

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

DAVI SIMÃO GALVÃO

DESENVOLVIMENTO DE UM TRATAMENTO CONTÍNUO DE EFLUENTE TÊXTIL
UTILIZANDO FILTROS DE CIGARROS MODIFICADOS COM ÍONS FÉRRICOS.

PONTA GROSSA
2018

DAVI SIMÃO GALVÃO

DESENVOLVIMENTO DE UM TRATAMENTO CONTÍNUO DE EFLUENTE TÊXTIL
UTILIZANDO FILTROS DE CIGARROS MODIFICADOS COM ÍONS FÉRRICOS.

Dissertação apresentada como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.

PONTA GROSSA

2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Galvão, Davi Simão

G182 Desenvolvimento de um tratamento contínuo de efluente têxtil utilizando filtros de cigarros modificados com íons férricos./ Davi Simão Galvão. Ponta Grossa, 2018.
59f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.

1.Filtros de cigarro contrabandeados.
2.Processo foto-Fenton. 3.Sistema de tratamento contínuo. 4.Efluente têxtil.
5.Processo Oxidativo Avançado. I.Fujiwara, Sérgio Toshio. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 547

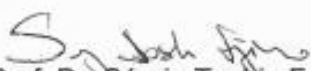
TERMO DE APROVAÇÃO

DAVI SIMÃO GALVÃO

“DESENVOLVIMENTO DE UM TRATAMENTO CONTÍNUO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO FILTROS DE CIGARROS MODIFICADOS COM ÍONS FÉRRICOS”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador(a):


Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG/PR


Profa. Dra. Elenise Sauer
UTFPR/PR


Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, pela saúde, e por ter colocado pessoas ao meu caminho para me ajudar a concluir esta etapa da vida.

Agradeço aos meus pais Nercindo e Nair que foram os propulsores e coluna dos meus estudos e me deram o suporte principal em todos os momentos. Aos meus irmãos e familiares que sobre tudo não medem esforços para proporcionar qualquer tipo de ajuda.

Agradeço ao professor, orientador e amigo Sérgio Toshio Fujiwara, em aceitar-me como orientando, e acreditar em mim, sou imensamente agradecido pela orientação, compartilhamento do seu conhecimento, por estar sempre presente em todos os momentos em que precisávamos, que, além disso, de longe foi um verdadeiro pai.

Agradeço aos meus amigos que são nossos braços direitos para nos incentivar, aconselhar e sobre tudo impulsionar. Aos amigos do grupo de pesquisa GDMIT: Letícia, Vitor, Daniele, Viviane, Ariane, Franciele, Elenice, Caroline, Aline, Julie, Paloma, Bianca, Daniele, Jocelma, Pedro, Joslaine além dos amigos de outros grupos como GDEM, C-LABMU que sem sombra de dúvidas são os grandes agentes deste trabalho contribuindo e compartilhando seus conhecimentos e tempo.

E por fim sou imensamente agradecido aos professores que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho, aos professores que ministraram suas aulas em suas disciplinas que foram suportes para desenvolvimento do trabalho. Aos professores que foram bancas de qualificação, Elaine Regina Tiburtius, que compartilhou seu conhecimento, nos ajudando e nortando em tudo que precisávamos, e ao professor Sandro Xavier de Campos que compartilhou suas idéias, e disponibilizou os filtros de cigarro para execução do trabalho.

EPÍGRAFE

Ninguém caminha sem
aprender a caminhar, sem
aprender a fazer o caminho
caminhando, refazendo e
retocando o sonho pelo qual
se pôs a caminhar.

Paulo Freire

RESUMO

Com o aumento da população nas últimas décadas, conseqüentemente aumenta o número de indústrias para suprir as necessidades básicas da população. Dentre essas empresas, a indústria que ganha destaque na região do Paraná é o setor têxtil, onde ocupa o 2º maior pólo confeccionista do Brasil. O grande problema desse setor é que durante o beneficiamento dos tecidos 10-15% dos corantes são lixiviados ao meio ambiente, acarretando sérios danos ao próprio meio ambiente. Desta forma, buscam-se métodos mais eficientes para degradação desta matéria orgânica poluidora, dentre os métodos alternativos que têm sido estudados o Processo Avançado Oxidativo (PAO) é baseado na geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que é um forte agente oxidante levando a oxidação da matéria orgânica. Esse processo ainda pode ser dividido em vários tipos, como processos com e sem radiação, homogêneos e heterogêneos. Assim o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação de um efluente têxtil real utilizando o processo “tipo-Fenton”, onde utiliza-se os filtros de cigarros como material suporte para a imobilização de íons férricos. Para monitorar a degradação foi utilizado técnicas analíticas como Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Turbidez, Cor, detecção de Ferro Total, e a detecção de peróxido de hidrogênio. Os resultados mostraram que no reator contínuo o COT foi reduzido em 78,62%, a DQO em 64%, a turbidez 65,5%, enquanto que a cor 42% em 90 minutos de reação. A lixiviação de ferro total foi de 0,072 mg L⁻¹ e o peróxido residual foi 29 mg L⁻¹. Isso mostra a eficiência desse método para tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Filtros de cigarro contrabandeados. Processo foto-Fenton. Sistema de tratamento contínuo. Efluente têxtil. Processo Oxidativo Avançado.

ABSTRACT

With the increase of the population in the last decades, consequently the number of industries increases to satisfy the basic necessities of the population. Among these companies, the industry that stands out in the region of Paraná is the textile sector, where it occupies the second largest confectionary pole in Brazil. The biggest problem of this sector is that during the processing of the tissues 10-15% of the dyes are leached to the environment, causing serious damages to the own environment. The Oxidative Advanced Process (PAO) is based on the generation of the hydroxyl radical ($\text{HO}^\bullet$), which is a strong oxidizing agent leading to the oxidation of organic problem. This process can still be divided into several types, such as homogeneous and heterogeneous processes with and without radiation. Thus the objective of this work was to study the degradation of a real textile effluent using the "Fenton-like" process, where the cigarette filters are used as support material for the immobilization of ferric ions. To monitor the degradation, analytical techniques such as Total Organic Carbon (TOC), Chemical Oxygen Demand (COD), Turbidity, Color, Total Iron Detection and the detection of hydrogen peroxide. The results showed that in the continuous reactor the TOC was reduced by 78.62%, the COD by 64%, the turbidity 65.5%, while the color 42% by 90 minutes of reaction. Total iron leaching was 0.072 mg L^{-1} and the residual peroxide was 29 mg L^{-1} . This shows us the efficiency of this method for treatment of textile effluents.

Keywords: Filters of smuggled cigarette. Photo-Fenton process. Continuous treatment system. Textile effluent. Advanced Oxidative Processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Principais Operações que Envolvem o Beneficiamento têxtil.....	15
Figura 2 - Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5.....	18
Figura 3 - Estrutura do acetato de celulose.....	26
Figura 4 - Esquema do sistema de tratamento contínuo.....	30
Figura 5 - Espectro de infravermelho (FTIR): (a) Filtro de cigarro; (b) Filtro de cigarro modificado (FCM).....	36
Figura 6 - Gráfico de Pareto referente a degradação do corante Preto Reativo 5.....	41
Figura 7 - Gráfico de contorno referente a degradação do corante Preto Reativo 5.....	41
Figura 8 - Monitoramento espectroscópico da degradação de 2L do corante Preto Reativo 5.....	42
Figura 9 - Redução do teor de COT no efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas.....	44
Figura 10 - Redução da DQO no efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas.....	45
Figura 11 - Lixiviação de ferro no efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas.....	48
Quadro 1 - Corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação que faz com a fibra do tecido.....	17
Quadro 2 - Esquema do processo oxidativo avançado.....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições e modos vibracionais para o filtro de cigarro.....	36
Tabela 2 - Planejamento fatorial 2^3 com ponto central utilizando as seguintes variáveis: $[H_2O_2]$; pH da solução do corante Preto Reativo 5 e quantidade de FCM.....	38
Tabela 3 - Efeito dos fatores individuais e combinados utilizando o planejamento fatorial 2^3	39
Tabela 4 - Tabela de ANOVA referente a degradação do corante Preto Reativo 5.....	40
Tabela 5 - Redução da turbidez do efluente têxtil real, utilizando os sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas.....	46
Tabela 6 - Redução da cor aparente do efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas.....	47

LISTA DE SIGLAS

HO [•]	Radical Hidroxila
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
Fe ³⁺	Íons férricos
Fe ²⁺	Íons ferrosos
FCM/Fe ³⁺	Filtros de Cigarro Modificado com íons Férricos
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
mg L ⁻¹	Miligramas por litro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IV	Infra-vermelho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL	14
2.1.1. <i>Processo de produção têxtil</i>	14
2.2. CORANTES.....	16
2.2.1. <i>Classificação e estrutura dos corantes têxteis</i>	16
2.2.2. CORANTES REATIVOS.....	17
2.3. PROBLEMAS AMBIENTAIS REFERENTES AO EFLUENTE TÊXTIL	19
2.4. TRATAMENTO DO EFLUENTE	19
2.4.1. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO	19
2.4.2. TRATAMENTO BIOLÓGICO	20
2.4.3. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO	20
2.4.4. PROCESSO FENTON	22
2.4.5. PROCESSO FOTO-FENTON.....	23
2.5. CIGARRO	25
2.6. LEGISLAÇÃO.....	27
3. OBJETIVOS	28
3.1. OBJETIVO GERAL	28
3.2. OBJETIVO PRINCIPAL.....	28
4. PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1. REAGENTES	29
4.2. MODIFICAÇÃO DOS FILTROS DE CIGARROS CONTRABANDEADOS.....	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILTROS DE CIGARROS MODIFICADOS	29
4.4. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL	30
4.4.1. Desenvolvimento de um sistema de tratamento contínuo	30
4.4.2. Planejamento fatorial.....	31
4.4.3. Monitoramento espectroscópico do corante Preto Reativo 5	31
4.4.4. Peróxido de hidrogênio residual	32
4.4.5. Lixiviação de íons férricos	32
4.4.6. Carbono Orgânico Total (COT)	33
4.4.7. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	33
4.4.8. Cor aparente	34
4.4.9. Turbidez	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILTROS DE CIGARRO COM ÍONS FÉRRICOS.....	35
5.2. Desenvolvimento de um sistema de tratamento contínuo de efluentes têxteis	37
5.2.1. Planejamento fatorial 2 ³	37
5.2.2. Degradação do corante Preto Reativo 5	42
5.2.3. Remediação de um efluente têxtil real	43
5.2.3.1. Carbono Orgânico Total (COT).....	43
5.2.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO).	45
5.2.3.3. Turbidez.....	46
5.2.3.4. Cor aparente.....	47
5.2.3.5. Lixiviação de Ferro.	47

5.2.3.6. Peróxido de hidrogênio residual.	49
6. CONCLUSÃO.....	50
REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a população expandiu significativamente acarretando o aumento do consumo de produtos industriais, desta forma houve um aumento das linhas de produção para suprir as necessidades básicas desta população. Quando a produção esta em alta gera grandes volumes de efluentes que se dispostos de maneira inadequada ao meio ambiente elevam a concentração de contaminantes (DURIGAN; PERALTA-ZAMORA; VAZ, 2012).

No que condiz ao crescimento industrial, a indústria que ganha destaque é o setor têxtil, onde o Brasil ocupa o 5º lugar em sua produção a nível mundial (ABIT, 2017). Na indústria têxtil durante o processo de tingimento dos tecidos aproximadamente de 10-15% dos corantes são lixiviados ao meio ambiente. Essa lixiviação libera compostos com elevada carga orgânica, que acarretam poluição visual, diminuição da transparência da água, diminuição do oxigênio dissolvido (OD), aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), da demanda química de oxigênio (DQO), e alteração do pH da água (IVONETE; GIOVANELLA; CHIARELLO, 2009; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Por essas razões algumas técnicas convencionais de tratamento são aplicadas nesses efluentes, tais como, o processo biológico (lodo ativado) e o processo físico-químico (adsorção, coagulação, sedimentação e filtração). No entanto esses processos são inefficientes na degradação de moléculas orgânicas complexas, poluentes recalcitrantes, surfactantes e sais inorgânicos presente nos efluentes têxteis e acabam por fazer apenas uma transferência de fase dessas substâncias (MANENTI et al., 2014). Frente a essas preocupações, estudos envolvendo o processo oxidativo avançado (POA) ganha grande destaque no meio científico. O POA consiste na geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) que possui um caráter não seletivo e um alto poder oxidante (2.8 V vs. EPH) levando a uma rápida degradação parcial ou até mesmo total da matéria orgânica (KLAVARIOTI et al., 2009).

Neste contexto o processo Fenton mostra-se bastante promissor na degradação de corantes. O seu principal fundamento baseia-se na reação entre o Fe^{2+} com H_2O_2 , contudo essa reação pode ser mais eficiente quando ocorre na presença de radiação ultravioleta passando a ser chamada de reações foto-Fenton (BARBUSINSKI, 2009; NOGUEIRA et al., 2007).

