

CLAUDIO ROBERTO LIMA DE SOUZA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS E REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES  
TÊXTEIS POR PROCESSOS AVANÇADOS ENVOLVENDO  
FERRO METÁLICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-zamora.

CURITIBA  
2006



Dedico este trabalho a minha companheira  
Alana Marchand Renaud pelo apoio e  
incentivo, e a Deus pelo dom vida.

## AGRADECIMENTOS

- Finalizar esta dissertação de mestrado é um momento importante na vida do autor e envolve a colaboração deliberada ou não de diversas pessoas, de muitas maneiras e em diferentes ocasiões. Em razão disso, agradecer a todas essas pessoas torna-se um trabalho difícil e que talvez implique na exclusão de muitos colaboradores. A esses, peço sinceras desculpas, e agradeço o perdão pelas minhas omissões.

- Inicialmente agradeço, à Universidade Federal do Paraná, pela formação sólida e de qualidade;

- Ao CNPq, pela concessão das bolsas de estudo desde a graduação até o fim do mestrado;

- Ao Prof. Patricio Peralta-Zamora meu orientador e amigo, agradeço pelo carinho em ensinar, respeito, compreensão e confiança para com seus alunos;

- À minha família TECNOTRATER: Elias, Gil, Carla, Adriane, Elaine, Josmaria, Kely, Vanessa, Sérgio, Daniela e Priscila, amigos que muito me auxiliaram em todas as etapas deste trabalho;

- À Prof<sup>a</sup>. Ana Lúcia Ramalho Mercê Maia, pela valiosa contribuição em todas as etapas deste trabalho;

- Ao Prof. Sergio Toshio Fujiwarara, pelo aceite de participar da banca de defesa e pelas observações pertinentes;

- Ao Prof. Gilberto Abate, pelo aceite de participar no exame de qualificação e pelas observações pertinentes;

- Ao Prof. Aldo Zarbin, e ao Grupo de Química de Materiais: Mariane e Giselle em especial pelas análises de difração de raios-X e espectroscopia Raman e aos demais integrantes: Marcela, Aline, Willian, Humberto, Eriza, Edson e Cláudio.

- Ao Prof. Marco Tadeu Grassi e ao Grupo de Química Ambiental: Elizabeth, Vanessa, Hellen, Fernando, Alessandra, Grazielle, Nelissa, Danielle pelas inúmeras contribuições e esclarecimentos;

- Ao Centro de Microscopia Eletrônica desta Universidade, pelas análises;

- À Prof<sup>a</sup>. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, do IQ-UNICAMP, pelas análises de fluorescência de raios-X;

- A empresa New Jeans pelos efluentes fornecidos;
- Aos todos os amigos da graduação;
- A todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e para que este trabalho se concretizasse.

## SUMÁRIO

<b>TERMO DE APROVAÇÃO</b>	ii
<b>DEDICATÓRIA</b>	iii
<b>AGRADECIMENTOS</b>	iv
<b>LISTA DE TABELAS</b>	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	x
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS</b>	xvi
<b>RESUMO</b>	xvii
<b>ABSTRACT</b>	xviii
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL	3
2.2. CORANTES	4
2.2.1. Corantes Reativos	4
2.2.2. Corantes Diretos	5
2.2.3. Corantes Azóicos	5
2.2.4. Corantes Ácidos	6
2.2.5. Corantes Dispersivos	6
2.3. TIPOS DE INTERAÇÕES DOS CORANTES COM O SUBSTRATO TÊXTIL	7
2.3.1. Interações Iônicas	7
2.3.2. Interações de Van der Waals	7
2.3.3. Interações de Hidrogênio	8
2.3.4. Interações Covalentes	8
2.4. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS E ECOLÓGICOS DOS CORANTES TÊXTEIS	8
2.5. A PROBLEMÁTICA DA COR	9
2.5.1. Métodos Analíticos Para Monitorar Cor	10
2.5.2. Padrões de Lançamento	11
2.6. TRATAMENTOS DE RESÍDUOS CONTENDO CORANTES	13
2.6.1. Tratamentos Físicos	13
2.6.2. Processos Biológicos	14
2.6.3. Tratamento Químico – Processos Oxidativos Avançados	14

2.6.4. Processos Envolvendo Ferro	16
2.6.4.1. Sistema Fenton	16
2.6.4.2. Sistema foto-Fenton	16
2.6.5. Novas Tecnologias	17
2.6.5.1. Processos redutivos	17
<b>3. OBJETIVOS</b>	21
3.1. OBJETIVO GERAL	21
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	22
4.1. REAGENTES	22
4.2. RESÍDUOS	22
4.3. METODOLOGIA DE TRATAMENTO	23
4.3.1. Tratamentos Envolvendo Fibras de Lã de Aço Carbono	23
4.3.2. Tratamentos Envolvendo Processos Fenton	23
4.4. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES	27
4.5. FLUXO DE RADIAÇÃO	27
4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE FERRO METÁLICO	27
4.7. CONTROLE ANALÍTICO	27
4.7.1. Espectroscopia UV-VIS	27
4.7.2. Carbono Orgânico Total (COT)	27
4.7.3. Peróxido de Hidrogênio Residual	28
4.7.4. Determinação de Fe <sup>n+</sup>	28
4.7.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	28
4.7.6. Determinação de Cloretos	29
4.7.7. Biodegradabilidade Inerente (teste de Zahn-Wellens)	29
4.7.8. Fluorescência de Raios-X	30
4.7.9. Microscopia Eletrônica de Varredura	30
4.8. CARACTERIZAÇÃO DA COR DOS EFLUENTES	30
4.8.1. Absorbância Integrada	30
4.8.2. Coeficiente de Cor (DFZ)	30
4.9. TRATAMENTO E DESCARTE DOS RESÍDUOS GERADOS	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	32

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE AÇO	32
5.2. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES	35
5.3. ESTUDOS PRELIMINARES	36
5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE MODELO	42
5.4.1. Processos redutivos	42
5.4.2. Processos combinados	46
5.4.2.1. Sistema Fenton	46
5.4.2.2. Sistema foto-Fenton assistido por radiação UV-A	48
5.4.2.3. Sistema Fenton assistido por radiação ultravioleta	49
5.4.2.4. Sistema Fenton assistido por radiação solar	52
5.5. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES	53
5.5.1. Estudos de Biodegradabilidade Inerente (Teste de Zahn-Wellens)	56
<b>6. ANÁLISE DE CASO</b>	58
6.1. TINGIMENTO	59
6.2. LAVAGEM	59
6.3. PRODUTOS QUÍMICOS ADICIONADOS NO PROCESSO	60
6.4. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	60
6.4.1. Tanque de mistura	61
6.4.2. Peneira	62
6.4.3. Tanque de aeração	62
6.4.4. Tanque biológico	64
6.4.5. Decantador	64
6.4.6. Tanque final	65
6.4.7. Leitões de secagem	66
6.4.8. Descrição do lodo residual	66
6.5. TRATAMENTO VIA PROCESSOS REDUTIVOS	68
6.6. TRATAMENTO POR PROCESSOS OXIDATIVOS	70
6.6.1. Sistema foto-Fenton assistido por radiação ultravioleta	70
6.6.2. Sistema foto-Fenton assistido por radiação solar	72
<b>7. CONCLUSÕES</b>	76
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	77

**LISTA DE TABELAS**

<b>TABELA 1.</b>	PADRÕES DE LANÇAMENTO ALEMÃES PARA A INDÚSTRIA TÊXTIL: PARÂMETRO DE COR.	12
<b>TABELA 2.</b>	EXIGÊNCIAS QUANTO À QUALIDADE DA ÁGUA INDUSTRIAL NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL.	13
<b>TABELA 3.</b>	SISTEMAS TRADICIONAIS PARA A GERAÇÃO DE RADICAL HIDROXILA.	15
<b>TABELA 4.</b>	CARACTERIZAÇÃO DE LÃS DE AÇO COMERCIAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.	32
<b>TABELA 5.</b>	ACTINOMETRIA DOS REATORES ESTUDADOS.	35
<b>TABELA 6.</b>	RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> .	43
<b>TABELA 7.</b>	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO.	68
<b>TABELA 8.</b>	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS PROCESSO REDUTIVO.	69

**LISTA DE FIGURAS**

<b>FIGURA 1.</b>	MECANISMO IÔNICO DE INTERAÇÃO ENTRE O CORANTE E A FIBRA	7
<b>FIGURA 2.</b>	MECANISMO ANAERÓBICO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO ÁCIDO II.	20
<b>FIGURA 3.</b>	MECANISMO AERÓBICO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO ÁCIDO II.	20
<b>FIGURA 4.</b>	ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS CORANTES LARANJA REATIVO 16 (C.I. 17757) (A) E PRETO REATIVO 5 (C.I. 20505) (B)	23
<b>FIGURA 5.</b>	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE TRATAMENTO EM COLUNA	24
<b>FIGURA 6.</b>	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL	25
<b>FIGURA 7.</b>	FOTOGRAFIA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL	25
<b>FIGURA 8.</b>	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO SOLAR	26
<b>FIGURA 9.</b>	FOTOGRAFIA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO SOLAR	26
<b>FIGURA 10.</b>	MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL SEM USO (AUMENTO DE 1500 VEZES)	33
<b>FIGURA 11.</b>	MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL SEM USO (AUMENTO DE 5000 VEZES)	33
<b>FIGURA 12.</b>	MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL APÓS USO EM PROCESSOS REDUTIVOS (AUMENTO DE 1500 VEZES)	34

<b>FIGURA 13.</b>	MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL APÓS USO EM PROCESSOS REDUTIVOS (AUMENTO DE 5000 VEZES)	34
<b>FIGURA 14.</b>	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO NO ESTUDO EXPLORATÓRIO PRELIMINAR EM TRÊS NÍVEIS	37
<b>FIGURA 15.</b>	MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH 2. CORANTES PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 (50 mg.L <sup>-1</sup> CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA	39
<b>FIGURA 16.</b>	REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH2 (ÁREA ESPECTRAL FINAL/ ÁREA ESPECTRAL INICIAL). CORANTES PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 (50 mg.L <sup>-1</sup> CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E 100 mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA	40
<b>FIGURA 17.</b>	MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH 7. CORANTE PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 (50 mg.L <sup>-1</sup> CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E 100 mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA	41

- FIGURA 18.** REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH7 (ÁREA ESPECTRAL FINAL/ ÁREA ESPECTRAL INICIAL). CORANTES PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 (50 mg.L<sup>-1</sup> CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA 41
- FIGURA 19.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 7. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO 45
- FIGURA 20.** REDUÇÃO DO COT DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 7. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO 45
- FIGURA 21.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 47
- FIGURA 22.** EVOLUÇÃO DO COT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E FERRO RESIDUAL DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO E 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 48

- FIGURA 23.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E RADIAÇÃO UV-A 50
- FIGURA 24.** EVOLUÇÃO DO COT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E FERRO RESIDUAL DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L<sup>-1</sup> DE [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] E RADIAÇÃO UV-A 50
- FIGURA 25.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L<sup>-1</sup> DE [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] E RADIAÇÃO UV-C 51
- FIGURA 26.** EVOLUÇÃO DO COT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E FERRO RESIDUAL DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E RADIAÇÃO UV-C 51
- FIGURA 27.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E RADIAÇÃO SOLAR 52

<b>FIGURA 28.</b>	EVOLUÇÃO DO COT, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E FERRO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO OXIDATIVO DO CORANTE MODELO. SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E RADIAÇÃO SOLAR	53
<b>FIGURA 29.</b>	MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. MISTURA DE CORANTES (PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16) EM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE 100 mg.L <sup>-1</sup> . SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E RADIAÇÃO UV-C, UV-A E SOLAR. ALÍQUOTAS AMOSTRADAS APÓS 15 MINUTOS DE TRATAMENTO	55
<b>FIGURA 30.</b>	EVOLUÇÃO DO COT DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. MISTURA DE CORANTES (PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16) EM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE 100 mg.L <sup>-1</sup> . SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO, 100 mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E RADIAÇÃO UV-C, UV-A E SOLAR. AMOSTRAGEM EM 15 E 30 MINUTOS DE TRATAMENTO	55
<b>FIGURA 31.</b>	EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE COD DAS AMOSTRAS AO LONGO DO TESTE DE BIODEGRADABILIDADE	57
<b>FIGURA 32.</b>	ORGANOGRAMA DO PROCESSO PRODUTIVO.	58
<b>FIGURA 33.</b>	MÁQUINAS USADAS NO PROCESSO DE TINGIMENTO	59
<b>FIGURA 34.</b>	MÁQUINA USADA NO PROCESSO DE LAVAGEM	60
<b>FIGURA 35.</b>	FLUXOGRAMA DA ETE DA INDÚSTRIA NEW JEANS	61
<b>FIGURA 36.</b>	TANQUE DE MISTURA	62
<b>FIGURA 37.</b>	PENEIRA	63

<b>FIGURA 38.</b>	TANQUE DE AERAÇÃO	63
<b>FIGURA 39.</b>	TANQUE BIOLÓGICO	64
<b>FIGURA 40.</b>	DECANTADOR BIOLÓGICO E FÍSICO-QUÍMICO	65
<b>FIGURA 41.</b>	TANQUE FINAL	66
<b>FIGURA 42.</b>	LEITO DE SECAGEM	67
<b>FIGURA 43.</b>	VISTA DO LODO	67
<b>FIGURA 44.</b>	REDUÇÃO DOS COEFICIENTES DFZ DO EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E 100mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71
<b>FIGURA 45.</b>	MONITORAMENTO DA DQO DO EFLUENTE PARA O PROCESSO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E 100mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72
<b>FIGURA 46.</b>	REDUÇÃO DOS COEFICIENTES DFZ DO EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR E 100mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73
<b>FIGURA 47.</b>	MONITORAMENTO DA DQO DO EFLUENTE PARA O PROCESSO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E 100mg.L <sup>-1</sup> DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

LABQAM – Laboratório de química ambiental e materiais

POA's – Processos Oxidativos Avançados

TECNOTRATER - Grupo de desenvolvimento de pesquisas para o tratamento de Efluentes

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

## RESUMO

Dentro do contexto do fenômeno de poluição ambiental cabe à indústria têxtil um lugar de destaque, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos, contendo elevada carga orgânica e intensa coloração. A introdução de cor nos corpos receptores pode provocar, além de poluição visual, forte interferência nos processos fotossintéticos naturais. Adicionalmente, sérios efeitos tóxicos no meio aquático têm sido reportados há algumas décadas, em função da presença de uma família particular de corantes sintéticos (azo-corantes). Quando lançados no meio aquático, estes corantes sofrem processos de degradação natural, o que leva à geração de amins aromáticas e benzidinas, potentes agentes carcinogênicos e mutagênicos.

O objetivo deste trabalho são estudos que visam à degradação e/ou remediação de soluções aquosas contendo azo-corantes e efluentes têxteis, via processos redutivos, fundamentados na utilização de ferro metálico proveniente de lâ de aço comercial, seguidos de processos Fenton, assistidos ou não por radiação, viabilizados pelo íon ferroso gerado no processo redutivo preliminar.

Os resultados mostraram que o processo redutivo isolado removeu totalmente a cor das soluções aquosas contendo corantes têxteis, com remoção de matéria orgânica na ordem de 50%. Para os efluentes têxteis a redução da cor foi da ordem de 60%, com remoção de matéria orgânica de aproximadamente 20%.

Para os processos oxidativos aplicados ao substrato após a passagem do mesmo pelo sistema redutivo, obteve-se para as amostras contendo corantes têxteis uma total remoção da carga orgânica, quando utilizando sistemas assistidos por radiação. Para as amostras contendo efluentes têxteis reais a redução da cor foi total e a remoção da carga orgânica para os processos assistidos por radiação foi da ordem de 70%.

Palavras-chave: Ferro metálico, azo corantes, processos Fenton e efluentes têxteis.

## ABSTRACT

Inside of the context of the phenomenon of ambient pollution a prominence place fits to the textile industry, mainly in function of the generation of great volumes of residues, contends high organic load and intense coloration. The introduction of color in the receiving bodies can provoke, beyond visual pollution, strong interference in the natural photosynthetic processes. Additionally, serious toxic effect in the aquatic way have been reported have some decades, in function of the presence of a particular family of synthetic dyes (azo-dyes). When launched in the aquatic way, these dyes suffer processes of natural degradation, what it leads to the generation of aromatic amines and benzidines, powerful mutagenic and carcinogenic agents.

The objective of this work are studies that they aim at to the degradation and/or remediation of aqueous solutions contend azo-corantes and effluent textile, saw processes reductive, based on the woolen use of metallic iron proceeding from commercial steel, followed of Fenton processes, attended or not for radiation, made possible for the generated ferrous ion in the preliminary reductive process.

The results had shown that the isolated reductive process total removed the color of the aqueous solutions contends textile dyes, with removal of organic substance in the 50% order. For the effluent textile the reduction of the color was of the 60% order, with removal of organic substance of approximately 20%.

For the oxidative processes applied to the substratum after the ticket of exactly for the reductive system, one total removal of the organic load was gotten for the samples contends textile dyes, when using systems attended for radiation. For the samples I contend effluent real textile the reduction of the color was total and the removal of the organic load for the processes attended for radiation was of the 70% order.

Keywords: zero-valent iron, azo dyes, Fenton processes and textile effluent.

## 1. INTRODUÇÃO

Com a globalização da economia, as indústrias têm sido praticamente obrigadas a se adequar a novos e rigorosos padrões de qualidade, inclusive os relacionados ao desempenho ambiental e às restrições de mercado relativas a exportações dos seus produtos através da certificação (ISO 9000/ ISO 14000). Na busca desta certificação, as empresas têm que cumprir exigências para o desenvolvimento, implementação e manutenção de sistemas de gerenciamento ambiental, assegurando a concordância com políticas e objetivos ambientais estabelecidos. Adicionalmente, a lei Federal nº 9433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (CETESB, 1991), prevê a cobrança pelo uso das águas superficiais e subterrâneas, tornando assim o seu consumo, bem como a qualidade dos efluentes líquidos lançados, fatores importantes na determinação de custos finais.

Do total de água disponível para consumo, cerca de 22% é utilizada nas diversas atividades industriais. Desta forma, aumenta o interesse pela nova diretriz tecnológica, que se fundamenta na utilização de matérias primas alternativas não poluidoras, na redução do consumo, no reuso e/ou reciclagem da água e no tratamento de resíduos.

A indústria têxtil se destaca neste contexto, principalmente em razão do seu elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo espécies fortemente coloridas e pouco biodegradáveis (corantes), muitas das quais apresentam elevado potencial carcinogênico e mutagênico (corantes azo). De modo geral, a indústria têxtil utiliza sistemas de tratamento baseados em sistemas físico-químicos e biológicos, em muitos casos incompatíveis com as características do efluente gerado. Deste ponto de vista, o estudo de novas alternativas de tratamento se mostra essencial.

Dentre as novas tecnologias orientadas ao tratamento de resíduos contendo corantes têxteis, principalmente do grupo azo, destaca-se o processo reutivo fundamentado no uso de ferro metálico, processo esse que apresenta elevada eficiência para degradação parcial de corantes azo. Adicionalmente, espécies ferrosas geradas durante o processo permitem a aplicação subsequente de processos do tipo Fenton, o que maximiza a eficiência de degradação apresentado pelo sistema.

Este trabalho apresenta como principal objetivo estudar a potencialidade de processos redutivos e oxidativos, em relação à degradação e/ou remediação de efluentes têxteis contendo azo-corantes. Os processos redutivos envolvem o uso de ferro metálico, enquanto que os processos oxidativos complementares correspondem a sistemas fundamentados na reação de Fenton.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil, Suas raízes precedem à chegada e a ocupação do País pelos portugueses porquanto os índios que aqui habitavam já exerciam atividades artesanais, utilizando-se de técnicas primitivas de entrelaçamento manual de fibras vegetais e produzindo telas grosseiras para várias finalidades, inclusive para proteção corporal. Todavia, partindo-se do princípio de que tudo teria começado com a efetiva ocupação do território brasileiro, ocorrida em 1500, podem ser identificadas quatro etapas importantes para a definição da evolução histórica da indústria têxtil no país: a fase colonial, a fase de implantação, a fase da consolidação e a fase atual.

A indústria têxtil desempenha atualmente um papel importante na economia. O Brasil é um tradicional produtor têxtil, figurando entre os oito maiores fabricantes de tecidos no mundo. O consumo anual de fibras têxteis é de 8 quilos por habitante, sendo que para 2020 a projeção é de 9 quilos por habitante/ano. Nos países desenvolvidos o consumo é de 20 quilos por ano (Toledo, 2003).

No Brasil, a indústria têxtil destaca-se entre os 24 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento (Conchon, 1999). Das cerca de 5000 indústrias existentes, 11% corresponde a empresas de grande porte, 21% a indústrias de pequeno e médio porte e 68% a micro-empresas. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam muito grandes, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água, o que faz com que o setor têxtil seja responsável por 15% do consumo industrial de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (Kunz et al., 2002).

Em geral, estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (Guaratini et al., 2000). Se considerarmos que mais de 700 mil toneladas de corantes e pigmentos são produzidos anualmente

no mundo e que o Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 2,6% (Zanoni et al., 2001), a importância da liberação de corantes no meio ambiente torna-se bastante evidente.

## 2.2. CORANTES

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) até metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de produtos naturais como folhas, flores, frutos de várias plantas e substâncias extraídas de animais. A indústria de corantes teve início no século XVI na Europa, tendo como o seu primeiro corante sintético desenvolvido apenas em 1856 por William Henry Perkin na Inglaterra.

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja função é conferir determinada cor à fibra (substrato), sob condições operacionais previamente estabelecidas. Os corantes têxteis são substâncias que se fixam às fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com este componente, durante o processo de tingimento. As fibras têxteis é que governam os mecanismos de fixação da molécula cromófora ao substrato e constituem a base para a classificação dos corantes têxteis em categorias. Para cada tipo de fibra, exige-se uma determinada categoria de corante.

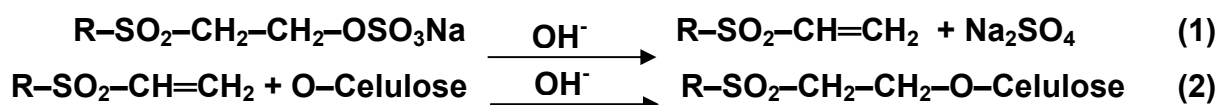
Os corantes também podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo tipo de interação que ele faz com a fibra têxtil. Utilizando a estrutura química como critério de classificação os corantes podem ser subdivididos em várias classes, destacamos aqui as mais importantes: Azo, nitrofenol, nitrosfenol, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina (Twardokus, 2004).

Os principais grupos de corantes têxteis classificados segundo o tipo de interação com a fibra têxtil de acordo com Hao et al. (2000) e Guaratini e Zanoni (2000) são descritos a seguir:

### 2.2.1. Corantes Reativos

Corantes utilizados principalmente em fibras celulósicas, possuem um grupo eletrofílico (reativo) que são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e também com grupos amino das poliamidas. Existe uma grande variedade de tipos de corantes reativos, entretando aqueles que possuem como grupos cromóforos às funções azo e antraquinona e como grupos

reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes. Nesta classe de corantes, a interação com a fibra é feita através de uma ligação covalente onde o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja ligação do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, conforme pode ser visto nas reações 1 e 2:



Este grupo de corantes apresenta como principal característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de ligações covalentes entre o corante e a fibra, ligação esta que confere grande estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante onde o processo de coloração se opera através de outros mecanismos.

### 2.2.2. Corantes Diretos

Este grupo de corantes caracteriza-se também por serem solúveis em água e capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações do tipo Van der Waals. A afinidade do corante pelo substrato pode ser aumentada utilizando um eletrólito, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que favorece o aumento da adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo um ou mais grupo azo (diazó, triazo e etc.). Nas últimas décadas os fabricantes de corantes não realizaram um grande número de pesquisa envolvendo corantes reativos, quando comparado com a grande comercialização desta classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo residual do corante nos efluentes.

