



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ERIKA LIMA SILVA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO SOLAR DO CORANTE AZUL DE METILENO
E DO EFLUENTE TÊXTIL POR H₂O₂/UV**

JOÃO PESSOA

2017

ERIKA LIMA SILVA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO SOLAR DO CORANTE AZUL DE METILENO
E DO EFLUENTE TÊXTIL POR H₂O₂/UV**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como pré-requisito para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Ambiental pela
Universidade Federal da Paraíba.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisângela Maria
Rodrigues Rocha

JOÃO PESSOA
2017

S381e Silva, Erika Lima

Estudo da Fotodegradação solar do corante azul de metileno e do efluente têxtil por H_2O_2 /UV./ Erika Lima Silva. João Pessoa, 2017.

78f. il.:

Orientadora: Prof.^a Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Ambiental)
Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Fotocatálise Solar 2. Corante 3. Azul de Metileno
4. Efluente têxtil I. Título.

BS/CT/UFPB

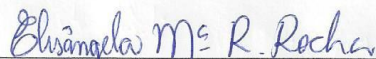
CDU: 2.ed. 54: 620.9 (043)

FOLHA DE APROVAÇÃO

ERIKA LIMA SILVA

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO SOLAR DO CORANTE AZUL DE METILENO E DO EFLUENTE TÊXTIL REAL POR H₂O₂/UV

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado em 01/06/2017 perante a seguinte Comissão Julgadora:



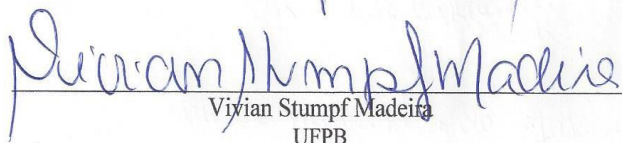
Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental/UFPB

APROVADO



Gilson Barbosa Athayde Junior
UFPB

APROVADO



Vivian Stumpf Madeira
UFPB

aprovado



Prof. Adriano Rolim da Paz
Coordenador do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, responsável por dar forças para seguir sempre em frente.

Aos meus pais Anailson e Maria José e meu irmão Erick pelo aporte de amor, caráter e princípios.

Aos meus tios, tias, primos, primas, avós e padrasto que tanto me ajudaram durante a graduação, meus sinceros agradecimentos. Em especial, a minha tia Elisângela, por ser meu exemplo de determinação e pelo incentivo contínuo.

À Elisângela, minha orientadora, pela amizade construída, por toda atenção, paciência, pelos ensinamentos e confiança em mim depositada.

As minhas queridas amigas Emanuella Silva e Janyelle Gomes, que sempre estiveram presentes em toda minha vida pessoal e acadêmica e que compartilham comigo, desde sempre, minhas conquistas e frustrações.

Às grandes amigas Luanny Dantas, Mariana Andrade e Virginia Insfran (*In memoriam*) que estiveram comigo desde o início do curso, me acompanharam em bons e maus momentos, com as quais foram compartilhados não só conhecimento, mas também, estresse, dor de cabeça, descontração e muitas risadas.

À Adrielle Marques, Camila Porto, Marcella Medeiros, Maria Luisa, Mariana Andrade, Samara Teixeira e Shara Oliveira pelo trabalho em equipe, pelo apoio nos momentos difíceis, pela amizade adquirida e aprendizado mútuo.

À professora Carmem Gadelha e aos técnicos do Laboratório de Saneamento Romildo, Elson, Dorivaldo e Fabiana, pela colaboração nas análises laboratoriais e disposição em ajudar.

À Raphael Vinícius do curso de Engenharia Química, pela realização da coleta do efluente têxtil e sua valiosa colaboração.

Ao professor Rennio, pelo apoio, disponibilidade e pelas valiosas contribuições.

Aos amigos do curso de Engenharia Ambiental, em especial, à Andressa Câmara, Jordanna Lianza, Natália Costa, Noilda Andréia e Thais Cordeiro, pelos momentos compartilhados, pelas notas boas, grupos de estudos, farras e domingos “perdidos”. Guardarei todos os momentos pra sempre em meu coração.

Aos amigos da Turma 2012.1 de Engenharia Ambiental, pela amizade e momentos especiais adquiridos durante a graduação.

Agradeço a todos os professores e professoras do curso pelo conhecimento compartilhado. Ao CNPq pela bolsa de estudos e oportunidade de desenvolvimento da pesquisa no campo da engenharia.

À Universidade Federal da Paraíba, pela preciosa oportunidade de crescimento intelectual e moral.

Àqueles que porventura não foram citados e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A remoção de cor de efluentes oriundos da indústria têxtil consiste em um grande desafio, uma vez que o tratamento convencional muitas vezes é insuficiente para promover níveis de descoloração satisfatórios. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de fotocatalise solar homogênea usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na degradação e descoloração do corante azul de metileno (AM) e do efluente têxtil. Na primeira etapa, aplicou-se um planejamento fatorial 2^3 em solução simples do corante azul de metileno (AM) visando otimizar as variáveis interferentes no processo de fotocatalise: pH, concentração do H_2O_2 e tempo. Na segunda etapa, verificou-se a descoloração do efluente têxtil (Cor Pt-Co) e a remoção da matéria orgânica, através da DQO. Realizou-se uma terceira etapa, no intuito de verificar a eliminação do peróxido residual através dos processos: a) Dosagem parcial do H_2O_2 , b) aquecimento e c) utilização do inibidor bissulfito ($NaHSO_3$). Os resultados da primeira etapa mostraram que o corante AM alcançou remoção máxima (100%) de concentração, com concentração de $H_2O_2 = 510 \text{ mg.L}^{-1}$, 300 minutos de exposição a radiação solar e $pH=9$. Na segunda etapa, a melhor condição obtida foi de 65,64 % de redução de cor para o efluente têxtil ocorreu em $pH 9$, com 720 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 300 minutos de reação. Em termos de DQO do efluente têxtil foi alcançado uma redução máxima de 62%, com $H_2O_2 = 720 \text{ mg.L}^{-1}$, 180 minutos de reação e $pH=5$. Na última etapa, verificou-se que apenas o teste que utilizou inibidor ($NaHSO_3$) foi capaz de remover o peróxido residual. O processo de fotocatalise homogênea (H_2O_2 /UVsolar) mostrou-se uma técnica promissora na redução de cor do corante azul de metileno e do efluente têxtil. No entanto, como o efluente têxtil é mais complexo do que o azul de metileno, isso requer análise de outras variáveis para um tratamento mais eficaz do efluente.

Palavras-chave: Fotocatalise Solar. Corante. Azul de Metileno. Efluente têxtil

ABSTRACT

The color removal of effluents from the textile industry is a major challenge, as conventional treatment is often insufficient to promote satisfactory levels of discoloration. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the homogeneous photocatalysis process using hydrogen peroxide (H_2O_2) in the degradation and discoloration of the methylene blue (MB) dye and a textile effluent. In the first step, factorial design 2^3 was used in a simple solution of MB in order to optimize the interfering variables in the photocatalysis process (pH, H_2O_2 concentration and time). In the second step, the discoloration of the textile effluent (Color Pt-Co) and the organic matter removal through COD were verified. In the last step, the elimination of residual peroxide was analyzed through the following processes: a) Partial dosing of H_2O_2 , b) heating and c) use of bisulfite inhibitor (NaHSO_3). The results of the first step showed that the MB dye reached maximum removal concentration (100%) in the test performed with $[\text{H}_2\text{O}_2] = 510 \text{ mg.L}^{-1}$, 300 minutes exposure to solar radiation and $\text{pH} = 9$. In the second step, the best condition obtained was 65,64% of color reduction for the textile effluent occurred at $\text{pH} = 9$, with 720 mg.L^{-1} of H_2O_2 and 300 minutes of reaction. In terms of COD of the textile effluent, a reduction of 62% was achieved with $[\text{H}_2\text{O}_2] = 720 \text{ mg.L}^{-1}$, 180 minutes reaction and $\text{pH} = 5$. In the last step, it was found that only the process that used inhibitor (NaHSO_3) was able to remove the H_2O_2 residual in the assays tested. The homogeneous photocatalysis process ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) was shown to be a promising technique in reducing the color of the methylene blue dye and the textile effluent. However, as the textile effluent is more complex than methylene blue, it requires analysis of other variables for an effective treatment of the effluent.

Key-words: Solar Photocatalysis. Dye. Methylene Blue. Textile effluent

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- FÓRMULA ESTRUTURAL DO CORANTE AZUL DE METILENO	20
FIGURA 2- FOTOCATÁLISE DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	36
FIGURA 3- FOTOCATÁLISE SOLAR HOMOGÊNEA COM H_2O_2 /UVSOLAR NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL DA MATESA	38
FIGURA 4- GRÁFICO DE PARETO PARA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO: FOTÓLISE SOLAR	44
FIGURA 5- GRÁFICO DE PARETO PARA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO: EXPERIMENTO I.....	46
FIGURA 6- ANÁLISE VISUAL NOS RESULTADOS DA FOTOCATÁLISE SOLAR DO AZUL DE METILENO – EXPERIMENTO II.....	47
FIGURA 7- VARREDURA DA SOLUÇÃO INICIAL DO CORANTE (AM) E AMOSTRA FOTOTRATADA (ENSAIO 8) – EXPERIMENTO II.....	47
FIGURA 8- GRÁFICO DE PARETO PARA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO: EXPERIMENTO II.....	48
FIGURA 9- ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS AM APÓS O PROCESSO H_2O_2 /UVSOLAR	49
FIGURA 10- GRÁFICO DE PARETO PARA A ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO H_2O_2 /UVSOLAR NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.	51
FIGURA 11- GRÁFICO DE PARETO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE COR DO EFLUENTE TÊXTIL: FOTÓLISE	54
FIGURA 12- ASPECTO VISUAL DOS ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE SOLAR APLICADO AO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO (B) E AMOSTRAS FOTOTRADAS DOS ENSAIOS 1 (T1); 8 (T8) E 9 (T9): TESTES PRELIMINARES	55
FIGURA 13- COMPARAÇÃO VISUAL DA COR ENTRE AMOSTRAS FOTOTRATADAS DO EXPERIMENTO IV.....	57
FIGURA 14- GRÁFICO DE PARETO PARA REMOÇÃO DE COR E DQO DO EFLUENTE TÊXTIL: EXPERIMENTO IV	58
FIGURA 15- VARREDURA DAS AMOSTRAS FOTOTRATADAS (ENSAIOS 7 E 8) E O EFLUENTE TÊXTIL BRUTO – EXPERIMENTO IV	58
FIGURA 16- CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 RESIDUAL NOS EXPERIMENTOS I, II E IV REALIZADOS NA ETAPA I E II, RESPECTIVAMENTE.	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-FAIXA DE EXAUSTÃO DOS CORANTES	17
TABELA 2- PRINCIPAIS GRUPOS DE CORANTES EM FUNÇÃO DE SEU MODO DE FIXAÇÃO	18
TABELA 3- CARACTERÍSTICAS DO AZUL DE METILENO	20
TABELA 4- TECNOLOGIAS USADAS NA REMOÇÃO DE POLUENTES EM EFLUENTES TÊXTEIS	21
TABELA 5-PRINCIPAIS TIPOS DE POA	25
TABELA 6 - TRABALHOS UTILIZANDO FOTOCATÁLISE PARA O TRATAMENTO DE CORANTES	30
TABELA 7- MÉTODOS DE ANÁLISES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS INVESTIGADOS NO EFLUENTE TÊXTIL DA MATESA JP-PB	33
TABELA 8- VARIÁVEIS E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² NA DEGRADAÇÃO POR FOTÓLISE DO AZUL DE METILENO	34
TABELA 9- MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² NA DEGRADAÇÃO POR FOTÓLISE DO AZUL DE METILENO.....	35
TABELA 10-VARIÁVEIS E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO DO AZUL DE METILENO: EXPERIMENTO I.	35
TABELA 11- MATRIZ DE PLANEJAMENTO DO AZUL DE METILENO: EXPERIMENTO I.....	35
TABELA 12- VARIÁVEIS E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO DO AZUL DE METILENO: EXPERIMENTO II	36
TABELA 13- VARIÁVEIS E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO PARA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO H ₂ O ₂ /UVSOLAR	37
TABELA 14 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO PARA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO H ₂ O ₂ /UVSOLAR	37
TABELA 15- VARIÁVEIS E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL : FOTÓLISE	39
TABELA 16- VARIÁVEIS E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL	39
TABELA 17- CONDIÇÃO APLICADA NO ENSAIO 8 DO ESTUDO DE DOSAGEM PARCIAL DO H ₂ O ₂ ...	40
TABELA 18- RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO POR FOTÓLISE DO AZUL DE METILENO.....	43
TABELA 19- RESULTADOS DA FOTOCATÁLISE SOLAR DO AZUL DE METILENO [AM]: 10 MG.L-1 – EXPERIMENTO I.....	45
TABELA 20-RESULTADOS DA FOTOCATÁLISE SOLAR DO AZUL DE METILENO [AM]: 10 MG.L-1 – EXPERIMENTO II.....	46
TABELA 21- RESULTADOS DA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO H ₂ O ₂ /UVSOLAR PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO AM	50
TABELA 22- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE TÊXTIL APÓS TRATAMENTO BIOLÓGICO DA MATESA-PB.....	52
TABELA 23- RESULTADOS DA FOTOLISE SOLAR DO EFLUENTE TÊXTIL.....	53
TABELA 24- RESULTADOS DA FOTOCATÁLISE SOLAR DO EFLUENTE TÊXTIL – TESTES PRELIMINARES	54
TABELA 25- RESULTADOS DA FOTOCATÁLISE SOLAR (H ₂ O ₂ /UVSOLAR) DO EFLUENTE TÊXTIL – EXPERIMENTO IV	56
TABELA 26- RESULTADOS DO PROCESSO DE DOSAGEM PARCIAL DO H ₂ O ₂	60
TABELA 27- RESULTADO DO PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DO H ₂ O ₂ - INIBIDOR.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira de Indústrias Têxteis
AM	Azul de Metileno
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LABSAN	Laboratório de Saneamento Ambiental
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
Pt-Co	Escala Platina - Cobalto
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1. Definição do tema e do problema.....	12
1.2. Justificativa.....	13
1.3. Hipóteses	14
1.4. Objetivos	15
1.4.1. Objetivo geral.....	15
1.4.2. Objetivos específicos.....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1. Indústria têxtil	15
2.1.1. Processo produtivo	15
2.1.2. Efluente têxtil	17
2.2. Corantes sintéticos.....	18
2.2.1. Classificação.....	18
2.2.2. Azul de Metileno.....	19
2.3. Tratamento de efluente têxtil.....	21
2.3.1.1. Tratamento biológico	22
2.3.1.2. Tratamento físico-químico	23
2.4. Processos Oxidativos Avançados (POA)	24
2.4.1. Características gerais.....	24
2.4.2. Fotocatálise Homogênea	25
2.4.2.1. H_2O_2	26
2.4.2.2. H_2O_2 /UV.....	27
2.4.2.2.1.1. pH.....	28
2.4.2.2.1.2. Concentração do catalisador (H_2O_2).....	28
2.4.2.2.1.3. Tempo de radiação	28
2.4.2.2.1.4. Concentração do poluente	29
2.4.2.2.2. Inibidores de H_2O_2 /UV	29
2.4.2.2.3. Aplicação de processos de fotocatalise homogênea em corantes.....	30
3. METODOLOGIA.....	32
3.1. Classificações e definições da pesquisa	32
3.2. Soluções e reagentes.....	33
3.3. Efluente têxtil	33
3.4. Etapa I: A fotodegradação do corante azul de metileno por H_2O_2 /UVsolar.....	34
3.4.1. Fotólise direta.....	34

3.4.2.	Experimento I: Planejamento Fatorial 2^3	35
3.4.3.	Experimento II: Planejamento Fatorial 2^3	36
3.4.4.	Experimento III: Planejamento 2^4	37
3.5.	Etapa II: A fotodegradação do efluente têxtil por H_2O_2 /UVsolar	38
3.5.1.	Fotólise	38
3.5.2.	Testes Preliminares.....	39
3.5.3.	Experimento IV: Aplicação do H_2O_2 /UVsolar no efluente têxtil	39
3.6.	Etapa III: Eliminação do Peróxido Residual	39
3.6.1.	Dosagem Parcial do H_2O_2	40
3.6.2.	Aquecimento	40
3.6.3.	Inibidor	40
3.7.	Variáveis Respostas.....	41
3.7.1.	Concentração e Descoloração	41
3.7.2.	Descoloração do efluente têxtil pela análise de Cor (Pt-Co).....	41
3.7.3.	DQO	42
3.7.4.	Peróxido Residual	42
3.8.	Eficiência.....	42
3.9.	Análise Estatística	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1.	Etapa I: A fotodegradação do azul de metileno por H_2O_2 /UVsolar	43
4.1.1.	Fotólise solar	43
4.1.2.	Etapa I: Experimento I	44
4.1.3.	Etapa I: Experimento II	46
4.1.4.	Etapa I: Experimento III.....	49
4.2.	Etapa II: A fotodegradação do efluente têxtil por H_2O_2 /UVsolar	52
4.2.2.	Fotólise solar	53
4.2.3.	Testes Preliminares	54
4.2.4.	Etapa II: Experimento IV	55
4.3.	Etapa III – Eliminação do Peróxido	59
4.3.1.	Dosagem Parcial do H_2O_2	60
4.3.2.	Aquecimento	61
4.3.3.	Inibidor	61
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
	APÊNDICE	74

1. INTRODUÇÃO

1.1. Definição do tema e do problema

O desenvolvimento industrial traz consigo uma série de benefícios para a humanidade. No entanto, ao mesmo tempo, produz efeitos indesejados como a contaminação do solo, da atmosfera e principalmente dos recursos hídricos, por resíduos altamente tóxicos (TELLES, 2010).