A natureza homogênea do processo e a possibilidade de desenvolver sistema assistidos por radiação visível conferem ao sistema foto-Fenton uma elevada potencialidade de aplicação em sistemas contínuos de tratamento. Porém sérias restrições operacionais dificultam ou até impedem o desenvolvimento de rotinas de tratamentos orientadas a efluentes industriais, sendo o controle do pH uma das grandes limitações do processo, que precisa se manter entre 2,5 e 3,0 para proporcionar uma máxima eficiência de degradação. Em valores próximos de pH 4,0 ocorre a precipitação de óxidos férricos hidratados (LUCAS; PERES, 2006; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Para contornar este problema usa-se o ferro na forma imobilizada, utilizado para aplicação em processos conhecidos como “tipo-Fenton”, isto é, processos que se iniciam na segunda etapa do processo foto-Fenton descrito anteriormente (COSTA, et al., 2008; DAUD; HAMEED, 2010; LV, et al., 2005; RAMIREZ et al., 2007; SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008).

Uma das grandes vantagens em utilizar sistema imobilizado, neste caso em filtros de cigarro, é a possibilidade de uma ampla faixa operacional de pH, bem como a capacidade de reutilização do material (ALEKSIC et al., 2010; LIU; QIU; HUANG, 2011; NTAMPEGLIOTIS et al., 2006; PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011; WANG, 2008).

Outra vantagem que pode ser destacada é em relação ao reator fotoquímico, sendo que geralmente é trabalhado em reatores em batelada, o que limita a quantidade de efluente a ser tratado. Desta forma um reator contínuo permite tratar um volume maior de efluente se comparado com um reator em batelada.

Deste modo buscando apresentar uma alternativa para a degradação de efluentes, este trabalho tem como objetivo imobilizar íons férricos em filtros de cigarros contrabandeados e desenvolver um reator de tratamento contínuo de efluente têxtil real.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Indústria têxtil

A indústria têxtil brasileira é a que mais cresce nas últimas décadas, a quantidade total de empresas cadastradas no banco de dados atualmente é de 40.527, sendo 22.157 empresas nacionais e 18.370 internacionais gerando 1,7 milhões de empregos diretos. Estando, portanto, o Brasil na 5ª posição de produção têxtil a nível mundial (China, Índia, EUA, Paquistão, Brasil, respectivamente), e a 4ª maior em produção confeccionista, contudo o mercado nacional é responsável por 97,5% do consumo desta produção e 2,5% é destinado a exportações (ABIT, 2017).

A indústria têxtil é também uma das indústrias que mais consome água durante o seu processo de produção sendo de 100 - 400 L Kg⁻¹ de tecido que posteriormente são convertidas em efluentes (HESSEL, 2007; ALI et al., 2009; MANENTI et al., 2015; ABIT, 2017; ZHENG, et al., 2017).

2.1.1. Processo de produção têxtil

Para a obtenção do produto final, o processo de produção consiste no mínimo em quatro etapas, sendo a obtenção das fibras, fiação, tecelagem, e beneficiamento, onde cada uma delas é dependente da etapa anterior. Estas etapas são as seguintes:

Obtenção das fibras têxteis: Pode-se classificar uma fibra têxtil como um material natural, provindo de vegetais, animais ou mineral. Estas fibras podem ser divididas em dois grupos as denominadas fibras naturais, como a lã, o algodão, linho, seda, entre outros. O segundo grupo são as fibras artificiais proveniente da celulose da madeira, ou do línter do algodão como a viscose e o acetato de celulose. Já as sintéticas são produzidas a partir de monômeros do petróleo transformados por processos envolvendo reagentes químicos, como por exemplo, o poliéster, e a poliamida. O material sintético possui uma boa flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura, propicio as aplicações têxteis (CONMETRO, 2016).

Fiação: Esta etapa de fiação caracteriza-se por ser o momento da obtenção dos fios a partir da matéria prima (fibras). O tipo de matéria fibrosa define o tipo de procedimento a ser utilizado para o processo de fiação, sendo que a capacidade de produção dos fios dependente, principalmente, do setor de abertura e do tipo e

eficiência do filatório a ser utilizado. Em geral, o fio pode ser definido como um agrupamento de fibras lineares ou filamentos, que formam uma linha contínua com características têxteis (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Tecelagem: Esta é a etapa em que os fios são transformados em tecidos planos e malhas, o que diferem entre eles são as estruturas e as geometrias de cada artigo alcançado por meio de diferentes processos de produção, obtendo características distintas no final do processo, como uma maior flexibilidade, elasticidade da malha se comparada a maior resistência dos tecidos planos.

Antes dos fios serem transformados em tecidos ou malhas eles passam pelo processo de urdição, onde os fios são alinhados paralelamente, individualmente, com o mesmo comprimento e tensão dispostos na ordem que o tecido final exige, em seguida são enrolados num eixo chamado de rolo de urdume. Em seguida passam pela etapa de engomagem, que pode ser separados em diferentes seções dependendo da finalidade do produto, contudo a finalidade do processo é engomar os fios a fim de torná-los mais resistentes com a adição de goma e aquecimento (BELTRAME, 2000).

Beneficiamento: No momento do beneficiamento o tecido começa a sofrer as transformações físicas e químicas, o tecido muda sua aparência propriamente dito, aumentando sua resistência e capacidade de absorção de água.

No fluxograma apresentado a seguir, é possível visualizar as principais etapas ou processos que compõem as três etapas do processo de beneficiamento de tecidos (FIEMG, 2016).

Figura 1 – Principais operações que envolvem o beneficiamento têxtil



Fonte: FIEMG, 2016.

2.2. Corantes

Não se tem conhecimento exato do surgimento dos corantes, contudo acredita-se que aproximadamente 40.000 anos atrás alguns povos já faziam uso de corantes extraídos de fontes naturais como plantas, arvores, flores, sementes, frutos, cascas e raízes de plantas ou de insetos e moluscos (ZANONI; CARNEIRO, 2001; CHANAYATH et al., 2002; TANTITUVANONT et al., 2008).

Contudo com o avanço da industrialização surgem em meados do século XIX, os corantes sintetizados quimicamente substituindo em larga escala os denominados naturais (JOSÉ et al., 2007).

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou o primeiro corante, a malva ou malveína. O cientista trabalhava em seu laboratório caseiro, estudando a oxidação da fenilamina, também conhecida como anilina, com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após jogar fora o precipitado resultante da reação e lavar os resíduos do frasco com álcool, Perkin admirou-se com o aparecimento de uma bonita coloração avermelhada, desta forma foi repetida a reação, sob as mesmas condições, e obteve novamente o corante, ao qual chamou de Púrpura de Tiro e que, posteriormente, passou a ser denominado pelos franceses de *Mauve* (NETTO, 2016).

Os corantes sintéticos passam a ser largamente utilizados na indústria têxtil, couro, cosméticos, papel, impressão, plástico, produtos farmacêuticos e alimentos, pois apresentam baixo custo e oferecem grandes variedades de novas cores, que conferem melhores propriedades para os materiais de tingimento (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

No momento do tingimento vários fatores influenciam na escolha de determinado corante, como por exemplo, natureza da fibra têxtil, característica estruturais do corante e da fibra, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo econômico, dentre outras propriedades (ROYER, 2008).

2.2.1. Classificação e estrutura dos corantes têxteis

Os corantes são utilizados para conferir a cor a um determinado substrato. Contudo a molécula do corante pode ser dividida em duas partes, uma é o seu grupamento cromóforo sendo a estrutura responsável por estabelecer a cor ao

corante e a outra parte seu grupo funcional responsável pela fixação no tecido, contudo essa fixação pode ser feita por meio de ligações iônicas, ligações de hidrogênio, de Van der Waals e ligações covalentes.

Interações iônicas: Essas interações envolvem o centro positivo de um grupo amino e carboxilatos existentes nas fibras interagindo com a carga iônica da molécula do corante (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Interações de Van der Waals: Essa interação ocorre quando se aproxima os orbitais π do corante aos orbitais das moléculas que estão presente na fibra, mantendo as moléculas do corante muito próxima das moléculas da fibra. Esta atração torna-se efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim aproximar o máximo da molécula da fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Interações de Hidrogênio: São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Interações Covalentes: Essas interações ocorrem à medida que aproxima-se as moléculas do corante contendo grupos reativos e resíduos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são de tinturas de fibra de algodão (SHAN, et al., 2015).

Quadro 1 - Corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação que faz com a fibra do tecido.

Classe do Corante	Ligação química com a fibra do tecido
Ácidos	Ligação iônica
Básicos	Ligação iônica.
Diretos	Interação de Van der Waals
Reativos	Ligação covalente.

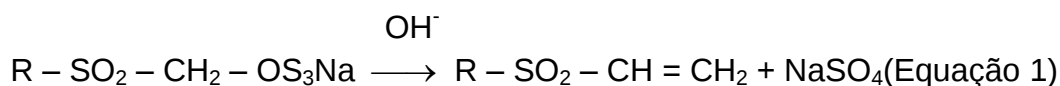
Fonte: GUARATINI E ZANONI (2000).

2.2.2. Corantes Reativos

Os corantes reativos que são os mais utilizados a nível mundial comumente encontrado em alta concentração em indústrias têxteis representando 50% de todos os corantes utilizados (NTAMPEGLIOTIS, et al., 2006; LIN, et al., 2014; BHATE, 2017). Eles são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar

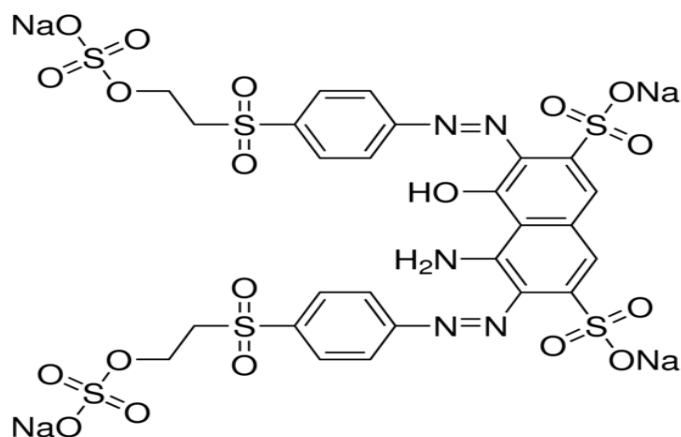
ligação covalente com grupos hidroxilados, fibras celulósicas, com grupos amino, e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo que constituem 80% dos corantes reativos e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (PIZARRO, 2017; PRZYSTAS; ZABŁOCKA-GODLEWSKA; GRABINSKA-SOTA, 2017).

Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é aquele do tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona (KUNZ et al., 2002).



O corante utilizado como objeto de estudo desse trabalho é o Preto Reativo 5, que possui uma estrutura molecular sulfonada, o qual se liga com a fibra do tecido e dois grupos azóicos (-N=N-), responsável pela sua coloração azul escuro, sendo esse grupo o mais importante da indústria de corantes (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; DANESHVAR et al., 2012). Onde pode-se notar na figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5.



Fonte: CUNICO, 2016.

2.3. Problemas ambientais referentes ao efluente têxtil

É estimado que o consumo mundial de corantes é de 10^7 kg/ano (ZHOU; LU; LUO, 2017), e pelo menos 10-15% desses corantes entram no meio ambiente através dos efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, dificultando seu tratamento (KONICK et al., 2018).

Em geral um efluente típico de uma indústria têxtil é caracterizado por alta Demanda Química de Oxigênio (DOQ), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), forte coloração, presença de sais, oferecendo riscos ao meio ambiente devido a sua alta solubilidade em água e baixa degradabilidade gerando uma grande quantidade de sólidos suspensos, além disso, uma grande quantidade de efluentes são tóxicos, cancerígenos, e produzem efeitos mutagênicos, teratogênicos na vida humana e aquática (PALMIERI; CENNAMO; SANNIA, 2005; KRISHNAN et al., 2017; KYZAS et al., 2018). Diante do exposto gera uma grande preocupação quando efluentes de natureza têxtil são descartados sem tratamento adequado causando sérios danos toxicológicos e ecológicos ao meio ambiente (XIAO et al., 2017).

2.4. Tratamento do efluente

O tratamento de poluentes advindos de águas residuais industriais tornou-se uma das questões ambientais mais importantes nas últimas décadas. Dentre diversos poluentes, a indústria têxtil gera uma grande quantidade de efluentes nocivos ao meio ambiente. Tendo em vista que esses efluentes são de difícil degradação e requerem tecnologia adequada para o seu tratamento. A literatura nos informa vários métodos disponíveis para o tratamento destes contaminantes, dentre eles se destacam: o físico-químico, biológico, processo oxidativo avançado, processo fotocatalítico, Fenton e foto-Fenton (FILHO et al., 2016; BABAEI et al., 2017; CINELLI et al., 2017). Desta forma aponta uma transferência de fase e não uma real degradação.

2.4.1. Tratamento físico-químico

O método físico-químico é um dos mais utilizados pela indústria para o tratamento de efluentes têxteis (ÖZCAN et al., 2009). O processo físico consiste na

remoção de sólidos suspensos, óleos, e gorduras, para evitar o entupimento de tubulações e válvulas, isso é feito por meio de sistema de gradeamento, peneiras, e decantadores.

O processo químico consiste basicamente na coagulação, decantação, trocas iônicas e técnicas de adsorção por carvão ativado, finalizando com a neutralização do efluente, remoção da cor, de ácidos, de álcalis, de metais pesados, da turbidez, e do odor (BANAT et al., 1996; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). Contudo ainda porfia no efluente uma quantidade de matéria orgânica e alta DQO.