### 2.2.3. Corantes Azóicos

São substratos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é

impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio ( $\text{RN}^{2+}$ ) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

#### 2.2.4. Corantes Ácidos

Os corantes ácidos são um grande grupo de corantes iônicos portadores de grupos sulfônicos. Estes grupos ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e são de grande importância no método de aplicação do corante na fibra têxtil. No processo de fixação, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

#### 2.2.5. Corantes Dispersivos

Classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micrômetros). Durante o processo de fixação, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno e conhecido, pois influencia diretamente o processo e a qualidade da fixação do corante na fibra. Geralmente o processo de fixação ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que possuem a função de estabilizar a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

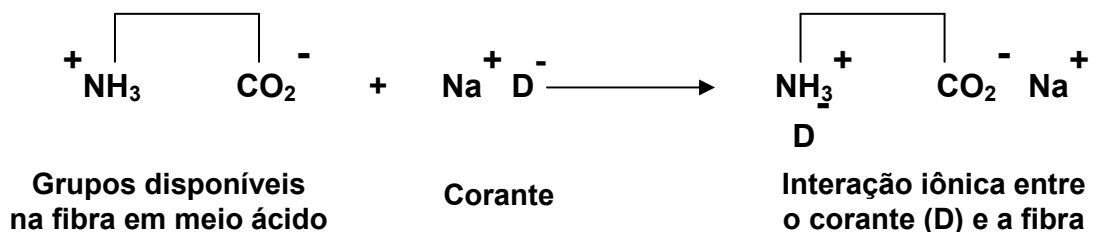
Vários critérios, além da afinidade por certa fibra têxtil, influenciam na aplicação de um determinado corante. O processo de tingimento é um dos fatores. Em sua maioria, esses processos podem ser divididos em três categorias (contínuo, semicontínuo e por esgotamento), o que também vai ser determinante na escolha do corante adequado.

### 2.3. TIPOS DE INTERAÇÕES DOS CORANTES COM O SUBSTRATO TÊXTIL

A forma de fixação da molécula do corante a fibra têxtil geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: iônicas, hidrogênio, Van der Waals e covalentes (Hao et al., 2000 e Guaratini e Zanoni, 2000).

#### 2.3.1. Interações Iônicas

São processos baseados em interações entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa (figura 1). Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.



**FIGURA 1.** MECANISMO IÔNICO DE INTERAÇÃO ENTRE O CORANTE E A FIBRA.

#### 2.3.2. Interações de Van der Waals

São processos baseados na interação produzida pela aproximação máxima entre orbitais p do corante e da molécula da fibra, de tal forma que as moléculas do corante são "ancoradas" fortemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta interação é especialmente importante quando a molécula do corante é linear/longa e/ou plana, podendo assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste

tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

### 2.3.3. Interações de Hidrogênio

São tinturas baseadas nas interações entre átomos de hidrogênio ligados covalentemente ao corante e pares de elétrons livres em centros presentes nas fibras. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontradas na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

### 2.3.4. Interações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

## 2.4. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS E ECOLÓGICOS DOS CORANTES TÊXTEIS

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (Zao, et al., 2000 e Zaroni et al., 2001). Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de intermediários com reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico (Nam et al., 2001 e Pinheiro et al., 2004).

Aproximadamente 3000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Contudo, a literatura indica que devido à dificuldades econômicas, países em desenvolvimento como Brasil, México, Índia e Argentina, ainda produzem alguns corantes à base de benzidinas (ex. Congo Red 14) de grande interesse econômico (Clarke et al., 1995).

Os principais mecanismos de biotransformação envolvendo azo corantes são baseados principalmente em modificações devido a processos de oxidação, redução, hidrólise e conjugação, cuja velocidade de degradação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos. Corantes azo são bastante solúveis em água e seguem preferencialmente um metabolismo centrado em processos de redução e a formação de amina aromática como principal produto na clivagem da ligação N=N. A natureza carcinogênica desta amina formada pela ação da enzima reductase, está relacionada à formação de produtos finais compostos como: benzidina, o-dianisidina, o-toluidina, etc.

Um outro grupo de corantes que merece destaque são os corantes reativos e/ou grupos cromóforos di-azo portadores de grupos sulfonados. Embora a alta solubilidade deste tipo de corante minimize a absorção no organismo, esses corantes são elaborados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos aminas e hidroxila, presentes nas fibras naturais, mas também presente nos organismos vivos (proteínas, enzimas, etc.)(Guaratini et al., 2000).

Uma vez que os azo-corantes representam cerca de 70% dos corantes atualmente utilizados no mundo (Zao et al., 2000), a necessidade de novas tecnologias de tratamento é absolutamente essencial.

## 2.5. A PROBLEMÁTICA DA COR

A cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes tanto industriais como domésticos. Normalmente a água é classificada segundo a sua cor verdadeira ou aparente (APHA, 1995). A cor verdadeira é determinada com a retirada dos sólidos suspensos ou turbidez da amostra. Para a cor aparente a amostra não sofre nenhum tipo de tratamento.

Os efluentes industriais apresentam características bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de espécies que conferem cor ao efluente, o que torna bastante difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam sérios problemas ambientais e estéticos devido à grande carga de corantes que promove cor ao efluente. Esses efluentes coloridos como já dito anteriormente, vão promover sérios desajustes nos processos biológicos do corpo hídrico. A maior preocupação está associada à classe de corantes que possuem o grupo azo devido a sua grande resistência à degradação natural e seu

potencial carcinogênico e mutagênico. Entretanto, mesmo corantes de baixa toxicidade, se não tratados adequadamente causam impactos ao corpo hídrico, além dos problemas relacionados à estética, vão interferir nas atividades fotossintéticas da biota aquática e dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público.

#### 2.5.1. Métodos Analíticos Para Monitorar Cor

Entre os vários métodos analíticos existentes para mensurar a cor de corpos de água e efluentes, podemos destacar os métodos visuais e espectrofotométricos. A determinação de cor em águas é tradicionalmente realizada através de comparação com padrões de platina-cobalto (solução padrão de platina-cobalto, variando de 0 mg Pt/L, para o mais transparente até 500 mg Pt/L para o mais escuro), metodologia válida para águas de coloração próxima à natural. Entretanto efluentes provenientes de processo de tingimento apresentam uma grande variedade e intensidade de colorações que dependem do tipo de corante utilizado, tornando assim a metodologia tradicional (padrões de platina-cobalto) inapropriada (AWWA, 1995).

O monitoramento da eficiência de tratamentos, quando se trata de redução de cor, geralmente utiliza-se a análise do espectro de absorção de luz no visível da amostra pesquisada (MARMAGNE, 1996). Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reações fotoquímicas. Geralmente, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-750 nm) monitora-se a absorção da radiação pelas moléculas do composto químico. A redução da cor em efluentes após processos de tratamento pode ser determinada pela comparação da absorção da amostra não tratada com a amostra tratada, essa comparação pode ser relacionada à área de absorção espectral ou absorção em comprimentos de onda pré-estabelecidos (absorção máxima, etc.).

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (AWWA, 1995) em sua 20<sup>a</sup> edição indica outras metodologias, dentre as quais pode-se destacar o método espectrofotométrico Tristimulus, desenvolvido pelo ADMI – American Dye Manufactures Institute. A escala ADMI utiliza o método espectral para calcular um único valor de cor, que é independente do matiz. O método apresenta

duas variações. Na primeira, são utilizadas medições em 3 comprimentos de onda e na segunda os valores de absorbância são determinados em 31 comprimentos de onda, a partir dos quais se calcula um índice único. O índice ADMI apresenta aceitação crescente dentro do setor industrial de corantes e tingimentos têxtil nos Estados Unidos e em outros países (EDWARDS, 2000).

Outro método espectrofotométrico que merece destaque é o descrito pela norma DIN EM ISSO 7887:1994. Através desse método calcula-se o coeficiente DFZ – do alemão *DurchsichtFarbZahl* – a partir da absorbância da amostra em apenas três comprimentos de onda: 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). Este método oferece como vantagem o fato de não necessitar de equipamentos sofisticados para a realização do ensaio e, portanto é muito utilizado nas medições de campo, onde geralmente não se dispõem desses equipamentos (Hao et al., 2000).

#### 2.5.2. Padrões de Lançamento

A resolução do CONAMA nº 357/05, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração. Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando as fiscalizações são feitas, como no caso do Paraná, exclusivamente em função das características do efluente.

Na Alemanha, o valor limite para lançamento direto ou indireto de efluentes em um corpo hídrico no que se refere ao parâmetro cor é fixado em termos do coeficiente DFZ. Este padrão de lançamento é fixado no Anhang 38 (Apêndice 38) do *Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV* (Quadro administrativo geral de regulamentação para águas residuárias) para produção e acabamento têxtil.

Os valores máximos permitidos na Alemanha para lançamento de indústrias têxteis estão listados na tabela 1. Calculados através da fórmula:

$$DFZ = \frac{A}{m} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

Onde: A = Absorbância em 436, 525 e 620 nm e m = caminho ótico em metros.

**TABELA 1.** PADRÕES DE LANÇAMENTO ALEMÃES PARA A INDÚSTRIA TÊXTIL: PARÂMETRO DE COR.

Parâmetro	Unidade	Padrão de lançamento
DFZ a 436 nm	m <sup>-1</sup>	7
DFZ a 525 nm	m <sup>-1</sup>	5
DFZ a 620 nm	m <sup>-1</sup>	3

FONTE: Anhang 38 Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV disponível em <http://www2.gtz.de/uvp/publika/English/vol248.htm> parâmetros de qualidade da água para reuso.

A Lei federal nº 9.433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país. É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reuso de água no processo produtivo torna-se uma meta a ser alcançada. Os efluentes oriundos de processos de tinturaria apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo: a qualidade requerida da água para o tingimento é alta em termos de ausência de cor. O processo de tratamento empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização.

A tabela 2 apresenta os parâmetros mais importantes de qualidade de água para utilização no processamento têxtil.

**TABELA 2.** EXIGÊNCIAS QUANTO À QUALIDADE DA ÁGUA INDUSTRIAL NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL.

Parâmetro	Unidade	WAHL et al., 1995	WIRTH, 1981	BECKMANN et al., 1983	EGBERS et al., 1983	SCHÄEFER, 1992
pH	-	6,5-7,5				
DQO	mg.L <sup>-1</sup>	20				
Impressão visual		-	incolor	Transparente, incolor	Transparente, incolor	-
Abs a 436 nm	m <sup>-1</sup>	-	<0,1	-	-	<0,05
Abs a 525 nm	m <sup>-1</sup>	-	<0,1	-	-	<0,05
Abs a 620 nm	m <sup>-1</sup>	-	<0,1	-	-	<0,05
Salinidade	g.L <sup>-1</sup>	-	-	<0,5	sem sal	<2
condutividade	µScm <sup>-1</sup>	60	-	-	-	-

FONTE: kammradt P. B. 2004.

## 2.6. TRATAMENTOS DE RESÍDUOS CONTENDO CORANTES

O processo de remediação de efluentes utilizado pela maioria das indústrias consiste em um pré-tratamento físico-químico, seguido de tratamento biológico, principalmente pelo sistema de lodos ativados (Freire et al., 2005).

### 2.6.1. Tratamentos Físicos

Os processos físicos são caracterizados pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (extração por solventes e adsorção), além de separação molecular, que utiliza membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (Barreto, 2001).

Em geral, o tratamento físico permite uma depuração dos efluentes. No entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. E nesta nova fase, embora o volume seja drasticamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes

encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (Freire et al., 2005).

### 2.6.2. Processos Biológicos

Os processos biológicos são, sem dúvida, os mais utilizados pelas indústrias, pela sua eficiência e a possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes e são processos baseados na nutrição de microorganismos pelo substrato a ser tratado. Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes (Freire et al., 2005). Esses processos são classificados como anaeróbios e aeróbios. Normalmente, a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente sistema de lodos ativados. Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistente ao tratamento biológico, o que necessariamente implica a liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos (Kang et al., 2000).

### 2.6.3. Tratamento Químico – Processos Oxidativos Avançados

Geralmente é utilizado associado a um outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico (Karrer et al., 1997). Esse tipo de tratamento é utilizado, por exemplo, no tratamento de água destinada ao consumo humano (Camel et al., 1998).

Dentre os processos químicos de tratamento podemos citar a incineração e a precipitação, que são bem discutíveis, visto que a precipitação, assim como os métodos físicos, promovem somente uma mudança de fase do composto, não eliminando completamente o problema ambiental. Já a incineração, além de ser cara, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (Freire et al., 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) surgiram da necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes. Os POA's estão baseados na geração do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ). Este radical é um poderoso agente oxidante ( $E = 2,8\text{V}$  em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio EPH) e altamente reativo, que pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos, e devido a esta alta reatividade é necessário que ele seja gerado *in situ*.

Existem várias formas de se gerar radicais hidroxila, tanto em fase homogênea como heterogênea, com ou sem assistência de sistemas de irradiação. As principais utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (Neyens et al., 2003). A tabela 3 apresenta um resumo dos processos mais importantes.

A aplicabilidade de catalisadores em processos heterogêneos orientados à degradação de compostos orgânicos já é estudada há quase 3 décadas. Desde então, vários materiais semicondutores foram testados, destacando os óxidos de titânio e zinco.

A utilização de semicondutores em solução, no entanto, necessita de um processo de remoção de partículas no final do processo, o que eleva o custo da aplicação (Hu, 2005). Por outro lado, quando imobilizados, estes apresentam perdas sensíveis de eficiência (Chiron et al., 1999).

**TABELA 3.** SISTEMAS TRADICIONAIS PARA A GERAÇÃO DE RADICAL HIDROXILA.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Catalisador/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletroquímico
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ou VIS	Fe <sup>+2</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoeletroquímico	

Sistemas baseados em processos eletroquímicos, apesar de eficientes no tratamento de poluentes orgânicos (Taucher et al., 2006), necessitam de aplicação de potencial externo, aumentando significativamente o custo do processo (Pereira et al., 2005).

Processos em fase homogênea talvez sejam os de maior viabilidade econômica, especialmente aqueles que empregam reagentes de baixo custo e não necessitam de energia elétrica ou radiação artificial.

## 2.6.4. Processos envolvendo Ferro

### 2.6.4.1. Sistema Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados, o sistema Fenton destaca-se como uma alternativa bastante promissora. Inicialmente descrito em 1894, o processo consiste na geração de radical hidroxila pela reação entre o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 3).



Por tratar-se de um processo simples de operar, sua aplicabilidade é bastante ampla, podendo ser empregado para o tratamento de efluentes de plantas industriais do ramo têxtil (Rodriguez et al., 2002), papelero (Torrades et al., 2003; Helmy et al., 2003), farmacêutico (Martinez et al., 2003), revelação de placas de raios-X (Stalikas et al., 2001), áreas contaminadas com resíduos de combustíveis (Tiburius et al., 2005), dentre outros.

Reações do tipo Fenton podem ocorrer também a partir da reação do peróxido de hidrogênio com íons férricos (equação 4). Embora possível, esta reação apresenta uma velocidade de decomposição do peróxido muito menor, apresentando assim uma eficiência na oxidação de compostos orgânicos bastante reduzida.

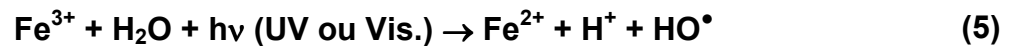


O principal inconveniente do processo é a necessidade do pH do meio reacional estar no máximo em 4, em valores superiores pode ocorrer a precipitação de oxi-hidróxidos férricos (Neyens e Bayens, 2003), essa dificuldade pode ser contornada utilizando espécies imobilizadas de ferro (Feng et al., 2006).

### 2.6.4.2. Sistema foto-Fenton

Estudos relatam que o sistema Fenton representa uma alternativa simples e eficiente para a descoloração de corantes reativos, porém sua capacidade de mineralização é bastante reduzida (Gutowska et al., 2006). Essa deficiência é contornada com o emprego de radiação (UV ou Visível), para complementação do processo (Equação 5). Em função da homogeneidade do sistema e da sua elevada

eficiência, o sistema foto-Fenton é uma alternativa bastante promissora para a implementação de sistemas de tratamento em grande escala. Destacando nesta técnica a possibilidade do emprego de radiação solar, fato este cada vez mais estudado e discutido devido ao aumento da eficiência do processo a um baixo custo. Sendo ainda possível utilizar-se de ligantes, como oxalato, cujos compostos de coordenação apresentam faixas de absorção de energia ainda mais amplas (absorvendo fortemente na região do visível) diminuindo assim a necessidade de energia em comprimentos de onda da região do ultravioleta, ou ainda em alguns casos aproveitar a presença de corantes fotosensibilizadores que também aumentam a faixa de absorção do meio contribuindo nos resultados finais (Jeon et al., 2004; García e Amat-Guerri 2005).



#### 2.6.5. Novas Tecnologias

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para a degradação de corantes têxteis, dentre as quais destacam-se as fundamentadas na utilização de ferro metálico (Deng et al., 2000; Ma et al., 2004). Trata-se de um agente de elevado poder redutivo ( $E^0 \text{ Fe}^0/\text{Fe}^{2+} -0,440\text{V}$ ), de baixo custo e fácil aquisição, que tem sido recentemente reportado em vários estudos relacionados com a degradação de compostos orgânicos de relevância. Dentro deste contexto, destacam-se os trabalhos que relatam a degradação redutiva de compostos nitro (Liao et al., 2003; Dombek et al., 2004) e haloaromáticos (Slater et al., 2002; Chen et al., 2001; Dombek et al., 2001), metais tóxicos (Lo et al., 2006) além de corantes do tipo azo (Zhang et al., 2005; Nam et al., 2000; Feng et al., 2000).

##### 2.6.5.1. Processos redutivos

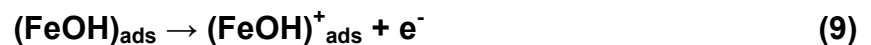
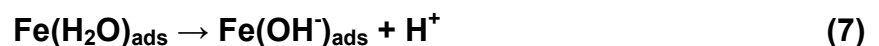
Apesar dos POA's mostrarem-se muito eficientes para a degradação de uma gama bastante grande de substâncias, estes enfrentam dificuldades quando os compostos apresentam centros deficientes de elétrons (Pereira et al., 2005), já que a reação do radical hidroxila com estes ocorre de maneira bem mais lenta. Por outro lado, os processos fundamentados na aplicação de radiação UV ou visível

apresentam-se pouco eficientes para a degradação de substratos que contenham grande quantidade de sólidos suspensos.

Tendo em vista estes problemas, uma alternativa bastante interessante para a degradação destes compostos de maior resistência é o emprego de ferro metálico, que apresenta um potencial de redução igual a -0,44V para o par redox  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$  (Atkins, 2001). Como fator colaborador, o sistema atua como fonte constante de íons ferrosos (Tang et al., 1996), os quais poderiam fundamentar reações posteriores do tipo Fenton.

Outro fator extremamente importante que favorece o emprego deste processo redutivo é o fato de ferro ser um reagente de baixo custo e realmente efetivo na degradação de contaminantes ambientais (Deng et al., 2000).

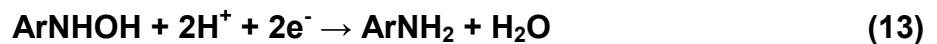
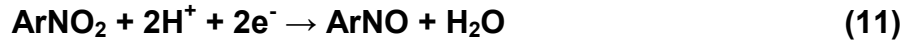
A principal seqüência de reações que ocorre a partir do ferro metálico está representada abaixo (Liao et al., 2003):



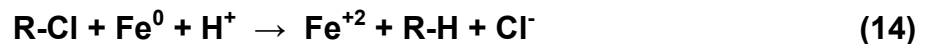
Além das reações de redução mediadas pela oxidação do  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$ , outras duas vias redutivas podem ocorrer em solução aquosa. Uma em função da oxidação de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Doong et al., 1998), e outra mediada por  $\text{H}_2$ , que surge da corrosão do  $\text{Fe}^0$  pela água (Choe et al., 2004; Westerhoff et al., 2003; Janda et al., 2004).

Por se tratar de um processo heterogêneo, é indispensável que as moléculas do contaminante entrem em contato com a superfície do Ferro (Chen et al., 2001; Tratnyek et al., 2001; Dombek et al., 2004; Keum et al., 2004; Tang et al., 1996). Desta forma, o processo é extremamente influenciado pela presença ou geração de espécies que possam se depositar na superfície do ferro, passivando-o (Tratnyek et al., 2001). Muitas vezes há necessidade de lavar a superfície com um ácido, de maneira a remover os óxidos de ferro ali depositados (Slater et al., 2002; Dombek et al., 2001; Liao et al., 2003). Remoções significativas de poluentes nitroaromáticos, nitratos ou organoclorados foram obtidas através do emprego de ferro metálico. Para

as substâncias nitradas ou com ligações duplas entre átomos de nitrogênio, a provável reação que ocorre é a redução à anilina, nitrosobenzeno, fenilhidroxilamina, amônia, aminas ou nitrogênio gasoso (equações 11-13), fruto direto da oxidação do ferro (Mu et al., 2004; Cao et al., 1999; Nam et al., 2000; Keum et al., 2004; Liao et al., 2003; Bell et al., 2003).



Para a remoção de átomos de cloro, se admite o mecanismo geral representado pela equação 14. Os compostos clorados normalmente apresentam duas vias principais para a remoção dos cloros, através de hidrogenólise, transferência seqüencial de um elétron, removendo o cloro e adicionando um átomo de hidrogênio provindo de uma molécula de água, ou pela  $\alpha$ -substituição, onde dois elétrons são adicionados e dois átomos de cloro são removidos (Loraine et al., 2001; Slater et al., 2002).

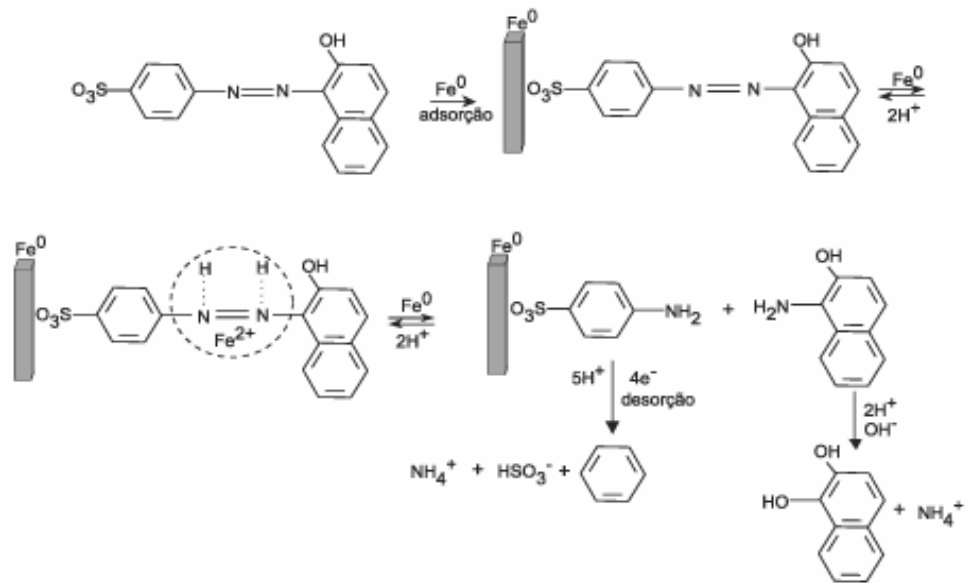


As reações de remoção de átomos de cloro, ou de redução de nitro compostos, são favorecidas pela presença de íons  $\text{H}^+$  no meio (meio ácido)(Cao et al., 1999).

