

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**APLICAÇÃO DE FENTON SEGUIDA DE BIODEGRADAÇÃO NO TRATAMENTO
DE EFLUENTE CONTENDO CORANTE TÊXTIL**

Autor: Matheus Fontes Lima Vieira

Orientadores: Prof. Álvaro Silva Lima, D.Sc.

Profª. Sílvia Gabriela Schrank, D.Sc.

**ARACAJU, SE - BRASIL
ABRIL DE 2008**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

APLICAÇÃO DE FENTON SEGUIDA DE BIODEGRADAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTE CONTENDO CORANTE TÊXTIL

Matheus Fontes Lima Vieira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Álvaro Silva Lima, D.Sc

Sílvia Gabriela Schrank, D.Sc.

Eliane Bezerra Cavalcanti, Ph.D.

Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2008

Ficha catalográfica: Delvânia Rodrigues dos Santos Macêdo
CRB – 5/1425

V657a Vieira, Matheus Fontes Lima.

Aplicação de fenton seguida de biodegradação no tratamento de efluente contendo corante têxtil / Matheus Fontes Lima Vieira ; orientação [de] Álvaro Silva Lima, Sílvia Gabriela Schrank . – Aracaju : UNIT, 2008.

110 p. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografia.

Dissertação(Mestrado em Engenharia de Processo) – Universidade Tiradentes

1. Efluente têxtil. 2. Processo fenton. 3. Degradação microbiana. 4. Tratamento de efluentes. I. Lima, Álvaro Silva(orient.) II. Schrank, Sílvia Gabriela (orient.) III. Título.

CDU: 628.16

Aos Meus Pais Renato e Lígia Vieira
Pelo incentivo a minha educação e crescimento profissional

Ao meu orientador Álvaro Lima
Pela dedicação constante e amizade

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida que me concedeu, ao lado de uma família única e de amigos tão especiais.

A minha mãe, Lígia, por sempre procurar manter a paz e a harmonia dentro da minha casa e ao meu pai, Renato, a minha referência de vida. Aos meus irmãos, Thiago e Renato, pelas lições que me ensinaram juntos nessa vida. Amo vocês.

As minhas três vovós, Iva, Lélia e Ruth, maiores exemplos de vitória que conheço, alicerces da minha grande família, pois sempre que puderam me deram suporte necessário para trilhar meus caminhos.

A toda minha família. Agradeço em especial, aos meus primos e melhores amigos Rodrigo e Júnior, pela grande união. A amizade que nos temos, continua, até hoje me dando forças para escolher os melhores caminhos a serem seguidos.

Ao meu orientador, Álvaro Lima, a quem eu poderia agradecer por vários motivos, mas queria ressaltar a paciência e ao fato de ter abraçado essa dissertação como se fosse dele mesmo. Tenho certeza de que sem o seu esforço, a realização desta teria sido impossível. Obrigado de verdade!

A professora Sílvia Gabriela, que apesar do pouco convívio, foi a idealizadora e responsável por conhecimentos fundamentais para a execução deste estudo.

A professora Cleide Mara, que conseguiu ser co-orientadora, amiga e conselheira nos momentos mais difíceis.

A Elayne, que foi um verdadeiro anjo da guarda, pela paciência e pelos ensinamentos, me auxiliando na parte laboratorial. Além disso, se tornou uma grande amiga.

Aos estagiários Anderson, Arnaldo e Wagner por ajudarem a realizar as etapas do meu trabalho. Posso dizer que esse trabalho é um pouco de cada um de vocês.

Ao Carlos Augusto, por, além de ser amigo, ter me auxiliado demais nas formatações e nos estudos necessários para a dissertação, sempre me recebendo com a maior satisfação, mesmo estando tão ocupado quanto eu estava.

Aos amigos da turma do mestrado: Alysson, Anderson, Carlos Henrique, Márcio e Sinézio. Foram dois anos onde construímos uma boa base e que essa amizade continue por muito tempo.

