fine structure characterization of zero-valent iron nanoparticles for decontamination of nitrites and nitrates in wastewater and groundwater. **Science and technology of advanced materials**, v. 9, n. 2, p. 025015, 2008.

LU, X. et al. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. **Desalination**, v. 258, n. 1-3, p. 229-232, 2010.

LUMBAQUE, E. C. **Estudo da degradação de corante Preto Reativo 5 utilizando-se ferro de valência zero**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016.

\_\_\_\_\_. et al. Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6126-6134, 2016.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores de peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MALATO R., S.; BLANCO G., J.; MALDONADO–RUBIO; M. I.; FERNANDES–IBANEZ,P.; ALARCON–PADILHA, D.; COLHARES–PEREIRA, M.; FARINHA–MENDES, J.; OLIVEIRA, J. C. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, 77, p. 513-524, 2004.

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

MATHUR, N.; BHATNAGAR, P. Mutagenicity assessment of textile dyes from Sanganer (Rajasthan). **Journal of Environmental Biology**, Lucknow, v. 28, n. 1, p.123-126, Jan. 2007.

MARTINS, T. C. **Aplicação do processo Fenton-Like em sistema batela e em fluxo contínuo na degradação de efluente têxtil**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

MARTINS, L. M.; da SILVA; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-Fenton**. 2011.158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2011).

\_\_\_\_\_ et al. Insights into solar photo-Fenton process using iron (III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203-212, 2015.

MENEZES, M. B. de. **Avaliação de sistemas combinados anaeróbio-aeróbio para o tratamento de efluente têxtil utilizando leveduras residuais como fonte nutricional**. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 573-577, 2010.

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

NIEWEGLOWSKI, A. M. A. Indicadores de qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Toledo . 2006. 218 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; et al. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOVACK, A. M. **Avaliação da descoloração e da biodegradabilidade de efluentes têxteis pelo processo UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como etapa de polimento ao tratamento biológico**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

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

PARANÁ. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA). **Resolução CEMA nº 70/2009**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais. Curitiba, 2009.

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

PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. 0, p. 1-9, 2017.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 832-838, 2006.

PERON, A. P.; RANSOLIN, V. M.; TIBURTIUS, E. R. Estudo da potencialidade dos processos redutivos na degradação de corantes oriundos da indústria têxtil. **Publicatio UEPG- Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharia**, v. 18, n. 1, p. 23-28, 2012.

POPLI, S.; PATEL, U. D. Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 405-420, 2015.

PRIGIONE, V. et al. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2911-2920, 2008.

QUADROS, S. S. de. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RIBEIRO, M. C. M. **Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

RIBEIRO, M. C. M.; STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. de. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6165-6175, 2016.

RITZ, C.; STREBIG, J. C.; RITZ, M. C. **Package 'drc'**. 2016.

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

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e Eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SISTEMA DE INTELIGÊNCIA SETORIAL (SIS). **Vestuário**: mercado do Paraná.

Disponível em:

<<http://api.ning.com/files/vYjvO2GoIb5canTLhXcT9HskFOIID75izMEpji8ibsC0HeFXLAEvU8OwGzCINKL9TaEEknN78sRmt-hpk2p1flyOiA2-GpEF/OMercadoTxtiledoVesturiadoParan.pdf>>. Acesso em: 29 jul. 2017.

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

STARLING, M. C. V. M. **Aplicação de foto-Fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. 2016. 135 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

\_\_\_\_\_, et. al. Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic processes under UV and visible light sources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6222-6232, 2017.

SOARES, P. A. et al. Assessment of AOPs as a polishing step in the decolourisation of bio-treated textile wastewater: Technical and economic considerations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 317, p. 26-38, 2016.

SOHRABI, M. R.; AMIRI, S.; MASOUMI, H. R. F. Optimization of Direct Yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2535-2542, 2014.

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

SOTTORIVA, P. R. da. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2002. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SOUZA, C. R. L. de. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico.** 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

\_\_\_\_\_; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, p. 226-228, 2005.

\_\_\_\_\_; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 16-20, 2006.

SOUZA, K.V. de. **Degradação de corantes e remediação de resíduos têxteis por processos Fenton.** 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

\_\_\_\_\_. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais.** 2009. 192 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

\_\_\_\_\_; ZAMORA, P. GP; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 3, 2010.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico.** 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

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

TEIXEIRA, L. A. C.; VIEIRA JR., N. A. V.; YOKOYAMA, L.; da FONSECA. Degradation of phenol in mine Waters using hydrogen peroxide and comercial steel wool. **International Journal of Mineral Processing**, v. 138, p. 15-19, 2015.

TOMIMITSU, T. A. B. **Degradação de corantes diretos por combinação dos processos redutivo/oxidativo, Fenton e foto-Fenton, envolvendo ferro metálico.** 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

UEDA, A. C. **Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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

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

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA P. A review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VERMA, Y. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. **Toxicology and industrial health**, v. 24, n. 7, p. 491-500, 2008.

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

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias)**. Vol. 1, 4. Ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 472 p. 2014.

WANG, Q., et al. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 690-698, 2009.

WANG, K-S., et al. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 886-895, 2010.

WANG, Z.; PENG, P.; HUANG, W. Dechlorination of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane by zero-valent metallic iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 992-997, 2009.

WESTERHOFF, P.; JAMES, J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1818-1830, 2003.

WENG, C-H.; LIN, Y-T; YUAN, H-M. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrassion. **Separation and Purification Technology in conjunction with ultrasound**, v. 117, p. 75-82, 2013.

WANG, X.; WANG, L.; LI, J.; QIU, J.; CAI, C.; XHANG, H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activates with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 41-46, 2014.

ZANELLA, G. **Estudo de soluções para problemas de poluição na indústria têxtil utilizando-se processos oxidativos avançados. 2010.** 176 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

\_\_\_\_\_; SCHARF; VIEIRA. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 2010, n. 5, p. 1039-1043, 2010.

ZHANG, C., et al. Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 6, p. 1021-1026, 2012.