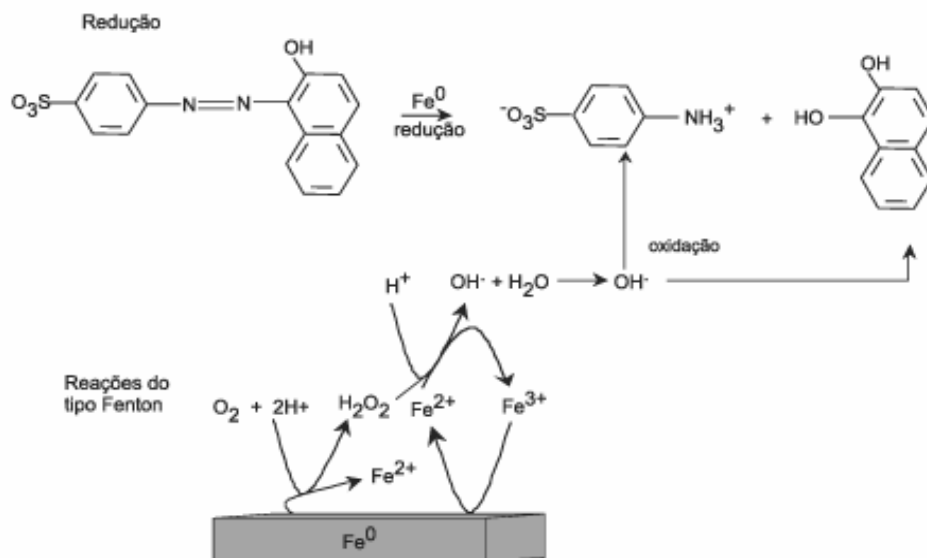
O processo envolvendo ferro metálico pode ser empregado tanto para a remoção *in situ* de poluentes de águas subterrâneas (por exemplo, através de paredes permeáveis), como para o tratamento de efluentes contaminados (Westerhoff et al., 2003).

Para corantes em meio ácido, entretanto, a reação ocorre preferencialmente por ataque da ligação azo pelos átomos de hidrogênio, produzidos como já descrito na literatura (Feng et al., 2000) a partir da oxidação do  $\text{Fe}^0$ .

As figuras 2 e 3 demonstram possíveis vias de degradação de azo corantes em processos redutivos baseados na utilização de ferro metálico, tanto em meios aeróbicos como anaeróbicos (Pereira et al., 2005).



**FIGURA 2.** MECANISMO ANAERÓBICO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO ÁCIDO II.



**FIGURA 3.** MECANISMO AERÓBICO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO ÁCIDO II.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho consiste no estudo da potencialidade do sistema redutivo fundamentado no uso de ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), em relação à degradação de corantes têxteis e a remediação de efluentes provenientes da indústria têxtil.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a potencialidade da lâ de aço comercial, como fonte de ferro metálico passível de utilização em processos redutivos de degradação.
  - Estudar a capacidade degradativa do processo redutivo, utilizando-se corantes padrão e sistemas de tratamento em batelada.
  - Estudar a capacidade degradativa de processos redutivos/oxidativos, viabilizados pela utilização de ferro metálico e peróxido de hidrogênio.
  - Estudar a capacidade degradativa de sistemas redutivos seguidos de processos do tipo Fenton, viabilizados pela geração preliminar de íons ferrosos.

Escolher o sistema de melhor desempenho, montagem de um sistema para tratamento contínuo e estudo de remediação de resíduos aquosos oriundos da Indústria têxtil.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

A estratégia adotada neste trabalho consistiu basicamente de três etapas. Na primeira, variáveis operacionais de relevância foram otimizadas por sistemas de planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se o corante preto reativo 5 como substrato modelo e sistemas de degradação em modo batelada. Seguidamente, os sistemas foram estudados de maneira mais aprofundada, utilizando-se misturas de corantes, varias configurações operacionais e diversos modos de integração entre processos redutivos e oxidativos. Finalmente, os sistemas de melhor desempenho foram utilizados em estudos de remediação de resíduos têxteis, oriundos de processos de tingimento de fibras.

A degradação de cada um dos substratos em estudo foi monitorada por espectroscopia UV-Vis e determinações de Carbono Orgânico total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

### 4.1. REAGENTES

Azo corantes, Preto Reativo 5 e Laranja Reativo 16 (ambos da Aldrich), foram utilizados em solução aquosa de 50 ou 100 mg.L<sup>-1</sup>. As estruturas químicas destes corantes são apresentadas na Figura 4.

Como fonte de ferro metálico foram utilizadas fibras de aço-carbono, comercialmente distribuídas como lã de aço (Assolan<sup>®</sup>). Objetivando retirar óxidos que depositam na sua superfície, as fibras foram previamente lavadas com solução aquosa de HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10% v/v).

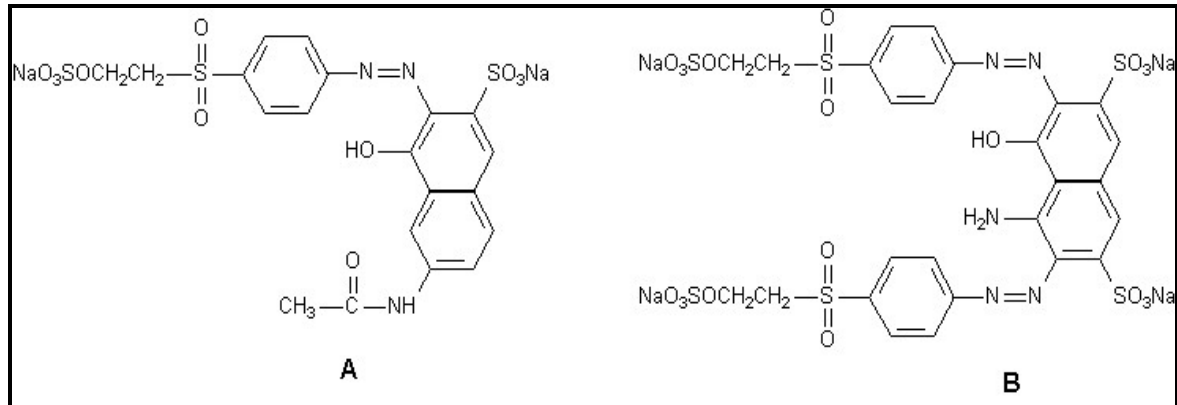
Peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil, 30% m/m) foi utilizado como recebido, sendo conservado sob refrigeração. A sua concentração foi verificada periodicamente por titulação permanganométrica.

Outros reagentes, como ácidos, bases e sais, foram de grau analítico p.a.

### 4.2. RESÍDUOS

Os efluentes utilizados neste estudo foram gentilmente fornecidos pela empresa New Jeans (Curitiba-PR). As amostras, contendo corantes não fixados durante o processo de tingimento, foram coletadas em frascos de polietileno de 1 L e

armazenadas em geladeira a 4° C, conforme descrito na NBR 9898 e 9897 (ABNT, 2004).



**FIGURA 4.** ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS CORANTES LARANJA REATIVO 16 (C.I. 17757) (A) E PRETO REATIVO 5 (C.I. 20505) (B).

### 4.3. METODOLOGIA DE TRATAMENTO

#### 4.3.1. Tratamentos Envolvendo Fibras de Lã de Aço Carbono

Os estudos de degradação foram conduzidos em escala de bancada, utilizando-se os modos batelada e contínuo. Para aplicação do sistema em batelada utilizaram-se recipientes com capacidade de 250 mL e sistema de agitação mecânica. O sistema de tratamento contínuo foi baseado na utilização de reatores cilíndricos com aproximadamente 100 mL de capacidade útil, recheados com lã de aço de diversos tamanhos, especificações e procedências. As amostras, contendo ou não peróxido de hidrogênio, foram inseridas no sistema por uma entrada lateral inferior, com ajuda de uma bomba peristáltica, com vazão de aproximadamente 15 mL.min<sup>-1</sup>. Uma representação esquemática do sistema é apresentada na Figura 5.

#### 4.3.2. Tratamentos Envolvendo Processos Fenton

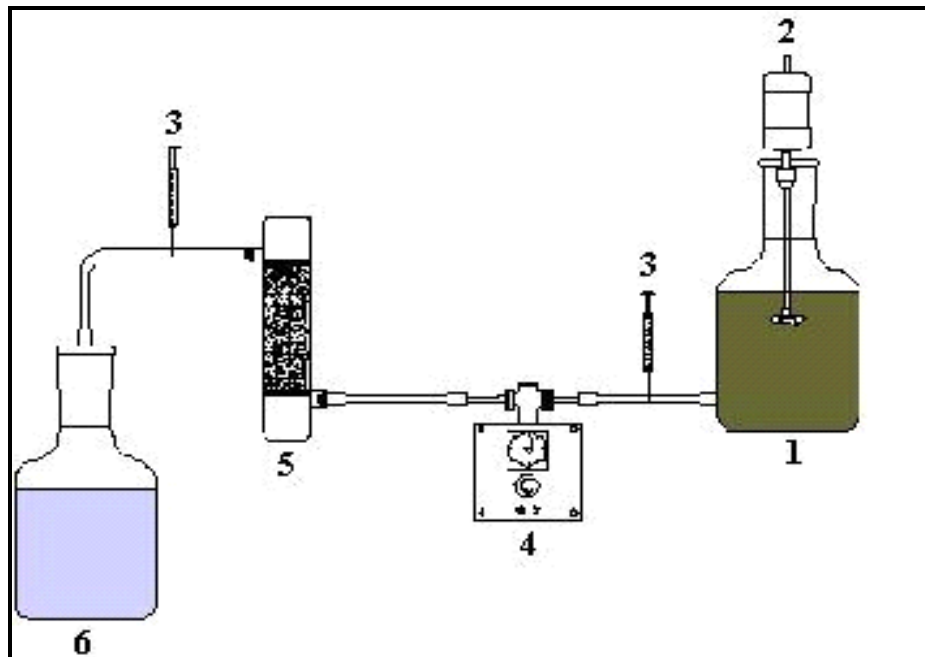
Os estudos envolvendo radiação artificial foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (250 mL de capacidade), equipado com refrigeração a água e sistema de agitação magnética. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo

protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. A radiação visível foi fornecida nas mesmas condições anteriores, com a lâmpada inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex. Nas Figuras 6 e 7 se apresenta uma representação esquemática do reator e uma fotografia do reator em operação, respectivamente.

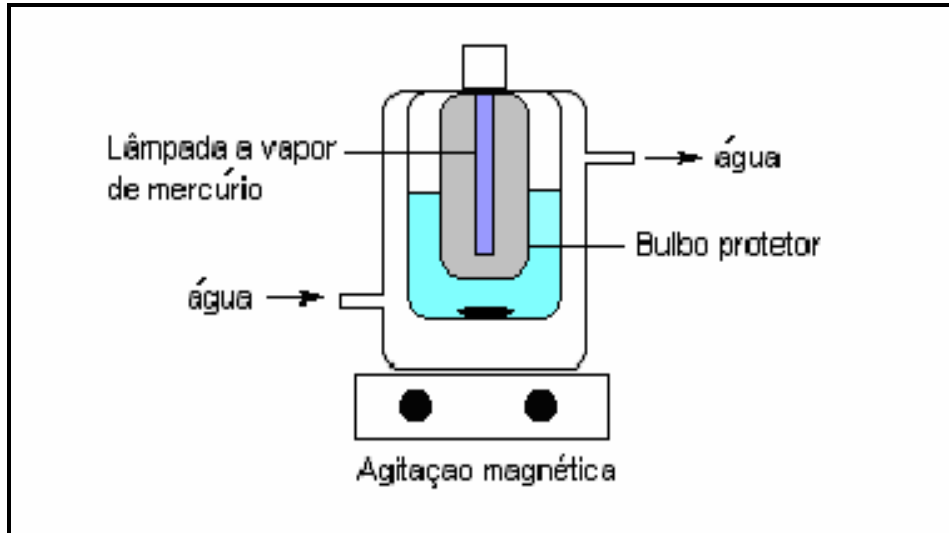
Os estudos envolvendo radiação solar foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada (250 mL de capacidade), equipado com agitação magnética. A radiação solar foi focalizada por um coletor solar parabólico revestido por alumínio. Um esquema do reator solar é apresentado na Figura 8 e uma fotografia do reator em operação na Figura 9.

Nestes reatores foram tratadas amostras de 250 mL, em valores otimizados de pH e de concentração de peróxido de hidrogênio

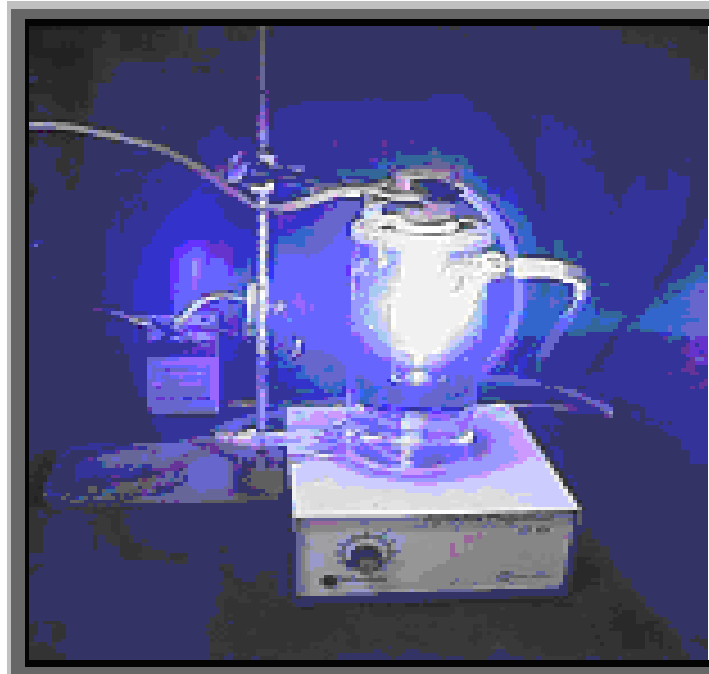
Em todos os casos, alíquotas foram tomadas em tempos convenientes, filtradas, quando necessário, em membrana (Millipore® 0,45  $\mu\text{m}$ ) e submetidas à análise.



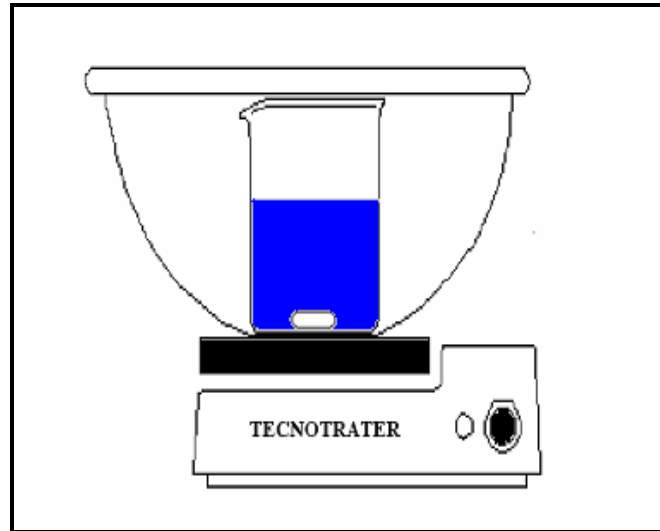
**FIGURA 5.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE TRATAMENTO EM COLUNA (1: Recipiente de amostra (2 L); 2: Sistema de agitação mecânica; 3: Pontos de coleta de amostra; 4: Bomba peristáltica; 5: Coluna recheada com lã de aço; 6: Recipiente de amostra tratada).



**FIGURA 6.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL.



**FIGURA 7.** FOTOGRAFIA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL.



**FIGURA 8.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO SOLAR.



**FIGURA 9.** FOTOGRAFIA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA OPERADO COM RADIAÇÃO SOLAR.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES

O rendimento fotônico apresentado pelos sistemas de irradiação utilizados, isto é, a fração de fótons incidentes que efetivamente é absorvida pelo sistema, foi determinada com auxílio do par actinométrico oxalato-uranila ( $C_2O_4^{2-}/UO_2^{2+}$ ), utilizando-se procedimento descrito na literatura (CURCÓ et al., 1996).

#### 4.5. FLUXO DE RADIAÇÃO

A intensidade da radiação solar foi monitorada com o auxílio de radiômetro Comedico, modelo CosmoLux UVAtest 3000, que avalia a região espectral entre 300 e 400 nm.

#### 4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE FERRO METÁLICO

As fibras comerciais de lã de aço carbono foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (espectrômetro SHIMADZU, modelo EDX-700), no Instituto de Química da UNICAMP.

Micrografias eletrônicas foram realizadas em um microscópio eletrônico (JEOL, JSM-6360LV), no Centro de microscopia da UFPR.

#### 4.7. CONTROLE ANALÍTICO

A eficiência dos sistemas de tratamento propostos foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

##### 4.7.1. Espectroscopia UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820nm), foram obtidos em espectrofotômetro HP 8452-A Diode array, utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho ótico.

##### 4.7.2. Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado em oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de  $CO_2$  por espectroscopia no infravermelho. Curvas de calibração foram preparadas a partir de

um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5-500 mg.L<sup>-1</sup>. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, na faixa compreendida entre 5 e 500 mg.L<sup>-1</sup>. O coeficiente de variação médio estabelecido para análises de COT foi de 2%.

#### 4.7.3. Peróxido de Hidrogênio Residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram determinados espectrofotometricamente, através de metodologia modificada a partir de procedimentos descritos por Oliveira et al., (2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 a 400 mg.L<sup>-1</sup> e desvios padrão típicos da ordem de 2 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 4.7.4. Determinação de Fe<sup>n+</sup>

As determinações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> foram realizadas através de metodologia baseada na complexação do Fe<sup>2+</sup> com 1,10-fenantrolina, segundo APHA -3500 – Fe D APHA, 1995. O teor de Fe<sup>2+</sup> é determinado diretamente, enquanto a concentração de Fe<sup>3+</sup> é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com 1,10-fenantrolina, formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica elaborada com sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração compreendida entre 0,4 e 4 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 4.7.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a altas temperaturas em meio ácido com a utilização de um catalisador (sulfato de prata). As determinações foram feitas de acordo com o procedimento descrito por Freire et al., (1998). Esse método foi adotado devido à capacidade de suportar a interferência de altas concentrações de cloretos (6000 mg.L<sup>-1</sup>), e por

necessitar de um volume pequeno de amostra, conseqüentemente gerando um menor volume de resíduo.

As análises são realizadas adicionando ao frasco de digestão 2,0 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora contendo dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio, e 3,0 mL de solução catalítica de sulfato de prata em ácido sulfúrico. A função do sulfato de mercúrio é evitar a possível interferência de substâncias como cloretos. A mistura é aquecida a  $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 120 minutos. Após o resfriamento, a absorbância da amostra é medida em 600 nm.

A DQO da amostra é obtida por interpolação na curva analítica, expressa em  $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ , preparada a partir de padrão de biftalato de potássio na faixa compreendida entre 100 e 800  $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ . Para amostras com DQO superior a 800  $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$  foram utilizadas alíquotas diluídas.

O desvio padrão típico desta determinação foi da ordem de 12%.

#### 4.7.6. Determinação de Cloretos

A determinação de íons cloreto foi realizada conforme metodologia padrão (APHA-4500B, 1995), fundamentada no método de Mohr. O limite inferior da quantificação de cloretos através desta metodologia foi estabelecido em  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### 4.7.7. Biodegradabilidade Inerente (teste de Zahn-Wellens)

O teste Zahn-Wellens foi adaptado em 1981, como Diretriz OECD 302 B para determinar biodegradabilidade inerente (Método OECD, 1996). Uma mistura contendo a substância de teste, nutrientes minerais (relacionado com a determinação de Demanda Química de Oxigênio), e uma quantidade relativamente grande de lodo ativado (concentração bacteriana de  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em meio aquoso é agitada e aerada, a  $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$  na ausência de luz ou com luz difusa, por até 28 dias. Um controle, contendo lodo ativado e nutrientes minerais, mas sem nenhuma substância de teste, é processado em paralelo.

A biodegradabilidade é avaliada em função da diminuição do teor de matéria orgânica, por determinação do teor de carbono orgânico dissolvido (COD).

O lodo ativado foi proveniente da estação de tratamento de efluentes Belém (Curitiba).

#### 4.7.8. Fluorescência de Raios-X

As medidas de fluorescência de raios-X de energia dispersiva foram gentilmente realizadas pela Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (IQ, UNICAMP), em equipamento Shimadzu-EDX 700.

#### 4.7.9. Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio JEOL, com as amostras suportadas em fitas de Cu. Foram utilizados aumentos de 50, 500 e 2000 vezes.

### 4.8. CARACTERIZAÇÃO DA COR DOS EFLUENTES

Neste trabalho, a avaliação da cor foi realizada por meio de três metodologias. A primeira é fundamentada em medições e absorbância no comprimento de onda de absorção máxima, a segunda na avaliação da área espectral integrada (Kwok et al., 2001) e a terceira no fator DFZ, para comprimentos de onda de 436, 525, 620 nm, conforme descrito na norma alemã DIN 7887/1994.

#### 4.8.1. Absorbância Integrada

Geralmente, efluentes provenientes das etapas de tingimento apresentam forte coloração, o que faz com que não haja um máximo de absorbância bem definido, mas uma grande faixa de absorção entre 370 e 800 nm (Kwok et al., 2001).

A redução da cor foi avaliada em termos da redução percentual da área espectral, integrada entre comprimentos de onda de interesse.

#### 4.8.2. Coeficiente de Cor (DFZ)

O procedimento para a determinação do índice de cor é descrito pela norma alemã DIN 7887/1994. As amostras do efluente e as alíquotas do efluente após tratamento foram analisadas espectrofotometricamente, utilizando-se cubetas de quartzo de 0,01 m de caminho ótico, nos comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm. O coeficiente de cor DFZ é calculado de acordo com a expressão apresentada a seguir:

$$DFZ = \frac{A}{m} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

Onde: A = Absorbância em 436, 525 e 620 nm e m = caminho ótico em metros.

Esta metodologia foi utilizada em razão da sua simplicidade de execução, por se tratar de um procedimento padrão de lançamento de efluentes coloridos na Alemanha e em função de não existirem parâmetros similares na legislação brasileira.

Na literatura especializada ainda encontra-se valores de absorbância em 436, 525 e 629 como parâmetros de controle (Selcuk, 2004) e como parâmetros de qualidade, que podem ser adotados em situações em que o efluente é reutilizado no próprio processo industrial (Menzel e Bock, 2003).

#### 4.9. TRATAMENTO E DESCARTE DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos gerados durante a realização deste trabalho foram (ou serão) tratados convenientemente, a fim de garantir um descarte seguro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE AÇO.

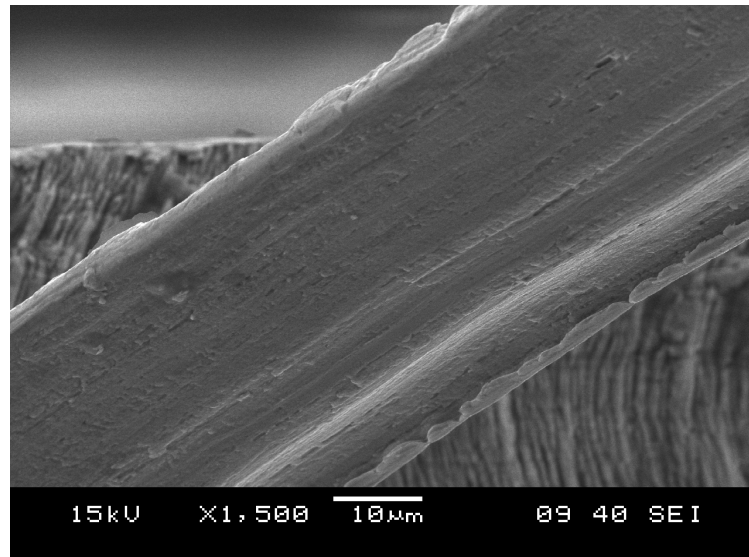
A composição de quatro tipos de fibras de aço carbono, comercialmente disponíveis como lã ou palha de aço, foram avaliadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando-se uma rotina semiquantitativa que prescinde de padrões de calibração (sistema de parâmetros fundamentais). Os resultados (Tabela 4) indicam que, com exceção da marca Buchinox, que apresentou apenas 66,5% de ferro, existe uma grande homogeneidade na composição das fibras das outras marcas analisadas, as quais são essencialmente constituídas de ferro (> 98%) e baixas concentrações de espécies que complementam a formulação do aço. Para a condução deste trabalho foi escolhida a marca Assolan, simplesmente em função de fatores econômicos e relacionados à facilidade de aquisição.