No Brasil a indústria têxtil representa uma das atividades mais tradicionais e de peça fundamental na estratégia do desenvolvimento da política industrial brasileira (LEÃO et al., 2002). O país é o 5º maior produtor de manufatura têxtil do mundo, empregando diretamente mais de 1,7 milhões de brasileiros, de acordo com o último levantamento feito pela ABIT - Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção, em 2013. Contudo, apesar de sua importância, este ramo está atrelado a vários impactos ambientais.

No setor têxtil a etapa de acabamento que engloba, basicamente, cinco fases: alvejamento, tinturaria, estamparia, acabamento físico e químico, e expedição consomem elevado volume de água e geram emissões líquidas (LEÃO et al., 2002), de composição tóxica, com grandes quantidades de corantes e outros contaminantes de natureza química nos corpos hídricos (MCMULLAN et al., 2001; SAGGIORO, 2014; WANG & LI, 2013).

O lançamento desses efluentes, sem o tratamento adequado, provoca sérios danos à fauna e flora dos locais atingidos, poluição visual, irritações na pele e vias aéreas, alergias e a possível ingestão de componentes carcinogênicos e mutagênicos quando em contato com o ser humano (CARDOSO, 2010). Além disso, em função da intensa coloração, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (OLIVEIRA, 2014).

Do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor industrial, devido à elevada estabilidade química dos corantes, que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias (ALBUQUERQUE et al., 2016). Logo, o efluente têxtil é considerado por muitos autores difícil de ser tratado, devido a seu alto grau de não biodegradabilidade. A não biodegradabilidade está relacionada com o alto teor de corantes, surfactantes e aditivos, os quais geralmente são compostos orgânicos de estrutura complexa (BALAN, 2001).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes para a remoção dos poluentes chamados de recalcitrantes (moléculas de difícil degradação, por serem estranhas ao ambiente natural), normalmente estes apenas mudam de fase. Em contrapartida, se tornam objetos de estudo os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que através da geração de radicais altamente reativos, em especial o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), podem mineralizar as moléculas orgânicas recalcitrantes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004), reduzindo-as a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (PASCOAL et al., 2007). Além disso, os POA possuem a vantagem de promover a destruição dos contaminantes através de reações químicas ao invés de transformá-los de fase.

Dentre os POAs, a fotocatalise homogênea tem sido bastante estudada e é reconhecida por sua potencialidade em promover à completa e rápida mineralização de uma ampla variedade de corantes (ARAÚJO, YOKOYAMA & TEIXEIRA, 2006; VIANNA, TÔRRES & AZEVEDO, 2008; FAGNANI et al., 2013). Esse processo se caracteriza pela necessidade de energia para ativação de um catalisador líquido, geralmente peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a formação do radical hidroxila. Assim, o uso da energia solar para ativação do catalisador se justifica por questões econômicas e por se tratar de uma fonte limpa sustentável. Em países tropicais como o Brasil, a fotocatalise solar se mostra bastante promissora, já que há cerca de 4×10^{22} J/ano de energia solar disponível, o que implica em $1,2 \times 10^{21}$ J/ano de radiação UV (LUIZ *apud* PASCOAL, 2007).

1.2. Justificativa

O lançamento indiscriminado de efluentes nos corpos hídricos desencadeia prejuízos na atividade fotossintética e consequentemente na oxigenação da água (MELO, 2016). A forte coloração do efluente têxtil é a característica mais marcante deste e está associada aos corantes empregados no tingimento, além disso, a degradação do próprio corante no meio poderá dar origem a substâncias tóxicas, prejudicando a vida aquática e a qualidade da água (SILVA et al., 2011).

Nesse contexto, a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais rígida em relação a atividades de grande potencial poluidor. A Resolução N° 430/2011 do CONAMA institui que efluente não deverá causar ou apresentar potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor. Além disso, mesmo em baixas concentrações, os

corantes são responsáveis por elevados valores de DBO e DQO, devido a sua complexibilidade estrutural e afinidade com o efluente (SILVA et al., 2011).

Do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor industrial, devido à elevada estabilidade química dos corantes, que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativo) empregados pelas indústrias (ALBUQUERQUE et al., 2016).

Uma alternativa para o tratamento de efluentes têxteis são os Processos Oxidativos Avançados, que podem mineralizar a matéria orgânica, transformando-a em gás carbônico, água e íons inorgânicos. A fotodegradação homogênea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) é uma técnica de elevado potencial e baixo custo que já teve sua eficiência comprovada para degradação de diversos tipos de efluentes (SUBTIL et al., 2009; HASSEMER, 2006; WOLS et al., 2013; GIANJACOMO, 2007).

Dessa forma, a presente pesquisa se justifica pela necessidade do estudo de um tratamento adequado para este tipo de efluente, propondo para tal, avaliar isoladamente como o corante azul de metileno, que é uma molécula modelo para diversos estudos, além de ser comumente utilizado em indústrias têxteis; se comporta frente a um tratamento fotocatalítico solar homogêneo ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), e em seguida, verificar a eficiência do tratamento para um efluente têxtil.

1.3. Hipóteses

- A fotocatalise homogênea solar promove melhores resultados de redução de cor em relação à fotólise;
- O uso da fotocatalise homogênea solar empregando como catalisador o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) promove descoloração do corante azul de metileno, e para o efluente têxtil, redução de carga orgânica e remoção de cor.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de fotocatalise solar homogênea usando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na degradação e descoloração de uma solução sintética contendo o corante azul de metileno e de um efluente têxtil.

1.4.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito dos parâmetros operacionais do processo: pH, concentração do catalisador (H_2O_2) e tempo de reação para o corante Azul de Metileno (AM);
- Aplicar as condições ótimas do processo (H_2O_2 /UVsolar) na remoção do corante AM no tratamento do efluente, em termos de remoção de cor, DQO e peróxido residual.
- Analisar o peróxido residual no processo H_2O_2 /UVsolar aplicado no corante azul de metileno e no efluente.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Indústria têxtil

2.1.1. Processo produtivo

A cadeia têxtil inicia-se pela escolha da matéria-prima a ser transformada, a fim de que se tornem produtos passíveis de serem consumidos que passam pelas etapas de fiação, tecelagem e acabamento. Posteriormente, são iniciados os processos a úmido: mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento (MELO, 2016).

Segundo Ferreira et al. (2009), os processos de fiação, ou seja, a transformação da fibra em fio, é utilizado para a formação do tecido. Após estes processos há necessidade de se personalizar fios e tecidos, função esta dos processos de beneficiamento/acabamento. Os setores de beneficiamento/acabamento são responsáveis por dar cor, textura e acabamento final ao tecido.

Estes processos são longos e complexos, envolvem diversas etapas. O processo de beneficiamento/acabamento está diretamente ligado ao alto consumo de água e aos aspectos ambientais. O maior impacto causado ao meio ambiente se dá em função da utilização de

insumos químicos e corantes que se tornam potencialmente poluidores. A água como recurso, é utilizada nos processos de lavagem, coloração, transferência de calor com aquecimento ou resfriamento (FERREIRA et al., 2009).

Mergerização é o tratamento com solução concentrada de soda cáustica, a frio, que é aplicada sob tensão à fibra e é, posteriormente, removido por lavagem. A soda cáustica que permanece é então neutralizada com ácido, a frio, seguido de enxágue. Segundo Beltrame (2000), esta etapa proporciona maior afinidade aos corantes, toque mais macio, brilho acentuado ao tecido e maior resistência a ruptura. A fase seguinte, conhecida como puga, tem como função retirar as impurezas do tecido, tais como ceras naturais, gorduras e óleos (IMMCHI, 2006).

Alveamento é o processo que elimina a cor indesejável do fio ou tecido. O alvejante geralmente é aplicado a altas temperaturas e em seguida, o tecido é lavado. Nessa etapa são comumente utilizados agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hipoclorito de sódio ($NaClO$), clorito de sódio ($NaClO_2$) e/ou dióxido de enxofre (SO_2) (BELTRAME, 2000).

O tingimento é a etapa que o corante é fixado sobre a fibra. São processados em rocas ou em bobinas, em soluções com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), soda cáustica ($NaOH$) e detergente, lavagem e imersão em soluções de corantes, todos os processos são realizados a quente, com exceção, do último enxágue com água fria. Segundo Kouba & Ping (1994) as operações de tingimento têxtil geram efluentes frequentemente coloridos, esteticamente de aspecto desagradável e podendo conter alta concentração de metais pesados, dependendo da natureza do corante aplicado.

Durante esta etapa, a maior parte do corante é exaurida pela fibra, e a quantidade que não estiver já fixada segue como efluente (CARVALHO, FUNGARO & IZIDORO, 2010). O volume de corante perdido varia de acordo com a classe de corante e com a fibra utilizados (tabela 1).

Como pode ser observada, a água é utilizada na indústria têxtil, como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido. A maior parte da carga contaminante contém impurezas inerentes à matéria prima têxtil, tais como produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A qualidade e a quantidade de carga contaminada se encontram intimamente relacionada com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus (SAUER, 2002).

Tabela 1-Faixa de exaustão dos corantes

Classe de corante	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda para o efluente (%)
Ácido	Poliamida	80-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Pré-metalizado	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
Sulfurosos	Celulose	60-90	10-40
À cuba	Celulose	80-95	5-20

Fonte: Carvalho, Fungado & Izidoro (2010)

2.1.2. Efluente têxtil

Resíduos líquidos (efluentes) oriundos da indústria têxtil são caracterizados por altas temperaturas, elevados valores de pH, DQO, baixa biodegradabilidade, e intensa coloração, até mesmo quando aplicado em concentrações muito baixas como 1 mg.L^{-1} (GUARATINI & ZANONI, 2000; LATIF et al, 2010). O tipo de corante e concentração utilizada na indústria depende da tecnologia e dos processos produtivos utilizados, além do tipo de fibra e produtos químicos empregados (CASTANHO, MALPASS & MOTHEO, 2006).

Segundo Braile e Cavalcanti (1993) as operações de limpeza, tingimento e acabamento na indústria têxtil dão origem a uma grande quantidade de despejos. Os despejos gerados pela indústria variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos, novos maquinários, novas técnicas e, também, conforme a demanda do consumidor por outros tipos de tecidos e cores.

Nas operações do acabamento, a poluição é devida principalmente às perdas de corante e de produtos auxiliares do processo de tingimento, dependendo da taxa de esgotamento do banho e do volume de banho por peso de tecido tingido, que pode variar para cada quilo de peça processada de 5 a 50 litros de água e como consequência, são gerados grandes volumes de efluentes contendo substâncias orgânicas e inorgânicas com pH variando entre 6 e 13 (GARCIA, 2006).

O tratamento final que ocorre no processo de tingimento se refere à lavagem em banhos correntes com o intuito de retirar o excesso de corante. Estima-se que cerca de 10 a 20% do corante seja liberado no processamento e lançado no meio em forma de efluente sem que haja fixação à fibra (GUARATINI & ZANONI, 2000). Para os corantes reativos, a quantidade de corante liberado como efluente pode atingir taxas de acima de 40 % (LATIF et al., 2010).

A composição dos efluentes têxteis varia de acordo com as características do processo produtivo, tais como, composição do artigo, equipamentos, tecnologia utilizada e insumos consumidos (corantes e outros agentes químicos), os quais agregam, ao efluente, características específicas que dificultam o estabelecimento do fluxo de tratamento mais adequado (RIBEIRO, 2010).

2.2. Corantes sintéticos

2.2.1. Classificação

Corantes têxteis são compostos orgânicos utilizados com a finalidade de conferir cor a uma fibra (VELOSO, 2012). Dada à diversidade e complexidade estrutural dos corantes, por vezes, é difícil determinar fórmula química para cada um. Desta forma, a nomenclatura química é pouco utilizada, e comumente, são utilizados os nomes comerciais (VELOSO, 2012). Para identificação do corante, muitas vezes comercializado com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index* (CI). Trata-se de um catálogo criado pela *Society of Dyers and Colourists* em 1924 para classificar um corante em termos de cor, estrutura e método, ou tipo de aplicação (VELOSO, 2012). O catálogo registra mais de 8 mil corantes sintéticos associados à indústria têxtil (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes podem ser classificados por sua estrutura química ou pelo método utilizado para fixação à fibra têxtil, sendo este último, o principal sistema adotado pelo C.I. (CARDOSO, 2010; MOSCOFIAN, 2009). A tabela 2 relaciona as diversas classes de corantes com seus principais usos na indústria têxtil.

Tabela 2- Principais grupos de corantes em função de seu modo de fixação

Classe	Aplicação
Reativos	Algodão e outras celuloses

Diretos	Algodão, couro, viscose e <i>nylon</i>
Ácidos	Couro, <i>nylon</i> , lã, seda
Catiônicos	Fibra sintética, lã, couro
Dispersivos	Poliéster, <i>nylon</i> , acetato de celulose
Azóicos	Algodão e fibras sintéticas de poliéster
Sulfurosos	Fibras celulósicas
À cuba	Algodão
Pré-metalizados	Fibras protéicas e poliamida
Branqueadores	Algodão, poliamida, lã

Fonte: Adaptado de Guaratini & Zanoni (2011); Veloso (2012).

Vale ressaltar que a classe dos corantes reativos é a mais usada, pois são compostos coloridos que têm alta solubilidade em água e possuem grupos reativos adequados, capazes de formar ligações covalentes entre o corante e a fibra, que levam à alta estabilidade química e fotolítica (MOSCOFIAN, 2009). Porém, alguns problemas envolvendo esta classe de corantes são preocupantes, principalmente em relação à saúde humana.

2.2.2. Azul de Metileno

O azul de metileno é um corante orgânico, aromático, heterocíclico, e solúvel em água ou álcool (LIMA et al., 2007) (tabela 3). Segundo Classificações Químicas da ABIQUIM ele ainda pode ser classificado com um corante tiazínico, isto é, básicos e/ou mordentes, do tipo catiônico (FABRÍCIO, 2010).

Descoberto no ano de 1876 por Heinrich Caro, o azul de metileno (AM) se destacou inicialmente como corante bacteriológico e hoje, é encontrado em antihistamínicos e antipsicóticos (OLIVEIRA, S., 2012).

Segundo Fabrício et al. (2009) trata-se de um corante comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e *nylons* na indústria têxtil. Além disso, Oliveira (2014) descreve que o AM, por se tratar também de um corante básico, pode ser empregado para coloração de couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel. Além disso, o azul

de metileno pode ser aplicado como indicador para reações químicas e em análises biológicas; e é empregado também na indústria farmacêutica (FABRICIO et al., 2009).

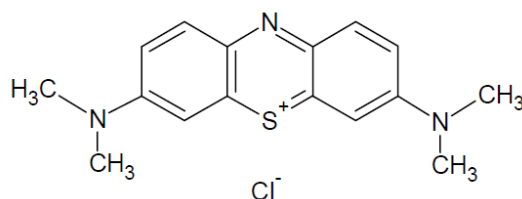


Figura 1- Fórmula estrutural do corante azul de metileno

Fonte: Nascimento (2015)

Tabela 3- Características do azul de metileno

Nomenclatura (C. I.)	Azul de Metileno
Fórmula química	$C_{16}H_{18}N_3SCL.3H_2O$
Massa molecular	$373,9 \text{ g.mol}^{-1}$
Grupo cromóforo	Azo
Classe	Básico
$\lambda_{\text{máx}}$, nm	664
Aplicação na indústria têxtil	Nylons, poliéster, fibras acrílicas, lã, seda e celulose

Fonte: Melo (2016)

Segundo Queiroga (2010), sua estrutura heteroaromática plana confere à suas moléculas propriedades fotosensibilizadoras, o que reflete em uma característica muito importante desse corante. O azul de metileno absorve intensamente na região do vermelho UV-visível, com pico de absorção próximo a 665 nm.

De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ do azul de metileno, seu aquecimento, muito comum na realidade de efluentes têxteis, pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, dentre outros gases e vapores perigosos. Além disso, por ser catiônico, possui alta reatividade e capacidade de reagir com diferentes substratos (POGGERE et al, 2011).