2.4.2. Tratamento biológico

O tratamento biológico geralmente é o mais empregado e viável no que condiz a custos. Ele consiste basicamente em descoloração por fungos, algas e bactérias (DAFALE et al., 2008; PATEL; TIPREA; DAVE, 2017). Esse processo pode ser aeróbio, anaeróbio, ou ainda uma combinação de ambos, dependendo do tipo de microrganismos que estão sendo empregados. Com o processo aeróbico a degradação ocorre na presença de oxigênio molecular para remover a toxidade crônica e aguda, porém por esse procedimento corantes azos não são metabolizados. Enquanto que o processo anaeróbico ocorre na ausência de oxigênio, sendo mais vantajoso que o aeróbico utilizando uma menor quantidade de reagentes (KOLEKAR et al., 2012; YAGUB et al., 2014).

Com esse processo pode-se tratar grandes quantidades de efluentes, buscando transformar os compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e CH_4 . No entanto esse processo tem como característica gerar uma grande quantidade de lodo, e compostos tóxicos que inibem a mineralização, além disso, requerem muito tempo para redução da DQO (Demanda Química de Oxigênio), requerem ótimos pH e temperatura (RODRIGUEZ et al., 2005; BECHTOLD; TURCANU; SCHRORR, 2006; TAN et al., 2013; DAS; MISHRA, 2017).

2.4.3. Processo Oxidativo Avançado

O Processo Oxidativo Avançado (POA) se baseia na geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), sendo estes gerados a partir de reações químicas ou fotoquímicas com uma constante de velocidade elevada, geralmente, na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L}$

$\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, que possuem um alto poder oxidante com potencial de 2,8 V vs. EPH (HUANG et al., 1993; KLAVARIOTI et al., 2009), classificado da seguinte maneira:

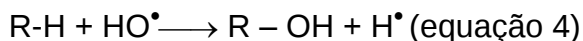
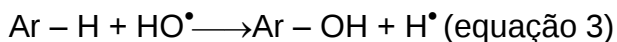
Quadro 2 - Esquema do processo oxidativo avançado.

Sistema	Processo
Homogêneo sem irradiação	Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)
	Ozonização(O_3)
	Peroxiozonização ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Homogêneo com irradiação	Foto-fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
	Fotólise do Peróxido de Hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
	Foto-ozonização (O_3/UV)
	Foto-peroxiozonização ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
Heterogêneos sem irradiação	Eletro-Fenton
Heterogêneo com irradiação	Fotocatalítico (Catalisador/UV)
	Peroxi-fotocatálise (Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Fonte: Adaptado de HUANG et al, 1993.

Os radicais hidroxilas gerados podem reagir com uma vasta gama de compostos orgânicos, inclusive corantes, seja em reações de adição à ligação dupla ou por abstração de hidrogênio de compostos orgânicos alifáticos (EXPÓSITO et al., 2016). Eles agem de forma não seletiva sendo capaz de levar à completa mineralização, ou seja, transformar os poluentes em moléculas simples como CO_2 e H_2O e não somente fazendo uma transferência de fases como acontece em processos convencionais utilizados pelas indústrias (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2003).

Pode-se representar essa reação dos radicais hidroxilas com moléculas orgânicas pelas seguintes equações:



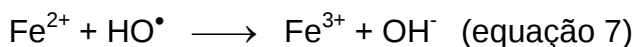
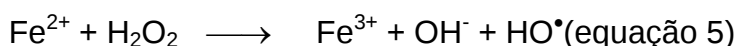
Onde,

Ar: compostos aromáticos

R: cadeia carbônica alifática

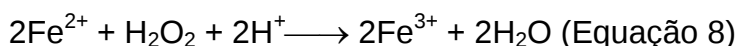
2.4.4. Processo Fenton

O processo Fenton foi enunciado por Henry J. Fenton em 1894 quando relatou que o peróxido de hidrogênio poderia ser ativado na presença de uma solução de Fe^{2+} em meio ácido fazendo com que o Fe^{2+} torna-se Fe^{3+} através da formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) (PIGNATELLO, 1992; JUNGE et al., 2017; PAPOUTSAKIS et al., 2016).



A partir das reações mostradas pode-se ver que o peróxido de hidrogênio pode reagir também com radicais $\text{HO}^\bullet$ atuando tanto como um iniciador como também um destruidor (equação 5 e 6). Tendo em vista que o radical hidroperóxil ($\text{HO}_2^\bullet$) tem um poder oxidante menor do que o radical hidroxil ($\text{HO}^\bullet$).

A partir dessas equações enunciadas podemos representá-las de uma forma mais simples baseada na equação proposta por Walling e Goosen (1973) na química global do reativo Fenton (Equação 8).



A equação (8) nos indica a presença de íons H^+ necessário para que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) venha decompor-se, em outras palavras, é necessário um pH ácido para a geração de radicais hidroxilas.

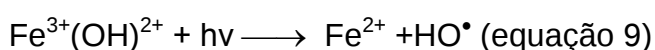
O processo Fenton é comumente empregado na degradação de poluentes, principalmente os orgânicos. A eficiência desse processo depende da concentração

de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), da proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, do pH do meio, do tempo de duração da reação, e da concentração do poluente (QUADRADO; FAJARDO, 2017).

A principal vantagem desse processo é sua simplicidade e seu custo-benefício não sendo necessários equipamentos sofisticados e os reagentes utilizados são relativamente baratos. Também é importante destacar a abundância de ferro na natureza e o fácil manuseio do peróxido de hidrogênio (BARBUSIŃSKI, 2009).

2.4.5. Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton origina-se de uma reação de oxidação catalítica quando o peróxido de hidrogênio é colocado na presença de íons de ferro em meio ácido e é irradiado por UV/B (280 – 320nm), UV/A (320 - 400 nm), e UV-Vis (400 a 800 nm) sobre a solução (XU et al., 2017). Fazendo com que a quantidade de radicais hidroxilas gerados no meio aumente consideravelmente quando comparado ao processo Fenton. Essa maior quantidade de radicais hidroxilas gerados no processo foto-Fenton se dá quando complexos de Fe(III) são irradiados, pois ocorre a transferência de um elétron do orbital do ligantes para um orbital do metal, implicando na redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} (WEN et al., 2018).



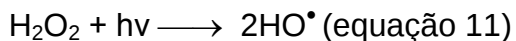
O Fe^{2+} observado na equação 9, que é gerado durante o processo, quando encontra o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) reage dando sequência no processo por meio da reação Fenton (equação 8) (HE; LEI, 2004).

Os íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos. Contudo esses complexos formados são ativados pela irradiação e geram cátions Fe^{2+} :



Já a molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sofre uma quebra pela irradiação UV quando estão presentes no meio reacional de complexos de

ferro. Essa quebra da molécula de H_2O_2 gera dois radicais hidroxilas, conforme mostra a equação 11:



Essa fotólise do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) mostrado na equação 11 pode acontecer de maneira paralela e simultânea ao processo foto-Fenton. Contudo, sua baixa absortividade ($18,7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que tenha um papel pouco importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos.

A absorbância de íons férricos pode se estender até a região do visível, pois algumas espécies hidroxiladas podem ser formadas em determinados pHs, os quais apresentam maior absorção no visível. Essas espécies hidroxiladas ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) podem absorver irradiação até 400nm.

Tendo em vista que o processo foto-Fenton é um processo catalisado por cátions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ onde eles hidrolisam e formam hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem uma influência marcante na cinética da reação (ZHANG et al., 2017). Sendo que em pH acima de 3 íons férricos (Fe^{3+}) tendem a precipitar diminuindo sua interação com o peróxido de hidrogênio, logo isso faz com que diminua a produção de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$). No entanto quando o pH está muito ácido abaixo de 2,5 a cinética da reação diminui, pois há maior quantidade de íons H^+ que reagem com radicais hidroxilas formando água (Li et al., 2015; PAPOUTSAKIS et al., 2016). Outra limitação encontrada é a quantidade de lodo gerado depois do tratamento (geralmente contém uma quantidade de metais preferencialmente tóxico) (GONG et al., 2010) que necessita de tratamento (geralmente é utilizado coagulação, sedimentação e filtração) (AZMI et al., 2014).

Em decorrência as limitações a substituição do processo foto-Fenton homogêneo por um processo foto-Fenton heterogêneo torna-se uma alternativa viável para solucionar esses problemas mencionados. O processo heterogêneo consiste na imobilização de espécies de íons ferro em uma matriz orgânica ou inorgânica.

IGNACHEWSKI e colaboradores (2010) utilizaram peneiras moleculares (sólidos porosos) para imobilização de íons férricos para degradar corantes reativos.

GAO; WANG; ZHANG (2015) imobilizaram íons férricos na Bentonita para degradação da Rhodamina B.

GLUGOSKI, CUBAS e FUJIWARA (2017) imobilizaram íons férricos em filtros de cigarros e utilizaram em reações foto-Fenton em um reator do tipo batelada para a degradação do corante Preto Reativo 5.

Frente ao exposto a imobilização de íons férricos em filtros de cigarros contrabandeados é uma alternativa para contornar as limitações referentes ao pH, permitindo o tratamento de efluentes têxteis pelo processo foto-Fenton heterogêneo em valores maiores de pH perto da neutralidade. Além disso, apresenta uma destinação alternativa para os filtros de cigarro contrabandeados, os quais geralmente são incinerados.

2.5. Cigarro

O consumo de tabaco no continente Americano iniciou-se com os povos aborígenes. No entanto, onde a população urbana teve seus primeiros contatos com o tabaco e conseqüentemente com a nicotina foi na Europa tendo seu principal consumo na forma de rapé ou por cachimbo.

A indústria de tabaco começou a fabricar cigarro no século XIX, já no final deste mesmo século a produção de cigarro explode com o aparecimento de uma máquina que produzia cerca de duzentas unidades de cigarro por segundo, e isso aqueceu o mercado, e tornou-se muito forte após a Primeira Guerra Mundial e cresceu ainda mais depois da Segunda Guerra Mundial (CUNHA, 2007).

Com o crescimento do consumo de cigarro estima-se que um terço da população brasileira adulta fume, sendo em torno de 11 milhões de mulheres e 16 milhões de homens. Até 2030 matará cerca de 8 milhões anualmente (Instituto Nacional do Câncer, 2017).

Basicamente o cigarro divide-se em duas partes, a parte do fumo e a parte do filtro. O fumo quando incinerado, ou seja, quando uma pessoa faz uso do fumo, ele libera para o meio fumaça, essa fumaça é composta por duas fases: a fase gasosa e a particulada (condensada). Entre os componentes da fase gasosa que produzem efeitos indesejáveis, esta, o monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, amônia, nitrosamidas voláteis, compostos voláteis, cianeto de hidrogênio, compostos voláteis contendo enxofre, hidrocarbonetos voláteis, alcoóis,

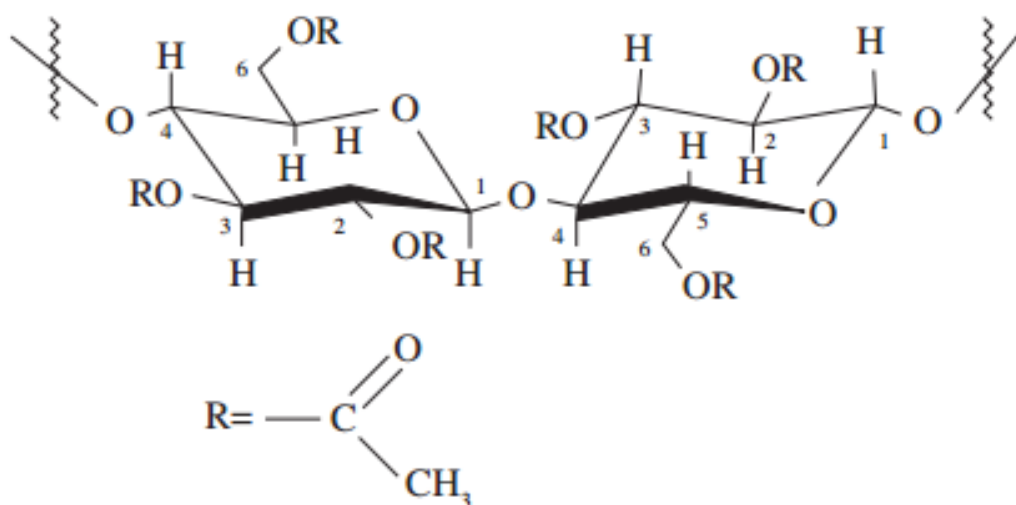
aldeídos e cetonas. Já a fase particulada contém nicotina, água, e alcatrão (CUNHA, 2007).

Conhecida as substâncias liberadas pelo cigarro, foi introduzido neste, um filtro, em meados da década de 50 com o intuito de minimizar as consequências dos compostos presente na fumaça (TREWHITT, 2016).

O filtro de cigarro é composto basicamente de acetato de celulose, um polímero termoplástico e inerte, apresenta maciez ao toque, resistência a impactos, não tóxico e inodoro. O acetato de celulose é um éster orgânico de maior importância que tem aplicações comerciais em diversas áreas como filmes, fibras, plásticos e membranas (RIBEIRO, 2011).

Quando as propriedades da estrutura do acetato de celulose são analisadas, verifica-se que existe um grupo éster o que demonstra ser possível modificar quimicamente sua estrutura e imobilizar íons férricos (CERQUEIRA et al., 2010).

Figura 3 - Estrutura do acetado de celulose



Fonte: CERQUEIRA, 2010.