**TABELA 4.** CARACTERIZAÇÃO DE LÃS DE AÇO COMERCIAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

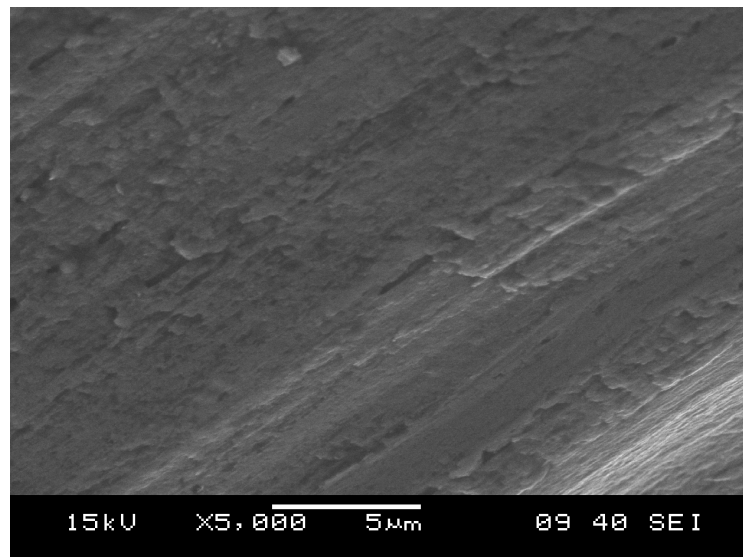
MATERIAL	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL								
	Fe	Mn	S	Ca	Cr	P	Cu	C	Ni
Mágica Bom-Bril	98,15	0,79	0,28	0,24	0,13	0,11	0,05	0,1	-
Bom-Bril	98,53	0,8	0,13	0,12	0,11	-	0,04	0,1	-
Assolan	98,64	0,8	0,19	0,09	-	-	0,05	0,1	-
Buchinox	66,49	1,79	0,35	-	18,69	0,17	0,45	0,1	10,21

Micrografias eletrônicas da superfície das fibras foram realizadas, principalmente com o objetivo de verificar mudanças estruturais ocasionadas pela sua utilização em tratamentos redutivos. Neste estudo, um alto grau de homogeneidade foi observado nas fibras originais (Figuras 10 e 11), enquanto que significativa corrosão foi verificada nas fibras utilizadas no tratamento de soluções aquosas de corantes têxteis, em pH ácido (Figuras 12 e 13). Nestas últimas é possível observar a formação de depósitos, provavelmente óxidos, decorrentes da

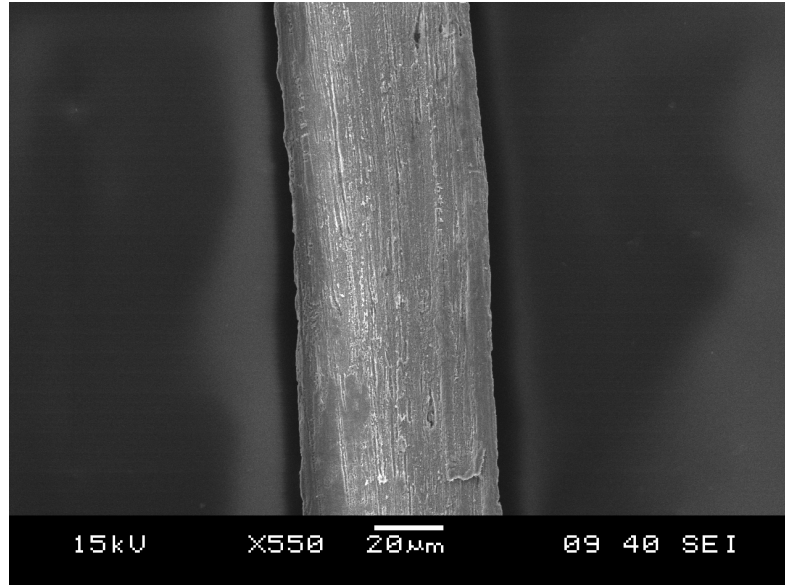
oxidação do ferro metálico. Trata-se de uma observação relevante, uma vez que evidencia a participação da fibra em um processo de transferência de elétrons, condição fundamental para a redução dos substratos orgânicos estudados. Em contrapartida, a formação destes depósitos implica na passivação da superfície, o que costuma dificultar o prosseguimento do processo (Dombed et al., 2001; Slater et al., 2002).



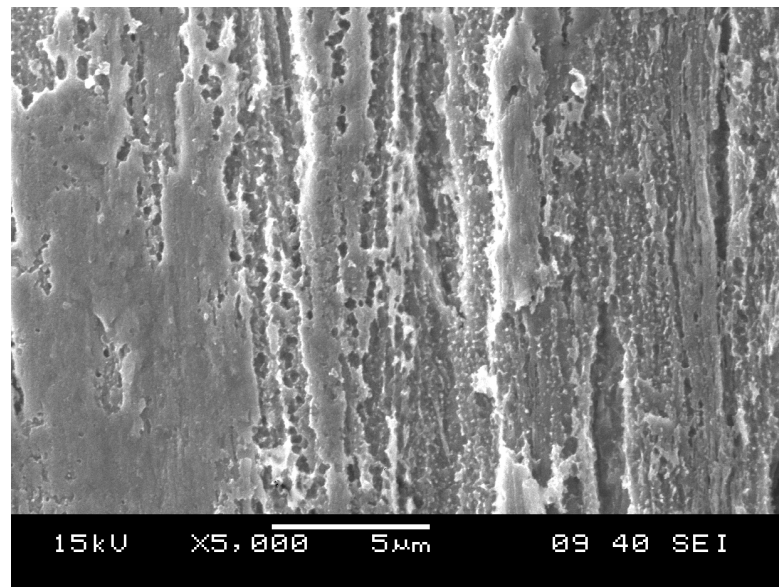
**FIGURA 10.** MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL SEM USO (AUMENTO DE 1500 VEZES).



**FIGURA 11.** MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL SEM USO (AUMENTO DE 5000 VEZES).



**FIGURA 12.** MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL APÓS USO EM PROCESSOS REDUTIVOS (AUMENTO DE 1500 VEZES).

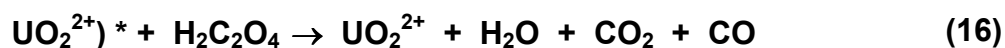


**FIGURA 13.** MICROGRAFIAS DA FIBRA DE AÇO CARBONO COMERCIAL APÓS USO EM PROCESSOS REDUTIVOS (AUMENTO DE 5000 VEZES).

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES

O reagente utilizado para este experimento foi preparado a partir de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , previamente seco a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas, e  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , na proporção molar 6:1.

A absorção de um quantum de luz ativa o íon uranilo, levando-o a um estado eletronicamente excitado que, posteriormente, transfere a sua energia para uma molécula de ácido oxálico que se decompõe de acordo com as reações apresentadas abaixo. Trata-se de uma reação conhecida, que apresenta um rendimento quântico de 0,5, na faixa espectral compreendida entre 200 e 436 nm.



A reação actinométrica foi conduzida nos reatores estudados, nas mesmas condições em que foram utilizados nos estudos de degradação. A concentração de oxalato remanescente foi determinada por titulação permanganométrica.

Na Tabela 5, apresenta-se uma breve descrição dos reatores e o valor da eficiência fotônica determinado para cada sistema.

**TABELA 5. ACTINOMETRIA DOS REATORES ESTUDADOS**

<b>RADIAÇÃO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>EFICIÊNCIA FOTÔNICA</b>
Artificial	250 mL, lâmpada à vapor de mercúrio (125 W), agitação, resfriamento.	$9,7 \cdot 10^{-5} \text{ E.s}^{-1}$
Solar	250 mL, agitação, teste realizado com tempo bom (céu aberto com poucas nuvens e média da radiação UV-A incidente de $38 \text{ W.m}^{-2}$ ) no mês de outubro, das 11:00 às 12:00 horas.	$1,01 \cdot 10^{-5} \text{ E.s}^{-1}$

### 5.3. ESTUDOS PRELIMINARES

Inicialmente, com o objetivo de verificar a potencialidade da utilização de ferro metálico na degradação de soluções aquosas contendo azo corantes e identificar as principais variáveis do sistema, estudos de degradação foram conduzidos no modo batelada.

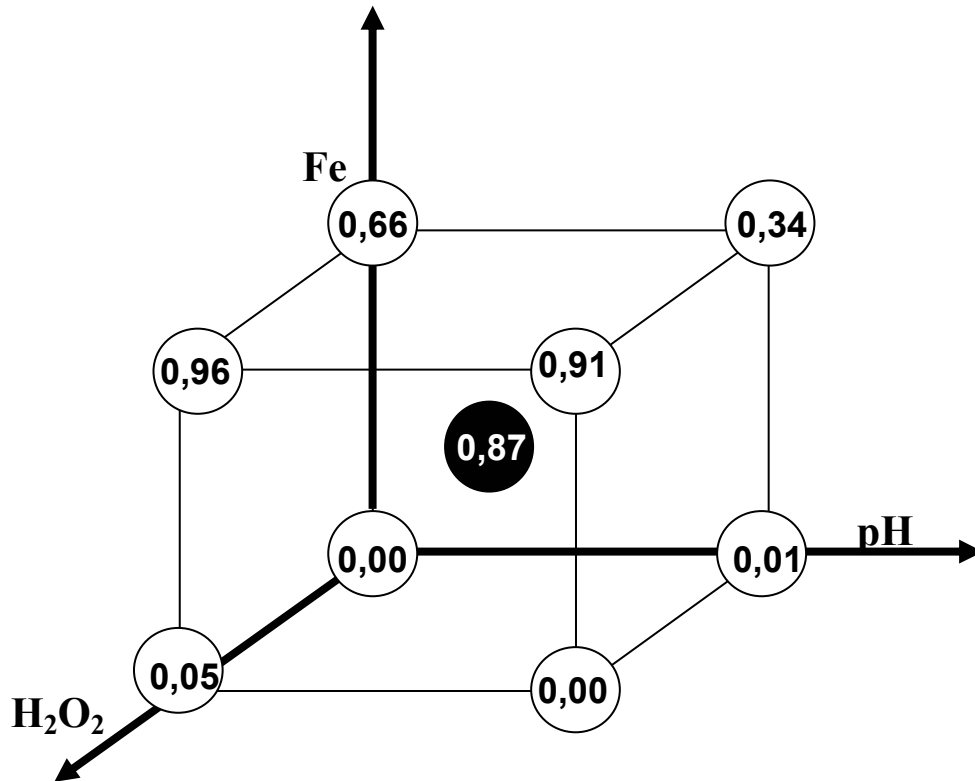
Com o intuito de verificar as diferenças existentes entre o processo redutivo, mediado por ferro metálico, e a oxidação assistida por radical hidroxila (processo Fenton), um estudo preliminar *via* planejamento fatorial foi realizado. Este procedimento é cada vez mais utilizado em estudos desta natureza, uma vez que permite a avaliação de efeitos antagônicos e sinérgicos, com grande praticidade (Peralta-Zamora et al., 2005).

A partir deste planejamento ( $2^3$  com um ponto central em triplicata) o efeito das variáveis pH, massa de ferro e concentração de  $H_2O_2$  foi avaliada, em relação à descoloração do corante modelo Preto Reativo 5. Todos os experimentos foram realizados em sistema de batelada com agitação, utilizando-se 100 mL de corante, em concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Monitorando-se a descoloração [ $1-(A_b/A_{b_0})$ ] em 594 nm (absorção máxima do corante) após 1 minuto de tratamento, obtiveram-se os resultados apresentados na forma de um diagrama de interpretação geométrica, na Figura 14.

Calculando-se os efeitos da maneira tradicional (Barros Neto et al., 2002), observa-se que  $H_2O_2$  e  $Fe^0$  apresentam elevados valores (0,23 e 0,70, respectivamente), o que indica que mudanças nestes parâmetros, dos níveis inferiores para os níveis superiores, implicam em significativos aumentos na capacidade de descoloração do sistema. Adicionalmente, observa-se que na ausência de ferro nenhum processo degradativo ocorre (face inferior do cubo), enquanto que na ausência de peróxido (fase posterior do cubo), o processo somente é relevante para as maiores concentrações de ferro. Este fato indica uma forte interação entre ambas variáveis (efeito combinado  $H_2O_2 \times Fe^0$ : 0,21), o que sugere uma promissora potencialidade do processo combinado. O efeito do pH é significativo (-0,10), sendo que o sinal negativo indica que melhores resultados de descoloração podem ser obtidos quando o sistema opera em pH mais baixo.

Em geral, é possível observar que baixos valores de pH favorecem o processo redutivo (vértice superior da face posterior do cubo) e combinado (vértice

superior da face anterior do cubo), resultado coerente com os antecedentes reportados na literatura (Deng et al., 2000 e Tang et al., 1996). Finalmente, em baixos valores de pH o processo redutivo permite uma descoloração da ordem de 66%, enquanto que o processo combinado leva a descolorações superiores a 95%, em tempos de reação de 1 min.



**FIGURA 14.** REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO NO ESTUDO EXPLORATÓRIO PRELIMINAR EM TRÊS NÍVEIS:  $[H_2O_2]$ : 0 – 50 – 100  $mg.L^{-1}$ ;  $[Fe]$ : 0 – 0,5 – 1,0  $g.L^{-1}$ ; pH: 2 – 3 – 4. PRINCIPAIS EFEITOS:  $H_2O_2 = 0,23 \pm 0,02$ ;  $Fe = 0,70 \pm 0,02$ ;  $pH = -0,10 \pm 0,02$ ; E  $H_2O_2 \times Fe = 0,21 \pm 0,02$ .

Uma vez que uma maior capacidade de degradação foi observada no sistema que combina ferro metálico e peróxido de hidrogênio, o processo foi aplicado a uma amostra constituída por dois corantes do tipo azo (preto reativo 5 e laranja reativo 16, 50  $mg.L^{-1}$  cada um) em pH 2,0. Desta vez, utilizou-se um reator contínuo recheado com 10 g de lã de aço, sendo  $H_2O_2$  adicionado ao substrato (mistura de corantes) perfazendo uma concentração de 100  $mg.L^{-1}$ , essa amostra (2 L) foi então bombeada para o reator com vazão de 15  $mL.min^{-1}$ , o que implica um tempo de residência de aproximadamente 6 min. Alíquotas foram coletadas a cada 2 min e

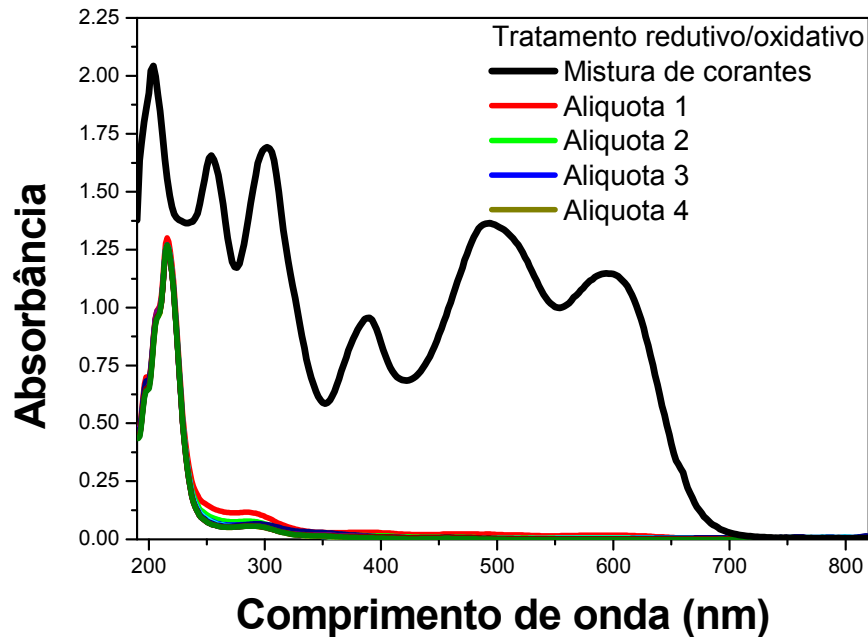
submetidas a controle espectrofotométrico, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 15.

Na seqüência de espectros apresentada na Figura 15, observa-se que após a passagem do substrato pela coluna contendo ferro metálico as alíquotas retiradas apresentam uma completa eliminação dos sinais correspondentes aos grupos cromóforos que caracterizam as moléculas de corante (350-650 nm), assim como uma remoção bastante significativa das estruturas aromáticas que absorvem fortemente na região centrada em 300 nm. A intensa banda residual centrada em 218 nm poderia indicar a presença de um fragmento molecular que não pode ser degradado nas condições experimentais utilizadas. Entretanto, espécies iônicas de ferro também absorvem fortemente nesta região, o que dificulta a interpretação deste resultado. Expressando-se os resultados na forma de área espectral integrada (Figura 16) a capacidade degradativa do sistema fica ainda mais evidente. Monitorando-se entre 350 e 700 nm, região em que absorvem todos os grupos cromóforos, observa-se que todas as amostras foram descoloridas de maneira praticamente completa. Adicionalmente, observa-se que tempos de residência como os praticados (6 min) são suficientes para promover uma eficiente degradação das espécies químicas responsáveis por aproximadamente 80% do sinal espectroscópico registrado entre 190-700 nm.

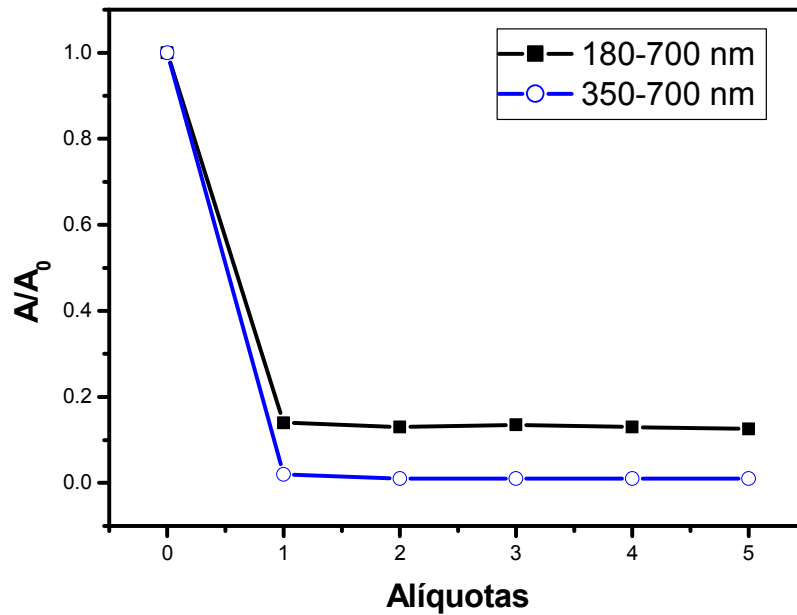
Admitindo-se que o sinal espectroscópico representa grande parte da matriz orgânica em estudo, a sua redução em valores próximos a 85% sugere uma eficiente degradação de grande parte das funções que lhe são características. Trata-se de um antecedente relevante, principalmente levando-se em consideração a resistência destes substratos frente aos processos de remediação convencionais. Ressaltando aqui que nessa etapa temos um processo redutivo/oxidativo ocorrendo, ou seja, processos redutivos e oxidativos ocorrendo simultaneamente dentro da coluna.

Uma vez que o processo envolve a liberação de íons ferrosos (processo redutivo) e a sua transformação em íons férricos (processo oxidativo), o monitoramento do teor de ferro em solução mostra-se bastante relevante. Nas condições experimentais praticadas, aproximadamente  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro total são liberados na solução, valor bastante superior ao limite imposto pela resolução CONAMA 357 para descartes em corpos d'água ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Obviamente que a

correção de pH, que se faz necessária para cumprir com estes padrões de lançamento, permitiria remover de maneira praticamente completa o ferro solúvel. Entretanto, a produção de lodos não é uma alternativa atrativa, em razão do elevado custo da sua disposição final.

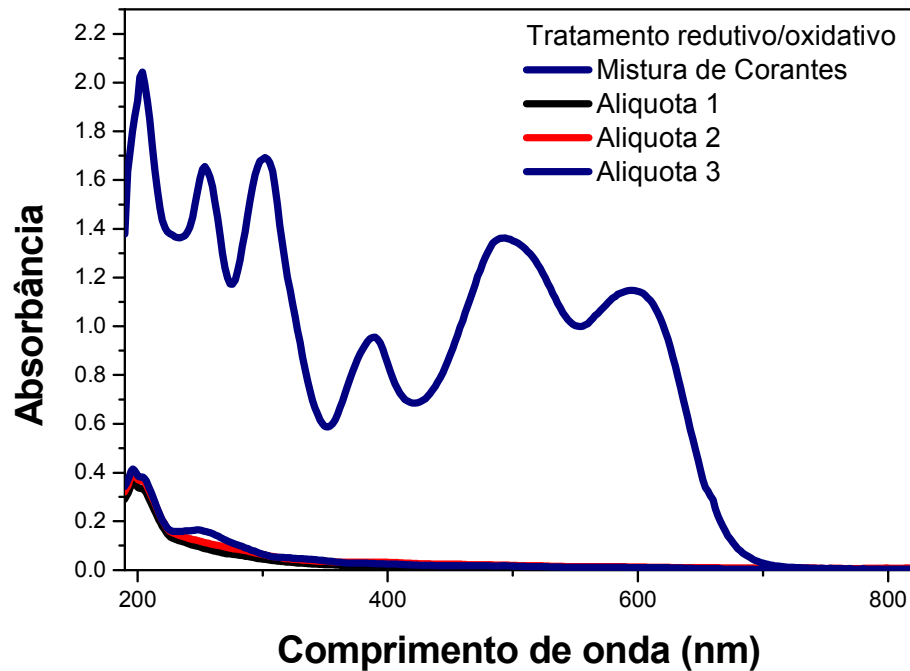


**FIGURA 15.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH 2. CORANTES PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$  CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA.

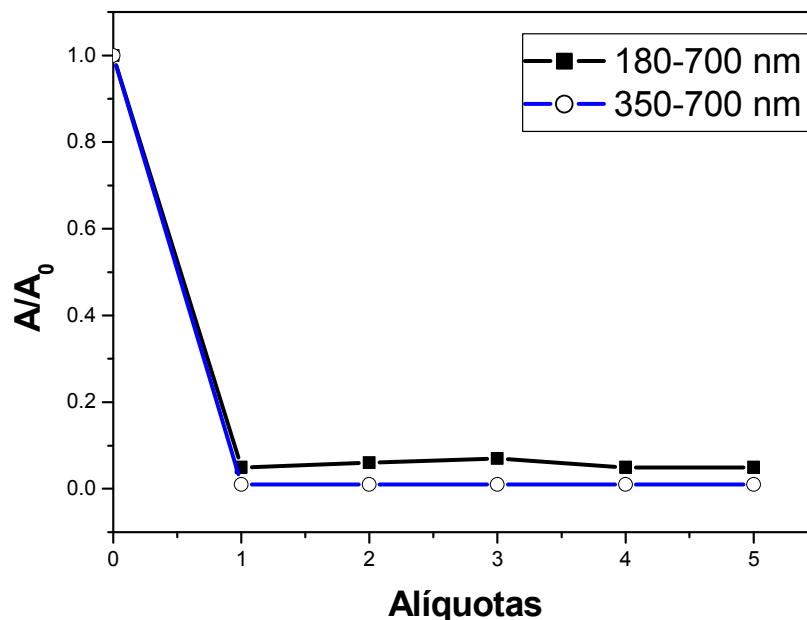


**FIGURA 16.** REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH2 (ÁREA ESPECTRAL FINAL/ ÁREA ESPECTRAL INICIAL). CORANTES PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$  CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA.

Para contornar este problema, o processo foi aplicado em pH próximo à neutralidade ( $7 \pm 0,5$ ). Mesmo sacrificando-se a eficiência do processo, esta modificação poderia trazer vantagens adicionais, representadas pela diminuição do teor de ferro solúvel e pela não necessidade de correção de pH no final do processo. Nestas condições o processo se deu de maneira satisfatória, permitindo a obtenção de resultados bastante similares (Figuras 17 e 18) aos observados em pH 2. Desta vez, a concentração de íons ferrosos não ultrapassou o valor de  $12 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto que o teor de íons férricos se manteve em valores próximos a  $4 \text{ mg.L}^{-1}$ . A redução do teor de ferro solúvel total para níveis compatíveis com a legislação vigente, junto com a completa ausência de peróxido de hidrogênio residual, são fatores de extrema relevância, uma vez que garantem a não inclusão de substratos de natureza poluente. Adicionalmente, é importante salientar que a presença de íons ferrosos em concentrações da ordem de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  permitiriam a aplicação de um processo Fenton adicional, caso a degradação de outros substratos resistentes seja necessária.