Por se tratar de um corante bastante conhecido e versátil, com ampla gama de utilizações, diversos estudos foram realizados visando sua degradação. Os processos de fotocatalise (FAGNANI et al., 2013; LACERDA, 2010; REZENDE, 2012; ALBUQUERQUE et al., 2016) são com frequência objeto de estudo.

2.3. Tratamento de efluente têxtil

Na indústria têxtil nacional, os processos de tratamento mais utilizados são o tratamento físico-químico por coagulação/floculação e o biológico por lodos ativados (BELTRAME, 2000). No que se refere à remoção da cor, os processos mais estudados como pós-tratamento são adsorção, coagulação/floculação e processos oxidativos (SOUZA, ANTUNES e CONCEIÇÃO, 2013).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de remover a coloração de efluentes, especialmente efluentes contendo corantes reativos. Alguns já usados em larga escala, não conseguem atingir a eficiência desejada. Outros, ainda em escala laboratorial, apresentam alto custo de implantação e manutenção (Hao, Kim e Chiang, 2000; Vandevivere, Bianchi e Verstraet, 1998; Oles, Helmann e Lazar, 1995). Sendo assim, poucas técnicas propostas têm sido efetivamente aplicadas em plantas de tratamento de efluentes têxteis. A Tabela 4 apresenta de forma resumida os processos usados para remoção da cor de efluentes, bem como seu status de utilização operacional.

A escolha do processo, ou sequência dos processos depende das características do efluente, qualidade requerida para o efluente final, custo, disponibilidade de área e tecnologia adequada (BELTRAME, 2000).

Em se tratando de efluentes de complexa composição como os provenientes da indústria têxtil, tratamentos tradicionais quando aplicados, isoladamente, não são suficientes para atender a legislação ambiental. Segundo Silva, R. (2012), o tratamento desses efluentes deve ser feito de forma conjunta de modo que possam suprir as deficiências apresentadas pelos processos quando utilizados isoladamente.

Tabela 4- Tecnologias usadas na remoção de poluentes em efluentes têxteis

Tratamento	Estágio	Status	Desempenho
Lodo Ativado	Tratamento principal	Largamente utilizado	Reduz DBO
Ultrafiltração	Pós-tratamento	Escala piloto e industrial	Remove todos os tipos de corante
Coagulação/Floculação	Pré, principal ou pós-tratamento	Largamente utilizado	Boa descoloração com floculante e

Fotocatalítico (H ₂ O ₂ /UV, TiO ₂ /UV; ZnO/UV)	Pós-tratamento	Escala piloto	redução da DQO Completa remoção da cor; reduz a DQO e toxicidade; pode mineralizar o corante
--	----------------	---------------	---

Fonte: Adaptada de Hao, Kim e Chiang, 2000; Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998.

A seguir são descritos alguns dos principais tipos de tratamento utilizados em efluentes da indústria têxtil.

2.3.1.1. Tratamento biológico

O tratamento biológico é incapaz de obter uma eliminação satisfatória da cor com processos de biodegradação convencional. Além disso, apesar de algumas moléculas serem degradadas, muitas outras são recalcitrantes devido a sua estrutura química complexa e origem orgânica sintética (CRINI, 2006; AKSU & TEZER, 2005).

O tratamento biológico tem como vantagem o fator econômico se comparado a processos químicos e físicos, no entanto, possui limitações no que se refere à fatores climáticos e a demanda por grandes áreas. Além disso, sua aplicação é limitada a condições especiais de pH, temperatura, ausência de substâncias tóxicas e alta razão de biodegradabilidade (CARDOSO, 2010; SILVA, V., 2011).

Métodos de descoloração por fungos e bactérias e outros sistemas de biorremediação são frequentemente estudados em efluente industriais e possuem significativa capacidade de degradação de poluentes (IMMCHI, 2006). Segundo Riga et al. (2007), a maioria dos corantes da classe azo podem ser descoloridos por processos anaeróbicos, que resultam na quebra da ligação dupla do nitrogênio (N=N) e resultam em fragmentos, as aminas aromáticas, que são consideradas cancerígenas. Portanto, a toxicidade desses efluentes pode ser reduzida com tratamentos subsequentes que convertam as aminas aromáticas em produtos menos perigosos.

Lodos ativados são os processos biológicos utilizados com maior frequência para o tratamento desses efluentes (KUNZ et al., 2002). Neste processo, o lodo ativado é colocado em contato com a matéria orgânica de um efluente em um tanque com suprimento de oxigênio fornecido através de aeração mecanizada ou ar difuso. Os microrganismos estabilizam

aerobicamente a matéria orgânica e crescem. Em seguida, no decantador ocorre a floculação e a separação sólido/líquido. Parte do lodo é recirculada para o tanque de aeração onde entra em contato com a matéria orgânica do despejo afluente e parte é descartada (BELTRAME, 2000).

2.3.1.2. Tratamento físico-químico

O processo de coagulação-floculação, utilizado principalmente para eliminar substâncias orgânicas, ocorre pela adição de agentes como íons de alumínio, cálcio ou ferro no efluente, de modo a induzir o processo de floculação. O processo apresenta como vantagens o curto tempo de residência e o baixo custo, associado principalmente à aquisição dos produtos químicos. No que se refere à remoção de corantes, este processo é aplicável principalmente para corantes insolúveis, como os dispersos (WU, 2008). Apresentam como desvantagens a necessidade do ajuste de pH, a produção de lodo e a incorporação de produtos químicos ao efluente.

No processo de adsorção os corantes são transferidos da fase líquida para a fase sólida, onde o adsorvente pode ser regenerado ou isolado para evitar poluição. O carvão ativado é o adsorvente mais empregado devido a suas excelentes propriedades adsorvente, mas apesar disso ainda possui alto custo. Dessa forma, adsorventes alternativos e de baixo custo tem sido investigados para a remoção de corantes, a exemplo da folha da árvore de Neem (IMMCHI, 2006), resíduos da bananicultura (PERINI et al., 2012) e casca de pinhão (CARDOSO, 2010). Além disso, o processo de adsorção utilizando carvão ativado só é possível após pré-tratamento uma vez que os sólidos suspensos rapidamente bloqueiam o filtro. Wong et al (2009), investigaram a remoção de corantes de diferentes classes, o catiônico BB3 e o aniônico RO16, utilizando bagaço de cana de açúcar quaternizado como adsorvente. O estudo foi realizado em soluções simples e binárias e remoções de até 90% foram alcançadas para ambos os casos.

A filtração por membranas é utilizada na remoção de cor, redução do volume de efluente gerado, além da recuperação e reciclagem de componentes valiosos contidos nos efluentes (LATIF et al., 2010). O processo de filtração por membrana permite a remoção de sais minerais, corantes reativos hidrolisados e produtos químicos auxiliares. Dentre esses processos destacam-se a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, considerados eficazes na remoção de todas as classes de corante e que possuem desvantagens

relacionadas ao custo de implantação e o frequente entupimento das membranas, o que inviabiliza sua aplicação em larga escala (CARDOSO, 2010).

O processo de ozonização é eficaz na descoloração de corantes de diferentes classes, pois ataca as ligações duplas responsáveis pela cor, mas apesar disso é pouco efetivo na redução de DQO e possui alto custo (LATIF et al., 2010). Dessa forma, sua aplicação deve ser feita após tratamento biológico, onde a carga orgânica é reduzida consideravelmente. Já a reação oxidativa gerada pelo cloro possui limitações para corantes dispersos e diretos, além de produzir íons inorgânicos (GUARATINI & ZANONI, 2000).

2.4. Processos Oxidativos Avançados (POA)

2.4.1. Características gerais

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são baseados na geração de espécies altamente oxidantes, em geral, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Devido a seu elevado potencial redox (2,81 V), o radical hidroxila é capaz de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos (BRITO e SILVA, 2012; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Assim, a eficiência do processo depende da geração do radical hidroxila. De acordo com Martins (2011), os radicais hidroxila podem reagir com compostos orgânicos por adição de radicais, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e reações radical-radical.

São processos não-seletivos capazes de promover a completa oxidação dos poluentes, os quais são mineralizados a CO_2 , água e ânions inorgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Dessa forma, os POA são considerados como tecnologia limpa uma vez que não há transferência de fase dos poluentes ou formação de subprodutos.

Os POA possuem diversas aplicações como tratamento de esgoto sanitário (Ferreira, 2005), efluentes industriais (PEKAKIS, 2006; SAUER, 2006; SILVA, V., 2011), remoção de corantes (FAGNANI et al., 2013; LACERDA, 2010; REZENDE, 2012; ALBUQUERQUE et al., 2016; MELO 2016; 2004; NASCIMENTO, 2015; OLIVEIRA, 2014; RIGA et al., 2007; SLEIMAN et al, 2007; SOBRINHO, 2013; WU, 2007), dentre outros.

Apesar de suas diversas vantagens, os POA possuem limitações relativas à sua aplicação em alta escala, principalmente devido ao elevado custo operacional e gastos com reagentes e catalisadores (AMORIM, LEÃO e MOREIRA, 2009). Além disso, a formação de produtos intermediários e desconhecidos é um fator preocupante.

Os radicais hidroxila podem ser gerados de diversas formas, por meio de sistemas homogêneos ou heterogêneos e com ou sem radiação (tabela 5).

Tabela 5–Principais tipos de POA

	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	O ₃ / H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /UV	Fenton
	Foto-Fenton	
Heterogêneo	Semicondutor/UV	Eletro-Fenton
	Semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV	Semicondutor/O ₃

Fonte: Adaptado de Teixeira e Jardim (2004)

Os sistemas homogêneos são aqueles cujo catalisador e o substrato encontram-se na mesma fase (líquida), ao contrário do sistema heterogêneo, que é caracterizado pela presença de catalisadores sólidos (NASCIMENTO, 2015).

2.4.2. Fotocatálise Homogênea

A fotocatálise homogênea pode ser caracterizada pela ausência de catalisadores na forma sólida. Nela, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada, segundo Teixeira (1997) por dois mecanismos distintos, a fotólise direta com ultravioleta e a geração de radicais hidroxilas:

- ✓ A fotólise direta com ultravioleta consiste em empregar a luz como a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. É usada para combater compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamentos metalizados, óleo, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água.
- ✓ Geração de radicais hidroxila, o qual é um agente oxidante extremamente potente, de vida curta, capaz de oxidar compostos orgânicos, mineralizando-os, isto é, transformando-os em CO₂, H₂O e sais inorgânicos, na maioria das vezes por abstração do hidrogênio. A geração de radicais hidroxila pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H₂O₂, O₃, combinados ou não com irradiação.

A equação a seguir (Eq. 1) mostra como ocorre a geração de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio.



De acordo com Massarotto (2010), a eficiência da fotólise com lâmpadas de alta intensidade, sem adição de agentes oxidantes ou catalisadores, é restrita a compostos que absorvem luz entre 200 e 300 nm, sendo prático para a remoção de um componente único na água. Em geral, a fotólise não é capaz de remover os compostos orgânicos poluentes, apesar disso, a irradiação apresenta eficiência para outros fins, como a desinfecção da água (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

2.4.2.1. H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe. Através de catálise, H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila ($\bullet OH$) com reatividade inferior apenas ao flúor. Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão (em V) tem-se: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4) (MATTOS et al., 2002).

Apesar do poder de reação, peróxido de hidrogênio é um metabólito natural em muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta em oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água (foto-reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido).

De acordo com Mattos et al. (2002) é necessário destacar algumas informações a cerca do H_2O_2 , a saber:

- A sua decomposição libera oxigênio molecular e calor; em soluções diluídas, o calor é facilmente absorvido pela água presente e, em soluções mais concentradas, o calor aumenta a temperatura e acelera a taxa de decomposição do reagente.
- Em adição à aceleração da decomposição por meio de contaminantes, a decomposição de peróxido de hidrogênio pode ser aumentada com a alcalinidade, incremento da temperatura etc.
- A taxa de decomposição aumenta aproximadamente 2,5 vezes para cada 10°C de incremento na temperatura.

O H_2O_2 pode ser determinado por volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimiluminescência, algumas vezes com o emprego de fibra óptica cromatografia e por métodos eletroquímicos (MATTOS et al., 2002).

Por ser bastante versátil, o peróxido de hidrogênio é utilizado para as mais variadas finalidades. Pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na combinada. A escolha da metodologia depende das necessidades do processo em andamento. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc., o H_2O_2 pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável. O tratamento de águas e esgotos, efluentes indústrias empregando-se H_2O_2 é uma prática comum há pelo menos 20-25 anos em países desenvolvidos (MATTOS et al., 2002).

2.4.2.2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Segundo Shu e Chang (2005) e Bali et al. (2004) o uso combinado do H_2O_2 e UV é mais eficiente do que os mesmos utilizados separadamente. O comprimento de onda de absorção máxima do peróxido ocorre em 220 nm (DOMENECH et al., 2001). O tempo necessário para a fotodegradação depende da intensidade de radiação utilizada. A velocidade de oxidação depende da velocidade com a qual os radicais hidroxila são formados, portanto, a concentração do contaminante e o pH são parâmetros determinantes da eficiência do processo. (HASSEMER, 2006).

Para Domenech et al. (2001), em um meio com excesso de peróxido e altas concentrações de OH, há uma tendência de haver reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação.

O processo UV/ H_2O_2 tem a vantagem adicional da não formação de lodo durante os diferentes estágios do tratamento. Pode ser realizado em condições ambientais e pode levar à completa mineralização dos compostos orgânicos em CO_2 . Em despeito a essas vantagens, para ser competitivo com outros processos, é essencial que sua aplicação apresente um baixo custo operacional que basicamente implica no cuidado e controle contínuo da concentração do H_2O_2 (Aleboyeh et. al. 2003, apud HASSEMER et. al., 2007).

A eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação do azul de metileno, foi estudada por autores, como FAGNANI et al. (2013); QUEIROZ (2011); NASCIMENTO et al. (2002). Nesses trabalhos foi possível observar a influência de variáveis como pH, concentração inicial e radiação recebida.

2.4.2.2.1. Influência das Variáveis

O processo de fotocatalise solar é influenciado por diversos fatores, como pH, tempo de exposição ao sol, concentração do catalisador, temperatura e outros. Dessa forma, o estudo dessas variáveis é condição fundamental para a obtenção de resultados satisfatórios em termos de descoloração por processos fotocatalíticos (DAVIS, 2013; DIAS, 2013).

2.4.2.2.1.1. pH

A reação fotocatalítica pode ocorrer em qualquer pH, porém, dependendo da composição do efluente, ela pode se processar de maneira mais eficiente no pH ácido ou no básico. Entretanto, segundo Nascimento et al., (2005), a influência do pH na degradação de corantes é controversa e variável, pois há grande divergência na literatura.

Segundo Melo (2016) o pH do corante em condições básicas melhora a eficiência do processo, provavelmente devido as características do corante que foi utilizado pela autora.

2.4.2.2.1.2. Concentração do catalisador (H_2O_2)

A degradação do corante aumenta consideravelmente com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 de 0 para 680 mg.L^{-1} . Entretanto, elevando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de para 1020 mg.L^{-1} pôde-se observar uma significativa diminuição no desempenho do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Dessa forma, destaca-se a utilização da concentração H_2O_2 abaixo de 680 para resultados de remoção de cor significativos (ARAÚJO, YOKOYAMA & TEIXEIRA, 2006).

2.4.2.2.1.3. Tempo de Irradiação

Quanto maior o tempo de irradiação, maior é a eficiência de descoloração do corante, independentemente da concentração do catalisador. Isso se deve por causada cinética envolvida no processo fotocatalítico, o qual ocorre em várias fases: migração para o

catalisador, adsorção, dessorção, ativação do catalisador pela radiação e outros (SILVA, 2011).

2.4.2.2.1.4. Concentração do poluente

A eficiência do processo fotocatalítico está diretamente relacionada à concentração do corante. Em soluções com maiores concentrações do corante, a taxa de degradação é menor, pois estes absorvem a radiação UV dando início a uma competição com o fotocatalisador, e assim, menos fótons serão absorvidos por ele para a geração do radical hidroxila o qual promoverá as reações (NASCIMENTO et al., 2005).

Segundo Flores et al. (2008), na indústria têxtil é possível se trabalhar com uma faixa de concentração de corante entre 10 e 10.000 mg L⁻¹, dependendo do processo.

2.4.2.2.2. Inibidores de H₂O₂/UV

A fotocatalise solar homogênea com peróxido de hidrogênio é um método promissor para o tratamento de efluentes recalcitrantes. Entretanto, o residual de H₂O₂ decorrente do processo dificulta a quantificação adequada de sua eficiência, podendo causar interferência em determinadas análises como a DQO.

Para eliminar a interferência do H₂O₂ residual na DQO, diversos meios têm sido utilizados, entre eles, a subtração do valor de DQO atribuído ao H₂O₂ do valor total de DQO do sistema, o aquecimento para evaporação do H₂O₂ e a adição de substâncias capazes de cessar a reação com H₂O₂.