Ao grande amigo Ronnie, por ter me acolhido no tempo que passei em Santa Catarina e me fez sentir no meu próprio lar. Sei que posso contar sempre com você.

A professora Regina Moreira pela orientação em Santa Catarina.

Ao pessoal do LEMA (Laboratório de Energia e Meio Ambiente) da UFSC, pela grande recepção. Agradeço em especial Anderson e Thiago, que se tornaram meus amigos de verdade.

A toda equipe do Laboratório de Pesquisa em Alimentos (LPA), do Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes (LMTE) e do Laboratório de Engenharia e Bioprocessos (LEB);

A todos os colegas, professores e funcionários do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e da Universidade Tiradentes que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização desta dissertação.

À Capes, pelo suporte financeiro. Ao programa PROCAD, que possibilitou a minha ida a Florianópolis para realizar de estudos na UFSC.

A Santista Têxtil por ter fornecidos os corantes utilizados neste trabalho e a indústria têxtil Ribeiro Chaves AS pelo fornecimento de efluente para seleção de microrganismos

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa por disponibilizar o espaço para a realização deste trabalho e a Universidade Tiradentes.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

APLICAÇÃO DE FENTON SEGUIDA DE BIODEGRADAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL CONTENDO CORANTE

Matheus Fontes Lima Vieira

Os efluentes industriais têxteis possuem grandes quantidades de corantes, os quais apresentam baixa biodegradabilidade e poucos são os registros de microorganismos capazes de degradá-los. A oxidação por processo Fenton vem sendo muito utilizada para o tratamento deste efluente, e a combinação deste com o processo biológico é vantajosa para melhoria da eficiência do tratamento. O objetivo do trabalho foi aplicar o processo Fenton, resultante de reação entre o H_2O_2 e o íon Fe^{2+} , em efluente têxtil sintético e compará-lo com o processo Fenton heterogêneo (uso de Fe^{+3}) e foto-Fenton (uso de lâmpadas UV), além de estudar a combinação deste processo com o biológico. Os corantes verde de Indanthren e preto de Diresul foram utilizados neste trabalho. Foram isolados 28 microorganismos de efluentes industriais, dos quais o Coratex-4 e Coratex-6 promoveram as maiores remoções de cor (95,45% e 55,90%, respectivamente) e redução de DQO (62,73% e 35,61%, respectivamente). O processo Fenton foi otimizado aplicando-se um planejamento fatorial 2^3 e como variáveis respostas teve-se a remoção de cor, redução de DQO e percentual de sedimentação. As melhores condições para remoção de cor foram pH 4,54, $[H_2O_2] = 804\text{ppm}$ e $[Fe^{2+}] = 1304\text{ppm}$ (95,70%) e pH 5,0; $[H_2O_2] = 1000\text{ppm}$ e $[Fe^{2+}] = 400\text{ppm}$ (71,06%) para efluente contendo verde de Indanthren e preto de Diresul, respectivamente. Nas mesmas condições, o processo Fenton heterogêneo promoveu reduções de cor e redução de DQO menores que o Fenton, já o foto-Fenton foi mais efetivo para a remoção de cor e redução de DQO. O tratamento do efluente com processo Fenton seguido de biológico foram mais eficientes para a redução de DQO dos efluentes com os corantes usados.

Palavras-chave: Efluente Têxtil, Processo Fenton, Degradação Microbiana, Tratamento de Efluentes.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