**FIGURA 17.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH 7. CORANTE PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$  CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA.



**FIGURA 18.** REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO EM pH7 (ÁREA ESPECTRAL FINAL/ ÁREA ESPECTRAL INICIAL). CORANTES PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16 ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$  CADA UM). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). ALIQUOTAS RETIRADAS A CADA 2 MINUTOS APÓS A PASSAGEM PELA COLUNA.

A manutenção de uma elevada eficiência de degradação em elevados valores de pH pode parecer contraditório. Entretanto, antecedentes da literatura sugerem que a reação é favorecida em uma ampla faixa de pH, uma vez que  $\text{Fe}^{2+}$  é continuamente formado a partir de ferro metálico, reagindo com peróxido de hidrogênio antes de qualquer processo de precipitação (Bergendahl et al., 2004).

#### 5.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE MODELO

Confirmada a capacidade da lã de aço para atuar como fonte de ferro em processos redutivos e oxidativos, estudos sistemáticos foram conduzidos para otimizar separadamente cada sistema, assim como para investigar o efeito de outras variáveis operacionais (ex. efeito da radiação). Todos estes estudos foram realizados no modo contínuo (vazão de aproximadamente  $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), utilizando-se soluções aquosas do corante modelo preto reativo 5 ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

##### 5.4.1. Processos redutivos

Parâmetros experimentais relevantes (pH, massa e gramatura da lã de aço) foram otimizados utilizando-se sistemas de planejamento fatorial de experimentos. Neste estudo, o efeito das variáveis foi investigado em dois níveis, o que configura um planejamento fatorial  $2^3$ , acrescido de um ponto central ensaiado em sextuplicata (Tabela 6). Uma vez que o sistema proposto visa à degradação de corantes, a resposta utilizada foi a diminuição da área espectral registrada entre 350 e 700 nm, expressa na forma de um quociente entre área final e inicial ( $1 - [A/A_0] \times 100$ ). Adicionalmente, foi monitorado o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  liberado durante o processo, de maneira a verificar condições que permitam um máximo de degradação, acompanhado de liberação de ferro compatível com os limites impostos pela legislação vigente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, e levando-se em consideração os efeitos calculados a partir deles, verifica-se que as maiores taxas de degradação são viabilizadas por uma maior massa do material, constituído por fibras de menor espessura (Tipo 1). Trata-se de um resultado esperado, coerente com os antecedentes reportados na literatura, principalmente levando-se em consideração o caráter heterogêneo do processo (Deng et al., 2000 e Cao et al.,

1999). Por outro lado, o efeito do pH é bastante discreto, confundindo-se com o desvio padrão típico observado na análise em sextuplicata (2,0%). Esta última observação é contrária ao normalmente exposto na literatura, na qual se associa uma maior eficiência de degradação a baixos valores de pH (Deng et al., 2000 e Chen et al., 2001). Entretanto, uma comparação entre os resultados do experimento 3 e 7 evidenciam a existência de poucas diferenças na eficiência de degradação em meio ácido e neutro.

Uma vez que a eficiência de degradação não é significativamente sacrificada em pH neutro, ao passo que a liberação de íons ferrosos pode ser bastante diminuída, as condições do experimento 7 foram selecionadas para estudos posteriores.

**TABELA 6.** RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>3</sup>.

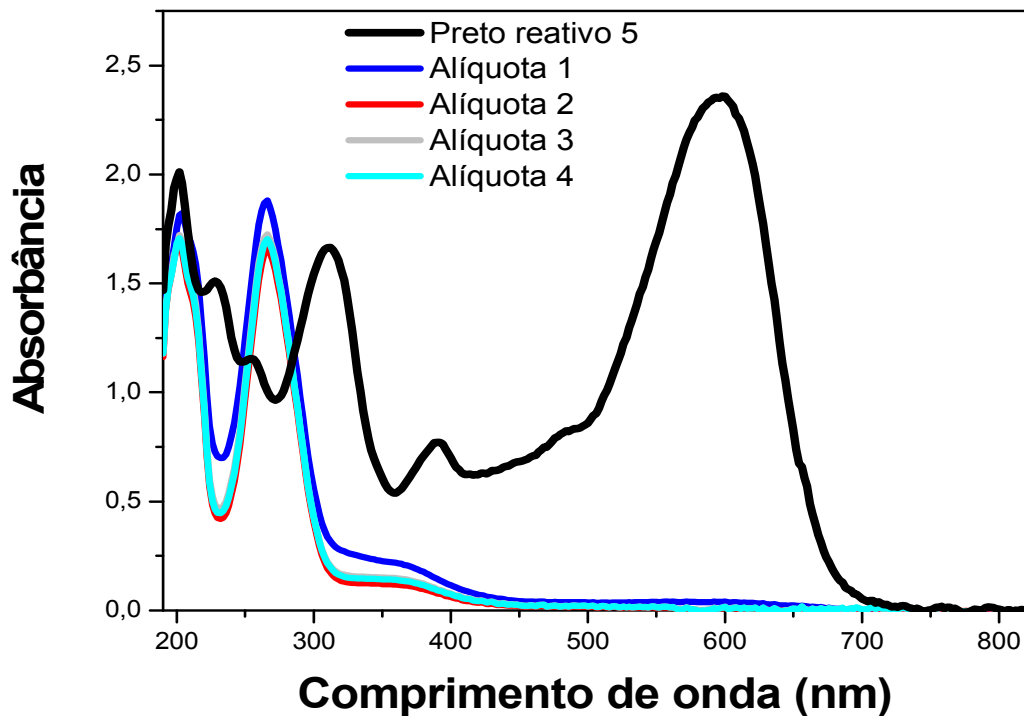
<b>VARIÁVEL</b>	<b>Nível (-)</b>		<b>Nível (0)</b>		<b>Nível (+)</b>	
Tipo de Fe (espessura mm)	Tipo 1 (0,0054)		Tipo 2 (0,0110)		Tipo 3 (0,0189)	
Massa (g)	3		6		10	
pH	3		5		7	
Experimento	Variáveis			Respostas		
	Tipo de Fe	Massa Fe (g)	pH	A/A <sub>0</sub> (%)	Fe <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	
1	1	3	3	93,6	7,1	
2	3	3	3	70,0	28,3	
3	1	10	3	98,5	8,7	
4	3	10	3	94,6	33,4	
5	1	3	7	92,4	1,0	
6	3	3	7	66,0	2,5	
7	1	10	7	96,3	1,1	
8	3	10	7	93,8	12,8	
Ponto central	2	6	5	92,0	2,4	

EFEITOS PRINCIPAIS PARA A RESPOSTA A/A<sub>0</sub>: TIPO DE Fe: -14,1 +/- 2,0; MASSA DE Fe: 15,3 ± 2,0; pH: 2,1 ± 2,0.

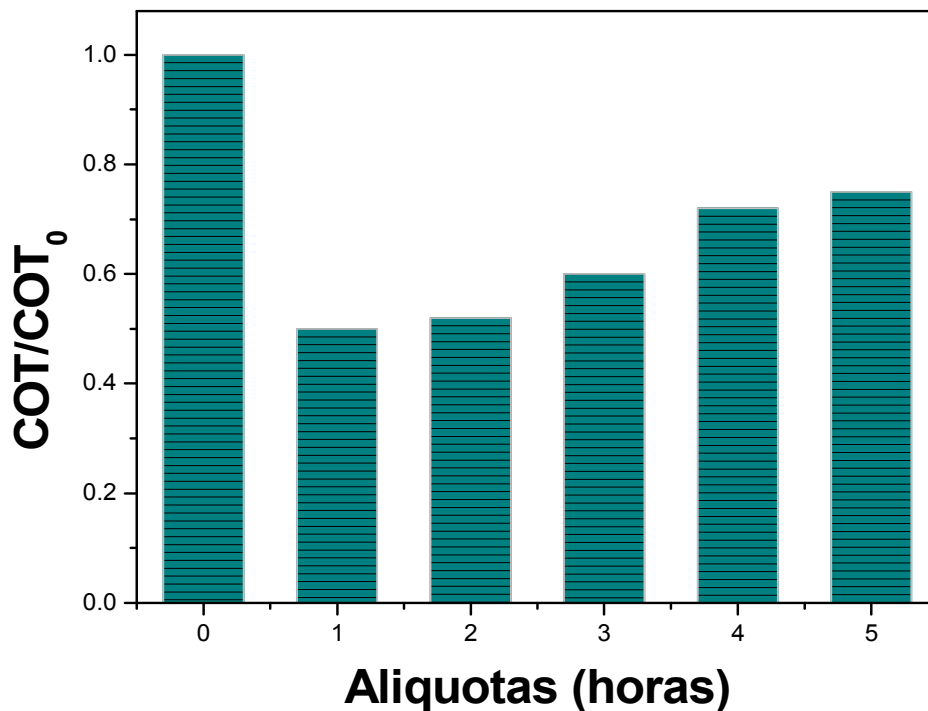
Operando o sistema nas condições previamente otimizadas, e monitorando o processo por espectroscopia UV-Vis, é possível observar que o tempo de residência de aproximadamente 6 min é suficiente para degradar os cromóforos responsáveis pela forte absorção observada entre 350 e 700 nm (Figura 19). As estruturas aromáticas, que absorvem fortemente na região próxima a 300 nm são igualmente degradadas com eficiência, restando apenas um sinal residual atribuído ao íon ferroso e aos subprodutos do processo de degradação.

A mineralização efetiva do substrato foi avaliada monitorando-se o teor de carbono orgânico total (COT). Os resultados (Figura 20) indicam uma eficiência inicial da ordem de 50%, eficiência esta que é reduzida a praticamente à metade durante o transcurso de 5 h de tratamento contínuo. A diminuição da eficiência provavelmente esteja relacionada com a passivação do ferro metálico por deposição de óxidos, fator este que pode ser contornado pela lavagem com soluções levemente aciduladas.

De acordo com os relatos de Feng et al., (2000), que trabalhou com a redução e oxidação de azo corantes, o pico de absorção centrado em 310 nm (Figura 19) é característico do anel naftalênico, enquanto que o pico em 230 nm é atribuído ao anel benzênico, ambas estruturas presente no corante modelo (Figura 4). Após o processo redutivo surge um intenso pico em 260 nm que o autor atribui ao benzeno multi-substituído (ex. ácido benzeno di-carboxílico), produzido pela quebra do anel naftalênico. Esse mesmo trabalho informa que quando as ligações azo não são destruídas, mas apenas hidrogenadas ( $\text{Ar} - \text{NH} - \text{NH} - \text{Ar}'$ ), surge um pico de absorção em 245 nm. A inexistência deste sinal nas nossas condições experimentais desse trabalho confirmaria a completa destruição das ligações azo.



**FIGURA 19.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 7. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO.



**FIGURA 20.** REDUÇÃO DO COT DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 7. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO.

#### 5.4.2. Processos combinados

Dentro do contexto da remediação de efluentes industriais resistentes é possível perceber uma tendência pela associação de tecnologias, de maneira a permitir que as vantagens apresentadas por um processo complementem os inconvenientes do outro. Neste trabalho, a potencialidade de integração dos processos redutivos e oxidativos foram avaliadas, principalmente em razão do processo redutivo levar à geração de espécies químicas que podem ser exploradas na fase oxidativa posterior (íons ferrosos).

Inicialmente, soluções aquosas contendo  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante preto reativo 5, em seu pH natural (pH 5,2), foram submetidas a processo redutivo. Nesta etapa, a cor é removida significativamente (ver Figura 19), o pH evolui para valores próximos de 5 e a concentração de íons ferrosos alcança valores da ordem de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para evitar a precipitação de óxidos férricos durante a etapa oxidativa o pH das amostras foi ajustado em 3, sendo posteriormente estudada a eficiência de degradação de processos do tipo Fenton.

##### 5.4.2.1. Sistema Fenton

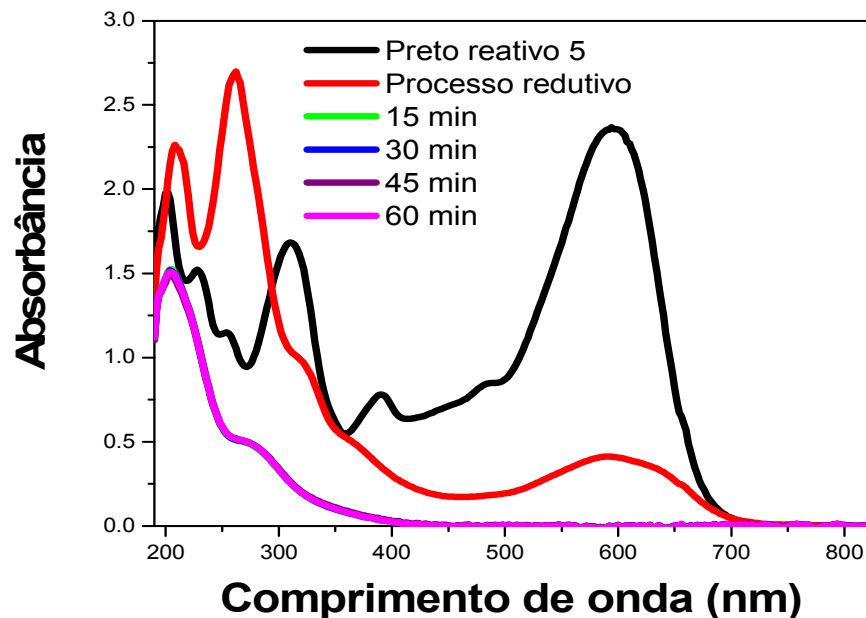
Dentre os diversos processos Oxidativos Avançados, o sistema Fenton oferece grandes vantagens na produção de radical hidroxila, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação e ao baixo custo. Na sua forma convencional (sistema não irradiado), o processo apresenta elevada eficiência na remediação de diversos substratos orgânicos de interesse como: pesticidas, efluentes têxteis e papeleiros, derivados de petróleo, entre outros (Neyens et al., 2003 e Bergendahl et al., 2004).

A eficiência deste processo está diretamente relacionada com alguns parâmetros experimentais como: pH, temperatura e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ). Em função da relevância destas variáveis, o seu valor foi fixado seguindo recomendações da literatura (Neyens et al., 2003).

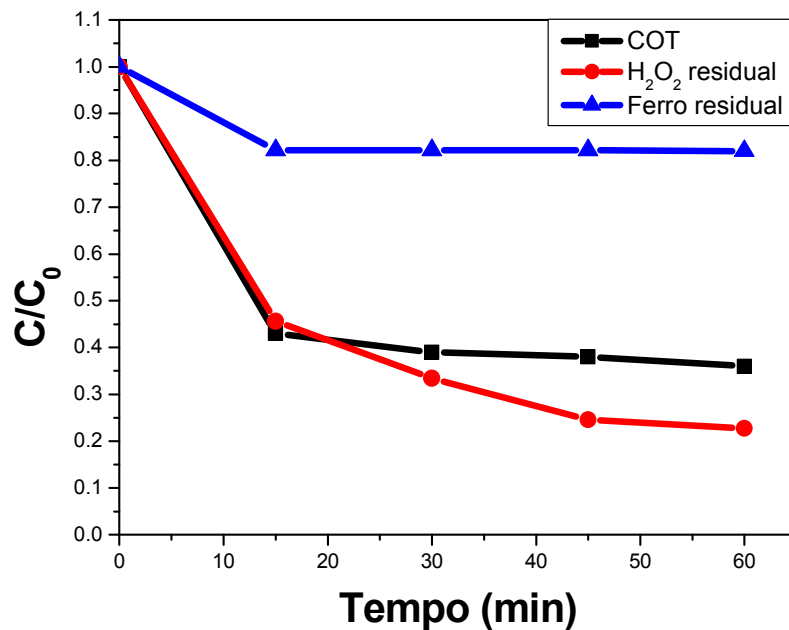
Utilizando-se espectroscopia UV-VIS (Figura 21) para monitorar o processo de degradação do corante modelo, verificou-se que em 15 minutos o processo removeu totalmente a coloração ainda remanescente do processo redutivo, assim como uma significativa parcela dos compostos aromáticos que absorvem fortemente na região centrada em 300 nm. Após este tempo de reação não foram observadas modificações importantes no perfil espectroscópico, provavelmente em razão do

rápido consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 22). De maneira similar, o teor de carbono orgânico total é significativamente reduzido nos primeiros minutos de reação, estabilizando a partir de tempos de reação de 15 min (Figura 22).

A pequena queda observada no teor de ferro solúvel total está associada com a precipitação de íons férricos formados durante a reação de Fenton (equação 3), precipitação esta que envolve a geração de óxidos férricos hidratados (Raja et al., 2005) e que é favorecida pelo aumento do pH observado durante o decorrer do processo (pH final entre 4,5 e 5). A geração destes precipitados é uma constante nos processos Fenton, em função dos baixos valores das constantes de solubilidade ( $K_{ps}$ ) dos hidróxidos férricos (da ordem de  $10^{-39}$ ) e ferrosos (da ordem de  $10^{-15}$ ) (Johnson et al., 1998).



**FIGURA 21.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO (10g DE FERRO METÁLICO E  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



**FIGURA 22.** EVOLUÇÃO DO COT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E FERRO RESIDUAL DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 (100 mg.L<sup>-1</sup>). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO E 100 mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 5.4.2.2. Sistema foto-Fenton assistido por radiação UV-A

O efeito da radiação UV-A na eficiência de degradação do sistema Fenton foi estudado, utilizando-se lâmpada a vapor de mercúrio protegida por um bulbo de vidro Pyrex e as mesmas condições experimentais do estudo anterior.

Nestas condições, o monitoramento espectroscópico permitiu observar uma rápida remoção da cor residual, assim como uma eficiente degradação das estruturas aromáticas responsáveis pela absorção na região de 300 nm (Figura 23). A absorção remanescente na região próxima a 250 nm provavelmente seja devida às espécies solúveis de ferro e aos subprodutos do processo de degradação.

Grande parte da matéria orgânica foi completamente mineralizada nos primeiros 15 min de reação, tempo a partir do qual a reação estabiliza, provavelmente em razão da baixa concentração residual de peróxido de hidrogênio (Figura 24).

A significativa diminuição da concentração de ferro solúvel é um bom indício do baixo rendimento da reação de foto-redução dos íons ferrosos e, portanto, de acúmulo de elevadas concentrações de íons férricos, que precipitam nas condições

experimentais ensaiadas. Dentro deste contexto, é importante salientar que o desfavorecimento cinético da foto-conversão de íons férricos em ferrosos é bastante salientado na literatura, especialmente em condições de pH como as praticadas no presente trabalho (Bergendahl et al., 2004). Desta forma, o significativo aumento na eficiência de degradação do sistema assistido por radiação não deve ser uma função de reações foto-Fenton (Equação 5), mas sim de interações entre a radiação e o peróxido de hidrogênio.

#### 5.4.2.3. Sistema foto-Fenton assistido por radiação ultravioleta

Neste processo foi utilizado um sistema análogo ao anterior, substituindo-se, apenas, o bulbo de vidro por um de quartzo. Nestas condições, a radiação ultravioleta proporcionada pela lâmpada pode ser aproveitada de maneira integral.

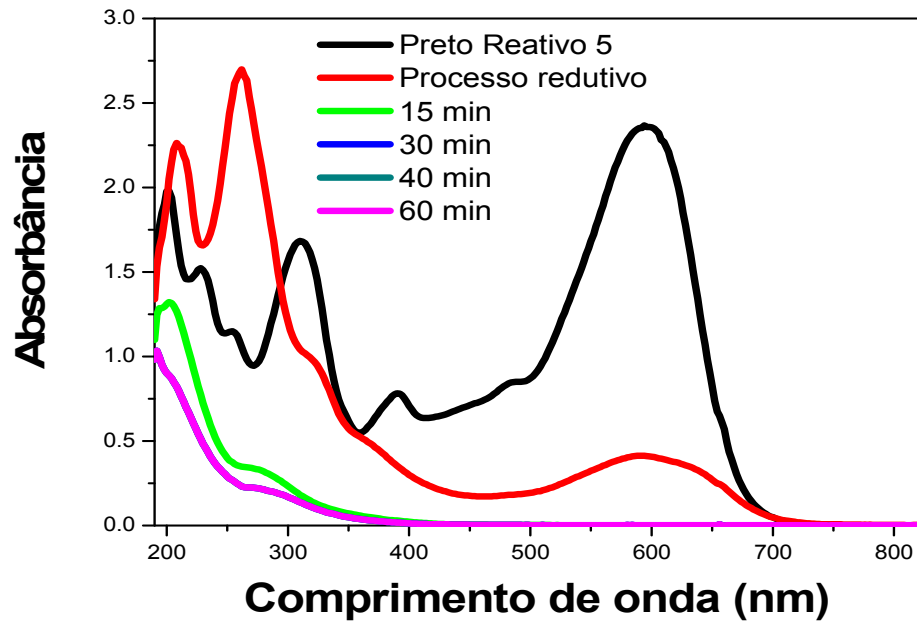
O monitoramento espectroscópico (Figura 25) demonstrou que o processo assistido por radiação ultravioleta permite uma rápida degradação das estruturas orgânicas presentes na solução, o que se traduz em completa remoção da cor residual do processo redutivo e praticamente completa eliminação de estruturas que absorvem na região ultravioleta.

A eficiência do processo de degradação também pode ser facilmente verificada pela evolução dos parâmetros apresentada na Figura 26. A completa mineralização do substrato em 15 minutos de tratamento, assim como o completo consumo de peróxido de hidrogênio demonstram a elevada eficiência do processo em estudo.

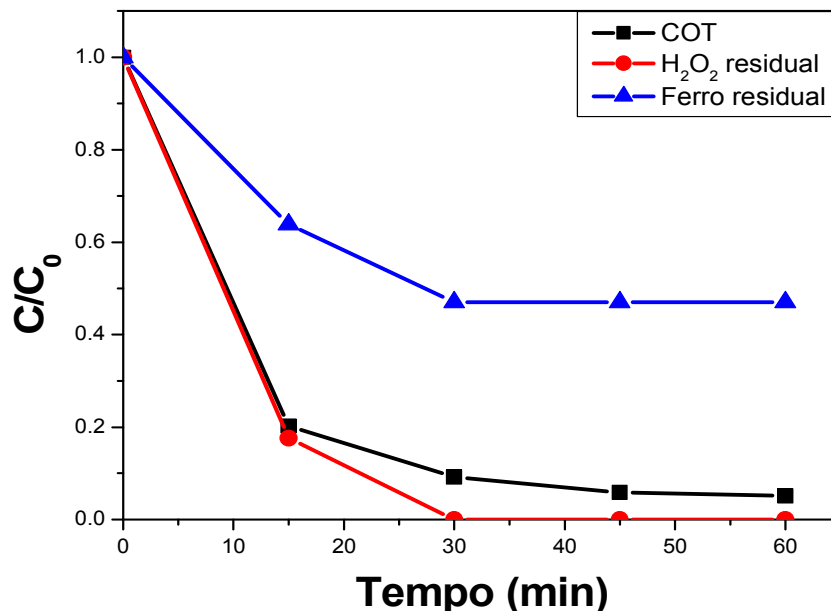
A evolução do teor de ferro solúvel total segue uma tendência similar à do processo anterior, valendo, portanto, as considerações expostas no sub-item 5.3.2.2.

A elevada eficiência de degradação observada neste sistema é uma função das características próprias do sistema foto-Fenton, representadas pelo fechamento do ciclo catalítico com geração de dois mols de radical hidroxila por mol de peróxido de hidrogênio (equações 3 e 4), assim como pela concomitante decomposição do peróxido sob influência da radiação ultravioleta (equação 17).