Os filtros de cigarros contrabandeados quando são reutilizados para outros fins, trazem benefícios ao meio ambiente, pois normalmente são incinerados ou descartados no meio ambiente.

2.6. Legislação

As condições e padrões de lançamento de efluentes ao meio ambiente são regidos pela resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) de número 430 de 13 de maio de 2011 que dispõe a política nacional do meio ambiente.

Segundo o Artigo 16 da Resolução da CONAMA (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Algumas das condições de lançamento de efluente, sendo as mais importantes para este trabalho, são descritas abaixo:

- ✓ pH entre 5 a 9;
- ✓ Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- ✓ Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- ✓ Óleos e graxas: 1. Óleos minerais: até 20 mg L⁻¹; 2. Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹;
- ✓ Ausência de materiais flutuantes; e
- ✓ Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

- ✓ Desenvolver um sistema contínuo de tratamento de efluente têxtil utilizando filtros de cigarros modificados com íons férricos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Modificar filtros de cigarros para adsorção de íons Férricos.
- ✓ Desenvolver um reator fotoquímico contínuo visando à degradação do corante Preto Reativo 5 e de um efluente têxtil real.
- ✓ Degradar o corante Preto Reativo 5 pelo foto-Fenton utilizando filtros de cigarros contrabandeados modificados por íons férricos.
- ✓ Caracterizar um efluente têxtil real com métodos analíticos de DQO, TOC, turbidez, e cor.
- ✓ Tratar efluente têxtil real pelo processo foto-Fenton utilizando filtros de cigarros modificados como uma matriz de íons férricos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados são filtros de cigarros contrabandeados apreendidos pela Receita Federal do Brasil; Peróxido de Hidrogênio (37% - Synth); Nitrato de Ferro III (P.A. - Synth); Hidróxido de Sódio (P.A. - Biotec); Ácido Sulfúrico (P.A. - Synth); Dicromato de Potássio (P.A. - Synth); Sulfato de Mercúrio (P.A. - Synth); Sulfato de Prata (P.A. - Synth); Biftalato de Potássio (P.A.- Synth); Metavanadato de Amônio (P.A. - Synth); corante Preto Reativo 5 (Merk).

O efluente têxtil real utilizado neste trabalho consiste de águas residuais homogeneizadas, coletadas após o processo de tingimento de tecidos de uma indústria têxtil localizada na cidade de Curitiba/PR/BR.

Os filtros de cigarros contrabandeados foram fornecidos através de uma parceria da Delegacia da Receita Federal 9ª região fiscal em Ponta Grossa com a Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2. Modificação dos filtros de cigarros contrabandeados

O procedimento para modificação dos filtros de cigarro com íons férricos foi desenvolvido em GLUGOSKI; CUBAS; FUJIWARA (2017). Primeiramente, removeu-se o papel que envolve os filtros de cigarros, em seguida efetuou-se a lavagem com água deionizada e secagem a 80°C por 3h. O procedimento para ativação da superfície dos filtros de cigarro consistiu no aquecimento dos filtros em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH por 1:30min. à 90°C, seguida de lavagem com solução 0,01 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e água deionizada até pH neutro. Em seguida, os filtros foram deixados em repouso em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de Fe(NO₃) por 4 dias, após esse período os filtros foram lavados com água deionizada e secos a 80°C. O material obtido doravante será designado filtros de cigarro modificados (FCM).

4.3. Caracterização dos filtros de cigarros modificados

A concentração de ferro no FCM foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (AAS) usando o espectrofotômetro de absorção atômica Varian Spectra AA-240FS. Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando a técnica da

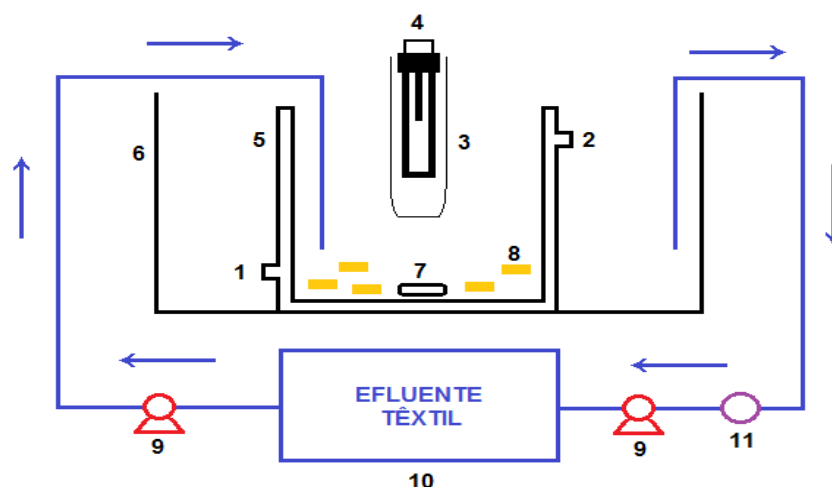
reflectância difusa com um espectrofotômetro Varian Cary 50. Os espectros FTIR foram obtidos com um espectrofotômetro Shimadzu Prestige-21 com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . As medições foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG - CLABMU / UEPG.

4.4. Estudos de degradação do efluente têxtil

4.4.1. Desenvolvimento de um sistema de tratamento contínuo

Inicialmente, desenvolveu-se um sistema de tratamento contínuo, apresentado na figura 4.

Figura 4 - Esquema do sistema de tratamento contínuo: 1 – Entrada de água, 2 – Saída de água, 3 – Bulbo de vidro borosilicato, 4 – Lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) sem o vidro protetor, 5 – Recipiente de vidro borosilicato com sistema de refrigeração, 6 – Recipiente de vidro borosilicato, 7 – Agitação magnética, 8 – FCM, 9 – Bomba peristáltica, 10 – Recipiente do efluente têxtil e 11 – Coleta de amostras.



Fonte: O autor

O sistema de tratamento contínuo consiste de dois recipientes de vidro borosilicato. O recipiente menor tem a capacidade de $0,6\text{ L}$ e possui um sistema de refrigeração e está inserido dentro do recipiente maior de 2 L . A irradiação é proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), sem o vidro protetor, inserida no recipiente de menor volume ($0,6\text{ L}$) por meio de um bulbo protetor de vidro borosilicato.

O efluente têxtil é lançado dentro do recipiente de menor volume ($0,6\text{ L}$) por meio de uma bomba peristáltica, e para um maior aproveitamento da radiação

emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio aumentou-se o tempo de residência do efluente no recipiente menor, permitindo o transbordamento do efluente para o recipiente de maior volume.

Através de uma bomba peristáltica, o efluente tratado é retirado do recipiente maior, uma amostra é coletada e o efluente retorna para o recipiente do efluente bruto, iniciando um novo ciclo.

Nas condições usuais de trabalho, o tempo médio de residência do efluente no sistema de tratamento é de aproximadamente de 15 minutos, trabalhando-se com vazões média de $2,7 \text{ L min}^{-1}$. Alíquotas são coletadas em tempos de 15 minutos, filtradas quando necessário e submetidas ao controle analítico.

4.4.2. Planejamento fatorial

Vários fatores podem influenciar o processo foto-Fenton, devido esse fato antes de iniciar os estudos de degradação do efluente, um planejamento fatorial é necessário para otimizar o processo de degradação do efluente têxtil.

Para minimizar ao máximo as variações das composições que ocorrem tipicamente quando se coleta os efluentes têxteis reais, uma solução 50 mg L^{-1} de corante Preto Reativo 5 (PR-5) foi utilizado como efluente sintético nos experimentos do planejamento fatorial.

Nesse trabalho foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , onde os três fatores foram analisados: o pH do meio, a concentração de peróxido de hidrogênio e a quantidade de FCM utilizado. O estudo foi conduzido em dois níveis: o nível inferior (-) e o superior (+), com triplicata no ponto central. O fator resposta se deu pela porcentagem de degradação de 2 L de uma solução de corante PR-5 (50 mg L^{-1}) em 45 minutos de tratamento. Contudo, além disso, foram analisadas as interações de segunda e terceira das variáveis, e os fatores mais significativos e menos significativos.

4.4.3. Monitoramento espectroscópico do corante Preto Reativo 5

No decorrer dos processos de degradação do corante Preto Reativo 5 pequenas alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 15 em 15 minutos, essas alíquotas foram submetidas ao controle analítico por meio de espectroscopia UV-Vis, utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico.

A porcentagem de degradação foi calculada utilizando à seguinte equação:

$$\% \text{ de degradação} = (1 - a_i/a_0) \times 100$$

Sendo, a_0 absorvância inicial do corante e a_i absorvância final das alíquotas em um dado tempo reacional.

4.4.4. Peróxido de hidrogênio residual

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é de suma importância no processo foto-Fenton, pois quando decomposto é responsável pela geração de radicais hidroxilas ($HO^\bullet$). Desta forma à medida que se aumenta a quantidade de peróxido de hidrogênio aumenta também a degradação do efluente. Contudo essa quantidade precisa ser controlada, pois o excesso de peróxido de hidrogênios faz com a cinética da reação venha diminuir pelo fato do peróxido reagir com radicais hidroxilas ($HO^\bullet$) e formar o radical hidroperoxil ($HO_2^\bullet$) e água, sendo o radical hidroperoxil menos reativo do que o radical hidroxila (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006)

O controle a concentração do H_2O_2 foi verificada pela metodologia fundamentada na reação com vanadato de amônio, que consiste na reação entre os íons vanadato (VO_3^-) com o H_2O_2 em meio ácido, esta reação de oxidação envolve a mudança da coloração amarela do vanadato para vermelho-alaranjada, esta mudança de cor ocorre pela presença do peróxido no meio e foi analisada por espectrofotometria UV-Vis, com $\lambda = 446\text{nm}$, mediante uma curva de calibração do vanadato de amônio em uma faixa de concentração de 5 mg L^{-1} a 400 mg L^{-1} , com coeficiente de correlação de 0,999.

4.4.5. Lixiviação de íons férricos

Os íons férricos são os catalisadores do processo foto-Fenton, a maior concentração de íons férricos promove a maior liberação de radicais hidroxilas, mas existe uma limitação da quantidade de íons férricos em solução, pois acima de 15 mg L^{-1} eles são considerados poluentes (BRASIL, 2017). No trabalho desenvolvido, os íons férricos estão imobilizados em uma matriz sólida para evitar a concentração de 15 mg L^{-1} em solução, mas a lixiviação dos íons férricos da matriz sólida pode ocorrer, devido esse motivo o controle da concentração de íons férricos na solução se torna necessária.

A quantificação de íons férricos presente no tratamento foi determinada pelo método orto-fenantrolina. O qual se baseia na redução do ferro com hidroquinona e complexação deste ferro a orto-fenantrolina. Após a reação é observado uma coloração alaranjada proveniente da formação do complexo com a orto-fenantrolina presente na amostra, a qual foi medida na região de $\lambda = 508\text{nm}$ por espectrofotometria UV-Vis.

4.4.6. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total é medido diretamente pela matéria orgânica carbonácea presente em uma amostra de efluente, por exemplo. A análise ocorre pela oxidação do carbono orgânico na presença de um catalisador em um forno de alta temperatura gerando dióxido de carbono (CO_2) que é quantificado por um analisador de infravermelho.

O aparelho utilizado para determinação do carbono orgânico, neste caso, foi um aparelho de Carbono Orgânico Total (COT) modelo TOC-L CSH. A curva de calibração foi realizada na faixa de concentração de 0 a 200 mg L^{-1} , com coeficiente de correlação de 0,9999. Analisou-se a amostra de Corante Preto Reativo 5 e do efluente têxtil real durante a degradação de cada um deles.

4.4.7. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é compreendida como a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente a matéria orgânica de um efluente sem a intervenção de microrganismos. Ela determina a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação de substâncias biodegradáveis ou não. O método padrão emprega como solução digestora (composta de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgSO_4 e H_2SO_4), e como solução catalítica (Ag_2SO_4 , H_2SO_4). O método baseia-se na redução do cromo (Cr^{6+} a Cr^{3+}) em forno a 150°C , por 2 horas e subsequente análise através da modificação da coloração. As leituras são obtidas no espectrofotômetro UV-Vis ($\lambda = 600\text{nm}$) para as amostras digeridas e comparadas com uma curva de calibração do biftalato de potássio, em uma faixa de concentração de 20 mg L^{-1} a 900 mg L^{-1} , com coeficiente de correlação de 0,977.

4.4.8. Cor aparente

Um dos problemas dos efluentes têxteis é sua forte coloração, essa cor intensa é causada pela presença de corantes que não foram absorvidos durante o processo de tingimento, de íons metálicos e também restos de fibras que dificultam a passagem da luz através ao meio aquático.

A cor aparente foi analisada durante o tratamento utilizando amostras com a presença de sólidos suspensos. A cor foi medida pelo método espectrofotométrico usando um colorímetro DM Cor (Digimed). Foi analisada utilizando-se o método de leitura direta, seguindo Standart Methodos para análise de águas e efluentes 22^a edição 2012 (APH), SMEWW – 2120 C – COLOR.

4.4.9. Turbidez

Os efluentes têxteis têm como característica uma aparência bem turva, a turbidez do efluente está relacionado com a quantidade de sólidos presentes na solução, pois esses sólidos dificultam a passagem de luz. A dificuldade da penetração de luz prejudica a biota aquática uma vez que a falta da presença de luz inibe o processo de fotossíntese diminuindo a quantidade de oxigênio disponível para a manutenção do meio aquático.