APPLICATION OF FENTON'S REAGENT FOLLOWED OF BIODEGRADATION IN THE TREATMENT OF TEXTILE EFFLUENT CONTAINING DYES

Matheus Fontes Lima Vieira

The industrial textile effluent have a great quantity of dyes, which has low biodegradability and there are few registers of microorganisms able to degrade these dyes. The Fenton's oxidation process has been very used to treatment of these effluents, and the association of Fenton and biological process is advantageous to improve the efficiency of treatment. The objective of this work was to apply the Fenton's process, resulting of the reaction between H_2O_2 and Fe^{2+} ion, in a synthetic textile effluent, and compare it with the Fenton heterogêneo process (using Fe^{3+}) and the photo-Fenton process (using UV light), besides the study of the association of the Fenton's and biological processes. In this work were used the Indanthren green and Diresul Black dyes. Twenty eight microorganisms were isolated from industrial effluent, those called Coratex-4 and Coratex-6 promoted the highest color removal (95.45% and 55.90%, respectively), and COD reduction (62.73% and 35.61%, respectively). The Fenton's process was optimized using a 2^3 -factorial central composite design and the response variable was color removal, COD reduction and sedimentation percentage. The best color removal were carried out at pH 4.54, $[H_2O_2] = 804\text{ppm}$ e $[Fe^{2+}] = 1,304\text{ ppm}$ (95.70%) and pH 5.0, $[H_2O_2] = 1,000\text{ppm}$ e $[Fe^{2+}] = 400\text{ ppm}$ (71.06%) for the effluent containing Indanthren green and Diresul black, respectively. The Fenton heterogêneo process promoted color removal and COD reduction lower than the Fenton's process; on the other hand the photo-Fenton process was more effective to the color removal and COD reduction in both effluents studied. The association of Fenton's and biological process was more effective to COD reduction.