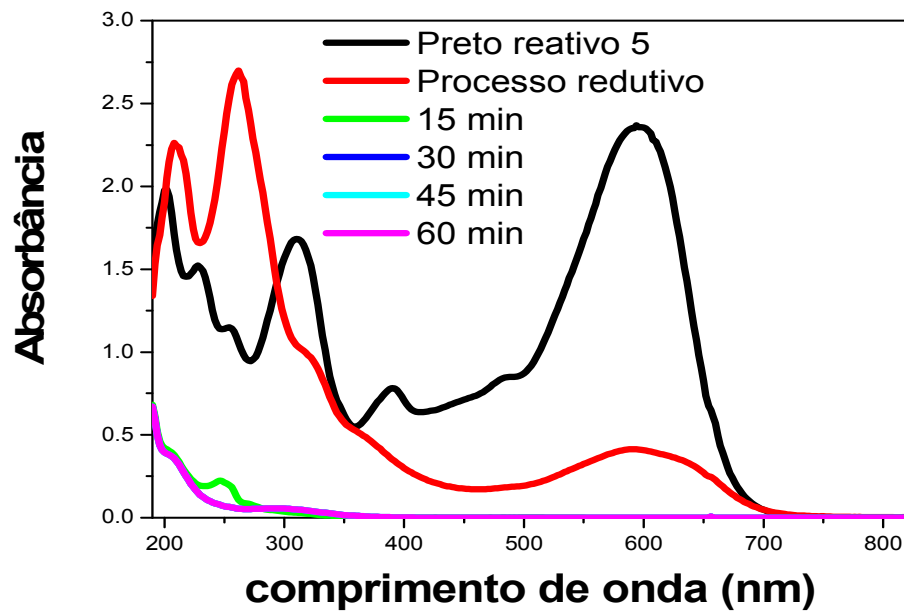




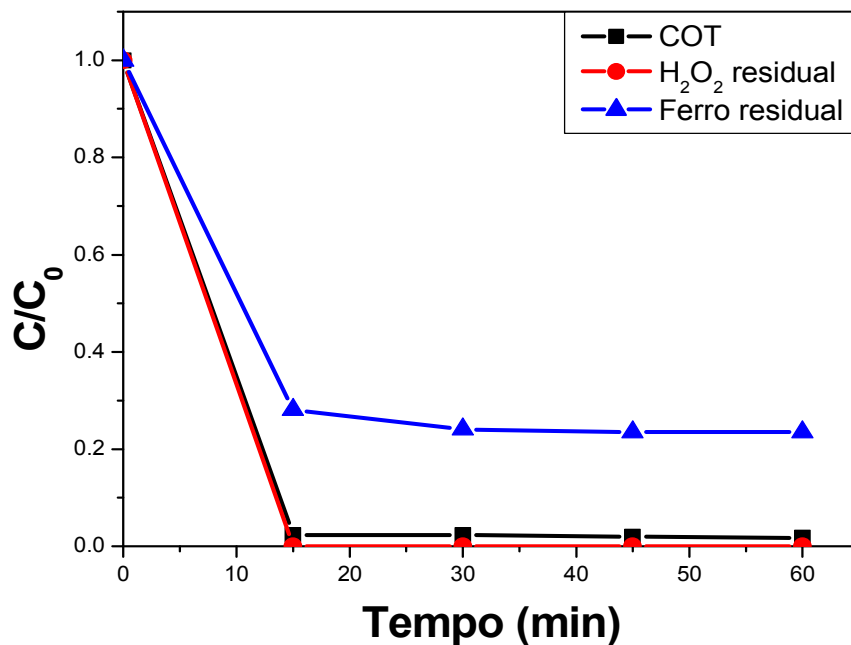
**FIGURA 23.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E RADIAÇÃO UV-A.



**FIGURA 24.** EVOLUÇÃO DO COT,  $\text{H}_2\text{O}_2$  E FERRO RESIDUAL DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  E RADIAÇÃO UV-A.



**FIGURA 25.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E RADIAÇÃO UV-C.



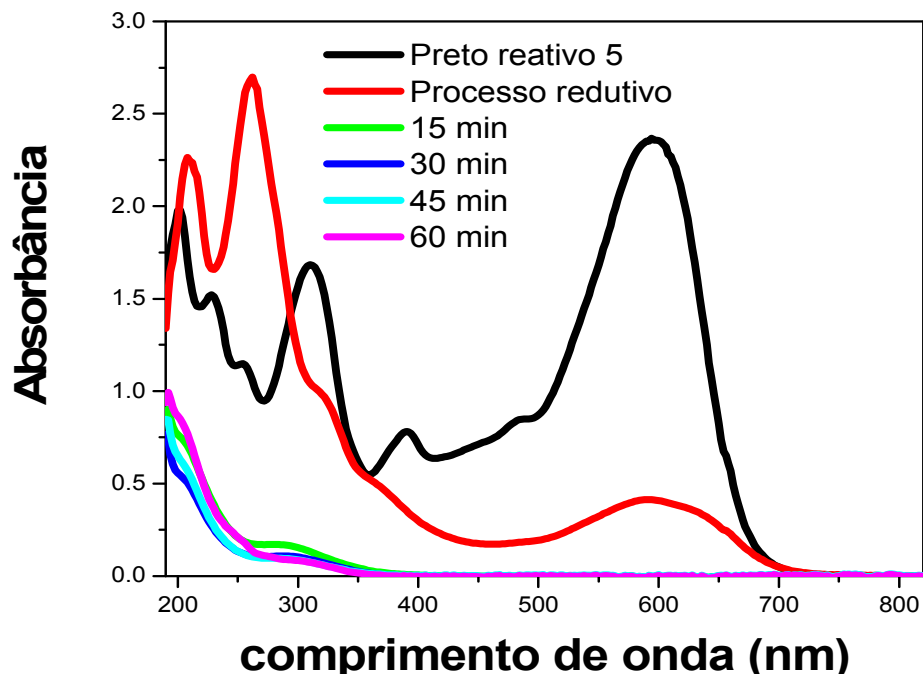
**FIGURA 26.** EVOLUÇÃO DO COT,  $\text{H}_2\text{O}_2$  E FERRO RESIDUAL DURANTE O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E RADIAÇÃO UV-C.

#### 5.4.2.4. Sistema Fenton assistido por radiação solar

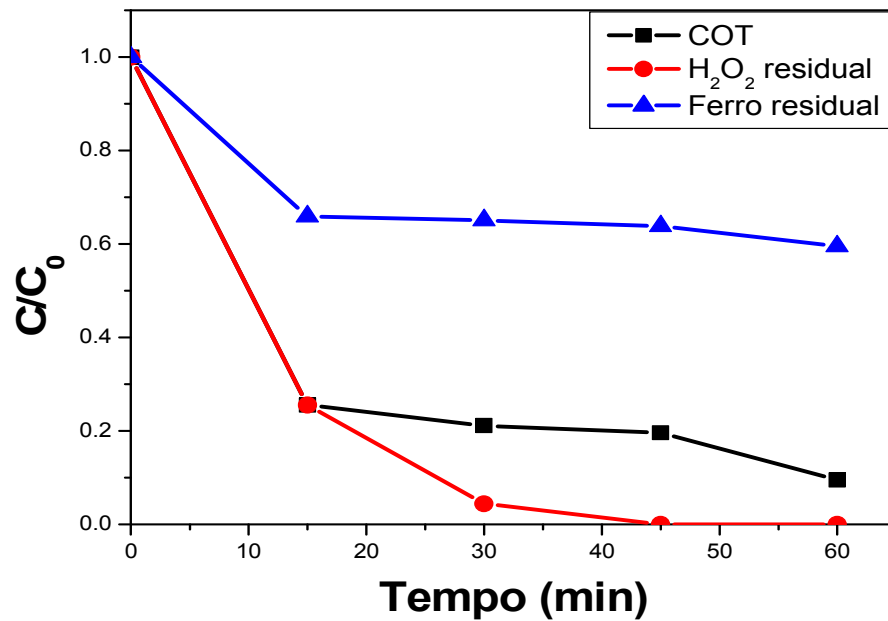
Levando-se em consideração que grande parte do custo associado a tratamentos por processos avançados assistidos por radiação está relacionado com o consumo energético das fontes de radiação, o estudo da potencialidade de sistemas assistidos por radiação solar torna-se bastante interessante. Recentemente, promissores resultados têm sido relatados com a utilização de sistemas foto-Fenton operados com radiação solar (Torrades et al., 2004).

Neste trabalho, estudos preliminares envolvendo radiação solar foram realizados, utilizando-se reatores solares de bancada, confeccionados no laboratório LABQAM pelo grupo de pesquisa TECNOTRATER (Figura 8). Os estudos foram realizados em dias ensolarados (entre as 11 e 12 h), registrando-se intensidades médias de  $40 \text{ W m}^{-2}$  para radiação UV-A (300-400nm).

Os resultados (Figuras 27 e 28) demonstram uma elevada eficiência de degradação do sistema, sugerindo a possibilidade de desenvolver processos que permitam o tratamento de grandes volumes de resíduos, com custos relativamente baixos.



**FIGURA 27.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. CORANTE MODELO PRETO REATIVO 5 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E RADIAÇÃO SOLAR.



**FIGURA 28.** EVOLUÇÃO DO COT,  $H_2O_2$  E FERRO RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO OXIDATIVO DO CORANTE MODELO. SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $H_2O_2$  E RADIAÇÃO SOLAR.

### 5.5. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES

Inicialmente, o sistema redutivo foi otimizado utilizando-se o corante modelo preto reativo 5. Após esta etapa inicial, novos testes foram realizados, desta vez utilizando uma mistura de corantes (preto reativo 5 e laranja reativo 16) em concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (de cada um) e pH de 5,45. Nesta etapa, todas as condições experimentais foram análogas às utilizadas nos ensaios anteriormente descritos.

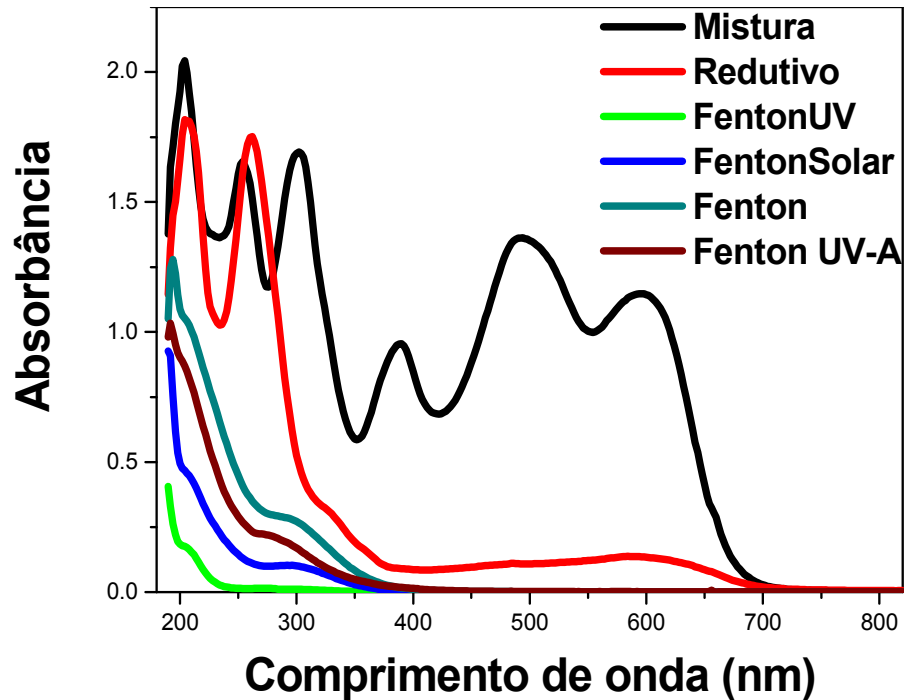
Na etapa redutiva, a cor é removida significativamente (ver Figura 29). O pH diminuiu para valores próximos de 5,0, a concentração de íons ferrosos alcançou valores da ordem de  $17 \text{ mg.L}^{-1}$  e o teor de COT, inicialmente de  $24 \text{ mg.L}^{-1}$ , foi reduzido em 50%.

Para se evitar a precipitação de óxidos férricos durante a etapa oxidativa, o pH das amostras foi ajustado em 3, sendo posteriormente estudada a eficiência de degradação de processos do tipo Fenton e Foto-Fenton. Utilizando-se espectroscopia UV-Vis (Figura 29) para monitorar o processo de degradação da

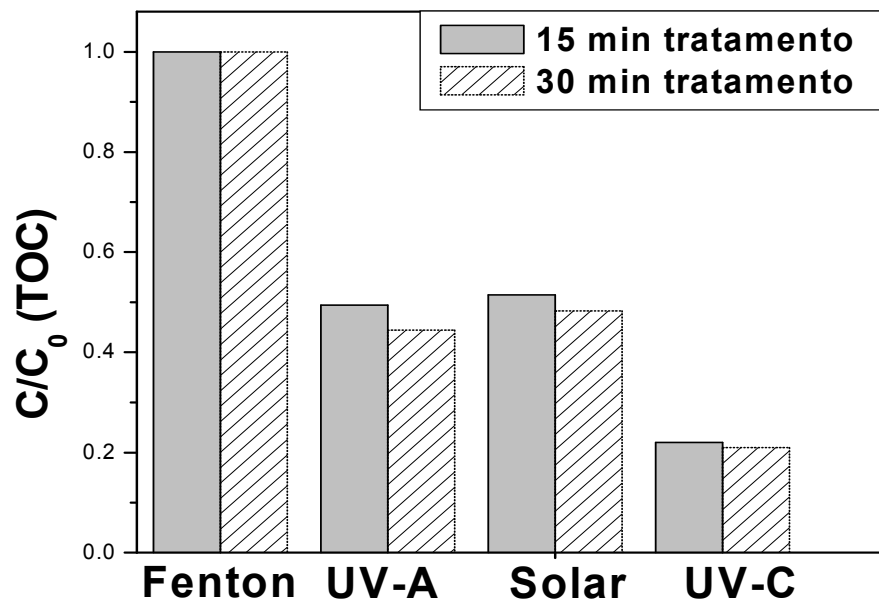
mistura de corantes, verificou-se que em todos os processos oxidativos estudados, tempos de tratamento da ordem de 15 minutos são suficientes para remover totalmente a coloração remanescente do processo redutivo, assim como uma significativa parcela dos compostos aromáticos que absorvem fortemente na região centrada em 300 nm. Após este tempo de reação não foram observadas modificações importantes no perfil espectroscópico, provavelmente em razão do rápido consumo de peróxido de hidrogênio.

Como observado anteriormente, no estudo envolvendo o corante modelo, dos processos oxidativos somente o processo fenton não reduz o teor de carbono orgânico total. Este fato implica que, mesmo observando-se importantes modificações estruturais nos substratos, a sua mineralização não é promovida. Nos outros processos, significativos graus de mineralização são observados, com destaque para os sistemas operados com radiação UV-A e solar, que alcançam reduções de COT da ordem de 50% (Figura 30). Trata-se de resultado interessante, que implica em significativa redução dos custos do tratamento. Como era de se esperar, a taxa de mineralização foi mais favorável no processo assistido por radiação UV-C, com reduções de COT de aproximadamente 80%.

Novamente, uma pequena queda foi observada no teor de ferro solúvel total em todos os sistemas oxidativos, devido à precipitação de íons férricos formados durante a reação de Fenton (equação 3), precipitação esta que envolve a geração de óxidos férricos hidratados e que é favorecida pelo aumento do pH observado durante os processos Fenton (pH final entre 4,5 e 5).



**FIGURA 29.** MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. MISTURA DE CORANTES (PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16) EM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E RADIAÇÃO UV-C, UV-A E SOLAR. ALÍQUOTAS AMOSTRADAS APÓS 15 MINUTOS DE TRATAMENTO.



**FIGURA 30.** EVOLUÇÃO DO COT DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO REDUTIVO EM pH 5,2 E OXIDATIVO EM pH 3. MISTURA DE CORANTES (PRETO REATIVO 5 E LARANJA REATIVO 16) EM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . SISTEMA CONTÍNUO COM 10g DE FERRO METÁLICO,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  E RADIAÇÃO UV-C, UV-A E SOLAR. AMOSTRAGEM EM 15 E 30 MINUTOS DE TRATAMENTO.

### 5.5.1. Estudos de Biodegradabilidade Inerente (Teste de Zahn-Wellens).

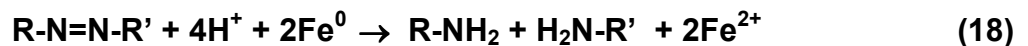
Os estudos relatados anteriormente demonstram que o tratamento redutivo se apresenta como uma promissora ferramenta para remover grande parte da cor associada à molécula de corante. Por outro lado, grande parte dos intermediários do processo redutivo pode ser eficientemente mineralizada por aplicação de um processo oxidativo posterior.

Estes dois argumentos sugerem que a integração destes processos pode permitir a remediação praticamente completa de resíduos aquosos contendo corantes têxteis. Entretanto, a maior complexidade dos resíduos têxteis, principalmente no que diz respeito à carga orgânica, impõe limitações que atentam contra o estabelecimento de uma rotina de tratamento fundamentada apenas nestes procedimentos. Sendo assim, e levando-se em conta que grande parte das indústrias têxteis dispõe de processos biológicos para o tratamento dos seus resíduos, tornou-se interessante avaliar a potencialidade do processo redutivo em relação a sua integração com sistemas biológicos tradicionais (lodos ativados).

Dentre os argumentos que justificam este estudo destacam:

1. Azo corantes possuem uma resistência efetiva à biodegradação em condições aeróbicas, sendo o caráter recalcitrante atribuído à presença da ligação azo (N=N) e grupos sulfônicos (Pinheiro et al., 2004).

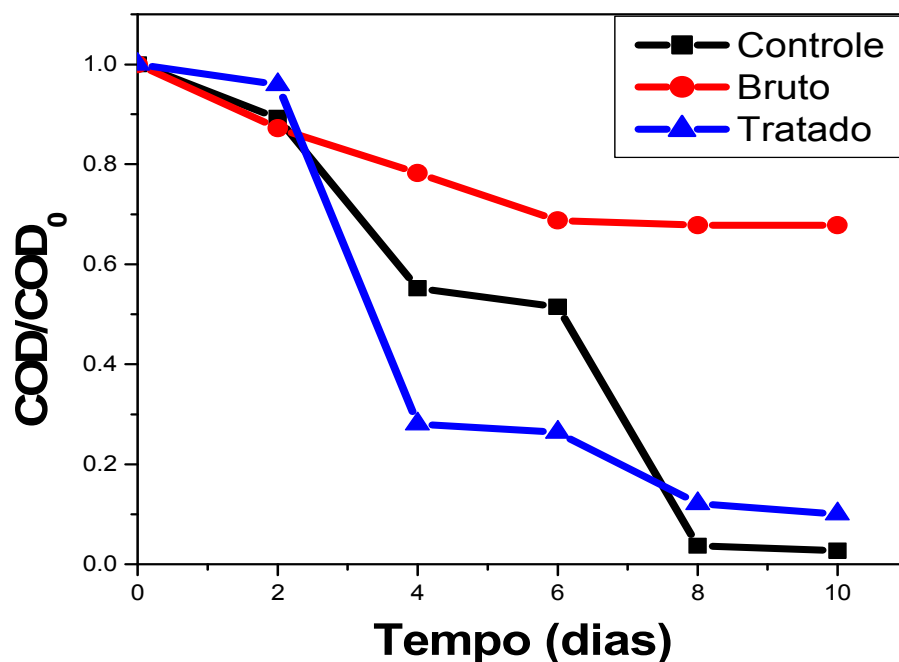
2. Processos redutivos permitem a clivagem da ligação azo, o que leva à formação de aminas aromáticas (equação 18) de maior biodegradabilidade (Pinheiro et al., 2004).



Neste estudo, o efeito do processo redutivo na biodegradabilidade inerente de uma mistura de dois corantes azo foi investigada (preto reativo 5 e laranja reativo 16, 50 mg.L<sup>-1</sup> de cada um). O processo redutivo foi aplicado no pH natural da amostra de corantes (5,45), enquanto que o ensaio de biodegradabilidade em pH 7. Os testes foram conduzidos até 28 dias, conforme recomenda a metodologia, sendo possível determinar o valor da biodegradabilidade inerente (valor percentual) de cada

amostra testada. O dietilenoglicol foi empregado como controle para testar a atividade microbiana do lodo.

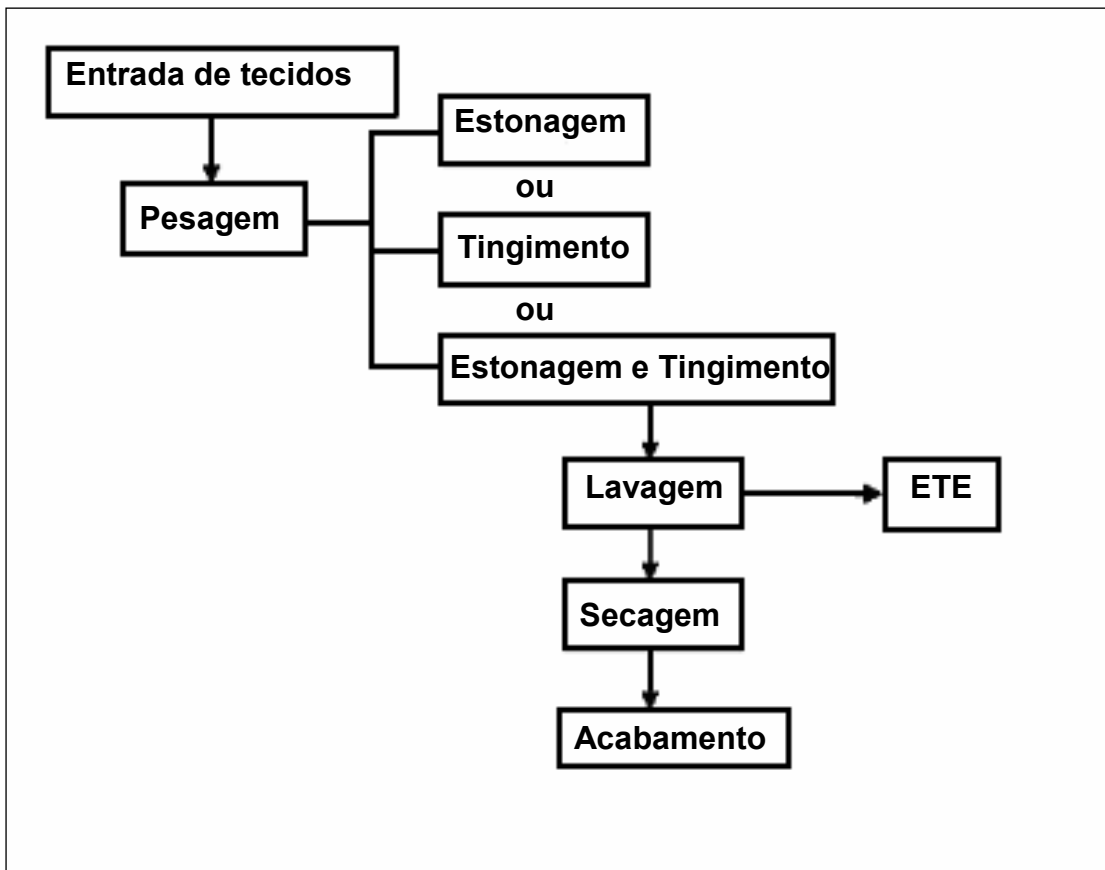
A evolução da matéria orgânica (medida em termos de COD) nas amostras de controle (dietilenoglicol), substrato bruto e substrato pré-tratado é apresentada na Figura 31. A eficiente degradação do dietilenoglicol em 10 dias de tratamento é um argumento que garante a atividade microbiana do lodo utilizado no ensaio. Tal como esperado, a amostra bruta apresenta uma baixa biodegradabilidade, o que leva a uma redução da ordem de 30% no teor de carbono orgânico dissolvido nos primeiros 6 dias de tratamento e estabilização a partir desse momento. O substrato previamente tratado apresenta uma biodegradabilidade substancialmente maior, o que permite uma redução de aproximadamente 70% do COD nos primeiros quatro dias de tratamento e superior a 90% no prazo de dez dias. Após esse período observamos um gradativo aumento da matéria orgânica, tanto para o substrato tratado como para o não tratado, possivelmente pela morte de microrganismos e sua posterior decomposição pela falta de substrato.