A turbidez é a dificuldade que a luz encontra para passar por uma determinada amostra (águas residuárias ou efluentes), trata-se da diminuição da transparência de uma amostra devido a presença de material em suspensão. Ela limita a penetração de raios solares reduzindo a reposição do oxigênio.

A turbidez foi analisada utilizando-se o método de leitura direta, empregando-se o turbidímetro digital, modelo 2100AN, de marca HACH, calibrado com soluções padrão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalho recente da literatura reporta a imobilização de íons férricos em filtros de cigarro contrabandeados para a degradação do corante Preto Reativo 5. Os resultados foram bem promissores. De acordo com os estudos 100 mL de uma solução 50 mg L^{-1} do corante Preto Reativo 5 foi degradada em 99,09% em 60 minutos de reação, com pH 3,0 e 100 mg L^{-1} de H_2O_2 através do processo foto-Fenton. Nas condições propostas foi possível reutilizar os filtros de cigarro 3 vezes sem perder a capacidade de degradação (GLUGOSKI; CUBAS; FUJIWARA, 2017). Vale salientar que foi utilizado filtros de cigarro contrabandeado, que foram apreendidos pela polícia federal e seriam incinerados liberando gases tóxicos ao meio ambiente. Uma limitação do sistema utilizado é o pequeno volume de solução do corante tratado, cerca de 100 mL.

Baseado nos bons resultados obtidos procurou-se desenvolver um sistema de tratamento contínuo que possibilite remediar grandes volumes de efluente têxtil.

5.1. Modificação e caracterização dos filtros de cigarro com íons férricos.

Os filtros de cigarro modificados com íons férricos, através da metodologia já descrita, foram caracterizados principalmente por UV-Vis e Infravermelho (IV).

A concentração de ferro no FCM foi de $4,3 \pm 0,1 \%$ (m/m) determinado por UV-Vis, os espectros eletrônicos apresentam uma banda em aproximadamente 500 nm, o qual é atribuído a transição d-d dos íons férricos (SHERMAN; WAITE, 1985).

A caracterização por IV mostrado na figura 5 apresenta as bandas características do acetato de celulose (Figura 5a), principal componente dos filtros de cigarros que estão listadas na tabela 1.

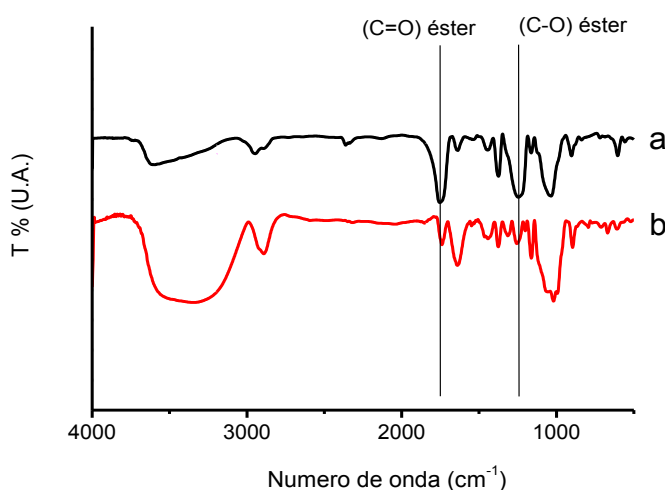
No espectro de IV do filtro de cigarro modificado (Figura 5b) observam-se as mesmas bandas características do acetato de celulose, mas pode ser observado que ocorre uma diminuição dos estiramentos do grupamento éster do acetato de celulose, confirmando que a imobilização dos íons férricos pode estar ocorrendo através desse grupo funcional, pois a possível ligação dos íons férricos ao grupamento éster promove uma diminuição da intensidade vibracional dos seus grupos funcionais do éster (GLUGOSKI; CUBAS; FUJIWARA, 2017).

Tabela 1 - Atribuições e modos vibracionais para o filtro de cigarro.

Número de Onda (cm^{-1})	Bandas características
3600	ν O-H
2945	ν C-H (CH_3)
1764	ν_{sim} C=O (ésteres)
1634	ν_{assim} C=O (ésteres)
1279	ν C-O
1181	δ C-O
1096	ν C-O-C (éter)
909	δ C-H
611	C-O dos grupos acetilas

Fonte: LEE et al., 2003; BARUD et al., 2008.

Figura 5 - Espectro de infravermelho (FTIR): (a) Filtro de cigarro (FC); (b) Filtro de cigarro modificado (FCM).



Fonte: O autor.

Todos os dados de caracterização obtidos são semelhantes aos obtidos por GLUGOSKI; CUBAS; FUJIWARA (2017) indicando que a modificação dos filtros de cigarro com íons férricos ocorreu como planejado.

5.2. Desenvolvimento de um sistema de tratamento contínuo de efluentes têxteis

No trabalho desenvolvido por GLUGOSKI; CUBAS; FUJIWARA (2017) foi utilizado um sistema de batelada, no qual um volume de 100 mL da solução do corante Preto Reativo 5 foi tratado em 60 minutos de reação.

Um sistema de tratamento contínuo é mais interessante, pois um maior volume de resíduo pode ser tratado em tempos curtos de tratamento.

O sistema de batelada utilizado no trabalho de GLUGOSKI; CUBAS; FUJIWARA (2017) foi adaptado para um maior aproveitamento da radiação proporcionada pela lâmpada de vapor de mercúrio. Duas bombas peristálticas foram adaptadas ao processo proporcionando um sistema no qual o tempo de residência do resíduo no sistema (1 ciclo completo) dura 15 minutos com uma vazão de $2,7 \text{ L min}^{-1}$.

Como se trata de um novo sistema, realizou-se um planejamento fatorial para verificar quais seriam as melhores condições para promover a remediação de 2 L de efluente têxtil.

5.2.1. Planejamento fatorial 2^3

O planejamento experimental é utilizado no âmbito industrial e científico para a economia de tempo e reagente, dessa maneira com o planejamento foram estudados todos os fatores que afetam o processo e seus respectivos níveis que geram uma melhor resposta.

Dentre vários planejamentos que podem ser realizados, o que chama atenção para o processo em questão, é o planejamento fatorial 2^k que funciona como um experimento de seleção possibilitando investigar vários fatores com poucos níveis. Onde “k” é o número de fatores que será estudado em dois níveis, sendo um nível baixo (-) e outro nível alto (+).

Para minimizar ao máximo as variações das composições que ocorrem tipicamente quando se coleta os efluentes têxteis reais, uma solução 50 mg L^{-1} de corante Preto Reativo 5 foi utilizado como efluente sintético nos experimentos do planejamento fatorial.

O planejamento fatorial utilizado foi 2^3 com triplicata do ponto central, no qual estudou-se o efeito de 3 fatores em dois níveis. Os fatores estudados foram pH

da solução de corante PR-5 que foi estabelecido no nível baixo pH 3 e nível alto pH 7, concentração de H_2O_2 que foi estabelecida em nível baixo de 1000 mg L^{-1} e nível alto 10000 mg L^{-1} após ser feito uma varredura de 100 mg L^{-1} a 10000 mg L^{-1} , e a quantidade de FCM que foi estabelecido em nível baixo 5FCM e nível alto 15FCM. O fator resposta foi avaliado através da porcentagem de degradação de 2 L de uma solução de corante PR-5 (50 mg L^{-1}) em 45 minutos de tratamento (Tabela 2).

Tabela 2 - Planejamento fatorial 2^3 com ponto central utilizando as seguintes variáveis: $[\text{H}_2\text{O}_2]$; pH da solução do corante Reativo Preto 5 (50 mg L^{-1}) e quantidade de FCM.

Variáveis	Nível (-)	Ponto central	Nível (+)
$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mg L}^{-1})$	1.000	5.000	10.000
pH	3	5	7
Quantidade de FCM	5	10	15

ENSAIOS	Quantidade de FCM	$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mg L}^{-1})$	pH	Absorbância (595 nm)	% Degradação em 45 min.
1	+	+	+	0,420	60,5 +/- 3,8
2	-	+	+	0,409	61,4 +/- 3,8
3	+	-	+	0,240	77,4 +/- 3,8
4	-	-	+	0,554	38,4 +/- 3,8
5	+	+	-	0,227	77,1 +/- 3,8
6	-	+	-	0,390	60,3 +/- 3,8
7	+	-	-	0,407	61,6 +/- 3,8
8	-	-	-	0,393	60,7 +/- 3,8
9	o	o	o	0,436	58,6 +/- 3,8
10	o	o	o	0,444	57,8 +/- 3,8
11	o	o	o	0,528	50,0 +/- 3,8

Fonte: O autor

O pH do meio é um parâmetro operacional crucial, pois afeta diretamente o desempenho foto-catalítico, como foi relatado em processos homogêneos o processo foto-Fenton precisa ocorrer em pH abaixo de 4,0, pois em valores de pH mais altos ocorre a precipitação de hidróxidos de ferro, que forma um tipo de lama

que dificulta a implementação de um sistema de tratamento contínuo e diminui a eficiência do processo foto-Fenton (TAKETA et al., 2015).

O fato do melhor pH para o sistema proposto ser 7,0 é muito interessante, pois a possibilidade de trabalhar com pH neutro sem a formação de lama, permite a implementação de um sistema contínuo de tratamento de resíduos, sem precisar de uma etapa de acidificação, tornando o processo mais barato.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o ensaio 3, em destaque, apresenta a melhor porcentagem de degradação do corante PR-5 atingindo 77,4% de degradação no final do tratamento, as condições nesse ensaio são pH 7, 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 15 FCM.

Com base na literatura, BARROS; SCARMINIO; BRUNS (2001), é possível analisar os principais efeitos que acontecem tanto com as variáveis dependentes em primeira ordem, quanto às variáveis dependentes combinadas em segunda e terceira ordem.

Os resultados obtidos na tabela 3, demonstram que os principais fatores que influenciam a degradação do corante PR-5 no sistema de tratamento proposto são a quantidade de FCM e pH. A quantidade de FCM é a variável mais importante, e a análise indica que uma maior quantidade de FCM melhora o processo de degradação, isso é coerente, pois em uma maior quantidade de FCM existe uma maior concentração de íons férricos, que são os catalisadores do processo foto-Fenton.

Tabela 3 - Efeito dos fatores individuais e combinados utilizando o planejamento fatorial 2³.

EFEITOS PRINCIPAIS	
Quantidade de FCM	21,45
pH	-13,0
[H ₂ O ₂]	-2,2
EFEITO DE INTERAÇÃO DE DOIS FATORES	
Quantidade de FCM e [H ₂ O ₂]	12,6
pH e [H ₂ O ₂]	-9,75
Quantidade de FCM e pH	1,5

EFEITO DE INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES

[H₂O₂], pH e quantidade de FCM - 6,45

Fonte: O autor

Além da tabela de efeitos pode-se analisar a tabela da ANOVA para avaliar outros resultados obtidos, como o valor do coeficiente de correlação (R) que foi relativamente bom, sendo ele de 0,8889, esse valor é alcançado levando em conta as interações de terceira ordem, porém quando é desconsiderado as interações de terceira ordem o valor do R tende a diminuir, esse comportamento deixa claro que nas reações foto-Fenton a proporção de seus reagentes é importantíssima. Outra informação relevante na tabela da ANOVA é que esse planejamento não teve falta de ajuste, sendo, portanto, viável o uso deste planejamento para fins de degradação do corante PR-5.

Tabela 4 - Tabela de ANOVA referente a degradação do corante Preto Reativo 5.

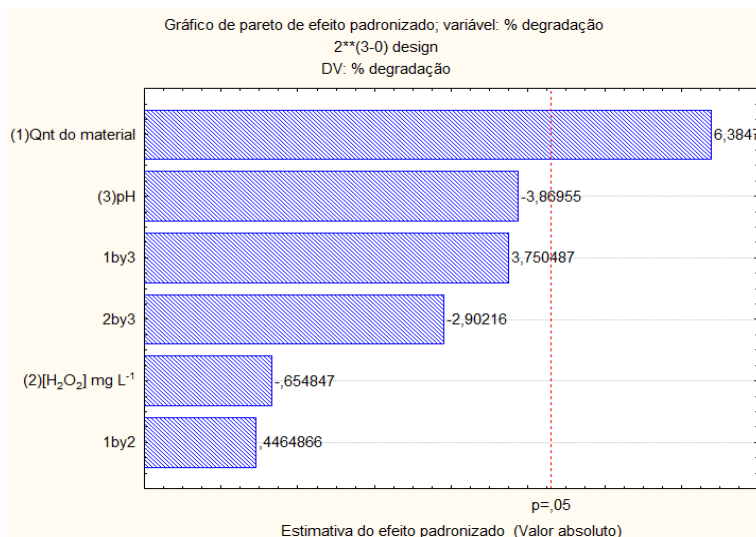
Fatores	ANOVA; Var.:% degradação; R-sqr=.96667; Adj.:8889 (efeitos) 2**(3-0) design; MS Pure Error=22,57333 DV: % degradação do corante PR-5.				
	SS	DF	MS	F	P
1.Quant. de FCM	920,205	1	920,2050	40,76514	0,023664
2. [H₂O₂]	9,680	1	9,6800	0,42882	0,579814
3.pH	338,000	1	338,0000	14,97342	0,060762
1 e 2	4,500	1	4,5000	0,19935	0,698934
1 e 3	317,520	1	317,5200	14,06615	0,064311
2 e 3	190,125	1	190,1250	8,42255	0,101052
1*2*3	83,205	1	83,2050	3,68599	0,194855
Falta de ajuste	19,095	1	19,0947	0,84590	0,454809
Puro erro	45,147	2	22,5733		
Total SS	1927,476	10			

Fonte: O autor

Além disso, pode-se observar que o fator 1 (quantidade de material) é o mais importante, pois apresenta maior valor de efeito encontrado no nível alto(+), além disso é o único fator significativo pelo gráfico de Pareto (Figura 6), essa resposta se dá pela concentração de íons férricos presente no meio reacional, pois é sabido que no nível alto(+) tem-se mais íons férricos presente na solução proporcionando uma maior degradação. Enquanto que o fator 2 (concentração de peróxido de hidrogênio) tem seu valor menos significativo em relação aos três

fatores principais, sendo ele encontrado no nível baixo(-), isso pode ser comprovado pela Tabela de efeitos, ANOVA (Tabela 4), e pelo gráfico de Pareto (Figura 6).