A utilização de inibidores para cessar a reação do peróxido e a consequente formação de radicais hidroxila tem sido estudada em diversos efluentes (KAMMRADT, 2004; SOBREIRA, 2009; MOTA, 2010; SANTOS et al., 2012; SOUZA, 2011; FERNANDES, 2015).

Sobreira (2009) estudou a degradação do corante amarelo remazol através do processo foto-Fenton. O mesmo utilizou uma solução inibidora de sulfito de sódio (Na₂SO₃) no intuito de paralisar a reação nas amostras de modo a serem representativas quanto ao estado da solução dentro do reator para todos os tempos em que foram retiradas. O inibidor foi preparado de maneira a conter 0,1 mol de iodeto de potássio (KI), 0,1 mol de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol de sulfito de sódio (Na₂SO₃) para cada litro de corante. Foram pesadas

as massas equivalentes as quantidades de moles desejados e em seguida dissolvidos em um balão volumétrico de 1 litro contendo água deionizada sendo completado o volume.

Santos et al. (2012) estudaram a avaliação do processo foto-Fenton solar, em escala de bancada no tratamento de efluente gerado por lavanderia de jeans de Pernambuco. No processo foram adicionados a 50 mL do efluente bruto em béquer de vidro de 150 mL, os quais foram expostos a luz solar em tempos reacionais pré- estabelecidos no planejamento fatorial. Ao final de cada tempo do estudo (1 a 5 horas), foi adicionada a cada amostra, uma porção de 0,06 g de sulfito de sódio para cessar a reação.

Segundo Souza (2011) ao final da reação fotocatalítica, o peróxido de hidrogênio residual presente em solução pode ser neutralizado utilizando-se uma solução de sulfito de 28 sódio (Na_2SO_3) 2 mol.L⁻¹. Ao determinar a concentração de peróxido de hidrogênio residual, é possível estimar o volume necessário de sulfito para a neutralização.

2.4.2.2.3. Aplicação de processos de fotocatalise homogênea em corantes

A remoção de corantes através da fotocatalise homogênea $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ tem sido investigada por alguns autores (tabela 6).

Fagnani et al. (2013) utilizou os processos Fenton, foto-Fenton e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação do corante azul de metileno. Ele verificou que o melhor processo foi o foto-Fenton, alcançando remoções de COD de até 85 %.

Segundo Melo (2016) soluções simples de corantes não correspondem a situações reais, onde ocorre a interação com outros compostos e até mesmo com outros corantes, apesar da importância de estudos como estes. Em contrapartida, apesar da importância da aplicação da fotocatalise solar em situações reais, é primordial que o mesmo seja aplicado inicialmente a soluções simples, para assim oferecer suporte para resultados significativos.

Tabela 6 - Trabalhos utilizando fotocatalise para o tratamento de corantes

Corante	Concentração do corante	Catalisador	Concentração do catalisador	Fonte de energia	Resultados	Referência
Azul de metileno	25 mg.L ⁻¹	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	204 mg.L ⁻¹	Artificial	100% de descoloração do AM	Albuquerque (2016)
Azul de metileno	25 mg.L ⁻¹	H_2O_2	226 mg.L ⁻¹	Artificial	50% de COD	Fagnani, et

						al. (2013)
Blue 9	25 mg.L ⁻¹	H ₂ O ₂	85 mg.L ⁻¹	Artificial	95% de descoloração	Vianna, Tôrres & Azevedo, (2008)
Azul Marinho Drimaren X-GN 150	100 mg.L ⁻¹	H ₂ O ₂	680 mg.L ⁻¹	Artificial	95% de descoloração	Araújo, Yokoyama & Teixeira, 2006(2006)

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

3. METODOLOGIA

3.1. Classificações e definições da pesquisa

Uma pesquisa científica pode ser classificada quanto à abordagem, natureza, objetivo, aos procedimentos efetivados para alcançar os dados e ao local de realização (SOUZA et al., 2013).

Quanto a sua abordagem, a presente pesquisa é do tipo quantitativo, cujos resultados podem ser quantificados, através de linguagem matemática para descrever diversos aspectos do fenômeno (FONSECA, 2002). No tocante à natureza, a pesquisa é aplicada, pois busca gerar conhecimentos para aplicação prática, dirigidos à solução de problemas específicos (GERHARDT; SILVEIRA, 2009).

De acordo com os objetivos, a presente pesquisa é bibliográfica e experimental. A pesquisa bibliográfica é feita a partir do levantamento de referências teóricas já analisadas e publicadas, objetivando recolher informações ou conhecimentos prévios sobre o problema a respeito do qual se procura a resposta (FONSECA, 2002). A pesquisa experimental, por sua vez, consiste em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto (GIL, 2007). Os experimentos da pesquisa foram realizados em laboratório.

Quanto aos dados da pesquisa, trabalha-se com dados primários e secundários, tendo em vista que algumas variáveis foram resultantes da otimização do processo e outras obtidas por meio de pesquisa bibliográfica.

Esta pesquisa foi realizada em três etapas:

- Etapa I: A fotodegradação do corante azul de metileno por H_2O_2 /UVsolar;
- Etapa II: A fotodegradação do efluente têxtil por H_2O_2 /UVsolar;
- Etapa III: Verificação da eliminação do Peróxido Residual.

Os procedimentos metodológicos de cada etapa serão descritos em tópicos subsequentes. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento (LABSAN), do Centro de Tecnologia (CT) localizado na Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2. Soluções e reagentes

O corante básico azul de metileno foi obtido pela Synth Produtos Químicos e utilizado em grau analítico. A solução estoque do corante azul de metileno foi preparada em água destilada na concentração de 100 mg.L^{-1} . As soluções utilizadas foram obtidas a partir de diluições sucessivas da solução estoque.

O ajuste de pH foi realizado utilizando NaOH 0,1 N ou H_2SO_4 0,0194 N.

O H_2O_2 utilizado ($\text{MM} = 34,01 \text{ g.mol}^{-1}$) foi obtido pela Química Moderna e utilizado em grau analítico.

3.3. Efluente têxtil

O efluente utilizado foi proveniente da MATESA, indústria têxtil localizada no município de João Pessoa-PB. O efluente foi coletado após a etapa de tratamento (Lodo Ativado) na Estação de Tratamento de Efluente (ETE) da indústria supracitada, sendo realizada apenas uma coleta simples no mês de abril/2017 para testes de fotocatalise solar homogênea ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) na Etapa II.

As análises físico-químicas de caracterização do efluente têxtil foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAM), na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), seguindo os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Wastes and Wastewater* (APHA, 2005). Os parâmetros determinados e os métodos utilizados estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7- Métodos de análises dos parâmetros físico-químicos investigados no efluente têxtil da Matesa JP-PB

Parâmetro físico-químico	Método
pH	Método Eletrométrico
Turbidez	Método Nefelométrico
Condutividade	Método Eletrométrico
Cloretos	Método Argentométrico
DBO5	Método Respirométrico (Referência: Manual do equipamento OXITOP)
DQO	Método Colorimétrico
Série de sólidos	Método Gravimétrico

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

3.4. Etapa I: A fotodegradação do corante azul de metileno por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$

Foram realizados experimentos de fotólise e fotocatalise homogênea em solução simples, contendo o corante azul de metileno, no período de março e abril de 2017.

Os experimentos I e II de fotocatalise solar homogênea foram aplicados a fim de investigar as melhores condições de pH, tempo e concentração de H_2O_2 .

A escolha das variáveis utilizadas no planejamento fatorial foi baseada em trabalhos de literatura (ARAÚJO, YOKOYAMA & TEIXEIRA, 2006; VIANNA, TÔRRES & AZEVEDO, 2008; FAGNANI et al., 2013) os quais investigaram os efeitos de variáveis operacionais no processo de fotocatalise homogênea, tais como: pH, concentração do catalisador e tempo de exposição ao sol. A concentração do corante adotada para a fotólise e para os dois experimentos fotocatalíticos (I e II) foi de 10 mg.L^{-1} .

Todas as amostras foram agitadas em uma mesa agitadora da marca Orbital SL 180/D a 100 rpm e expostas à luz solar no período compreendido entre 10h e 15h em dias ensolarados, com temperaturas variando entre 27.6°C e 30.6°C e radiação entre 936.2 kJ/m^2 e 2863 kJ/m^2 nos dias da realização dos experimentos. Os dados de temperatura e radiação foram obtidos da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) instalada no bairro de Mangabeira, na cidade de João Pessoa-PB.

3.4.1. Fotólise direta

Antes de avaliar as melhores condições para a degradação do azul de metileno pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$ foi realizado um experimento de fotólise direta, para observar se há degradação do corante na ausência de catalisador. Para este experimento, aplicou-se um planejamento fatorial 2^2 e foram consideradas as variáveis de entrada: tempo e pH inicial. Na Tabela 8, estão dispostos os valores correspondentes às variáveis de entrada, em cada nível testado. Enquanto a tabela 9 apresenta a matriz do planejamento utilizado.

Tabela 8- Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^2 na degradação por fotólise do azul de metileno

Variável	Nível		
	- 1	0	+1
Tempo (min)	180	240	300
pH	5	7	9

Tabela 9- Matriz do planejamento fatorial 2² na degradação por fotólise do azul de metileno

Ensaio	Tempo (min)	pH
1	-	-
2	-	+
3	+	+
4	+	-
5	0	0
6	0	0
7	0	0

3.4.2. Experimento I: Planejamento Fatorial 2³

Neste experimento investigaram-se as melhores condições para as seguintes variáveis de entrada: concentração do H₂O₂, tempo de radiação solar e pH inicial.

Na tabela 10, estão dispostos os valores correspondentes às variáveis de entrada, em cada nível testado. Em seguida pode-se observar na tabela 11 a matriz do planejamento utilizado.

Tabela 10-Variáveis e níveis do planejamento do azul de metileno: Experimento I

Variável	Nível		
	- 1	0	+1
H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	340	510	680
Tempo (min)	60	120	180
pH	5	7	9

Tabela 11- Matriz de planejamento do azul de metileno: Experimento I

Ensaio	Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Com base nos resultados obtidos no experimento I (figura 2), o planejamento foi reorganizado de modo a otimizar as condições inicialmente estudadas (experimento II).



Figura 2- Fotocatálise do corante azul de metileno
Fonte: Acervo da autora (2017)

3.4.3. Experimento II: Planejamento Fatorial 2^3

Este experimento baseou-se nos resultados do experimento anterior, sendo assim, investigou-se uma menor concentração de H_2O_2 e um maior tempo. Os níveis das variáveis adotadas estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12- Variáveis e níveis do planejamento do azul de metileno: Experimento II

Variável	Nível		
	- 1	0	+1
H_2O_2 (mg.L ⁻¹)	170	340	510
Tempo (min)	180	240	300
pH	5	7	9

Considerando que adotou-se o mesmo planejamento fatorial 2^3 , aplicada no experimento I, a matriz de planejamento é a mesma para este teste (tabela 11).

3.4.4. Experimento III: Planejamento 2⁴

Este experimento teve como principal objetivo analisar a eficiência do processo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$) para concentrações maiores do corante azul de metileno, dessa forma, fez-se uso de um planejamento fatorial 2⁴, considerando a concentração de AM como uma das variáveis de entrada do processo. Na Tabela 13, estão dispostos os valores correspondentes às variáveis de entrada, em cada nível testado e na tabela 14 apresenta-se a matriz do planejamento utilizado.

Tabela 13- Variáveis e níveis do planejamento para análise da eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$

Variável	Nível		
	- 1	0	+1
AM (mg.L^{-1})	10	15	20
H_2O_2 (mg.L^{-1})	170	340	510
Tempo (min)	180	240	300
pH	5	7	9

Tabela 14 – Matriz do planejamento para análise da eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$

Ensaio	AM (mg/L)	Concentração de H_2O_2 (mg/L)	Tempo (min)	pH
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	+	+	+	+
10	-	+	+	+
11	+	-	+	+
12	-	-	+	+
13	+	+	-	+
14	-	+	-	+
15	+	-	-	+
16	-	-	-	+
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

3.5. Etapa II: A fotodegradação do efluente têxtil por H_2O_2 /UVsolar

A fotodegradação do efluente têxtil foi investigada pela fotólise solar direta, testes preliminares, e a aplicação da fotocatalise solar homogênea (H_2O_2 /UVsolar). Os experimentos foram realizados durante o mês de abril e maio de 2017, e as variáveis investigadas no efluente tiveram como ponto de partida as condições adotadas na Etapa I (experimento II).

Todas as amostras foram agitadas em uma mesa agitadora da marca Orbital SL 180/D (Figura 3) a 100 rpm e expostas à luz solar no período compreendido entre 11h e 16h em dias ensolarados, com temperaturas variando entre 26.3 °C e 30.3 °C e radiação entre 1331kJ/m² e 3115kJ/m². Os dados de temperatura e radiação foram obtidos da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) instalada na cidade de João Pessoa.



Figura 3- Fotocatalise solar homogênea com H_2O_2 /UVsolar na degradação do efluente têxtil da Matesa
Fonte: Acervo da autora (2017)

3.5.1. Fotólise

A fotólise representa a possível degradação do efluente pela ação da luz, seja ela artificial ou natural.

Realizou-se o teste de fotólise solar utilizando um planejamento fatorial 2², o qual teve como variáveis estudadas: o tempo de exposição ao sol e pH inicial (tabela 15).

Tabela 15- Variáveis e níveis do planejamento do efluente têxtil : Fotólise

Variável	Nível		
	- 1	0	+1
Tempo	180	240	300
pH	5	7	9

3.5.2. Testes Preliminares

Os testes preliminares do efluente têxtil tiveram como ponto de partida as condições aplicadas na Etapa I (experimento II) do corante azul de metileno em função dos resultados obtidos. Sendo assim, foram selecionados os ensaios 1, 8 e 9 que obtiveram resultados significativos no corante, e em seguida, os mesmos foram aplicados no efluente.

3.5.3. Experimento IV: Aplicação do H_2O_2 /UVsolar no efluente têxtil

Com base nos resultados dos testes preliminares, investigaram-se maiores concentrações do H_2O_2 , e as demais variáveis de entrada (tempo e pH inicial) mantiveram-se similares aos níveis do experimento II.

A Tabela 16 apresenta os níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3 adotado neste experimento.

Tabela 16- Variáveis e níveis do planejamento do efluente têxtil

Variável	Nível		
	- 1	0	+1
[H_2O_2] ($mg.L^{-1}$)	514	617	720
Tempo (min)	180	240	300
pH	5	7	9

3.6. Etapa III: Eliminação do Peróxido Residual

Percebeu-se ao longo dos experimentos que no final do processo (H_2O_2 /UVsolar) havia uma quantidade significativa de peróxido residual, mesmo para resultados satisfatórios de degradação e descoloração do corante azul de metileno e do efluente têxtil. Sendo assim, buscou-se aplicar alguns métodos de eliminação de peróxido, sem que o mesmo não afete outras análises, como a DQO. Vale destacar que os métodos de eliminação foram estudados apenas para os ensaios que obtiveram resultados satisfatórios nas etapas I e II.

3.6.1. Dosagem Parcial do H_2O_2

Este estudo teve como finalidade diminuir a quantidade peróxido residual no final do processo (H_2O_2 /UVsolar). Para tanto, fez-se uso da dosagem parcial do H_2O_2 , onde o volume do peróxido foi distribuído em intervalos de tempo definidos (por hora) de acordo com o tempo total de exposição solar.

Para este método escolheu-se o ensaio 8 do experimento II (etapa I). O volume total de peróxido foi distribuído por hora, conforme a tabela 17.

Tabela 17- Condição aplicada no ensaio 8 do estudo de dosagem parcial do H_2O_2

Método	Ensaio	Tempo total	Volume (H_2O_2/hora)
Dosagem Parcial	8	5 horas	0,034

3.6.2. Aquecimento

Outra maneira de tentar eliminar o peróxido residual foi através do aquecimento, onde as amostras foram aquecidas a 50°C em banho-maria Solab SL 150, por 30 minutos, com agitação manual em intervalos de 10 minutos. O ensaio escolhido foi o mesmo do método anterior (ensaio 8).

3.6.3. Inibidor

O último método foi a adição do inibidor $NaHSO_3$ em estado sólido nos ensaios previamente definidos do experimento II (ensaio 8) para o corante azul de metileno e para o experimento IV (ensaios 1 e 8) que foram aplicados no efluente têxtil. As amostras foram retiradas do sol, encaminhadas para o laboratório para a análise de H_2O_2 residual, e em seguida, adicionou-se o inibidor para interromper o processo.

As concentrações foram definidas com base na literatura (ANDRADE, 2016). No entanto, a concentração do inibidor utilizada por Andrade refere-se a um peróxido residual menor, se comparado ao que resulta no processo em estudo, para isso, utilizou-se a equação 2 abaixo para determinação da concentração do inibidor.

$$Conc_{Inibidor} = \frac{Peróxido_{Residual}}{17} \times 50 \quad (2)$$

3.7. Variáveis Respostas

3.7.1. Concentração e Descoloração

Para acompanhar a redução de concentração do azul de metileno e descoloração na Etapa I, foi utilizada espectroscopia UV-visível, analisando o comprimento de onda de maior absorção (664 nm) do corante no espectrofotômetro da Quimis em tubo de vidro 10 mm.