Key-Words: Textile effluent, Fenton Process, Biodegradation, Effluent Treatment.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 14 |
| 2.1. Objetivo geral..... | 14 |
| 2.2. Objetivos específicos | 14 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 3.1. Indústria Têxtil | 15 |
| 3.2. Efluentes Têxteis | 16 |
| 3.3. Corantes Têxteis | 19 |
| 3.4. Tratamento Biológico de Efluentes Têxteis..... | 24 |
| 3.5. Tratamento de Efluentes Têxteis pelo Processo Fenton | 26 |
| 3.6. Tratamento de Efluentes Têxteis por Processos Combinados | 31 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1. Efluente Industrial Têxtil | 33 |
| 4.2. Escolha dos Corantes | 33 |
| 4.3. Isolamento dos Microrganismos | 34 |
| 4.4. Tratamento do Efluente Têxtil | 35 |
| 4.4.1. Processo Fenton | 36 |
| 4.4.2. Processo Fenton heterogêneo | 36 |
| 4.4.3. Processo Foto-Fenton..... | 36 |
| 4.4.4. Processo Biológico..... | 37 |
| 4.5. Cinética do Processo..... | 37 |
| 4.6. Determinações Analíticas..... | 38 |
| 4.6.1. Determinação da Concentração do Corante | 38 |
| 4.6.2. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)..... | 39 |
| 4.6.3. Determinação da Concentração Residual de peróxido..... | 40 |
| 4.6.4. Determinação da Massa Celular Seca (X)..... | 40 |
| 4.6.5. Determinação de pH..... | 40 |
| 4.6.6. Percentual de Sedimentação | 40 |
| 4.6.7. Testes Bioquímicos | 40 |
| 4.6.8. Determinação de Gram..... | 41 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.1. | Seleção e Caracterização dos Microrganismos | 42 |
| 5.2. | Determinação das Concentrações dos Corantes | 44 |
| 5.3. | Degradação Biológica do Efluente Sintético | 45 |
| 5.4. | Tratamento do Efluente Sintético por Processo Oxidativo Avançado | 57 |
| 5.4.1. | Processo Fenton | 58 |
| 5.4.2. | Processo Fenton heterogêneo | 88 |
| 5.4.3. | Processo Foto-Fenton | 90 |
| 5.5. | Cinética dos Processos Oxidativos Avançados | 93 |
| 5.5.1. | Verde de Indanthren | 93 |
| 5.5.2. | Preto de Diresul | 96 |
| 5.6. | Processo Combinado Fenton e Biológico | 99 |
| 6. | CONCLUSÕES | 103 |
| 7. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 105 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1: Fluxograma do processamento têxtil..... | 18 |
| Figura 3.2: Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã | 20 |
| Figura 3.3: Exemplo de interação de hidrogênio entre o corante sifonado e os grupos carboxilas da fibra de lã | 21 |
| Figura 3.4: Exemplo de interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão | 21 |
| Figura 3.5: Exemplo de processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula | 22 |
| Figura 3.6: Estrutura química do corante direto (I – corante vermelho congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos | 22 |
| Figura 3.7: Estrutura Molecular do corante ácido Violeta | 23 |
| Figura 3.8: Processos Oxidativos Avançados e formas de obtenção de radicais hidroxil | 27 |
| Figura 4.1: Estrutura química dos corantes verde de Indanthren (A) e preto de Diresul (B) | 33 |
| Figura 4.2: Fluxograma do processo de enriquecimento de efluente industrial têxtil | 34 |
| Figura 4.3: Fluxograma do processo de plaqueamento para obtenção de cultura pura | 35 |
| Figura 4.4: Ilustração do reator para processo Foto-Fenton. 1-agitador magnético, 2- barra de agitação magnética. 3- encamisamento, 4- entrada de água, 5- saída de água, 6- câmara de reação, 7- tubo de quartzo e 8- lâmpada | 37 |
| Figura 5.1: Variação da absorbância (Abs) em função do comprimento de onda para solução do corante verde de Indanthren a 100ppm | 44 |
| Figura 5.2: Variação da absorbância (Abs) em função do comprimento de onda para solução do corante preto de Diresul a 100ppm | 44 |
| Figura 5.3: Curva padrão para o corante verde Indanthren | 45 |
| Figura 5.4: Curva padrão para o corante Preto Diresul | 45 |
| Figura 5.5: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-1 | 46 |
| Figura 5.6: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-1 | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.7: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-2 | 47 |
| Figura 5.8: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-2 | 48 |
| Figura 5.9: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-3 | 48 |
| Figura 5.10: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-3 | 49 |
| Figura 5.11: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-4 | 49 |
| Figura 5.12: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-4 | 50 |
| Figura 5.13: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-5 | 50 |
| Figura 5.14: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-5 | 51 |
| Figura 5.15: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-6 | 51 |
| Figura 5.16: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-6 | 52 |
| Figura 5.17: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-7 | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.18: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-7 | 53 |
| Figura 5.19: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-8 | 53 |
| Figura 5.20: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-8 | 54 |
| Figura 5.21: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-9 | 54 |
| Figura 5.22: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-9 | 55 |
| Figura 5.23: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-10 | 56 |
| Figura 5.24: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-10 | 56 |
| Figura 5.25: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 01, 02, 03 e 04 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren | 60 |
| Figura 5.26: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 05, 06, 07 e 08 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren | 61 |
| Figura 5.27 Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 09, 10, 11, 12, 13 e 14 (pontos centrais) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren | 62 |
| Figura 5.28: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 15, 16, 17, 18, 19 e 20 (pontos axiais ou estrela) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren | 63 |