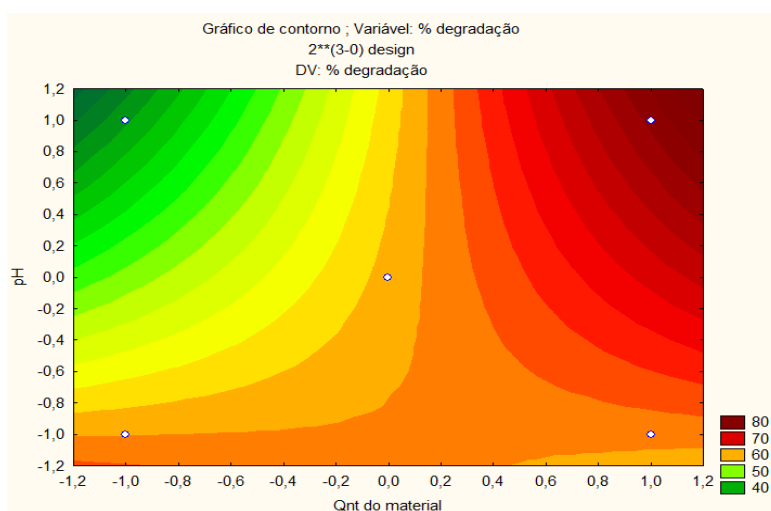
Figura 6 - Gráfico de Pareto referente a degradação do corante Preto Reativo 5.



Fonte: O autor

Uma vez identificado os fatores mais relevantes do processo foi feito um gráfico de contorno (Figura 7) para definir as melhores condições para a degradação, o gráfico de contorno mostra sua maior intensidade de cor avermelhada quando o pH e a quantidade do material estão no nível alto (pH 7 e 15 FCM, respectivamente), uma vez que nessas condições foram encontrados as maiores porcentagem de degradação, deixando elucidado que a imobilização de íons férricos em filtros de cigarro permite trabalhar em valores de pH próximos a neutralidade condizente com a legislação CONAMA que permite um pH entre 5 e 9 para efluentes.

Figura 7 - Gráfico de contorno referente a degradação corante Preto Reativo 5.

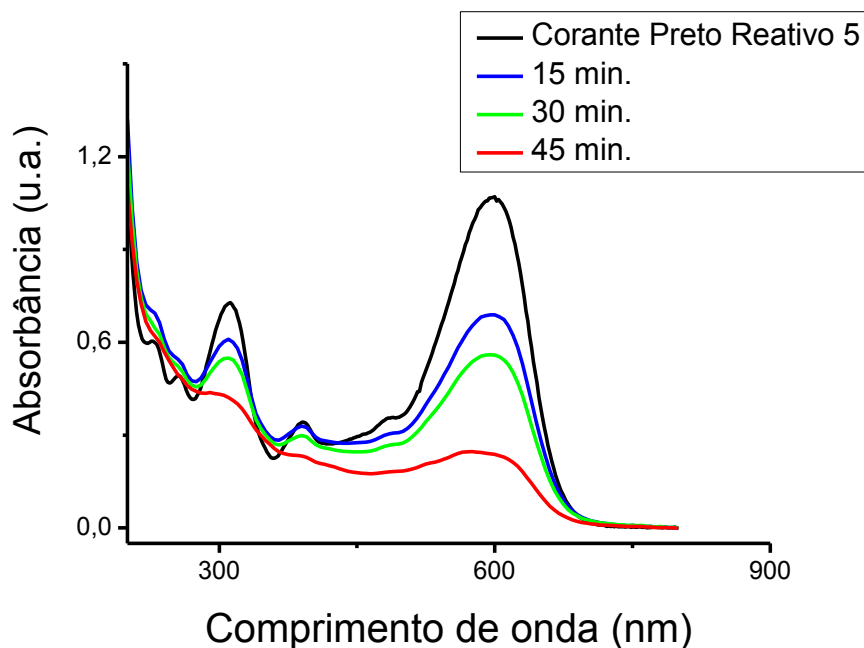


Fonte: O autor

5.2.2. Degradação do corante Preto Reativo 5

Utilizando as melhores condições para a degradação do corante PR-5, obtido no planejamento fatorial, realizou-se um monitoramento espectroscópico do processo de degradação em relação ao tempo (Figura 8).

Figura 8 - Monitoramento espectroscópico da degradação de 2 L do corante Preto Reativo 5 (50 mg L^{-1}) em: pH 7; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1000 mg L^{-1} ; 15 FCM.



Fonte: O autor

Através da figura 8 observamos que em apenas 15 minutos de reação o pico de 595 nm, responsável pela ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$), ou seja, o grupo cromóforo responsável pela cor do corante foi reduzido em 35,4% chegando 77,4% no fim de 45 minutos. Esse fato se deve ao rompimento das ligações azo levando a descoloração da solução do corante. Já o pico de 300 nm correspondente aos grupos aromáticos reduziu 23% em 15 minutos de reação chegando a 52% ao fim de 45 minutos. Esses resultados demonstram que o sistema proposto degrada com certa eficiência 2 L de uma solução 50 mg L^{-1} de corante PR-5 em 45 minutos de reação.

Além do monitoramento espectroscópico do processo de degradação do corante PR-5, realizou-se análises de carbono orgânico total (COT) nas amostras coletadas e verificou-se que uma redução de 89% de COT. O valor obtido está melhor do que o encontrado na literatura, Papic e colaboradores (2009) estudaram a

degradação de diferentes corantes reativos por meio do processo foto-Fenton heterogêneo e alcançam a redução de 71 a 73% do COT.

O monitoramento do ferro lixiviado e peróxido residual também foi realizado e verificou-se um valor de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, valor bem abaixo do limite permitido de 15 mg L^{-1} estabelecido pelo CONAMA. Já a quantidade de peróxido de hidrogênio residual foi de $36,67 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que a quantidade colocada inicialmente é suficiente para a degradação do corante PR-5 em 45 minutos de reação.

5.2.3. Remediação de um efluente têxtil real

O efluente têxtil real possui uma elevada carga orgânica capaz de causar danos ao meio ambiente como a poluição visual pela sua forte coloração, diminuição da transparência da água pela sua elevada turbidez, diminuição do oxigênio dissolvido (OD), aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e da demanda química de oxigênio (DQO). O processo foto-Fenton é uma alternativa capaz de solucionar esse entrave, pois o processo consiste na geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}^{\bullet}$) que promove a degradação da matéria orgânica de forma não seletiva.

O sistema de tratamento contínuo foi testado para remediação de um efluente têxtil real nas condições obtidas na degradação do corante PR-5, no item 3.1.1.

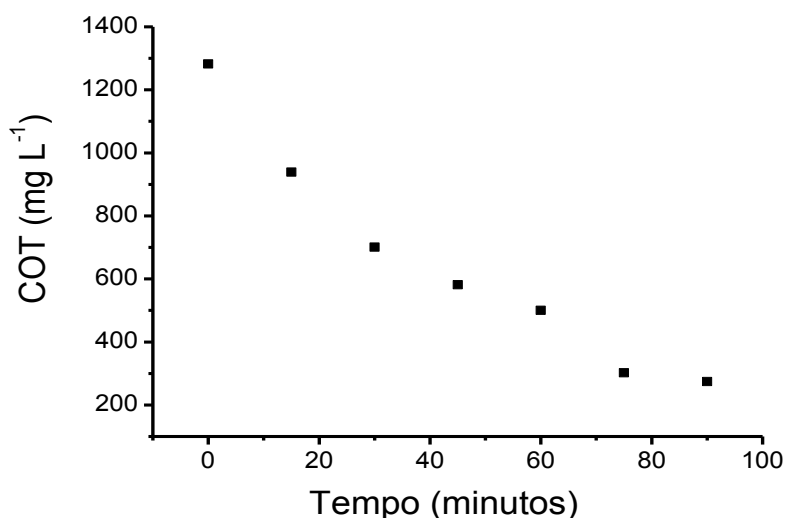
A remediação do efluente têxtil foi acompanhada pela análise de COT, DQO, Turbidez e Cor aparente.

5.2.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

O Carbono Orgânico Total (COT) é determinado pela quantidade de gás carbônico produzido através da incineração da matéria orgânica que constitui uma determinada amostra. A medida que essa matéria orgânica, predominante em efluentes têxteis, vai sendo mineralizada há uma diminuição do teor de COT no efluente.

Na figura 9 observa-se os resultados obtidos através do COT.

Figura 9 - Redução do teor de COT no efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas (pH 7, $[H_2O_2]$ 1000 mg L⁻¹, 15 FCM).



Fonte: O autor

Na figura 9 observa-se a eficiência do sistema proposto na remoção do carbono orgânico das amostras do efluente têxtil real, promovendo 78,62% de redução do COT, o tempo utilizado foi de 90 minutos. Um aumento no tempo de tratamento foi necessário devido a maior complexidade do efluente têxtil real, podemos encontrar no efluente real vários sais, sólidos e uma elevada carga orgânica.

DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA (2012) utilizaram o processo foto-Fenton para degradar poluentes emergentes, atingindo resultados expressivos nas determinações do COT, as análises demonstraram que ocorre uma ligeira mineralização do substrato modelo e seus intermediários, com reduções de 80% nos valores de COT em 60 minutos.

NTAMPEGLIOTIS e colaboradores (2006) estudaram a degradação de um corante reativo azo pelo processo foto-Fenton, e observaram uma redução do COT de 49,5 para 39,7 mg L⁻¹ em 30 minutos.

GILPAVAS e colaboradores (2015) prepararam soluções de corante amarelo 5 (E102) com concentrações de 200 a 1000 mg L⁻¹, a fim de representar as mesmas concentrações presente em um efluente têxtil real. As soluções foram submetidas a um tratamento com reações foto-Fenton homogêneo e uma redução de 85% do COT foi obtido em 180 minutos. Portanto, o sistema proposto neste trabalho

mostrou-se eficiente na redução do COT do que os estudos já reportados na literatura.

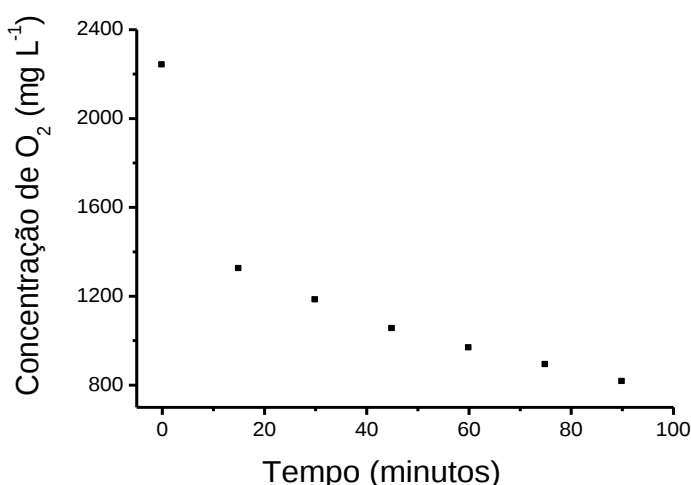
5.2.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) utiliza-se de oxidantes fortes como, por exemplo, o dicromato de potássio para oxidar compostos orgânicos e minerais. Portanto, a DQO indica a quantidade de oxigênio que seria consumido através dessa reação. Durante a oxidação a matéria orgânica e inorgânica é convertida em CO_2 e H_2O , contudo nem todas as substâncias são oxidadas por esse processo.

As análise de DQO é simples e rápida, desta forma ganha destaque quando se trata de controle de efluentes ou estações de tratamento. A DQO oxida todo material (biodegradável ou não).

Os resultados da análise de DQO estão apresentados na figura 10, observamos uma redução da DQO de 64%, ou seja, de 2240 mg L^{-1} para 815 mg L^{-1} de O_2 em 90 minutos de tratamento. Estes resultados enfatizam e destacam a potencialidade do sistema proposto para a remediação de efluentes têxteis.

Figura 10 - Redução da DQO no efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas (pH 7, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1000 mg L^{-1} , 15 FCM).



Fonte: O autor

ARSLAN-ALATON; TURELI; OLMEZ-HANCI (2009) utilizaram o corante Azul Ácido 193 para realizar um planejamento de superfície de resposta no processo

foto-Fenton homogêneo e como resposta utilizam a redução do DQO, alcançando 78% de redução.