Acompanhou-se a redução da concentração do corante, por meio de uma curva de calibração. Esta curva foi construída, seguindo a Lei de Lambert-Beer a partir de uma solução padrão de 100 mgL⁻¹ para o corante e apropriadas diluições para concentrações pré-estabelecidas. A partir dos dados de concentração e absorbância e utilizando o método dos mínimos quadrados, foi construída a curva de calibração do azul de metileno (APÊNDICE A).

O cálculo da descoloração foi obtido pela relação entre a absorbância das amostras após a realização dos experimentos e a absorbância inicial (Equação 3).

$$\text{Descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Abs. final}}{\text{Abs. inicial}}\right) \times 100 \quad (3)$$

A varredura das amostras, nos comprimentos de onda entre 190 e 1100 nm, foi realizada no espectrofotômetro Agilent HP 8453 em tubo de quartzo 10 mm de caminho óptico.

3.7.2. Descoloração do efluente têxtil pela análise de Cor (Pt-Co)

A determinação de cor no efluente têxtil das amostras brutas e tratadas foi realizada através da comparação com padrões de platina-cobalto, que consiste na avaliação da coloração de líquidos levemente coloridos, procedendo à comparação espectrofotométrica da cor de uma amostra padrão, formada pela mistura aquosa de cloroplatinato de potássio (K₂PtCl₆), cloreto de cobalto (II) hexahidratado (CoCl₂.6H₂O) e ácido clorídrico (HCl) para quantificar a eficiência dos tratamentos pesquisados no comprimento de onda de 455 nm. Uma curva analítica foi preparada na faixa 5 – 500 un Pt-Co para avaliar a redução da concentração de cor (APÊNDICE A).

3.7.3. DQO

As determinações da demanda química de oxigênio (DQO) no efluente foram feitas seguindo o método colorimétrico, descrito pela AWWA (APHA, 2005), utilizando espectrofotômetro visível modelo DR 1900 da HACH.

3.7.4. Peróxido Residual

Para as todas as etapas do trabalho, a concentração do residual de H_2O_2 foi determinada pelo método iodométrico (MENDHAM *et al.* 2011). A DQO decorrente desse residual foi calculada conforme KANG *et al.* (1999) apenas para Etapa II (Equação 4).

$$DQO_{H_2O_2} (mg.L^{-1}) = 0,4706. [H_2O_2] - 4,06. 10^{-5}. [H_2O_2]^2 \quad (4)$$

Após a determinação da DQO referente ao peróxido residual em cada amostra, subtraiu-se esse valor da DQO, obtendo-se a DQO real das amostras fototratadas.

3.8. Eficiência

Para avaliar a eficiência de cada parâmetro foi utilizada a Equação 5:

$$E (\%) = \frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde: “S” corresponde ao parâmetro analisado,

“i” corresponde à amostra bruta, e

“f” corresponde à amostra tratada.

3.9. Análise Estatística

O *software* Statistica 7.0 foi utilizado para o tratamento estatístico dos dados. O diagrama de Pareto foi empregado para identificar os efeitos estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95% e avaliar a influência das variáveis de entrada: concentração H_2O_2 , tempo e pH inicial, na variável-resposta: descoloração e redução da concentração, para a etapa I, e cor e remoção de DQO para a etapa II.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Etapa I: A fotodegradação do azul de metileno por H_2O_2 /UVsolar

4.1.1. Fotólise solar

O experimento de fotólise foi realizado a fim de verificar a eficiência de remoção de cor pela ação da luz solar (Tabela 18).

Tabela 18- Resultados da degradação por fotólise do azul de metileno

Tempo (min)	pH	Remoção de cor (%)	Degradação (%)
180	5	9,71	9,66
180	9	20,80	20,68
300	9	15,18	15,09
300	5	21,29	21,17
240	7	15,90	15,81
240	7	15,77	15,68
240	7	15,51	15,42

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Fagnani et al. (2013) comparou a remoção do corante AM nos processos de fotólise e fotocatalise homogênea com H_2O_2 . De acordo com os seus resultados a fotólise acarretou alteração molecular do AM, entretanto, não foi eficiente para oxidar os átomos de carbono presentes na molécula até a forma inorgânica de dióxido de carbono (CO_2). Enquanto que utilizando o peróxido de hidrogênio, acentuou a etapa de mineralização do corante, chegando próximo a 50% em 2 horas de ensaio.

Embora alguns resultados significativos tenham sido alcançados, as baixas remoções promovidas pela fotólise (< 25%) justificam a necessidade de um tratamento avançado mais completo, neste trabalho, aplicou-se a fotocatalise homogênea (H_2O_2).

O gráfico de Pareto foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis nas respostas e o efeito entre elas na remoção de cor do AM (Figura 4).

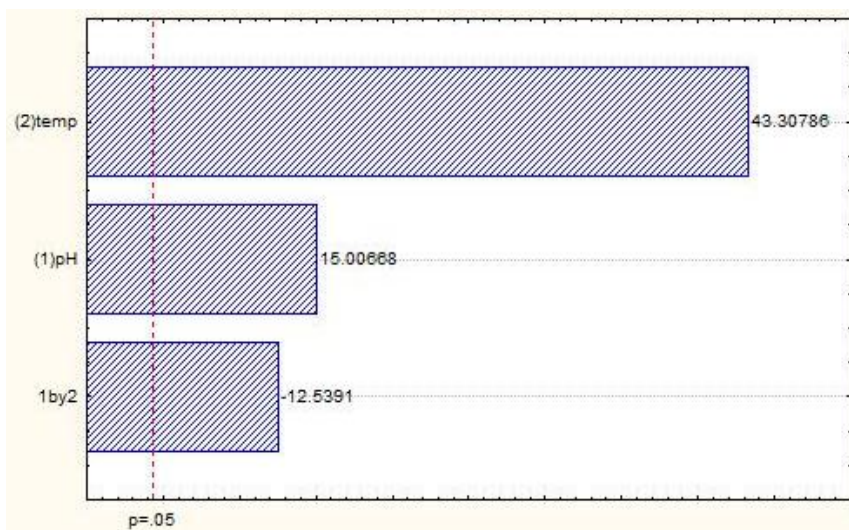


Figura 4- Gráfico de Pareto para fotodegradação do azul de metileno: Fotólise solar
Fonte: Elaborado pela autora (2017)

A partir do diagrama de Pareto é possível observar que as variáveis: tempo e pH possuem efeito positivo nos resultados, aumentando as taxas de remoção do corante. Dessa forma, quanto maior o pH e o tempo, maior a descoloração do azul de metileno promovida pela luz UV. Entretanto, a interação entre essas variáveis possui efeito negativo, ou seja, possuem relação inversamente proporcional.

4.1.2. Etapa I: Experimento I

Na tabela 19 estão dispostas as condições utilizadas no planejamento do experimento I e os resultados em termos de descoloração e degradação do corante.

Os resultados mostram que um maior tempo de exposição solar favorece maiores remoções de cor e degradação do corante (< 97%), como pode ser observado nos ensaios: 3, 4, 7 e 8.

É importante destacar que os resultados foram satisfatórios, visto que, a literatura possui poucos trabalhos utilizando o processo H_2O_2 /UVsolar em corantes sintéticos. Estes resultados se assemelham aos estudos obtidos por Fagnani et al. (2013) que em apenas 2 horas de exposição a luz UV artificial, removeram aproximadamente 50% de concentração do azul de metileno com 226 mg.L^{-1} de H_2O_2 .

Tabela 19- Resultados da fotocatalise solar do azul de metileno [AM]: 10 mg.L-1 – Experimento I

Ensaio	Variável de entrada			Variável-resposta	
	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	pH	Descoloração (%)	Degradação (%)
1	340	60	5	52,69	54,80
2	680	60	5	59,12	61,30
3	340	180	5	82,22	84,40
4	680	180	5	96,03	98,17
5	340	60	9	34,67	36,80
6	680	60	9	59,68	61,90
7	340	180	9	94,52	96,70
8	680	180	9	96,64	98,90
9	510	120	7	73,68	75,90
10	510	120	7	82,47	84,62
11	510	120	7	66,31	68,46

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

No que se refere às concentrações de H₂O₂ investigadas constatou-se neste experimento que os resultados mais satisfatórios foram para uma maior concentração do catalisador, como pode ser observado nos ensaios 4 e 8. Entretanto, até mesmo as concentrações mais baixas do H₂O₂ aliado ao nível máximo de exposição solar, ou seja, em 5 horas de exposição (ensaios 3 e 7) alcançaram remoções acima de 80%, o que representa resultados satisfatórios para descoloração do corante azul de metileno.

O gráfico de Pareto foi utilizado para avaliar a influência das variáveis de entrada nas respostas (figura 5). Pode-se observar que apenas o tempo possui efeito positivo no processo, e assim, maior tempo de exposição resultam em maiores reduções de cor e da concentração do azul de metileno. Esses resultados se assemelham aos encontrados por Vianna, Tôres e Azevedo (2008) que observaram resultados semelhantes na remoção de 95% do corante blue 9 quando utilizou um tempo 360 minutos de exposição a luz artificial e 85 mg.L-1 de H₂O₂.

A variável pH não foi considerada estatisticamente significativa dentro do nível de confiança adotado (95%).

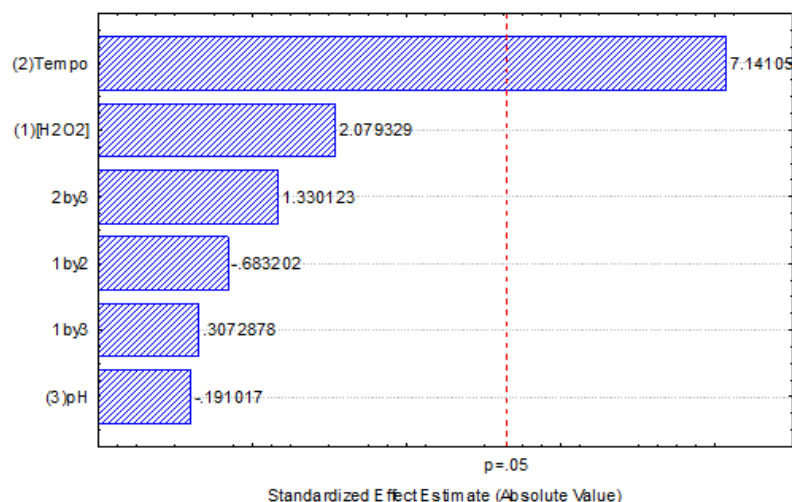


Figura 5- Gráfico de Pareto para fotodegradação do azul de metileno: Experimento I
Fonte: Elaborado pela autora (2017)

4.1.3. Etapa I: Experimento II

Em virtude dos resultados encontrados após a realização do experimento I, optou-se, por estudar valores concentração do H_2O_2 menores, e aumentar o tempo de exposição solar. As condições utilizadas no planejamento do experimento II e os resultados de remoção em termos de descoloração e degradação do azul de metileno estão apresentados na tabela 20.

Tabela 20-Resultados da fotocatalise solar do azul de metileno [AM]: 10 mg.L⁻¹ – Experimento II

Ensaio	Variável de entrada			Variável-resposta	
	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	pH	Descoloração (%)	Degradação (%)
1	170	180	5	70,83	72,46
2	510	180	5	91,32	93,43
3	170	300	5	93,97	96,14
4	510	300	5	88,43	90,47
5	170	180	9	77,27	79,23
6	510	180	9	93,97	96,17
7	170	300	9	85,45	87,53
8	510	300	9	99,09	100,00
9	340	240	7	95,04	97,26
10	340	240	7	93,88	96,08
11	340	240	7	84,88	86,95

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os resultados mostram que baixas concentrações de H_2O_2 aliado a um aumento de exposição solar, são suficientes para promover altas taxas de descoloração e remoção do corante. Esses resultados se assemelham aos obtidos por Araújo, Yokoyama & Teixeira, (2006) que observaram que ao aumentarem demasiadamente a quantidade de H_2O_2 , diminuía a eficiência do processo. O mesmo verificou ainda que isso acontece, provavelmente, devido à captura do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pelo H_2O_2 formando um radical menos reativo OH_2 . A remoção máxima (100%) de concentração foi obtida no ensaio 8, nas condições de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 510 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 9 e 300 minutos de exposição ao sol (Figura 6).

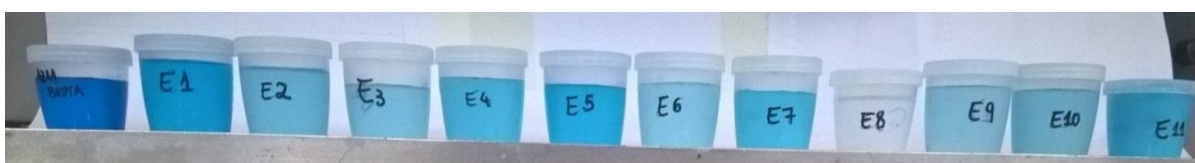


Figura 6- Análise Visual nos resultados da fotocatalise solar do azul de metileno – Experimento II
Fonte: Acervo da autora (2017)

Contudo, resultados satisfatórios foram alcançados utilizando a concentração de 170 mg.L^{-1} (< 94%), o que representa uma alternativa mais atraente, se comparada a maior concentração investigada (510 mg.L^{-1}), por possibilitar redução de custos do processo ao diminuir a quantidade do catalisador.

A varredura foi realizada para o resultado mais significativo do processo (ensaio 8) comparando-o com amostra bruta (AM). Teve como principal objetivo a avaliar a degradação do corante, e se houve aparecimento de possíveis produtos deste processo ao longo do espectro da amostra (Figura 7).

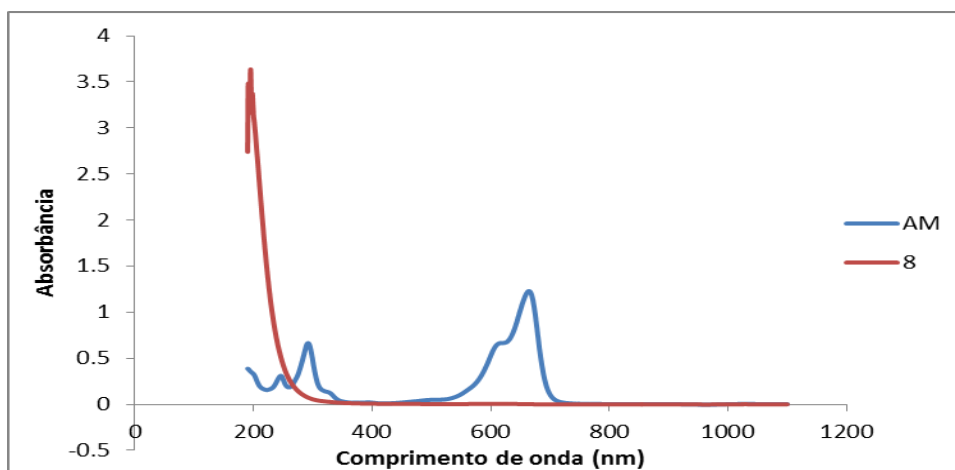


Figura 7- Varredura da solução inicial do corante (AM) e amostra fototratada (ensaio 8) – Experimento II
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Diante dos resultados, o uso combinado do peróxido de hidrogênio e radiação UV solar mostrou-se efetivo para a remoção da cor em soluções de corantes, indicando que os radicais hidroxilas formados no processo foram capazes de oxidar o grupamento azo ($N=N$), reduzindo a cor e a concentração dos corantes na solução, como também são capazes de romper os anéis aromáticos favorecendo também a redução dos compostos aromáticos. Esses resultados se assemelham aos estudos de Melo (2016) que alcançou a degradação máxima do AM utilizando a fotocatalise heterogênea (ZnO/UVsolar).

A diminuição da absorbância no comprimento de onda 280 nm indica que ocorre uma fragmentação dos compostos aromáticos transformando-os em compostos menores e geralmente sem cor, depois das interações entre os radicais ($\bullet OH$) e as estruturas-matriz dos corantes (ARSLAN et al., 2000). Segundo Malik e Sanyal (2004) o processo H_2O_2/UV não somente favorece a descoloração, como também favorece a destruição dos anéis aromáticos das moléculas dos corantes. Sendo assim, de acordo com a varredura (Figura 7), pode-se observar esse mesmo comportamento para o ensaio 8 deste experimento.

O gráfico de Pareto dos efeitos observados está apresentado na figura 8.