**FIGURA 31.** EVOLUÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA DE COD DAS AMOSTRAS AO LONGO DO TESTE DE BIODEGRADABILIDADE.

## 6. ANÁLISE DE CASO

Dando continuidade ao projeto, estudos de remediação envolvendo efluentes reais foram realizados, utilizando-se resíduos de processos de tinturaria e lavagem de uma indústria têxtil localizada na cidade de Curitiba. A indústria foi fundada em 1994, atualmente conta com 25 funcionários, que se revezam em turnos de 24 horas de segunda a sexta e no sábado até as 16 hs. A empresa trabalha principalmente com Jeans e algodão. O organograma a seguir mostra como funciona o processo produtivo da empresa (Figura 32).



**FIGURA 32.** ORGANOGAMA DO PROCESSO PRODUTIVO.

O processo produtivo se inicia com a entrada dos tecidos na indústria, onde estes são classificados e separados de acordo com o tipo de material, que pode ser o jeans ou algodão cru. Após essa etapa os tecidos são pesados, em média a empresa trabalha com cerca de 1000 peças dia, aproximadamente 650 Kg.

## 6.1. TINGIMENTO

Entre as etapas do processo a mais importante para o nosso trabalho consiste nas etapas de tingimento e lavagem, pois nelas são gerados os maiores volumes de efluentes, além de serem os mais recalcitrantes. Quando a preparação do tecido está completa ele é encaminhado para o tingimento, nesta etapa são utilizados corantes e pigmentos em varias cores e combinações. As máquinas utilizadas no processo de tingimento são apresentadas na figura 33.



**FIGURA 33** - MÁQUINAS USADAS NO PROCESSO DE TINGIMENTO.

Fonte: Cristiane Vulczak

## 6.2. LAVAGEM

No processo de lavagem os corantes e pigmentos em excesso são retirados, e alguns produtos químicos são adicionados, como por exemplo, os detergentes e amaciantes (Figura 34).



**FIGURA 34** - MÁQUINA USADA NO PROCESSO DE LAVAGEM.

Fonte: Cristiane Vulczak

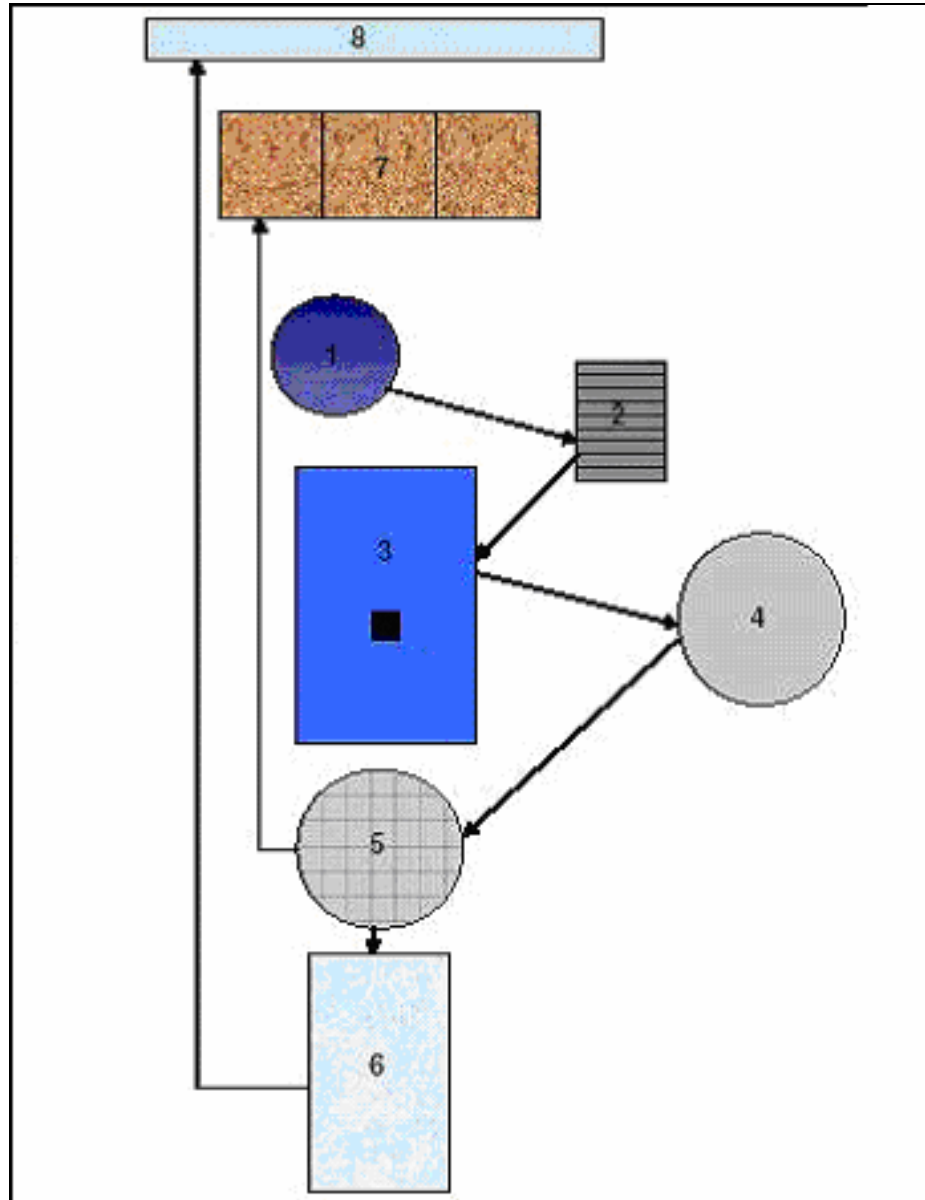
### 6.3. PRODUTOS QUÍMICOS ADICIONADOS NO PROCESSO

Além dos corantes e pigmentos são utilizados produtos auxiliares, como: permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, metassilicato de sódio, metabissulfito de sódio, hipoclorito de sódio, sal, barrilha, carbonato de sódio, argila expandida, oxidantes e antioxidantes, enzimas, ácido acético, detergentes, amaciantes e ácidos graxos.

Com o fim do processamento têxtil esses componentes também fazem parte do efluente produzido pela empresa, sendo encaminhados para a estação de tratamento, os volumes gerados diariamente estão na ordem de 20 a 30 m<sup>3</sup>.

### 6.4. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A empresa utiliza uma estação de tratamento de efluentes (ETE), baseada em processos tradicionais de tratamento: sistemas biológicos e físicos químicos (Figura 35).



**FIGURA 35.** FLUXOGRAMA DA ETE DA INDÚSTRIA NEW JEANS.

1 – Tanque de Mistura; 2 – Peneira; 3 – Tanque Aerador; 4 – Tanque Biológico; 5 – Decantador; 6 – Tanque Final; 7 – Leitos de Secagem do Lodo; 8 – Rede de Águas Pluviais.

Fonte: Cristiane Vulczak

#### 6.4.1. Tanque de Mistura

Com o término dos processos os efluentes gerados são primeiramente encaminhados para um tanque de mistura (Figura 36), onde esse efluente agora equalizado, possa a ter uma composição variada contendo principalmente corantes, pigmentos e produtos químicos auxiliares.



**FIGURA 36.** TANQUE DE MISTURA.

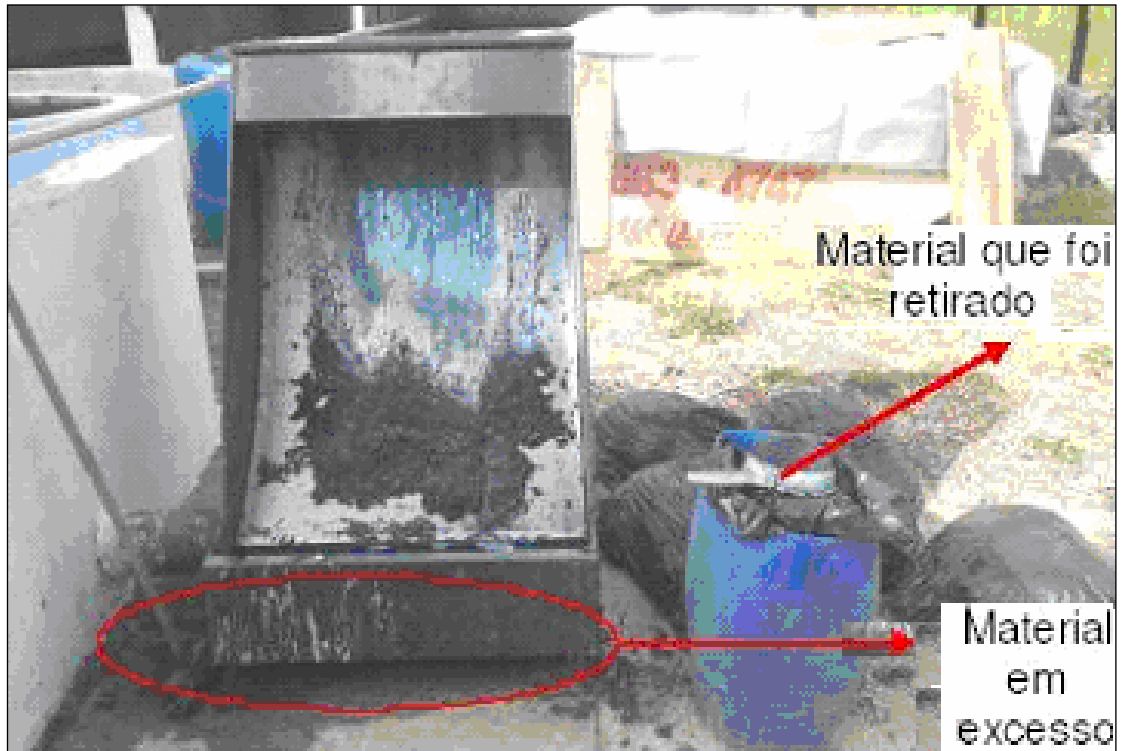
FONTE: Cristiane Vulczak

#### 6.4.2. Peneira

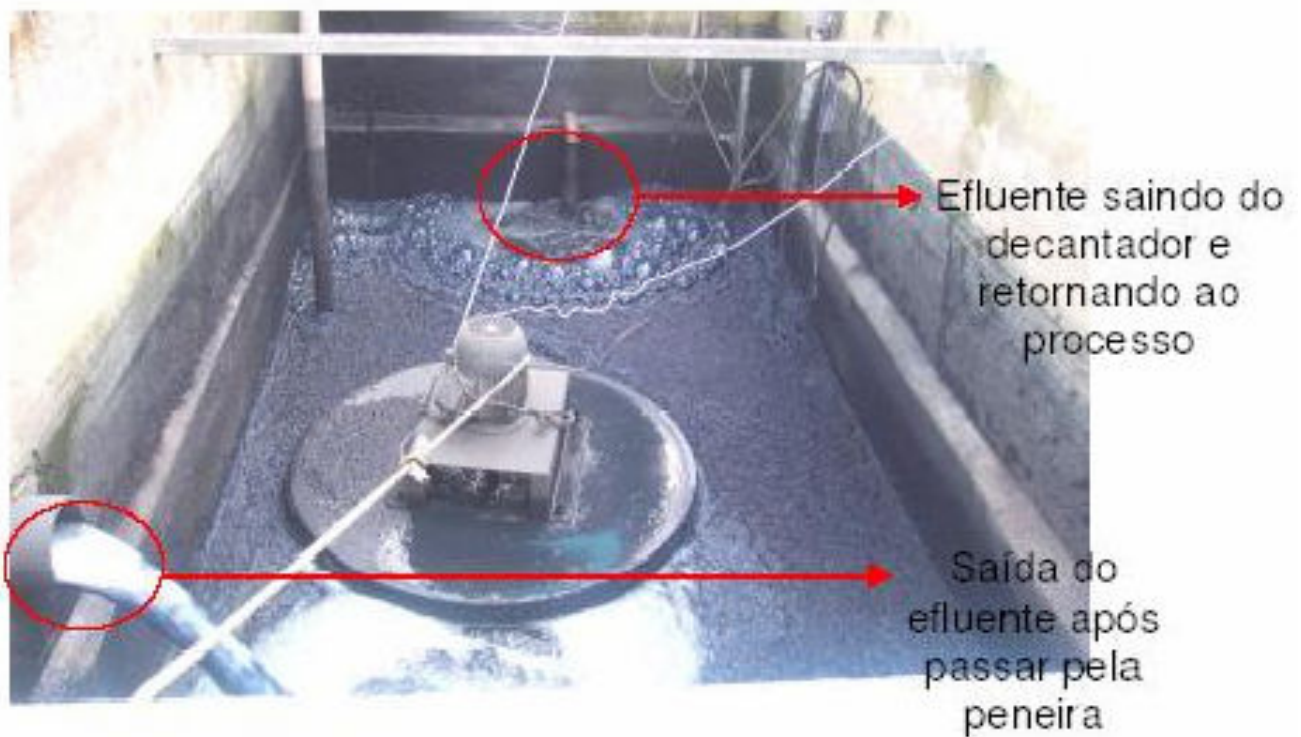
Após a etapa de equalização o efluente é encaminhado para uma peneira onde é retirado o material particulado de maior granulometria presente no efluente. A limpeza da peneira é feita manualmente em torno de oito vezes ao dia, o resíduo sólido produzido é encaminhado para aterro industrial. A peneira utilizada pode ser visualizada na Figura 37, onde é possível de notar que a mesma está subdimensionada, fazendo com que parte do material sólido transborde.

#### 6.4.3. Tanque de Aeração

Finalizada a etapa de peneiração o efluente é encaminhado para o tanque de aeração, onde é homogeneizado e aerado por um aerador superficial, onde, se necessário, o pH é ajustado com a adição de ácido sulfúrico (Figura 38).



**FIGURA 37. PENEIRA.**  
 FONTE: CRISTIANE VULCZAK



**FIGURA 38. TANQUE DE AERAÇÃO**

#### 6.4.4. Tanque Biológico

Concluída a etapa de aeração o efluente é encaminhado para o tanque biológico, esse tanque recebe diariamente 100 gramas de biomassa ativa essa adição é realizada visando aumentar a eficiência do processo, o tanque é continuamente aerado durante o dia. A Figura 39 mostra o reator biológico.



**FIGURA 39 - TANQUE BIOLÓGICO**

FONTE: Cristiane Vulczak

#### 6.4.5. Decantador

Saindo do processo biológico o efluente vai para o tanque de decantação onde recebe NaOH e cal para ajustar o pH, sulfato de alumínio e polímero para flocular e decantar, caracterizando desta forma um processo físico-químico clássico, onde parte do sobrenadante deste efluente volta para o processo, indo novamente para o tanque de aeração. Quando necessário, o lodo em excesso é retirado do decantador e vai para leito de secagem (Figura 40).



**FIGURA 40** - DECANTADOR BIOLÓGICO E FÍSICO-QUÍMICO

FONTE: Cristiane Vulczak

#### 6.4.6. Tanque Final

Chegando a esse tanque final (Figura 41) o efluente já passou por todas as etapas de tratamento, e finalmente é enviado para a rede pluvial que passa nas proximidades da empresa. Visivelmente esse efluente ainda possui alguma cor residual e uma pequena carga orgânica determinada através de análises de DQO ( $120 \text{ mg.L}^{-1}.\text{O}_2$ ).



**FIGURA 41 - TANQUE FINAL.**

FONTE: Cristiane Vulczak

#### 6.4.7. Leitos de Secagem

Todo lodo gerado nas etapas de tratamento fica armazenado em um depósito (Figura 42) até secar e então é encaminhado para aterro industrial.

#### 6.4.8. Descrição do Lodo Residual

Durante o processo de tratamento uma grande quantidade de lodo residual é gerada (Figura 43), esse lodo contém uma grande quantidade de corantes e pigmentos utilizados no processo e demais produtos auxiliares, que estão adsorvidos no lodo, essa consideração é geralmente válida para sistemas de tratamento convencionais, onde a maior parte da matéria orgânica presente no efluente é apenas adsorvida e transferida de fase (Kunz et al., 2002).



**FIGURA 42 – LEITO DE SECAGEM APÓS SECAGEM**

FONTE: Cristiane Vulczak



**FIGURA 43 - VISTA DO LODO**

## 6.5. TRATAMENTO VIA PROCESSOS REDUTIVOS

Os efluentes utilizados nos processos redutivos e oxidativos foram gerados nos processos de tingimento e lavagem, nesta etapa do processo, os efluentes contêm principalmente corantes e pigmentos têxteis, componentes que são os principais responsáveis pela recalcitrância de efluentes têxteis (Kunz et al., 2002). O material sem nenhum tratamento prévio será chamado de efluente bruto e os que passarem por algum processo degradativo serão chamados de efluente tratado. O efluente analisado apresenta as seguintes características (Tabela 7).

**TABELA 7. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO**

<b>Parâmetros</b>	<b>Efluente</b>
pH	10,5
DQO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	1789
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	16820
DFZ 436 nm(m <sup>-1</sup> )	149,27
DFZ 525 nm(m <sup>-1</sup> )	259,20
DFZ 620 nm(m <sup>-1</sup> )	84,97

Segundo os resultados apresentados na tabela 7, o efluente possui uma alta carga orgânica expressada como DQO, e uma forte coloração demonstrada pelos coeficientes DFZ, contendo também uma alta concentração de cloretos. Essa grande quantidade de cloretos pode causar interferência nas determinações de DQO, neste estudo foram realizadas modificações na técnica seguindo metodologia descrita por Freire et al., 1998, cujas alterações na técnica foram realizadas objetivando suprimir a interferência dos cloretos.

Os tratamentos realizados com o efluente seguiram metodologia e condições já otimizadas, descritas para a degradação de corantes têxteis, ou seja, primeiramente o efluente teve seu pH ajustado em 3 (melhor valor de pH otimizado) utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (o ácido clorídrico utilizado nos testes anteriores foi substituído com intuito de não inserirmos mais cloretos no efluente), em seguida o efluente foi bombeado pela coluna redutiva contendo 10g de ferro metálico (pré-tratado com

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com uma vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>, após a passagem pela coluna o efluente foi avaliado segundo seus parâmetros de cor, DQO e ferro solúvel residual (Tabela 8).

**TABELA 8.** CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE APÓS PROCESSO REDUTIVO.

Parâmetros	Efluente
pH	3
DQO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	1468
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	16780
DFZ 436 nm(m <sup>-1</sup> )	65,84
DFZ 525 nm(m <sup>-1</sup> )	91,7
DFZ 620 nm(m <sup>-1</sup> )	26,61
Ferro solúvel residual (mg.L <sup>-1</sup> )	43,8

O efluente apresentou uma grande redução dos valores referentes aos índices de cor DFZ em todos os comprimentos de onda analisados, redução essa em torno de 60% , com uma diminuição da matéria orgânica na ordem de 20% expressa em valores de DQO, a concentração de cloretos praticamente não alterou ficando dentro do erro da própria técnica. A quantidade de ferro solúvel liberado no processo ficou em torno de 43,8 mg.L<sup>-1</sup>, valor esse compatível com a associação a um novo processo de tratamento biológico ou oxidativo. Os valores apresentados na tabela 8 estão dentro da expectativa, visto que o processo redutivo tem como objetivo, realizar transformações nas espécies químicas presentes no efluente, principalmente quebra de ligações azo (—N=N—) que é principal grupo responsável pela pouca biodegradabilidade do efluente e a sua resistência frente a processos oxidativos e o grupo cromóforo da maioria dos corantes (pinheiro et., 2004). A significativa diminuição da cor atesta a eficiência do processo redutivo na clivagem das ligações azo e provoca alterações nas estruturas químicas presentes no efluente, alcançando assim a expectativa frente ao processo redutivo, ou seja, atuar como um pré-tratamento efetivo, de fácil operação e principalmente de baixo custo.

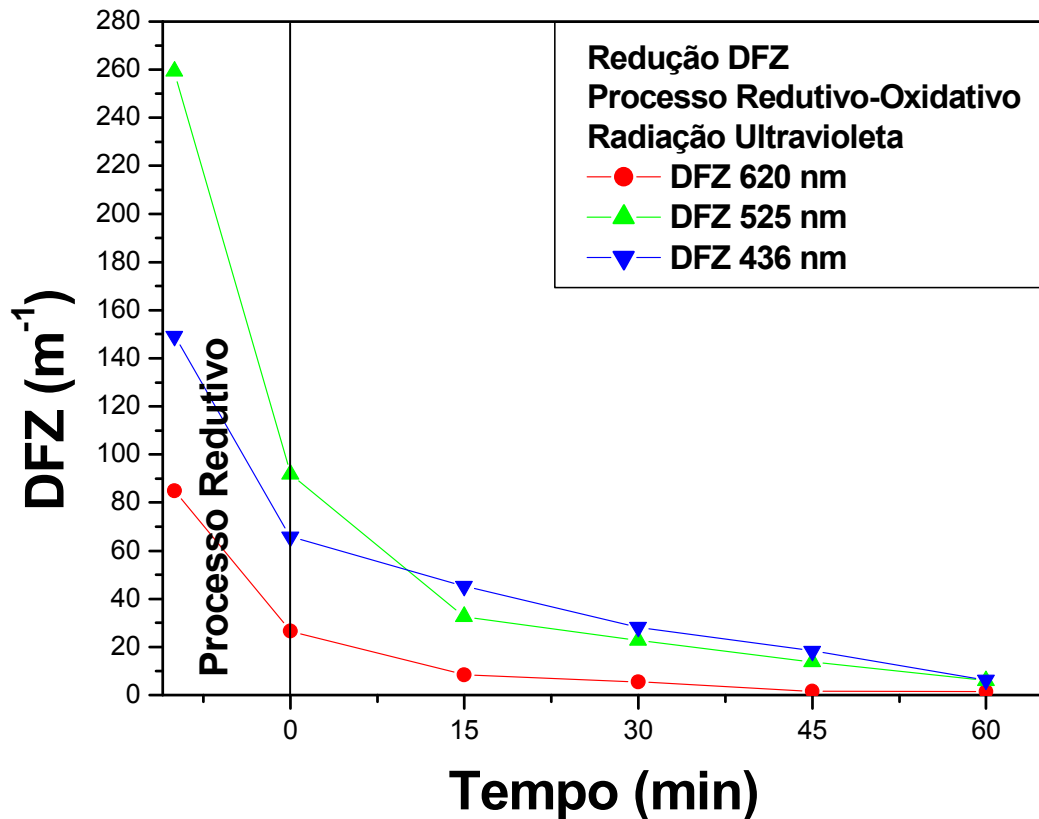
## 6.6. TRATAMENTO POR PROCESSOS OXIDATIVOS

Seguindo a mesma metodologia adotada anteriormente, nesta etapa associaremos o processo oxidativo ao redutivo, usufruindo desta maneira das características do efluente após o processo redutivo, possuindo uma concentração de íons ferrosos e um valor de pH condizentes com as necessidades do processo oxidativo. Após a passagem do efluente pela coluna redutiva como descrito acima, o efluente foi encaminhado para os reatores oxidativos especificados anteriormente e devido às suas características, o efluente não sofreu nenhum tipo de ajuste, sendo apenas adicionado peróxido de hidrogênio perfazendo uma concentração total de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dentre as variações dos processos Fenton, escolheu-se para esta etapa as reações assistidas por radiação ultravioleta e solar, tendo em vista que foram os processos que tiveram o melhor desempenho nos estudos envolvendo corantes têxteis.

Ao término da etapa oxidativa o efluente apresentou um pH próximo de três. Como a legislação brasileira para lançamento de efluentes em corpos d'água indica um valor no mínimo de cinco, o pH do efluente após o tratamento foi ajustado de forma a respeitar as normas ambientais. Esse ajuste do pH também beneficia o processo, pois, resolve o problema relacionado à concentração de ferro solúvel, uma vez que, como a legislação impõe um valor de no máximo  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro solúvel, com o ajuste de pH para 5 os íons férricos em solução formados durante o processo oxidativo são reduzidos drasticamente ficando na ordem de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  no efluente tratado.