Os efluentes têxteis apresentam uma elevada carga orgânica e sais inorgânicos, sendo que algumas dessas substâncias são resistentes a oxidação com dicromato, desta forma observa-se que os valores de reduções da DQO (64%) foram menores que os de COT (78,62%). Em contraste a esses resultados BILINSKA e colaboradores (2016) degradaram um efluente têxtil utilizando o processo oxidativo avançado com O_3/H_2O_2 , e observaram que COT reduz 20% enquanto que a DQO reduz apenas 10%, mostrando a eficiência do sistema proposto.

5.2.3.3. Turbidez.

Os efluentes têxteis têm característica marcante a turbidez, gerada pela presença de sólidos na solução. A turbidez dificulta a passagem de luz e prejudica a biota aquática uma vez que a falta da presença de luz inibe o processo de fotossíntese diminuindo a quantidade de oxigênio disponível para a manutenção do meio aquático.

Na tabela 5 encontram-se os resultados obtidos na análise de turbidez do efluente têxtil real.

Tabela 5 - Redução da turbidez do efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas (pH 7, $[H_2O_2]$ 1000 mg L⁻¹, 15 FCM).

Tempos (minutos)	Turbidez (UNT)	Redução da turbidez (%)
0	38,8	0,0
15	32,8	15,5
30	25,3	34,8
45	21,7	44,0
60	20,7	46,6
75	17,6	54,6
90	13,4	65,5

Fonte: O autor

Analisando a tabela 5 observa-se que a medida que o tempo avança a turbidez diminui mostrando a eficiência do sistema proposto na redução da turbidez do efluente têxtil, obteve-se 65,5% de redução da turbidez, ou seja 13,4 UNT. Esses

valores estão bem abaixo do valor recomendado pela resolução 357/05 do CONAMA que é de 100 UNT (BRASIL, 2017).

5.2.3.4. Cor aparente.

A forte coloração é um dos maiores problemas do efluente têxtil. A cor intensa dificulta a passagem da luz através ao meio aquático, prejudicando a biota aquática.

Durante o processo de remediação do efluente têxtil real observa-se a descoloração do efluente, esse fato é confirmado pelos resultados obtidos pela análise da cor aparente do efluente têxtil real (tabela 6).

Tabela 6 - Redução da cor aparente do efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas (pH 7, $[H_2O_2]$ 1000 mg L⁻¹, 15 FCM).

Tempos (minutos)	Intensidade da cor (Pt/Co)	Redução da cor(%)
0	121,333	0
15	114,000	6
30	111,000	9
45	107,333	12
60	101,033	17
75	91,666	25
90	70,300	42

Fonte: O autor

A intensidade de cor dos efluentes é bastante acentuada e podemos observar que o sistema proposto consegue reduzir a coloração em até 42% em 90 minutos de tratamento.

5.2.3.5. Lixiviação de Ferro.

O ferro é um dos componentes mais importantes das reações Fenton e foto-Fenton haja vista que seu efeito foi o mais pronunciado quando avaliado pelo gráfico de Pareto (Figura 6) no planejamento experimental. Esse fato fica mais evidente quando analisamos a porcentagem de degradação do corante PR-5 em nível alto de

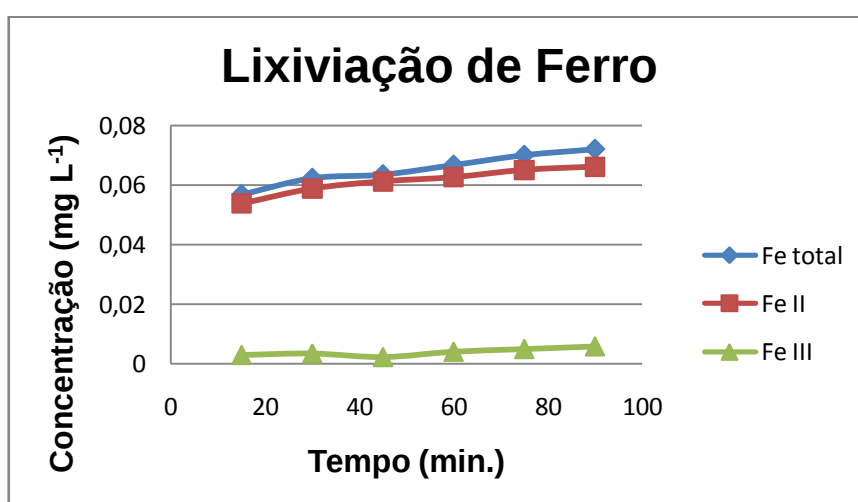
ferro (15 FCM) que foi de 77,4%, já em nível baixo (5 FCM) foi 38,4% nas mesmas condições de pH e concentração de H_2O_2 .

LUCAS e PERES (2005) também avaliam a porcentagem de degradação do corante PR-5 e função da concentração de ferro e concluem que aumentando a concentração de ferro inicial a porcentagem de degradação aumenta de 75% para 96%. Isso ocorre pelo fato dos íons férricos catalisarem as reações foto-Fenton, em outras palavras, quanto maior a quantidade de íons férricos presente no meio reacional maior a quantidade de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) gerados, em contrapartida quando a concentração de íons férricos diminuem obviamente a geração de radicais hidroxilas tende a diminuir (NTAMPEGLIOTIS et al., 2006).

Contudo a lixiviação de íons férricos no meio reacional precisa ser controlada, pois a quantidade limite de ferro lixiviado no efluente exigido segundo o Artigo 16 da Resolução da CONAMA (2011) é de 15 mg L^{-1} de qualquer fonte poluidora que somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis.

A lixiviação de íons ferro do FCM foi monitorada durante a remediação do efluente têxtil, como mostra a figura 11.

Figura 11 - Lixiviação de ferro no efluente têxtil real, utilizando o sistema de tratamento contínuo em condições otimizadas (pH 7, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1000 mg L^{-1} , 15 FCM).



Fonte: O autor

A figura 11 demonstra que à medida que a reação ocorria a lixiviação de ferro aumentava, contudo essa lixiviação de ferro total iniciou-se com $0,0568 \text{ mg L}^{-1}$

e finalizou-se com $0,072 \text{ mg L}^{-1}$ um valor bem abaixo do estabelecido pela resolução CONAMA (2011).

Este valor está de acordo com a literatura. IGNACHEWSKI e colaboradores (2010) utilizaram peneiras moleculares para imobilização de íons férricos para degradação de corantes reativos tiveram uma lixiviação entre $0,6$ a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ de íons férricos. Já GAO; WANG; ZHANG (2015) imobilizaram íons férricos em argilas Bentonitas para degradação de poluentes em observaram a lixiviação de $0,48 \text{ mg L}^{-1}$ de íons férricos.

5.2.3.6. Peróxido de hidrogênio residual.

O peróxido de hidrogênios é de suma importância no processo foto-Fenton, pois quando decomposto é responsável pela geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$). Desta forma à medida que se aumenta a quantidade de peróxido de hidrogênio, aumenta-se também a degradação do efluente. Contudo essa quantidade precisa ser controlada, pois o excesso de peróxido de hidrogênios faz com a cinética da reação diminua pelo fato do peróxido reagir com radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) e formar o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2^\bullet$) e água, sendo o radical hidroperoxil menos reativo do que os radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Buscando estabelecer uma quantidade ótima de peróxido de hidrogênio foi iniciado com a concentração de 100 mg L^{-1} até chegar em 1000 mg L^{-1} onde obteve-se uma boa taxa de degradação a partir disso extrapolou-se essa faixa a 10000 mg L^{-1} , dessa forma fica evidente pelo planejamento experimental que em nível alto de peróxido de hidrogênio (10000 mg L^{-1}) foi alcançado 60,5% de degradação, enquanto que em nível baixo (1000 mg L^{-1}) 77,4% de degradação. Logo essa concentração ótima pode ser utilizada tanto para o corante Preto Reativo 5, quanto para o efluente têxtil real.

Atendendo para a quantidade de peróxido residual nota-se que o peróxido foi quase totalmente consumido durante a reação encontrando-se apenas 29 mg L^{-1} no final da reação.

6. CONCLUSÃO

Conclui-se que a imobilização de íons férricos em matrizes como filtros de cigarros contrabandeados pôde ser realizada de maneira satisfatória e utilizada em processos foto-Fenton tanto em pH entre 2,5 a 4, quanto em pH acima de 4, pois em pH 7 a degradação foi mais eficiente do que em pH 3,0. Tendo em vista que quando os íons férricos estão imobilizados não ocorre precipitação desses íons não prejudicando a eficiência da degradação. Além disso, trabalhar em condições perto da neutralidade diminui custos referentes a adição de mais um operação para manter o pH entre 5 e 9.

No que condiz a degradação do corante Preto Reativo 5 em um reator fotoquímico contínuo foi alcançado uma redução de 35,4% do espectro de absorbância (595 nm) em 15 minutos reação chegando a 77,4% no fim do processo. Ficando claro a redução da cor do corante PR-5. Com relação ao espectro de absorbância correspondente ao grupo dos aromáticos na faixa de 300 nm a redução final em 45 min. foi de 52%.

Referente a lixiviação de ferro durante o processo de degradação do corante nota-se um ótimo resultado, pois a quantidade de ferro lixiviado foi baixa, chegando a lixiviar $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respeitando os limites estabelecidos pela legislação CONAMA. Já o peróxido de hidrogênio residual foi de $36,67 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a redução do Carbono Orgânico Total foi de 89%, sendo um valor expressivo quando se trata de corantes têxteis.

Além da degradação do corante, foi possível degradar um efluente têxtil real pelo processo foto-Fenton utilizando reator fotocatalítico contínuo capaz de tratar 2L de efluente. A caracterização do efluente gerou resultados plausíveis a um efluente têxtil, onde foi possível reduzir 64% da DQO, 78,62% do COT, 65,5 da turbidez, 42% da cor aparente. Já a quantidade de ferro lixiviado e peróxido de hidrogênio residual foi baixa, sendo $0,072 \text{ mg L}^{-1}$ e 29 mg L^{-1} , respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil de Confecções). Disponível em:< <http://www.abit.org.br/noticias/setor-textil-reduz-em-90-o-uso-da-agua-na-producao-na-ultima-decada> >. Acesso em: 01 set. 2017.
- ALCÂNTARA, M. R., DALTIM, D. (1996). A Química do processamento têxtil. *Química Nova*, 19 (3), 320-330.
- ALEKSIC, M., KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., LESCZYNSKA, D., BOSIC, A. L.(2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, 257, 22-29.
- ALI, N., HAMEED, A., AHMED, S. (2009). Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 322–328.
- ARAÚJO, F. V. F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L. A. C. (2006). Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, 29(1), 11-14.
- ARSLAN-ALATON, I., TURELI, G., OLMEZ-HANCI, T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 142–153.
- AZMI, N.H.M., AYODELE, O.B., VADIVELU, V.M., ASIF, M., HAMEED, B.H. (2014) Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Acid Green 25. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1459–1467.
- BABAEI, A. A., KAKAVANDIC, B., RAFIEED, M., KALANTARHORMIZIB, F., PURKARAMB, I., AHMADIF, E., ESMAEILIB, S. (2017) Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 163–174.
- BANAT, I. M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review. *Bioresour Technol*, 58 (3), 217-227.
- BARBUSIŃSKI, K. (2009). Henry John Horstman Fenton short biography and brief history of fenton reagent discovery. *Institute of Water and Wastewater Engineering Silesian University of Technology*, 14, (1-2), 101 – 109.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. (2001). **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ed. Campinas, SP : Editora da UNICAMP.

BARUD, H. S., JUNIOR, A. M. A., SANTOS, D. B., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., FILHO, G. R., RIBEIRO, C. A., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. (2008). Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous. *Thermochimica Acta*, 471, 61–69.

BECHTOLD, T., TURCANU, A., SCHRORR, W. (2006). Eletrochemical decolourization of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes, *Diamond Relat.Mater*,15, 513-1519.

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

BHATE, P. M., DEVI, R. V., DUGANE, R., HANDE, P. R.,SHAIKH, L., VAIDYA, S., MASAND, S. (2017). A novel reactive dye system based on diazonium salts. *Dyes and Pigments*, 145, 208-215.

BILINSKA, L., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. (2016).Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal*, 306, 550–559.

BRASIL, *Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011*. Condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Publicado no D. O. U. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 15 de jun. 2017.

BRASIL. *Resolução nº 357 - 17 de março de 2005*.Condições e padrões de lançamento de efluentes.Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 6 de Nov. 2017.

CERQUEIRA, D. A., RODRIGUES, F. G., CARVALHO, R. A., VALENTE, A. J. M. (2010). Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por ¹H-RMN. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20 (2), 85-91.

CHANAYATH, N., LHIEOCHAIPHANT, S., PHUTRAKUL, S. (2002). Pigment Extraction Techniques from the Leaves of Indigo feratinctoria Linn. and Baphicacanthuscusia Brem. and Chemical Structure Analysis of Their Major Components.*Chiang Mai University Journal*, 1 (2), 149 – 160.

CINELLI, G., CUOMOA, F., AMBROSONEB, L., COLELLAC, M., CEGLIEA, A., VENDITTIA, F., LOPEZ, F.(2017). Photocatalytic degradation of a model textile dye using Carbon-doped titanium dioxide and visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 20, 71–77.