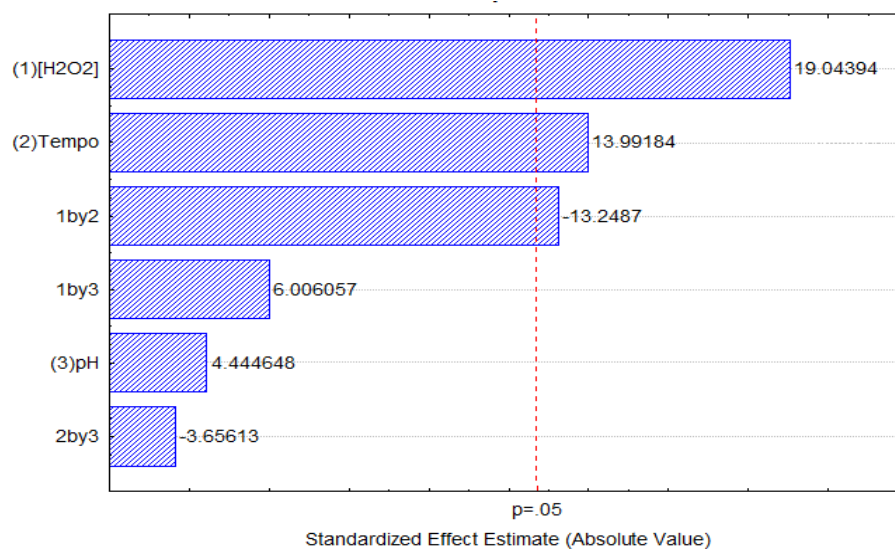


Figura 8- Gráfico de Pareto para fotodegradação do azul de metileno: Experimento II
Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Uma análise dos resultados obtidos através do diagrama de Pareto (Figura 8) permitiu avaliar que a concentração do catalisador e tempo possuem efeito positivo no resultado, e

assim, maior concentração e maior tempo de exposição resultam em maiores remoções do azul de metileno.

No que se refere ao pH foi observado através do Diagrama de Pareto que esta variável não se mostra estatisticamente significativa nas respostas. Esse resultado está em desacordo ao estudo de Al-Qaradawi & Salman (2002) e So et al. (2002), que confirma que a influência que o pH exerce na taxa de degradação de corantes são variáveis e controversos, pois em alguns casos a melhor degradação ocorre em pH ácidos em outros em pH alcalinos.

Vale salientar que para a elaboração do diagrama de Pareto para este experimento, foi desconsiderado o ponto central (ensaio 11) por apresentar maior divergência com relação às demais.

4.1.4. Etapa I: Experimento III

O principal objetivo deste experimento foi analisar a eficiência do processo para concentrações maiores que 10 mg.L^{-1} do azul de metileno, para tanto, fez-se uso do planejamento fatorial 2^4 .

De uma maneira geral, verificou-se que, após o tratamento utilizando radiação UV solar combinada com H_2O_2 , houve uma remoção acima de 50% de cor e concentração do azul de metileno (Figura 9) para todas as amostras fototratadas, contudo, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos nos ensaios com uma menor concentração do corante e uma maior concentração de H_2O_2 .



Figura 9- Aspecto visual das amostras AM após o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solar
Fonte: Acervo da autora (2017)

Resultados satisfatórios foram alcançados utilizando a concentração de 170 mg.L^{-1} ($< 93\%$), o que representa uma alternativa mais atraente, se comparada a concentração de 510 mg.L^{-1} , considerando que possibilitará redução de custos com o catalisador.

Na Tabela 20, estão dispostos os resultados de remoção de cor e descoloração para este teste utilizando o corante azul de metileno.

Tabela 21- Resultados da análise da eficiência do processo H_2O_2 /UVsolar para diferentes concentrações do AM

Ensaio	Variável de entrada				Variável-resposta	
	AM (mg.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	pH	Remoção de cor (%)	Degradação (%)
1	10	170	180	5	89.31	90,48
2	20	170	180	5	58.91	59,70
3	10	510	180	5	82.53	83,61
4	20	510	180	5	86.05	87,19
5	10	170	300	5	92.45	93,66
6	20	170	300	5	98.02	99,32
7	10	510	300	5	97.54	98,81
8	20	510	300	5	78.12	79,16
9	20	510	300	9	87.56	88,72
10	10	510	300	9	99.32	100,00
11	20	170	300	9	58.58	59,35
12	10	170	300	9	80.74	81,80
13	20	510	180	9	76.16	77,16
13	10	510	180	9	91.01	92,21
15	20	170	180	9	63.53	64,30
16	10	170	180	9	85.96	87,09
17	15	340	240	7	79.81	80,33
18	15	340	240	7	76.83	77,29
19	15	340	240	7	79.53	80,04

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Observou-se ainda no ensaio 6, que a concentração de AM no nível máximo (20 mg.L⁻¹) possibilitou melhores remoções no pH mais ácido (pH=5), menor concentração de H_2O_2 =170 mg.L⁻¹ e 300 minutos de exposição solar. Esses resultados se assemelham aos encontrados por Vianna, Tôrres e Azevedo (2008) que observaram resultados semelhantes na remoção do corante Blue 9 quando se utilizou uma concentração de 25 mg.L⁻¹ aliado a uma concentração de 85 mg.L⁻¹ do peróxido, alcançando remoções de aproximadamente 95% da

cor. Contudo, não foram observados resultados semelhantes com a concentração do AM no nível máximo (20 mg.L^{-1}) e o peróxido no nível máximo (510 mg.L^{-1}). Segundo Araújo, Yokoyama & Teixeira (2006), a ineficiência do processo em relação ao aumento da concentração do H_2O_2 , pode ser explicada devido à captura do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pelo H_2O_2 formando um radical menos reativo OH_2 .

Neste teste, todos os parâmetros da solução apresentaram significância estatística, sejam eles lineares ou quadráticos de acordo com o gráfico de pareto (figura 10).

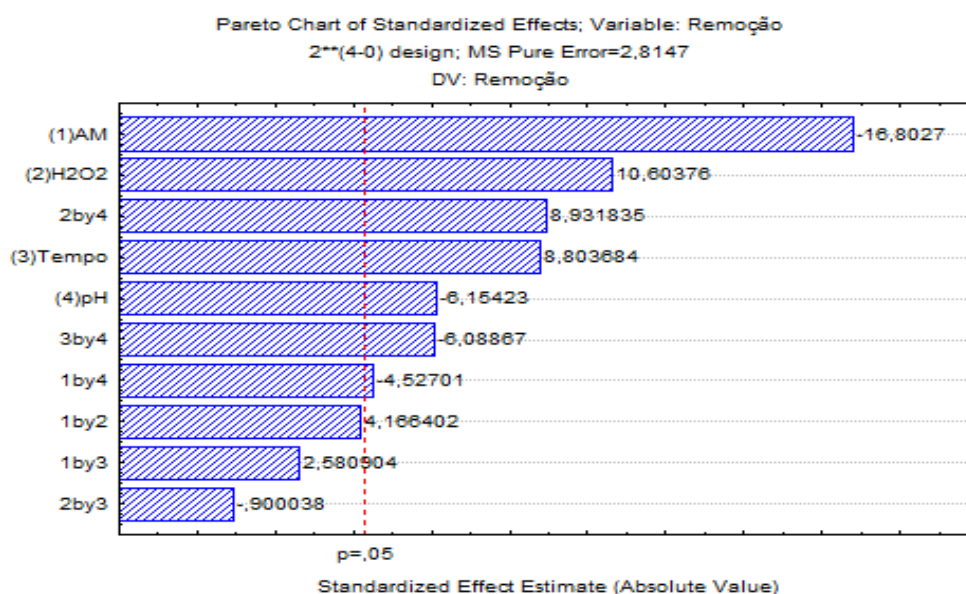


Figura 10- Gráfico de Pareto para a análise da eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$ na fotodegradação do corante Azul de Metileno.

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Observou-se também, de acordo com o gráfico de Pareto, que a influência da concentração do AM apresenta efeito negativo sobre as variáveis respostas, ou seja, os melhores resultados foram alcançados no nível inferior para essa faixa estudada. O oposto ocorreu com a concentração do peróxido que apresenta efeito positivo no processo.

Além disso, a interação do pH com a concentração do AM, possui efeito negativo, ou seja, elas possuem relação inversamente proporcional: os melhores resultados foram obtidos tanto com a concentração máxima do AM e o menor pH, quanto com a concentração mínima do AM e o maior pH. O mesmo acontece com a interação do pH e o tempo.

4.2. Etapa II: A fotodegradação do efluente têxtil por H_2O_2 /UVsolar

4.2.1. Caracterização físico-química do Efluente Têxtil

Os resultados dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil estão apresentados na Tabela 22. Em geral, as características observadas são típicas de efluentes têxteis após o tratamento biológico (HASSEMER, 2006).

Tabela 22- Caracterização físico-química do efluente têxtil após tratamento biológico da MATESA-PB

Parâmetros	Valores
pH	7,24
Cor (mg.Pt-Co.L ⁻¹)	376,59
Turbidez (NTU)	3,1
Condutividade (mS/cm)	8,20
Cloretos (mg Cl.L ⁻¹)	2424,25
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	34
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	161,47
DBO ₅ /DQO	0,21
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	5153,00
Sólidos Totais Voláteis (mg.L ⁻¹)	194,00
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	4959,00

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Observou-se que efluente têxtil coletado apresentava uma recalcitrância devido razão DBO₅/DQO esta abaixo de 0,3 (NOVACK, 2016) e elevado teor de sais, representado pela concentração de cloretos acima de 2000 mg.L⁻¹. Segundo Hassemer (2006), isso pode explicado, provavelmente em função da adição de algum produto auxiliar a base de sal no processo têxtil.

No que se refere ao parâmetro pH, o efluente se enquadra dentro das legislações da Resolução 430/2011, do CONAMA, onde se determina que os efluentes só podem ser lançados se apresentarem pH na faixa de 5,0 a 9,0. Valores de pH fora desta faixa, podem resultar em impactos negativos ao ambiente, como por exemplo, na inibição parcial ou completa dos processos metabólicos (naturais) dos microorganismos envolvidos na estabilização da matéria orgânica, especialmente pelo processo anaeróbio (SILVA, R. 2012).

Pode-se observar que o tratamento biológico por Lodo Ativado do efluente têxtil realizado na própria indústria foi efetivo na redução de frações orgânicas como DQO e DBO. Mas, o mesmo não foi alcançado para remoção da cor, sendo necessário um pós tratamento

para alcançar resultados mais satisfatórios, mesmo ainda não existindo uma valor padrão para este parâmetro, contudo, um efluente colorido pode alterar processos fotossintéticos e ainda esteticamente impressiona quando o mesmo é lançado .

4.2.2. Fotólise solar

Os resultados do experimento de fotólise do efluente têxtil estão na tabela 23. A irradiação UV isolada não promoveu degradação da cor do efluente, pois não houve redução significativa na remoção de cor, assim como nos trabalhos de Neamtu et al. (2002), Georgiou et al. (2002), Aleboyeh et al. (2003), e Bali et al., (2004).

Tabela 23- Resultados da fotólise solar do efluente têxtil

pH	Tempo (minutos)	Remoção de cor (%)
5	180	6,09
9	180	9,23
9	300	10,26
5	300	7,11
7	240	11,17
7	240	12,18
7	240	11,17

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os resultados obtidos pelo diagrama de Pareto (Figura 11) mostram que o pH foi a única variável que foi considerada estatisticamente significativa, dentro do intervalo de confiança estabelecido (95%). Ainda foi possível observar que o pH possuía efeito positivo na remoção de cor, ou seja, quanto maior o pH, maior a redução de cor.

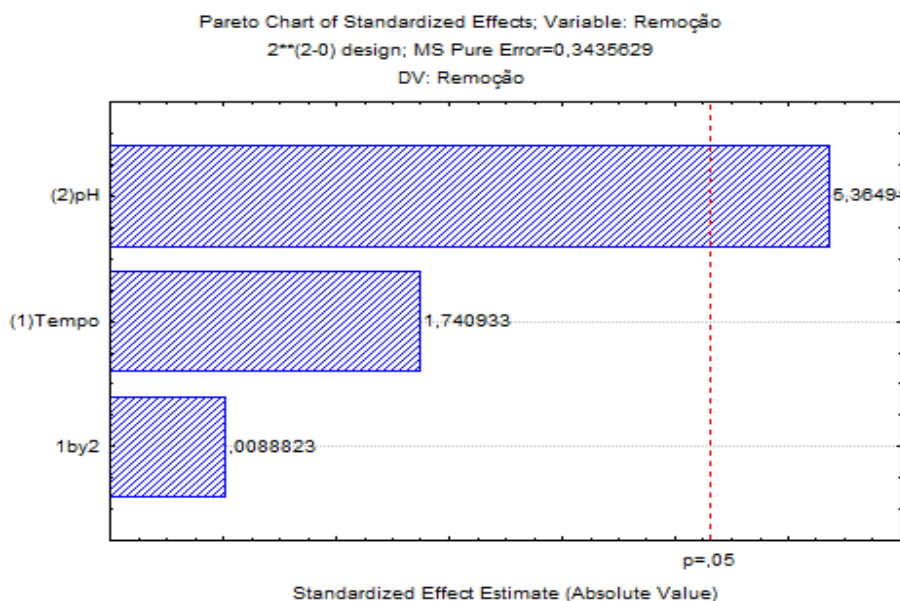


Figura 11- Gráfico de Pareto para fotodegradação de cor do efluente têxtil: Fotólise
Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Com base nos resultados modestamente significativos alcançados, pela fotólise (< 13%), constatou-se a necessidade de um tratamento avançado mais completo, neste trabalho, aplicou-se a fotocatalise homogênea solar (H_2O_2/UV_{solar}).

4.2.3. Testes Preliminares

Inicialmente aplicou-se no efluente a melhor condição da Etapa I (experimento II), no que se refere à remoção de cor (99,09%) e degradação do corante azul de metileno (100%) obtidos no ensaio 8. Além disso, com o objetivo de uma análise mais generalizada do processo H_2O_2/UV_{solar} , como não se utilizou neste experimento um planejamento fatorial, optou-se em escolher ensaios no nível mínimo (ensaio 1) e no ponto central (ensaio 9), que também apresentaram resultados satisfatórios. Vale salientar que a variável resposta para este experimento foi apenas a remoção de cor no efluente têxtil. Os resultados do experimento preliminar estão dispostos na tabela 24.

Tabela 24- Resultados da fotocatalise solar do efluente têxtil – Testes Preliminares

Ensaio	[H_2O_2]	Tempo	pH	Descoloração
--------	--------------	-------	----	--------------

	(mg.L ⁻¹)	(min)		(%)
1	170	180	5	19,77
8	510	300	9	42,53
9	340	240	7	28,57

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Ao analisar os resultados, constatou-se que a melhor remoção foi obtido nas condições semelhantes aplicadas no ensaio 8 (Experimento II – Etapa 1). A mudança de cor para os testes aplicados no efluente foi percebida visualmente (figura 12).

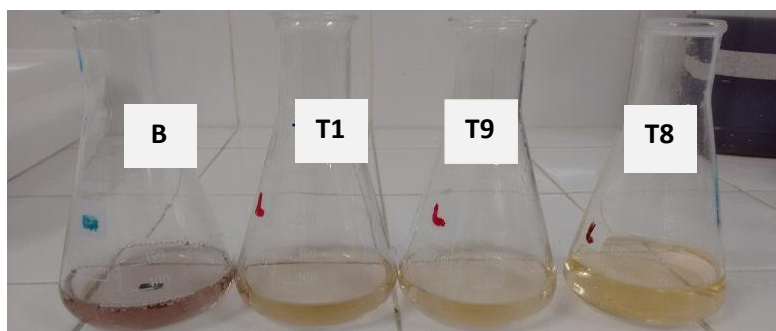


Figura 12- Aspecto Visual dos ensaios de fotocatalise solar aplicado ao efluente têxtil bruto (B) e amostras fototratadas dos ensaios 1 (T1); 8 (T8) e 9 (T9): Testes Preliminares

Fonte: Acervo da autora (2017)

Os resultados encontrados permitiram verificar que o processo H_2O_2 /UVsolar removeu a cor de maneira mais satisfatória em concentração mais elevada de H_2O_2 . Sendo assim, optou-se em aplicar o processo H_2O_2 /UVsolar com maiores concentrações de H_2O_2 novamente no efluente têxtil, utilizando um planejamento fatorial 2^3 .

4.2.4. Etapa II: Experimento IV

Neste experimento analisaram-se os valores de redução de DQO e cor nas amostras fototratadas (tabela 25). Verificou-se que, após o tratamento utilizando radiação UV solar combinada com H_2O_2 , de uma forma geral houve uma boa remoção de cor, porém, o mesmo comportamento não ocorreu na remoção da matéria orgânica, em termos de DQO.