### 6.6.1. Sistema foto-Fenton Assistido por Radiação Ultravioleta

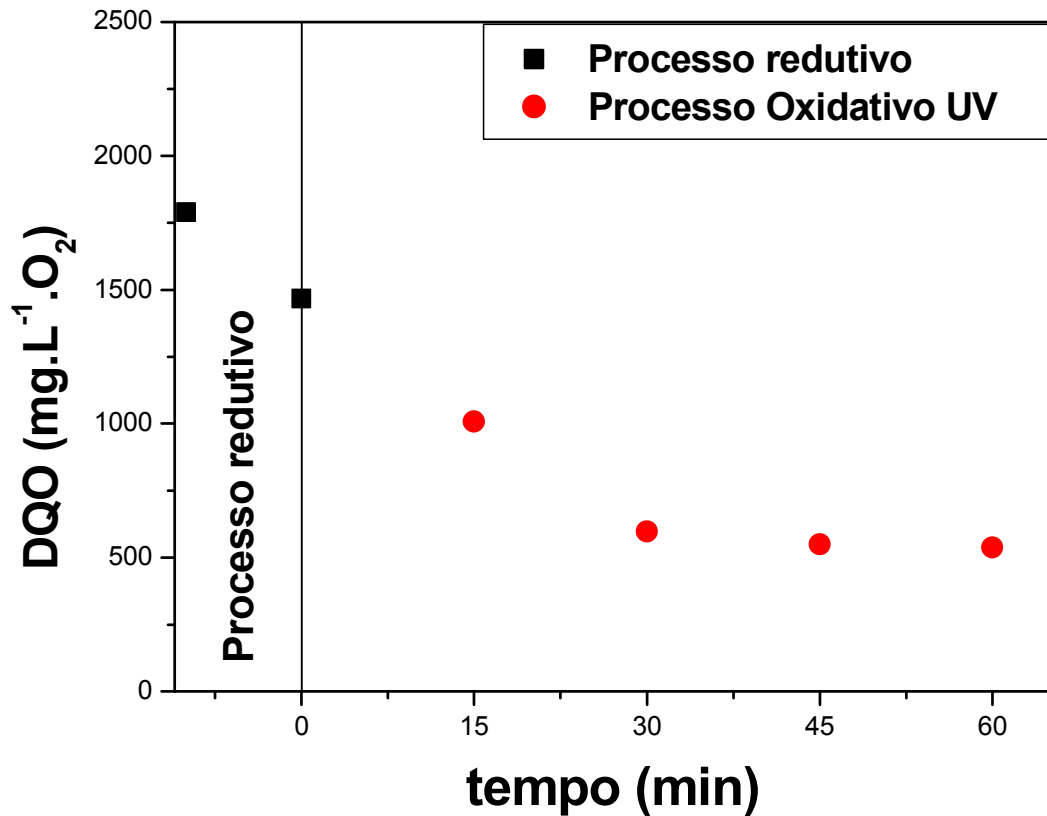
O processo oxidativo baseado em reações foto-Fenton assistidas por radiação ultravioleta, foram conduzidas por no máximo 1 hora de tratamento, os resultados obtidos são apresentados nas figuras 44 e 45.



**FIGURA 44** – REDUÇÃO DOS COEFICIENTES DFZ DO EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E 100mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Monitorando a descoloração do efluente via coeficientes DFZ para os três comprimentos de onda característicos (436, 525 e 620), verificou-se que durante o processo oxidativo temos um grande decaimento nesse parâmetro, apresentando ao final do processo valores que se enquadram dentro dos parâmetros de lançamento alemão (7, 5 e 3 m<sup>-1</sup> respectivamente), ou seja, são valores menores que os máximos permitidos na Alemanha para lançamento direto ou indireto de efluentes em corpos hídricos.

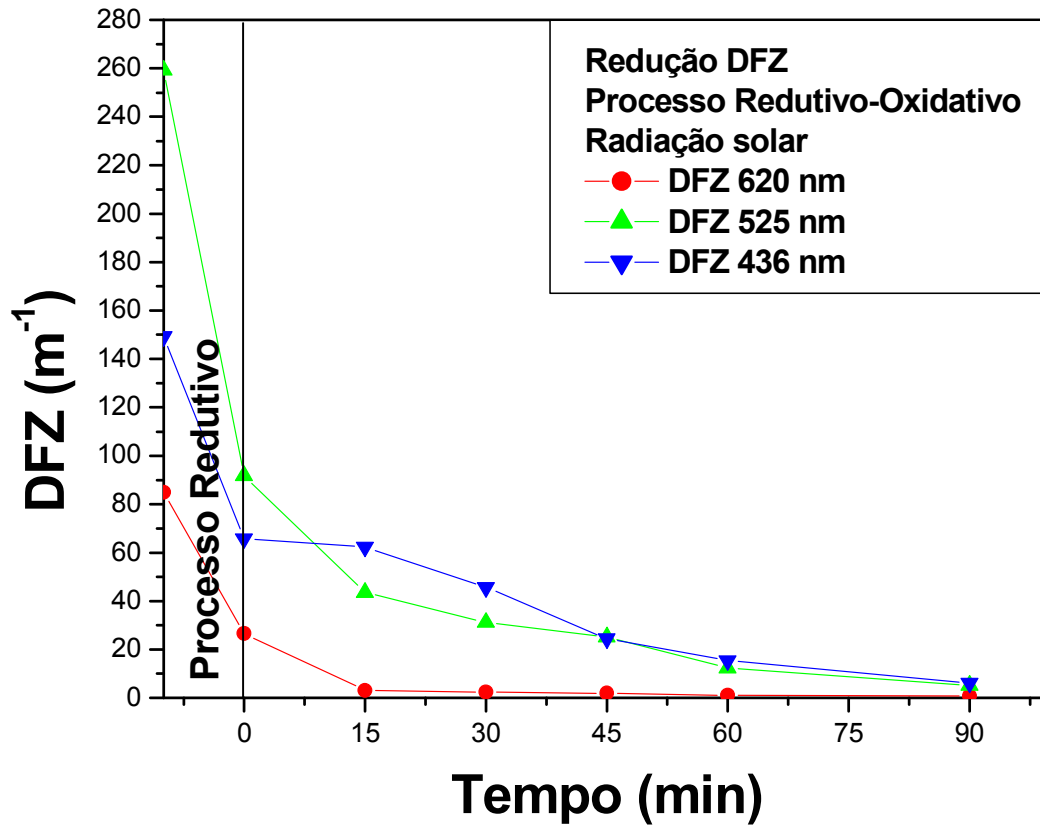
Em relação à remoção da matéria orgânica os processos apresentaram excelentes resultados, o processo redutivo como já descrito apresentou uma redução na ordem de 20% da DQO, já o processo oxidativo baseado em reações Fenton assistidas por radiação ultravioleta, apresentou remoção de até 71% ao final de 1 hora de tratamento.



**FIGURA 45** – MONITORAMENTO DA DQO DO EFLUENTE PARA O PROCESSO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E 100mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

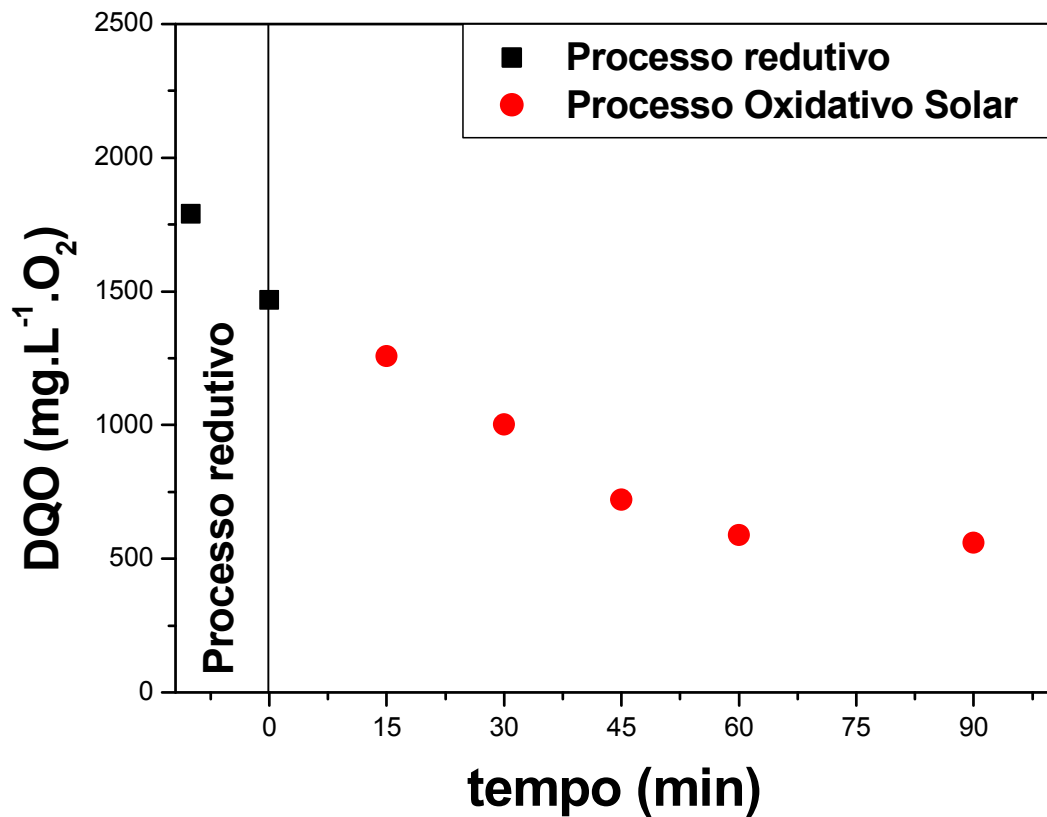
#### 6.6.2. Sistema foto-Fenton assistido por radiação solar

De maneira similar o processo oxidativo baseado em reações Fenton assistidas por radiação solar foram conduzidas com o efluente primeiramente passando pelo processo redutivo em pH 3, 10g de ferro e vazão de 6 mL.min<sup>-1</sup>. Sendo em seguida encaminhado para o reator solar, com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na efluente perfazendo uma concentração total de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Neste estudo foi realizada uma adição suplementar de peróxido após 30 minutos de reação, devido ao fato deste estudo ter sido realizado no mês de maio quando a intensidade de radiação solar é menor. O estudo foi realizado entre as 11 e 13 hs, registrando-se intensidades médias de 25,2 W.m<sup>-2</sup> para radiação UV-A (300-400nm). Os resultados obtidos estão demonstrados nas Figuras 46 e 47.



**FIGURA 46** – REDUÇÃO DOS COEFICIENTES DFZ DO EFLUENTE APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR E 100mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

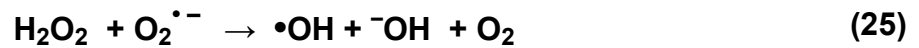
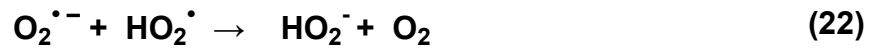
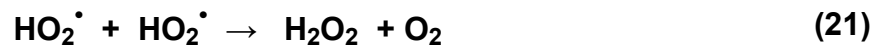
A descoloração do efluente via processos utilizando radiação solar monitorando através dos coeficientes DFZ para os três comprimentos de onda característicos (436, 525 e 620), verificou-se novamente que durante o processo se obtém um grande decaimento nesse parâmetro, apresentando ao final do processo valores que se enquadram dentro dos padrões de lançamento alemão (7, 5 e 3 m<sup>-1</sup> respectivamente).



**FIGURA 47** – MONITORAMENTO DA DQO DO EFLUENTE PARA O PROCESSO REDUTIVO EM pH 3 E 10g DE FERRO METALICO, OXIDATIVO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E 100mg.L<sup>-1</sup> DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O processo oxidativo assistido por radiação solar com duas adições de peróxido de hidrogênio e conduzido por 90 minutos, alcançou excelentes resultados em relação à remoção de matéria orgânica, sendo muito similar ao processo utilizando radiação ultravioleta artificial com uma redução de até 70% do valor inicial. Resultado esse bastante interessante, pois mostrou que o tratamento utilizando radiação solar foi muito parecido com o tratamento utilizando radiação ultravioleta, radiação esta que é um dos grandes empecilhos dos tratamentos fotoquímicos, devido ao seu custo. Essa eficiência da radiação solar demonstrada neste estudo segundo vários autores está relacionada com a provável presença de corantes fotossensibilizadores no efluente (García et al., 2005), esses corantes teriam a capacidade de sofrer excitação eletrônica absorvendo radiação visível e na presença de oxigênio dissolvido promover a transferência de elétrons para o oxigênio, gerando assim espécies oxidativas de oxigênio como oxigênio molecular singlete (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) e/ou

ânion superóxido  $O_2^{\cdot-}$ , e em meio ácido ainda seria possível gerar outras espécies oxidativas como peróxido de hidrogênio. As reações abaixo demonstram o grande número de possíveis vias reativas que o sistema está sujeito (Teixeira et al., 2004). Como estes corantes são os substratos de interesse acredita-se que eles possam além de gerar espécies oxidativas, também sofrer fotodecaimento se auto-degradando como o que pode ocorrer em sistemas naturais segundo as equações 19 à 25 (Garça et al., 2005).



## 7. CONCLUSÕES

Em função aos resultados obtidos nesta pesquisa pode-se concluir que:

1. A lã de aço comercial pode ser utilizada como fonte de ferro metálico em processos redutivos que objetivam a degradação de corantes têxteis.

2. Processos redutivos, aplicados no modo contínuo, permitem uma eficiente degradação de corantes têxteis. Embora a eficiência do processo seja maximizada em pH ácido, a liberação de elevadas quantidades de ferro solúvel tornam o processo desvantajoso. Aplicando-se o processo em pH 7 a concentração de ferro solúvel se mantém em níveis inferiores aos aceitos pela legislação ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que a degradação dos corantes se processa de maneira praticamente completa. Adicionalmente, o processo redutivo permite significativos ganhos na biodegradabilidade dos substratos, principalmente em razão da geração de aminas mais susceptíveis á ação dos microorganismos.

3. Quando aplicados na seqüência, os processos Fenton assistidos por radiação permitem uma completa remoção da cor residual, assim como uma eficiente mineralização dos substratos. De maneira geral, mineralizações superiores a 50% podem ser conseguidas em tempos de reação de 15 min.

4. A integração de processos redutivos e oxidativos permite uma completa remediação de resíduos têxteis produzidos em processos de tingimento de fibras de algodão. Dentro deste contexto destaca-se a associação do processo redutivo com o processo foto-Fentom assistido por radiação solar, que permite completa remoção da cor e redução de DQO da ordem de 70%, em tempos de tratamento de 60 min.

5. Finalmente, é possível concluir que os sistemas descritos neste trabalho apresentam-se como uma alternativa promissora para o tratamento de soluções aquosas contendo corantes do tipo azo e efluentes provenientes de processos têxteis. A elevada eficiência de degradação observada, principalmente dos processos integrados, assim como a simplicidade e baixo custo operacional destes sistemas, sugere uma boa potencialidade de aplicação no tratamento de resíduos aquosos oriundos do processamento têxtil.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA – Standart Methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> edição, 5220, **1995**.
- ATKINS, P. W., Physical Chemistry, Sexta edição, Oxford University Press, **2001**.
- BARRETO, M., Degradação de espécies de relevância ambiental por processos oxidativos avançados, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, **2001**.
- BARROS NETO, B, SPACINO, I. S., BRUNS, R. E., Como fazer experimentos, ed., Unicamp, **2002**.
- BERGENDAHL, J. A., THIES, T. P., Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Water research* **38** (**2004**) 327-334.
- BELL, L. S., DEVLIN, J. F., GILHAM, R. W., BINNING, P.J., A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene, *Journal of Contaminant Hydrology* **66** (**2003**) 201-217.
- CAMEL, V., BERMOND, A., The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Research* **32** (**1998**) 3208-3222.
- CAO, J., WEI, L., HUANG, Q., WANG, L., HAN, S., Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution, *Chemosphere* **38** (**1999**) 565-571.
- CETESB, Tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis, São Paulo, CETESB, **1991**.
- CHEN, J. L., AL-ABED, S. R., RYAN, J. A., LI, Z., Effects of pH dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials B* **83** (**2001**) 243-254.
- CHIRON, S., FERNANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E., Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, *Water Research* **34** (**2000**) 366-377.
- CHOE, S., LILJESTRAND, H. M., KHIM, J., Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, *Applied Geochemistry* **19** (**2004**) 335-342.
- CONCHON, J. A., Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil, Base Têxtil, **123** (**1999**) 1-5.
- CURCÓ D., MALATO S., BLANCO J., GIMERNEZ J., Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **44** (**1996**) 199-217.
- DENG, N., LUO, F., WU, F., XIAO, M., WU, X., Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe<sup>0</sup> system, *Water Research* **34** (**2000**) 2408-2411.

- DOMBEK, T., DAVIS, D., STINE, J., KLARUP, D., Degradation of terbutylazine (2-chloro-4-ethylamino-6-terbutylamino-1,3,5-triazine), deisopropyl atrazine (2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine) and chlorinated dimethoxy triazine (2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine) by zero valent iron and electrochemical reduction, *Environmental Pollution* 129 (2004) 267-275.
- DOMBEK, T., DOLAN, E., SCHULTZ, J., KLARUP, D., Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions, *Environmental Pollution* 111 (2001) 21-27.
- DOONG, R., CHANG, W., Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 116 (1998) 221-228.
- EDWARDS, J.C., Investigation of color removal by chemical oxidation for there reactive textile dyes and spent textile dye wastewater, *Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering)*, Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and state University, 2000.
- FENG, W., NANSHENG, D., HELIN, H., Degradation mechanism of azo dye CI reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere* 41 (2000) 1233-1238.
- FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P., Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas, *Química Nova* 23 (2000) 504-511.
- FREIRE, D. D. C., SANTANA JR, G. L., A proposed method modification for the determination of COD in saline water, *Environmental Technology* 19 (1998) 1243-1247.
- GARCÍA, N. A., AMAT-GUERRI, F., Photodegradation of hydroxylated N-heteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments. A review of Kinetic data of pesticide model compounds, *Chemosphere* 59 (2005) 1067-1082.
- GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V., Corantes têxteis, *Química Nova* 23 (2000) 71-75.
- GUTOWSKA, A., KALUZNA-CZAPLINSKA, J., JOZ'WIAK, W. K., Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by  $H_2O_2/Fe^{2+}$  and ozone in aqueous solution, *Dyes and Pigments* (2006) Article in press.
- HELMY, S. M., EL RAFIE, S., GHALY, M. Y., Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment, *Desalination* 158 (2003) 331-339.
- HU, Y., YUAN, C., Low-temperature preparation of photocatalytic  $TiO_2$  thin films from anatase sols, *Journal of Crystal Growth* 274 (2005) 563-568.

- JANDA, V., VASEK, P., BIZOVA, J., BELOHLAV, Z., Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron, *Chemosphere* 54 (2004) 917-925.
- JEONG, J., YOON, J., Dual roles of  $\text{CO}_2^-$  For degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system, *Water Research* 38 (2004) 3531-3540.
- JOHNSON, T. L., FISH, W., GORBY, Y. A., TRATNYEK, P. G., Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface. *Journal of contaminant Hydrogeology* 29 (1998) 379-398.
- KAMMRADT, P. B., Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processos de oxidação avançada, *Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2004.*
- KANG, S. F., LIAO, C. H., PO, S.T., Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere* 41(2000) 1287-1294.
- KARRER, N. J., RYHINER, G., HEINZLE, E., Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds, *Water Research* 31 (1997) 1013-1020.
- KEUM, Y. -S., LI, Q. X., Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron, *Chemosphere* 54 (2004) 255-263.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova* 25 (2002) 78-82.
- KWOK Y. K., WONG, H. Y., LAU, K. W., Pricing algorithms of multivariate path dependent options, *Journal Complexity* 17 (2001) 773-794.
- LIAO, C. H., KANG, S. F., HSU, Y. W., Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide, *Water Research* 37 (2003) 4109-4118.
- LO, I. M. C., LAM, C. S. C., LAI, K. C. K., Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr (VI) removal, *Water Research* 40 (2006) 595-605.
- LORAINÉ, G. A, Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron, *Water Research* 35 (2001) 1453-1460.
- MA, L. M., DING, Z. G., GAO, T. Y., ZHOU, R. F., XU, W. Y., LIU, J., Discoloration of methylene blue wastewater from a pant by a Fe/cu bimetallic system, *Chemosphere* 55 (2004) 1207-1212.
- MARMAGNE, O., COSTE, C., Color Removal from textile plant effluents, *American Dyestuff Reporter* (1996) 15-21.

- MARTINEZ, N. S. S., FERNANDEZ, J. F., SEGURA, X. F., FERRER, A. S., Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials* 101 (2003) 315-322.
- MENZEL, U., BOCK, D. Tratamento de Efluentes Industriais, Apostila curso ministrado pela universitat Stuttgart. Curitiba. 2003.
- MU, Y., YU, H. -Q., ZHENG, J. -C., ZHANG, S. -J., SHENG, G. -P., Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron, *Chemosphere* 54 (2004) 789-794.
- NAM, S., TRATNYEK, P. G., Reduction of azo dyes with zero-valent iron, *Water Research* 34 (2000) 1837-1845.
- NAM, S., RENGANATHAN, V., TRATNYEK, P. G., Substituent effects on azo dye oxidation by the FeIII-EDTA-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *Chemosphere* 45 (2001) 59-65.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003) 33-50.
- OECD, Guidelines for testing of Chemicals, Vol 2, test 302B, 1996.
- PERALTA-ZAMORA, P. G., MORAIS, J. L., NAGATA, N., Por que otimização multivariada?, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10 (2005) 106-110.
- PEREIRA, W. S., FREIRE, R. S., Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, *Química Nova* 28 (2005) 130-136.
- 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* 61 (2004) 121-139.
- RAJA, P., BOZZI, A., JARDIM, W. F., MASCOLO, G., RENGANATHAN, R., KIWI, J., Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol, *Applied catalysis B: Environmental* 59 (2005) 249-257.
- RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARIN, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 (2002) 129-135.
- SAYLES, G. D., YOU, G. R., WANG, M. S., KUPFERLE, M. J., DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron, *Environmental Science & Technology* 31 (1997) 3448-3454.
- SELCUK, H., Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes and Pigments* 77 (2005) 247-255.

- SILVA, C. A., MADEIRA, L. M., BOAVENTURA, R. A., COSTA, C. A., Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater, *Chemosphere* 55 (2004) 19-26.
- SLATER, G. F., LOLLAR, B. S., KING, R. A., O'HANNESIN, S., Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment, *Chemosphere* 49 (2002) 587-596.
- SOTTORIVA, P. R., Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados, *Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba*, 2002.
- STALIKAS, C. D., LUNAR, L., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D., Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes, *Water Research* 35 (2001) 3845-3856.
- TANG, W. Z., CHEN, R. Z., Descolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/iron powder system, *Chemosphere* 32 (1996) 947-958.
- TAUCHERT, E., SCHNEIDER, S., MORAIS, J. L., PERALTA-ZAMORA, P., Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate, *Chemosphere* 64 (2006) 1458-1463.
- TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* 126 (2005) 86-90.
- TOLEDO, R. A. S., Visão do mercado têxtil, *Química têxtil* 72 (2003) 8-10.
- TORRADES, F., MONTAÑO, J. G., HORTAL, J. A. G., DOMENECH, X., PERAL, J., MALATO R. S., BLANCO, G. J., ESTRADA-GASCA, C., Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions, *Solar Energy* 77 (2004) 573-581.
- TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA, H. D., PERAL, J., Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere* 53 (2003) 1211-1220.
- TRATNYEK, P. G., SCHERER, M. M., DENG, B., HU, S., Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron, *Water Research* 35 (2001) 4435-4443.
- VLYSSIDES, A. G., LOIZIDES M., KARLIS, P. K., Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products, *Journal of Cleaner Production* 12 (2004) 603-611.
- WESTERHOFF, P., JAMES, J., Nitrate removal in zero-valent iron packed columns, *Water Research* 37 (2003) 1818-1830.
- ZANONI, M. V., CARNEIRO, P. A., O descarte dos corantes têxteis, *Ciência hoje* 29 (2001) 61-64.

ZHANG, H., DUAN, L., ZHANG, Y., WU, F., The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 39-43.