CONMETRO - Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis – Resolução Conmetro/MDIC nº 02, de 06 de Maio de

2008. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000213.pdf>>. Acesso em 23 de Nov. 2016.

COSTA, R. C. C., MOURA, F. C. C., ARDISSON, J. D., FABRIS, J. D., LAGO, R. M., (2008). Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl. Catal. B*, 83, 131-139.

CUNHA, G. H., JORGE, A. R. C., FONTELES, M. M. F., SOUSA, F. C. F., VIANA, G. S. B., VASCONCELOS, S. M. M. (2007). Nicotina e Tabagismo. *Revista eletrônica pesquisa médica*, 1(4), 1- 10.

CUNICO, P., MAGDALENA, C. P., CARVALHO, T. E. M., FUNGARO, A. D. Adsorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. *International workshop advances in cleaner production*. São Paulo, v. 2, Mai 20 e 22, 2009. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/4/P.%20Cunico%20-%20Resumo%20Exp.pdf>>. Acesso em 27 jun. 2016.

DAFALE, N., RAO, N.N., MESHRAM, S.U., WATE, S.R. (2008). Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium - biostimulation and halo tolerance. *Bioresource Technology*, 99, 2552-2558.

DANESHVAR, E., KOUSHA, M., SOHRABI, M.S., KHATAEE, A., CONVERTI, A. (2012). Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechos permum marginatum*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 195–196, 297–306.

DAS, A., MISHRA, S. (2017). Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: Process optimization using response surface methodology and kinetics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 612–627.

DAUD, N. K., HAMEED, B. H. (2010). Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron–Montmorillonite K10 catalyst. *Hazardous Materials*, 176, 1118-1121.

DURIGAN, M. A. B., VAZ, S. R., PERALTA-ZAMORA. P. (2012). Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, 35(7), 1381-1387.

EXPÓSITO, A. J., MONTEAGUDO, J. M., DÍAZ, I., DURÁN, A. (2016). Photo-fenton degradation of a beverage industrial effluent: Intensification with persulfate and the study of radicals. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1203–1211.

FIEMG. Disponível em: <http://www7.fiemg.com.br/Cms_Data/Contents/central/Media/Documentos/Biblioteca/PDFs/FIEMG/MeioAmbiente/2014/CartilhasPublica%C3%A7%C3%B5es/FI-0054-14-CARTILHA-PRODUCAO-MAIS-LIMPA-INTRANET.pdf> . Acesso em 23 nov. 2016.

FILHO, B. M. C., SILVA, V. M., SILVA, J. O., MACHADO, A. E. H., TROVO, A. G. (2016). Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. *Journal of Environmental Management*, 174, 71-78.

GAO, Y., WANG, Y., ZHANG, H. (2015). Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 29–36.

GILPAVAS, E., GOMEZ, C. M., RYNKOWSKI, J. M., DOBROSZ-GOMEZ, I., GOMEZ-GARCIA, M. A. (2015). Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 1152–1160.

GLUGOSKI, L. P., CUBAS, P. J., FUJIWARA, S. T. (2017) Reactive Black 5 dye degradation using filters of smuggled cigarette modified with Fe³⁺. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6143-6150.

GONG, Y.H., ZHANG, H., LI, Y.L., XIANG, L.J., ROYER, S., VALANGE, S., BARRAULT, J.(2010). Evaluation of heterogeneous photo-Fenton oxidation of Orange II using response surface methodology. *Water Sci. Technol*, 62, 1320–1326.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. (2000). Efluente têxtil. *Química Nova*, 23, 71 – 78.

HE, F., LEI, L. (2004). Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton processes. *Journal of Zhejiang University Science*, 5, (2), 198-205.

HESSEL, C., ALLEGRE, C., MAISSEU M., CHARBIT F., MOULIN, P. (2007). Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of Environmental Management*, 83, 171–180.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. (1993). Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 361-377.

IGNACHEWSKI, F., FUJIWARA, S. T., CÓTICA, L. F., CARNEIRO, L. M., TAUCHERT, E., PERALTA-ZAMORA, P. (2010). Degradação de corantes reativos por processo foto-Fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4a modificada com Fe³⁺. *Química Nova*, 33(8), 1640-1645.

INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER. Disponível em: <<http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/inca/portal/home>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

IVONETE. O. B., GIOVANELLA, R. F., CHIARELLO, L., (2009). Remoção de cor de corantes reativos com cinzas de casca de arroz. *Dynamis*, 15 (2), 1-6.

JOSÉ, S. A. R., REBOUÇAS, T. N. H., PIRES, M. M., BONFIM, M. P., SOUZA, I. V. B. (2007). Corantes Naturais em Alimentos: Ênfase no Uso do Urucum. In. *Congresso brasileiro de olericultura*.

JUNGE, C., DENG, Y., ZHAO, R., TORRENS, K. (2017). Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances(UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. *Water Research*, 108, 260-270.

KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D., ENVIRON.(2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402.

KOLEKAR, Y. M., NEMADE, H. N., MARKAD, V. L., ADAV, S. S., PATOLE, M. S., KODAM, K. M. (2012). Decolorization and biodegradation of azo dye, reactive blue 59 by aerobic granules. *Biore source Technology*, 104, 18–822.

KONICKI, W., HEŁMINIAK, A., ARABCZYK, W., MIJOWSKA, E. (2018). Adsorption of cationic dyes onto Fe-graphitecore–shell magnetic nanocomposite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 259–270.

KONSTANTINO, L., ALBANIS, T. (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxides suspension using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 319 – 335.

KRISHNAN, J., KISHORE, A. A., SURESH, A., MADHUMEETHA, B., PRAKASH, D. G. (2017). Effect of pH, inoculum dose and initial dye concentration on the removal of azo dye mixture under aerobic conditions. *International Biodeterioration&Biodegradation*, 119, 16-27.

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

KYZAS, G. Z., DELIYANNI, E. A., BIKIARIS, D. N., MITROPOULOS, A. C. (2018). Graphene composites as dye adsorbents: Review. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 75–88.

LEE, S. J., ALTANER, C., PULS, J., SAAKE, B. (2003). Determination of the substituent distribution along cellulose acetate chains as revealed by enzymatic and chemical methods. *Carbohydrate Polymers*, 54, 353-362.

Li, H., Li, Y., Xiang, L., Huang, Q., Qiu, J., Zhang, H., Sivaiah, M. V., Baron, F., Barrault, J., Petit, S., Valange, S. (2015). Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 287, 32–41.

LIN, H., ZHANG, H., WANG, X., WANG, J., WU, J. (2014). Electro-Fenton removal of Orange II in a divided cell: reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution. *Sep. Purif. Technol*, 122, 533–540.

LIU, X., QIU, M., HUANGA, C. (2011). Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton-like System. *Procedia Engineering*, 15, 4835-4840.

LUCAS, M. S., PERES, J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, 236-244.

LV, X., XU, Y., LV, K., ZHANG, G. (2005). Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide. *Photochem Photobiol A*, 173, 121-127.

MANENTI, D. R., SOARES, P. A., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., BOAVENTURA, R. A. R., BERGAMASCO, R., VILAR, V. J. P. (2015). Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 266, 203-212.

MANENTI, D. R., BARBA, F. H., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PALÁCIO, M. S., VILAR, V. J. P., BERGAMASCO, R. (2014). Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-Fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil. *ENGEVISTA*, 16 (3), 420-431.

NETTO, R. C. M. Dossiê corantes. FOOD INGREDIENTS BRASIL, n. 9, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/106.pdf>>. Acesso em: 22 de ago. 2016.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, 30 (2) 400 – 408.

NTAMPEGLIOTIS, K., RIGA, A., KARAYANNIS, V., BONTZOGLIOU, V., PAPALYMEROU, G. (2006). Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 75-84.

ÖZCAN, A., OTURAN, M. A., OTURAN, N., SAHIN, Y. (2009). Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1213-1220.

PALMIERI, G., CENNAMO, G., SANNIA, G. (2005). Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. *Enzyme and Microbial Technology*, 36, 17-24.

PANDA, N., SAHOO, H., MOHAPATRA, S. (2011). Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 359-365.

PAPIC, S., VUJEVIC, D., KOPRIVANAC, N., SINKO, D. (2009). Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137-1145.

PAPOUTSAKIS, S., PULGARIN, C., OLLER, I., SÁNCHEZ-MORENO, R., MALATO, S. (2016). Enhancement of the Fenton and photo-Fenton processes by components found in wastewater from the industrial processing of natural products: The possibilities of cork boiling wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, 304, 890–896.

PATEL, D. K., TIPREA, D. R., DAVE, S. R. (2017). Enzyme mediated bacterial biotransformation and reduction in toxicity of 1:2 chromium complex AB193 and AB194 dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 77, 1–9.

PIGNATELLO, J. J. (1992). Dark and Photoassisted Fe^{3+} Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol*, 26, 944–951.

PIZARRO, A. H. (2017). Decoloration of organic dyes in aqueous phase by catalytic hydrotreatment. *Catalysis Communications*, 90, 100–105.

PRZYSTAS, W., ZABŁOCKA-GODLEWSKA, E., GRABINSKA-SOTA, E. (2017). Efficiency of decolorization of different dyes using fungal biomass immobilized on different solid supports. *Brasilian Journal of Microbiology*, 318, 1–11.

QUADRADO, R. F. N., FAJARDO, A. R. (2017). Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ films as catalysts. *Carbohydrate Polymer*, 177, 443–450.

RAMIREZ, J. H., MALDONADO-HODAR, F. J., PEREZ-CADENAS, A. F., MORENO-CASTILHA, C., COSTA, C. A., MADEIRA, L. M. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 75, 312–323.

RAMIREZ, J. H., VICENTE, M. A., MADEIRA, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 10–26.

RANGABHASHIYAM, S., ANU, N., SELVARAJU, N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 629–641.

RIBEIRO, K. (2011). *Imobilização de íons férricos em acetato de celulose e sua aplicação na degradação de corantes reativos*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Aplicada, Universidade Estadual do Centro- Oeste, Guarapuava.

RODRÍGUEZ, M., MALATO, S., PULGARÍN, C., CONTRERAS S., CURCÓ, D., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, 79, 360–368.

ROYER, B. (2008). *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SHAN, B., TONG, X., XIONG, W., QIU, W., TANG, B., LU, R., MA, W., LUO, Y., ZHANG, S. (2015). A new kind of H-acid monoazo-anthraquinone reactive dyes with surprising colour. *Dyes and Pigments*, 123, 44-54.

SHERMAN, D. M., WAITE, T. D. (1985) Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, 70, 1262-1269.

SOUZA, C. R. L., PERALTA-ZAMORA, P. (2005). Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, 28, 226-228.

SOUZA, K. V., PERALTA-ZAMORA, P. P., ZAWADZKI, S. F. (2008). Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. *Química Nova*, 31, 1145-1149.

TAKETA, L. Y., IGNACHEWSKI, I., VILLALBA, J. C., ANAISSI, F. J., FUJIWARA, S. T. (2015). Phenol degradation using the mixed material clay/Fe immobilized on glass slides. *Environmental Science Pollution Research*, 22, 894.

TAN, L., NING, S., XIA, H., SUN, J. (2013). Aerobic decolorization and mineralization of azo dyes by a microbial community in the absence of an external carbon source. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 210-216.

TANTITUVANONT, A., WERAWATGANONE, P., JIACHAISRI, P., MANOPAKDEE, K. (2008). Preparation and stability of butterfly pea color extract loaded in microparticles prepared by spray drying. *Thai J. Pharm. Sci*, 32, 59-69.

TREWHITT, E. Cigarette filters and the environment. Disponível em: <[HTTP://www.prairiefirenewspaper.com/2013/06/cigarette-filters-and-the-environment](http://www.prairiefirenewspaper.com/2013/06/cigarette-filters-and-the-environment)>. Acesso em: 12 dez. 2016.

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

WALLING, C. GOOSEN, A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of American Chemistry Society*, 95, 2987- 2991.

WANG, S. (2008). A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76, 714-720.

WEN, D., WU, Z., TANG, Y., LI, M., QIANG, Z. (2018). Accelerated degradation of sulfamethazine in water by VUV/UV photo-Fenton process: Impact of sulfamethazine concentration on reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 1181-1187.

XIAO, H., ZHAO, T., LI, C.H., LI, M. Y. (2017). Eco-friendly approaches for dyeing multiple type of fabrics with cationic reactive dyes. *Journal of Cleaner Production*, 165, 1499-1507.

XU, T., ZHU, R., ZHU, G., ZHU, J., LIANG, X., ZHU, Y., HE, H. (2017). Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO₄ at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 212, 50–58.

YAGUB, T. M., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.

ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A., (2001).O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, 29 (174), 61-63.

ZHANG, Y., KLAMERTH, N., CHELME-AYALA, P., EL-DIN, M. G. (2017). Comparison of classical Fenton, nitrilotriacetic acid (NTA)-Fenton, UV-Fenton, UV photolysis of Fe-NTA, UV-NTA-Fenton, and UV-H₂O₂ for the degradation of cyclohexanoic acid. *Chemosphere*, 175, 178-185.

ZHENG, H., XU, Y., ZHANG, J., XIONG, X., YAN, J., ZHENG, L., (2017). An ecofriendly dyeing of wool with supercritical carbon dioxide fluid. *Journal of Cleaner Production*, 143, 269-277.

ZHOU, J., LÜ, Q. F., LUO, J. J. (2017). Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto poly pyrrole based composites. *Journal of Cleaner Production*, 167, 739-748.