Tabela 25- Resultados da fotocatalise solar (H_2O_2 /UVsolar) do efluente têxtil – Experimento IV

Ensaio	Variável de entrada			Variável-resposta	
	[H_2O_2] (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	pH	Descoloração (%)	Remoção de DQO (%)
1	514	180	5	28,43	20,07
2	720	180	5	29,44	62,20
3	514	300	5	49,75	43,70
4	720	300	5	48,73	53,47
5	514	180	9	38,97	55,07
6	720	180	9	34,87	41,34
7	514	300	9	64,62	42,95
8	720	300	9	65,64	40,86
9	617	240	7	60,91	22,56
10	617	240	7	61,93	22,72
11	617	240	7	51,78	37,51

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Quanto a remoção de cor, a eficiência máxima mensurada pela escala platina-cobalto foi obtida nos ensaios 7 e 8, com remoção 64,62% e 65,64%, respectivamente. A diferença entre as duas amostras está na concentração do H_2O_2 , para a amostra 7 foi necessário uma concentração de 514 mg.L⁻¹, e para a amostra 8 uma concentração de 720 mg.L⁻¹. Percebe-se que as remoções nos ensaios supracitados foram praticamente iguais, sendo assim, é mais viável utilizar uma concentração menor (514 mg.L⁻¹), o que representa uma alternativa mais atraente, por possibilitar redução de custos com o catalisador.

Vale salientar que a eficiência do tratamento em relação à remoção de cor favorece a reutilização do efluente dentro do processo industrial.

Também verificou-se visualmente (figura 13) a remoção de cor para o ensaio 7 e 8. Segundo os estudos de Hassemer (2006) o processo H_2O_2 /UV, com 45 mg.L⁻¹ de H_2O_2 , não foi significativo para redução da cor (remoção de 53,6% com uma de diluição do efluente de 1:10), mostrando que doses maiores de oxidante são necessárias para se alcançar melhores resultados.

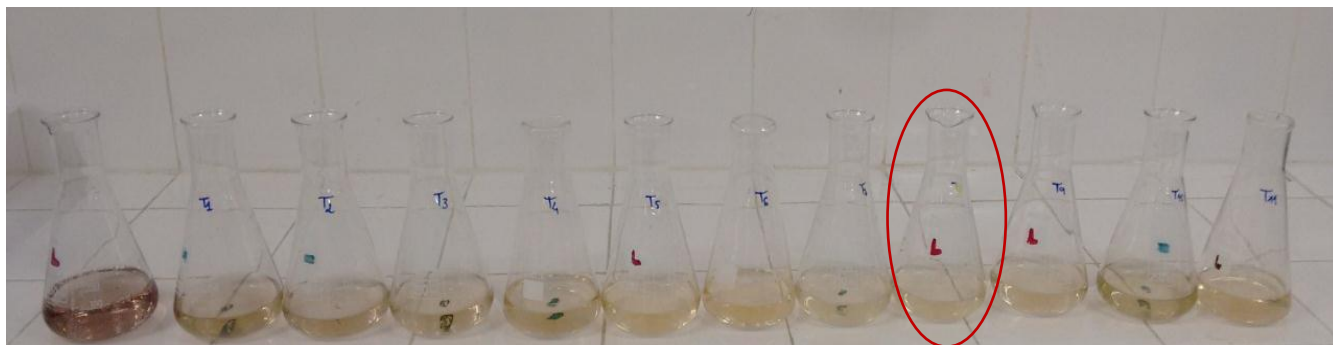


Figura 13- Comparação visual da cor entre amostras fototratadas do experimento IV.
Fonte: Acervo da autora (2017)

No presente estudo, a eficiência máxima de DQO foi de 62,20% (ensaio 2) quando se utilizou 720 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em 180 minutos de exposição a radiação solar e pH 5. Os resultados encontrados permitiram verificar que o processo H₂O₂/UVsolar para a remover a carga orgânica, em termos de DQO foi mais satisfatória em pH ácido, enquanto que, para remover a cor, o processo foi mais eficiente em pH básico.

Os estudos de Jerônimo (2012) com a aplicação do processo H₂O₂/UVartificial (concentração de H₂O₂ de 102.000 mg.L⁻¹) no efluente têxtil, mostraram-se bastante eficazes na mineralização da matéria orgânica, contribuindo com uma redução de 80% de DQO.

Arslan e Balcioglu (2002) estudaram o tratamento de um efluente bruto e após o tratamento biológico de uma indústria de cotton e polyester com o processo H₂O₂/UVartificial, utilizando 340 e 1700 mg/L de oxidante (H₂O₂). Neste trabalho supracitado, o efluente tratado biologicamente sofreu reduções de cor de 34 e 88% para as respectivas concentrações de peróxido, e a remoção da DQO foi de 19 e 44% respectivamente, após uma hora de oxidação fotoquímica.

Com a finalidade de determinar as variáveis significativas, classificar seus efeitos como positivos ou negativos e avaliar o efeito das variáveis e das interações entre as variáveis na resposta do estudo estudadas analisou-se o diagrama de Pareto (Figura 14).

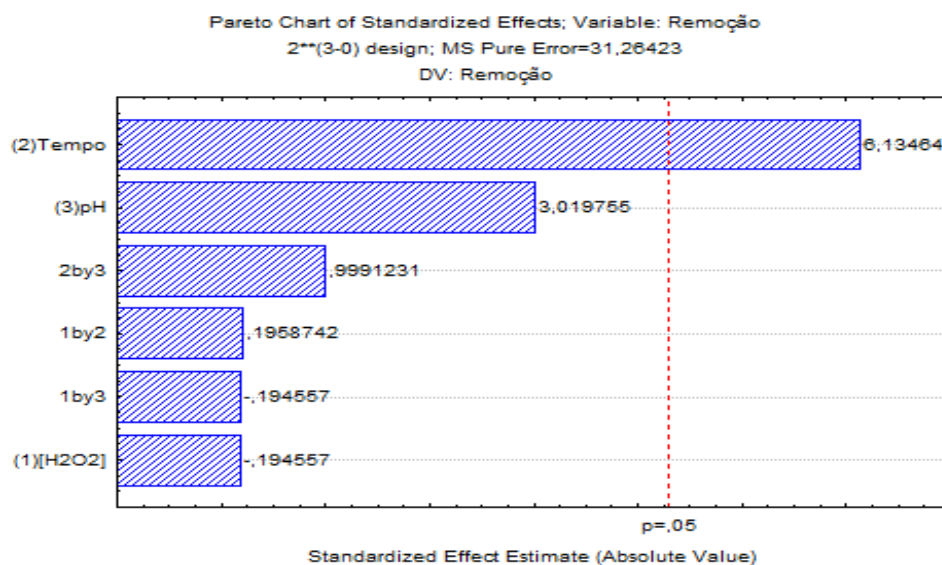


Figura 14- Gráfico de Pareto para remoção de cor e DQO do efluente têxtil: Experimento IV
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os resultados obtidos mostram que o tempo foi a única variável que foi considerada estatisticamente significativa, dentro do intervalo de confiança estabelecido (95%).

A varredura das amostras que apresentaram melhores resultados em termos de cor foi realizada para verificar a degradação efluente têxtil e possíveis produtos deste processo ao longo do espectro da amostra (Figura 15).

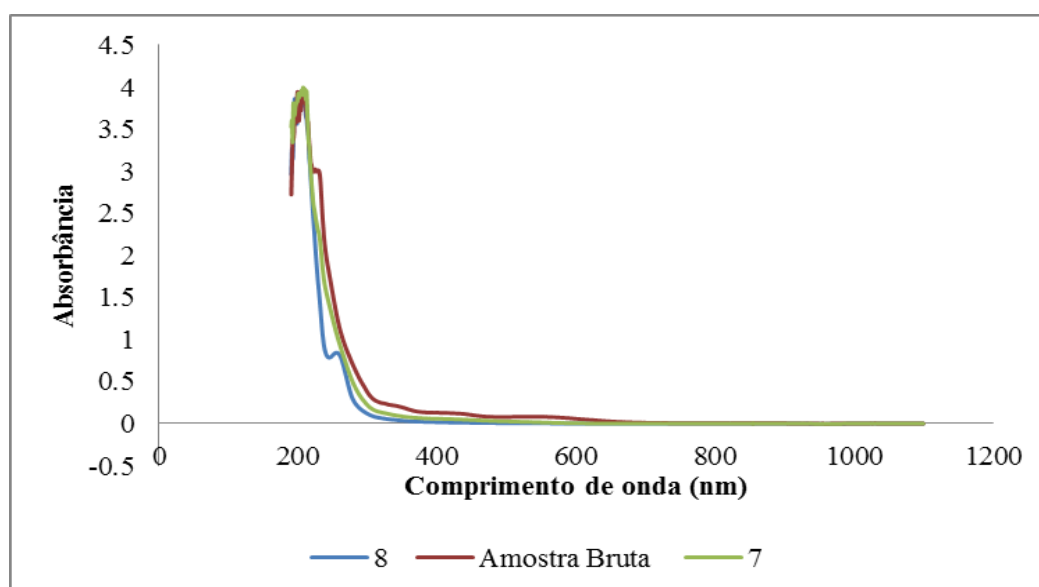


Figura 15- Varredura das amostras fototratadas (ensaios 7 e 8) e o efluente têxtil bruto – Experimento IV
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Notou-se que na região do ultravioleta, entre as bandas 220 e 350 nm, que correspondem aos grupos aromáticos das moléculas, a remoção ocorre de maneira mais lenta do que na região do UV visível, que correspondem à região dos cromóforos. Segundo Wu (2008), isso pode ser explicado pelo fato de que, o radical hidroxila ataca ligações azo mais eficazmente no processo de fotodegradação. O radical hidroxila inicialmente ataca os grupos azo e abre ligações N=N, que são mais facilmente destruídas do que estruturas aromáticas. Considerando que houve significativa redução na região do UV pode-se destacar que possivelmente os anéis aromáticos foram fragmentados originando compostos mais fáceis de degradar ou até mesmo sua completa mineralização, como afirmado por Silva (2011).

Segundo os resultados de Hassemer (2006) são necessário concentrações maiores de oxidante para que os compostos aromáticos sejam reduzidos. Portanto, para este efluente, provavelmente concentrações maiores de peróxido sejam necessários para se obter melhores resultados de remoção de cor e compostos aromáticos em menor de tempo de reação.

4.3. Etapa III – Eliminação do Peróxido

Nesta etapa analisou-se a concentração residual de H_2O_2 nos experimentos I, II aplicado no azul de metileno e experimento IV do efluente (Figura 16).

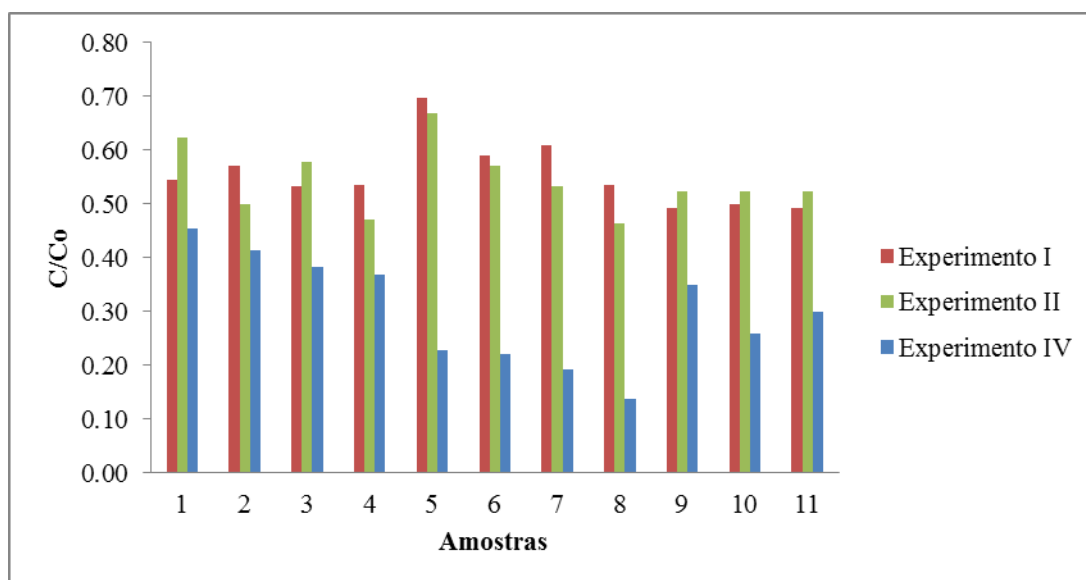


Figura 16- Concentração de H_2O_2 residual nos experimentos I, II e IV realizados na etapa I e II, respectivamente.
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

De uma maneira geral, verificou-se que o peróxido não foi consumido totalmente nos experimentos I e II (azul de metileno), apresentando um residual bastante significativo (< 70%). Contudo, os ensaios demonstraram um consumo de H_2O_2 mais satisfatório (< 50%) para o efluente (Experimento IV). No qual, destaca-se o ensaio 8 (experimento IV), que apresentou um consumo de peróxido bastante relevante (aproximadamente 87%), com uma quantidade de H_2O_2 Inicial de 720 mg.L^{-1} .

Em relação à remoção de cor nos experimentos, constatou-se que o ensaio 8 está entre os melhores resultados obtidos na descoloração e remoção do azul de metileno nos experimentos I e II, e na remoção de cor do efluente no experimento IV. Entretanto, mesmo para bons resultados, não ocorreu o consumo total de H_2O_2 , principalmente para os experimentos I e II que utilizaram o corante azul de metileno.

Oliveira et al. (2008) observou-se que para o ensaio conduzido na presença do azul de metileno ocorreu uma produção de O_2 inferior à do ensaio conduzido somente com água e peróxido. Esta tendência sugere um efeito inibidor do azul de metileno em relação à decomposição do H_2O_2 , o que é característico de um mecanismo radicalar para a decomposição catalítica do peróxido. Ainda observou-se que quando o mecanismo é via radicais livres, nos ensaios conduzidos na presença de um contaminante orgânico, logo, observa-se um efeito competidor, pelos radicais ($\bullet\text{OH}$), entre as reações de decomposição do H_2O_2 e de oxidação do poluente orgânico, conduzindo a uma diminuição da geração de O_2 .

4.3.1. Dosagem Parcial do H_2O_2

Neste teste verificou-se a dosagem parcial do H_2O_2 , o qual foi aplicado somente no ensaio 8, nas condições utilizadas no experimento II (azul de metileno). Observou-se que a aplicação da dosagem parcial não resultou em bons resultados, uma vez que, o residual de H_2O_2 permaneceu similar ao teste com a dosagem única do H_2O_2 (Tabela 26).

Tabela 26- Resultados do processo de Dosagem Parcial do H_2O_2

Experimentos	Peroxido Residual (mg.L^{-1})	Remoção de cor (%)	Remoção da degradação (%)
Dosagem única	229,51	99,09	100,00
Dosagem parcial	229,51	92,52	88,19

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os resultados encontrados permitiram observar afirmar que o processo de dosagem parcial do H_2O_2 interferiu suavemente na remoção de cor e degradação do corante, uma vez que, o mesmo não alcançou as remoções obtidas no teste com a dosagem única do H_2O_2 . Esses resultados se assemelham aos encontrados por Fagnani et al. (2013), que observou resultados semelhantes na remoção do corante azul de metileno, em que obtiveram remoções menores que 50% com 2h de reação, quando utilizou a dosagem parcial do H_2O_2 .

4.3.2. Aquecimento

Diante dos resultados encontrados no teste de dosagem, buscaram-se outras maneiras de tentar eliminar o peróxido residual, visto que, não houve uma melhoria no consumo do oxidante. O segundo método de eliminação fez-se uso do aquecimento na amostrada fototratada (ensaio 8), nas condições do experimento II.

Os resultados encontrados para este método também não foram satisfatórios para a eliminação do H_2O_2 residual, visto que, o peróxido residual ($229,51 \text{ mg.L}^{-1}$) não teve redução na amostra fototratada após o aquecimento, quando comparada com amostra do método de dosagem de H_2O_2 . A semelhança dos resultados do peróxido residual nos dois métodos (dosagem parcial e aquecimento) pode ser justificada pela realização do experimento no mesmo dia, ou seja, utilizando a mesma energia proveniente do sol.

4.3.3. Inibidor

Neste teste optou-se pela utilização do inibidor bissulfito de sódio (NaHSO_3) com concentrações definidas através da quantidade de peróxido residual das amostras.

Os resultados de H_2O_2 residual antes e após adição do inibidor, bem como os dados de remoção de cor, aplicados nas amostras do ensaio 8, dos experimentos II e IV estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27- Resultado do processo de eliminação do H₂O₂- Inibidor

Experimento	Ensaio	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Quantidade de Inibidor (mg.L ⁻¹)	<u>H₂O₂ residual</u>		
				Antes do Inibidor (mg.L ⁻¹)	Pós Inibidor (mg.L ⁻¹)	Remoção de cor (%)
II	8	510	675	229,51	0	99,09
IV	8	720	288,82	98,20	0	65,64

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Notou-se que o residual de peróxido no experimento IV aplicado ao efluente têxtil foi consideravelmente menor se comparado ao experimento II aplicado ao azul de metileno. É necessário destacar que as condições aplicadas nos dois experimentos divergiram apenas na concentração do H₂O₂, onde se utilizou 510 e 720 mg.L⁻¹ para o experimento II e IV, respectivamente. Contudo, a eficiência não foi similar na remoção de cor para os experimentos supracitados, sendo mais significativa para o experimento II.

Ainda foi possível perceber que com a adição do inibidor, o peróxido residual foi completamente removido das amostras fototratadas. Assim, observou-se que houve eficiência do bissulfito de sódio para neutralizar a ação do H₂O₂. Sobreira (2009) estudou a degradação do corante amarelo remazol através do processo foto-Fenton. O mesmo utilizou uma solução inibidora de sulfito de sódio (Na₂SO₃) no intuito de paralisar a reação nas amostras de modo a serem representativas quanto ao estado da solução dentro do reator para todos os tempos em que foram retiradas. Em seus resultados houve a inibição do peróxido, e, além disso, provavelmente haverá picos relacionados ao hidróxido de sódio, sulfito de sódio, e iodeto de potássio.

Santos et al. (2012) estudaram a avaliação do processo foto-Fenton solar, em escala de bancada no tratamento de efluente gerado por lavanderia de jeans de Pernambuco. No processo foram adicionados a 50 mL do efluente bruto em béquer de vidro de 150 mL, os quais foram expostos a luz solar em tempos reacionais pré- estabelecidos no planejamento fatorial. Ao final de cada tempo do estudo (1 a 5 horas), foi adicionada a cada amostra, uma porção de 0,06 g de sulfito de sódio para cessar a reação. Os resultados foram satisfatórios para cessar a reação do H₂O₂.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de fotocatalise homogênea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVsolar}$) analisado em escala de bancada mostrou-se uma técnica promissora na redução de cor do corante azul de metileno e do efluente têxtil.

No efluente têxtil, o processo de fotocatalise solar homogênea também se mostrou eficiente na redução da matéria orgânica. Entretanto, apesar dos resultados serem satisfatórios, é necessário que mais estudos sejam realizados de modo a aperfeiçoar as variáveis do processo para tornar mais viável à aplicação no âmbito industrial, sobretudo na variável tempo.

A utilização de baixas concentrações de H_2O_2 possibilitam ótimas remoções, contudo, é preocupante o residual de peróxido no fim do processo. Diante disso, a etapa de eliminação do peróxido foi fundamental para futuras análises com as amostras fototratadas, principalmente na interferência na análise de DQO.

O uso da radiação solar aliado ao processo de fotocatalise solar se mostrou eficiente e permitiu uma redução de custos operacionais, por se tratar de uma fonte limpa e amplamente disponível na região nordeste.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M. V. C.; RAMOS, O. R.; SÁTIRO, J. S.; LOPES, W. S. Aplicação de fotocatalise homogênea (foto-fenton) na degradação de azul de metileno presente em efluentes industriais. **I Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido**. Campina Grande-PB, 2016.

ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, Y.; MOUSSA, Y. - "Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. **Dyes and Pigments**. v. 57, p.67-75, 2003.

AMORIM, C. C. de; LEÃO, M. M. D. ; MOREIRA, R. de F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-555, out./dez. 2009

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; Remoção De Cor Em Soluções De Corantes Reativos Por Oxidação Com H_2O_2 /UV. **Química Nova**. v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ARSLAN, A. I.; BALCIOGLU, I. A. - The effect of pre-ozonation on the H_2O_2 /UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry. **Water Science and Technology**. V. 45 n. 12, p.297-304, 2002.

ASHRAF, S. S.; RAUF, M.A.; ALHADRAMI, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagents and the effect of varios salts. **Dyes and Pigments**, v.69, p.74-78, 2006.

Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**. Brasília, 2013. Disponível em http://www.abit.or.br/conteúdo/links/publicações/cartilha_rtcc.pdf Acesso: 23 de abri 2017.

BALAN, DORALICE S. L. A. Indústria Têxtil e o Meio Ambiente, Tecnologia Limpa e Controle Ambiental. Faculdade de Tecnologia de Americana. **Revista Química Têxtil**. Março, 2001.

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

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** Environmental Science & Tecnology, v.34, São Paulo, 1993.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão *in Natura* e Carbonizada como Adsorvente.** 2010. 42 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CARVALHO, T. E. M. de; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. de C.. Adsorção do Corante Reativo Laranja 16 de Soluções Aquosas por Zeólita Sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CASTANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

DAVIS, R.2013. 68 f.**Otimização da degradação da tetraciclina utilizando a fotocatalise heterogênea com ZnO como catalisador.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

DIAS, F. F. da S. 2013. 165 f. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Diferentes Reatores no Tratamento de Efluente Contaminado com Corante Remazol Preto B com Otimização e Análise de Custos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para La eliminación de contaminantes. In: **CYTED.** Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

FABRÍCIO, Tailena Naiara Rodrigues et al. **Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno.** In: V CONNEPI-2010.

FAGNANI, F.; GUADAGNINI, R. A.; SILVA, G. A.; GUIMARÃES J.R. Degradação de cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados (POA). **HOLOS Environment**, v.13 n.1, p. 86, 2013.

FERNANDES, A. A. S. **Aplicação de processos oxidativos na degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade**. 2015. 81 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2015.

FERREIRA, D.D, SPANHOL, G.K. e KELLER, J. **Gestão do processo têxtil – Contribuições á sustentabilidade dos recursos hídricos**. V congresso nacional de excelência em gestão. Niterói, RJ, Brasil, 2, 3 e 4 de julho de 2009. Disponível em: <http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg5/anais/T8_0177_0695.pdf>. Acesso 10 Abril de 2017.

FLORES, Y.; FLORES, R.; GALLEGOS, A. A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, p. 184–191, 2008.

FONSECA, J. J. S. **Metodologia da pesquisa científica**. Fortaleza, CE: Editora da UEC, 2002.

GARCIA, J. C. **Degradação Fotocatalítica Artificial e Solar de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO₂**. 2006. 205 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

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

GERHARDT, T. E.; SILVEIRA, D. T. **Métodos de pesquisa**. Porto Alegre, RS: Editora da UFRGS, 2009

GIANJACOMO, C. H. **Tratamento fotocatalítico de compostos aromáticos em efluente da indústria do petróleo**. 2007. 38p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova** v. 23, p. 71 –77, 2000.

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

HASSEMER, M. E. N. et. al. **Degradação de compostos poluentes e da toxicidade em efluentes da indústria têxtil através da oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂**. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (2007).

HASSEMER, M. E. N., **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 175 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 107 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.

KOUBA, J. F.; PING, Z. Color Removal for Textiles dyeing Wastewater. **Fluid/Particle Separation Journal**. v. 7, n. 3, p. 87-90, 199.

KUNZ, A. et al. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LACERDA, C. A. M. **Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico com óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio**. 2010. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

LATIF, A. et al. Different Techniques recently used for the treatment of textile dyeing effluents: A review. **Journal Chemical Society of Pakistan**, Peshawar, v. 32, n. 1, p. 115-124, 2010

LEÃO, M. M. D.; CARNEIRO, E. V.; SCHWABE, W. K.; RIBEIRO, E. D. L.; SOARES, A. F. S.; TORQUETTI, Z. S. C. **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas**. v. 1, 2002.

LIMA, A. et al. Efeito do solvente sobre as propriedades espectroscópicas do azul de metileno. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 11. e Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 7., 2007, São José dos Campos. **Anais eletrônicos...** São José dos Campos: Univap, 2007. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/exatas/inic/INICG00047_01C.pdf> Acesso em: 20 mar. 2017

MASSAROTTO, W. L. **Avaliação de tecnologias para tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2010. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, 2010.

MATTOS, I. V.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**. v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W. F. **Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes**. Applied Microbiology Biotechnology, v. 56, p. 81-87, 2001.

MELO, M. M. M. **Fotocatálise Heterogênea Solar Com Óxido De Zinco (Zno) Na Degradação De Corantes Utilizados Na Indústria Têxtil**. 2016. 77p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Eng. Ambiental). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

MOSCOFIAN, A. S. de O. **Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2009.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 177 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

NASCIMENTO, A. P. et al. **Degradação fotocatalítica de corantes sintéticos: análise da influência de parâmetros operacionais**. 2005. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23. 2005, Campo Grande/MS.

NASCIMENTO, K. N. da S. **Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos**. 2015. 91 f Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), UNIVASF, Juazeiro, 2015

NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. - Kinetics o decolorization and mineralization of reative azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**. v.53, p. 93-99, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOVACK, A. M. **Avaliação Da Descoloração E Da Biodegradabilidade De Efluentes Têxteis Pelo Processo UVC/H₂O₂ Como Etapa De Polimento Ao Tratamento Biológico**. Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2016.

OLES, V.; HELLMANN, W.; LAZAR, D. The costs of effluent treatment in the textile finishing industry. **Melliand Textilberichte**. v.76, p. E182-E184, 1995.

OLIVEIRA, L. S. de. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotocatalíticas aplicadas à degradação de corantes**. 2014. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2014.

OLIVEIRA, L. S. de. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotocatalíticas aplicadas à degradação de corantes**. 2014. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2014.

OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; SOUZA, E.F., GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; PEREIRA, M.C.; FABRIS. J.D.; **Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 169–176, 2008.

OLIVEIRA, L.C.A.; SILVA, A.C.; OLIVEIRA, D.Q.L.; ANASTACIO, A.L.; RAMALHO, T.C.; LOPES, J.H.; CARVALHO, H.W.P.; RODRIGUEZ TORRES, C.E.; **Nb-containing Hematites $\text{Fe}_2\text{xNb}_\text{x}\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light**, Applied Catalysis A: General 357, 79–84, 2009.

OLIVEIRA, M. E. A., Fotocatálise Heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno, Portal de revistas científicas do Centro Universitário Senac, Centro Universitário Senac ISSN 2179-474X, Vol. 4 no 2, São Paulo, 2014.

OLIVEIRA, S. P. de. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás – GO**. 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

PASCOAL, S. A. et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, 2007.

PEKAKIS, P. A.; KEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis. **Water Research**, v. 40, p. 1276-1286, 2006

PERINI, B. L. B. et al. **Adsorção de corantes de efluente têxtil por resíduos da bananicultura**. 2012. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 3., 2012, Goiânia

POGGERE, P. A. et al. Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos. In: ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 3., 2011, Toledo. **Anais...** Toledo:UTFPR, 2011.

QUEIROGA, A. S. **Avaliação da atividade antimicrobiana da terapia fotodinâmica sobre a inativação de espécies do gênero *Cândida*: Estudo *in vitro***. 2010. 93 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

QUEIROZ, M. T. A; FERNANDES, C. M; ALVIM, L. B; COSTA, T. C; AMORIM, C. C. Produção mais limpa: Fenton homogêneo no tratamento de efluentes têxteis. **VIII Simpósio de excelência em gestão e tecnologia**. 2011

RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. - Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/ H_2O_2 process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**. v. 60, p. 5305-5311, 2005.

REZENDE, C. C. **Síntese de Caracterização de Nióbio e Ferro: Testes com catalisadores na decomposição do azul de metileno.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Lavras, 2012.

RIBEIRO, V. A. S. **Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO.** 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maringá, PR. 2010.

RIGA, A. et al. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exldyes.: Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. **Desalination**. Rhodes, p. 72-86. jun. 2007.

SAGGIORO, E. M. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos.** 2014. 260 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2014.

SANTOS, L. V. S.; ABREU, N. R.; VASCONCELOS, O. M. S. R. Estudo da redução do uso de sulfato de mercúrio nas determinações de DQO em efluentes sanitários e em chorume. **24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Belo Horizonte, 2007

SAUER, T. Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C. Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process. **Dye and Pigments**, v. 70, p. 31-37, 2006.

SILVA, R. P. da. **Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como biossorvente em reatores contínuos.** 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SILVA, V. F. da. **Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO₂ em pó e suportado.** 2011. 211 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Pernambuco, Recife, 2011.

SILVA, V. R. da et al. Avaliação do processo de adsorção e processo oxidativo Fenton para a remoção de corante de efluente da indústria têxtil. **Revista Tecnológica**: publicada pela Universidade Estadual de Maringá, Maringá, v. 20, n. 1, p. 55-62. 2011

SLEIMAN, M. et al. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.

SOBREIRA, L. A. D. **Estudo da degradação do corante amarelo ouro remazol RNL 133% através do processo foto-Fenton**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SOBRINHO, J. F. A. S. **Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno**. 2013. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), UNIT, Aracajú, jun. 2013.

SOUZA, D. I.; MULLER, D. M.; FRACASSI, M. A. T.; ROMEIRO, S. M. B. **Manual de orientações para projetos de pesquisa**. Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira Da Cunha, Novo Hamburgo, 2013.

SOUZA, D. I.; MULLER, D. M.; FRACASSI, M. A. T.; ROMEIRO, S. M. B. **Manual de orientações para projetos de pesquisa**. Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira Da Cunha, Novo Hamburgo, 2013.

SOUZA, K. C. de; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. da. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 651-656, 2013.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Ambi-Agua**, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. Apostila do Laboratório de Química Ambiental**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004. (Apostila).

TELLES, C. A. S. **Processos Combinados Para O Tratamento De Lixiviado De Aterro Sanitário**. 149 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.72, p.289-302, 1998.

VELOSO, L. de A. Corantes e Pigmentos - Dossiê Técnico. **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas**. Instituto de Tecnologiado Paraná, 2012.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação De Corantes Ácidos Por Processos Oxidativos Avançados Usando Um Reator Com Disco Rotatório De Baixa Velocidade. **Química Nova**. v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modifiedcellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**.v.42, n.2, p. 153-158. 2013.

WOLS, B. A. et al. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. **Water research**, v. 47, p. 5876-5888, 2013.

WONG, S. Y. et al. The Removal of Basic and Reactive Dyes Using Quartenised Sugar Cane Bagasse.**Journal of Physical Science**, v. 20, n.1, p. 59-74, 2009

WU, C-H.Effects of sonication on decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/ZnO system. **Journal of Hazardous Materials**, Taiwan, v. 153, p. 1254-1261, 2008.

APÊNDICE

APÊNDICE A- CURVAS

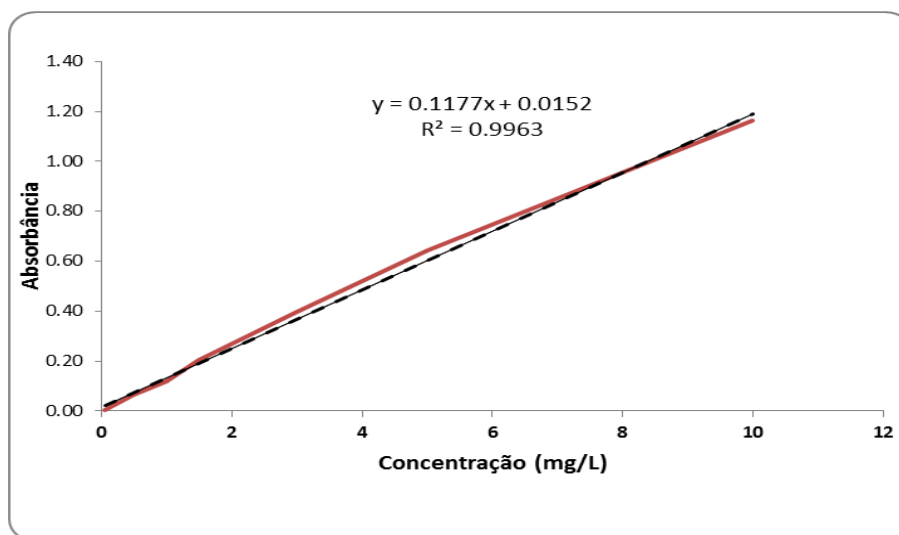


Figura A.1 – Curva do corante azul de metileno

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

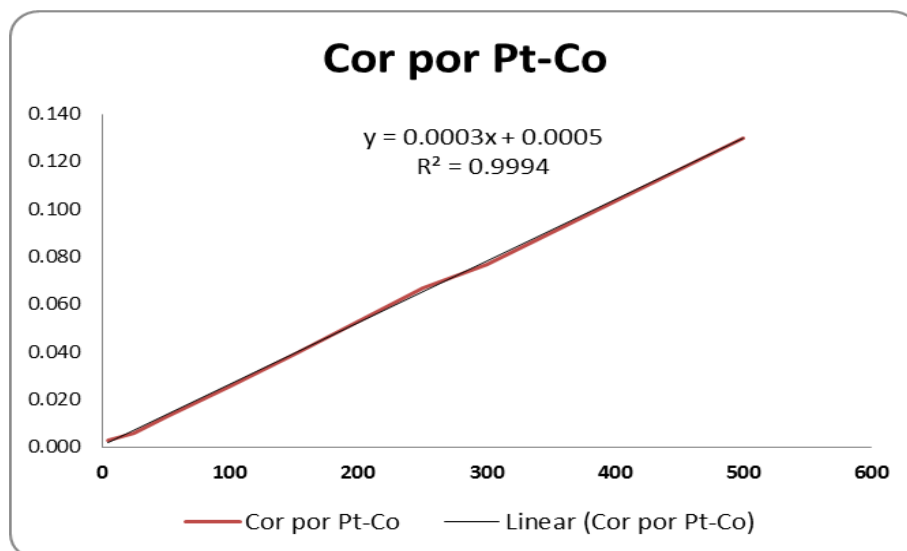


Figura A.2 – Curva Cor por Pt-Co

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