| | |
|---|----|
| Figure 5.29: Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de cor de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante verde de Indanthren como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C) | 67 |
| Figura 5.30: Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de cor de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante verde de Indanthren como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C) | 70 |
| Figura 5.31: Superfície de resposta e curva de contorno para a percentagem de sedimentação de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante verde de Indanthren como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C) | 72 |
| Figura 5.32: Gráficos de regressão dos dados experimentais contra preditos para o processo Fenton aplicado a efluente sintético contendo corante preto de Diresul para a remoção de cor (A) e redução de DQO (B) e percentual de sedimentação (C) | 73 |
| Figura 5.33: Acompanhamento da remoção de cor, redução de DQO e valor de pH devido à aplicação do processo Fenton em efluente sintético contendo corante verde de Indanthren .. | 74 |
| Figura 5.34: Acompanhamento da variação da absorvância do efluente sintético tratado em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren | 75 |
| Figura 5.35: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 01, 02, 03 e 04 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul | 77 |
| Figura 5.36: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 05, 06, 07 e 08 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul | 77 |
| Figura 5.37: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 09, 10, 11, 12, 13 e 14 (pontos centrais) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul | 78 |
| Figura 5.38: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 15, 16, 17, 18, 19 e 20 (pontos axiais ou estrela) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul | 79 |
| Figura 5.39: Superfície de respostas e curves de contorno para a remoção de cor de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante preto de Diresul como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C) | 83 |
| Figure 5.40: Superfície de resposta e curva de contorno para o percentual de sedimentação de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante preto de Diresul como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C) | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.41: Gráficos de regressão dos dados experimentais contra preditos para o processo Fenton aplicado a efluente sintético contendo corante preto de Diresul para a remoção de cor (A) e percentual de sedimentação | 88 |
| Figura 5.42: Acompanhamento do processo Foto-Fenton de efluente sintético utilizando corante verde de Indanthren com 80W (A) e 125 (B) | 91 |
| Figura 5.43: Acompanhamento do processo Foto-Fenton de efluente sintético utilizando corante preto de Diresul com 80W (A) e 125 (B) | 92 |
| Figura 5.44: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para remoção de cor em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren | 94 |
| Figura 5.45: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para redução da DQO em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren | 96 |
| Figura 5.46: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para remoção de cor em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante preto de Diresul | 98 |
| Figura 5.47: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para redução da DQO em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante preto de Diresul | 99 |
| Figura 5.48: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante verde de Indanthren e utilizando o microrganismo Coratex-4 | 101 |
| Figura 5.49: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante verde de Indanthren e utilizando o microrganismo Coratex-6 | 101 |
| Figura 5.50: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante preto de Diresul e utilizando o microrganismo Coratex-4 | 102 |
| Figura 5.51: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante preto de Diresul e utilizando microrganismo Coratex-6 | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1: Produtores de Corantes e Pigmentos no Brasil | 17 |
| Tabela 4.1: Composição do efluente têxtil sintético | 35 |
| Tabela 4.2: Composição do efluente doméstico sintético | 35 |
| Tabela 4.3: Valores originais e codificados das variáveis para o planejamento de experimentos 2^3 | 36 |
| Tabela 5.1: Resultados da análise de coloração de GRAM e dos testes bioquímicos | 43 |
| Tabela 5.2: Melhores valores encontrados nas fermentações para cada microrganismos em diferente tempo de processo | 57 |
| Tabela 5.3: Resultados para aplicação do processo Fenton no tratamento de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren utilizando Planejamento fatorial 2^3 | 59 |
| Tabela 5.4: Percentual de peróxido residual nos experimentos do processo Fenton contendo verde de Indanhtren | 64 |
| Tabela 5.5: Aspecto visual da remoção de cor no processo Fenton, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 6 pontos centrais e pontos axiais ou estrela | 65 |
| Tabela 5.6: Efeitos calculados para a remoção de cor adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren | 66 |
| Tabela 5.7: Análise de variância para a remoção de cor em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren | 66 |
| Tabela 5.8: Efeitos calculados para a redução de cor adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren | 68 |
| Tabela 5.9: Análise de variância para a remoção de cor em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren | 69 |
| Tabela 5.10: Efeitos calculados para a percentagem de sedimentação adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren | 71 |
| Tabela 5.11: Análise de variância para a percentagem de sedimentação em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren | 71 |
| Tabela 5.12: Resultados para aplicação do processo Fenton no tratamento de efluente sintético contendo corante preto de Diresul utilizando Planejamento fatorial 2^3 | 76 |

| | |
|--|----|
| Tabela 5.13: Percentual de peróxido residual nos experimentos do processo Fenton contendo preto de Diresul | 80 |
| Tabela 5.14: Aspecto visual da remoção de cor no processo Fenton, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 6 pontos centrais e pontos axiais ou estrela | 81 |
| Tabela 5.15: Efeitos calculados para a remoção de cor adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante preto de Diresul | 82 |
| Tabela 5.16: Análise de variância para a remoção de cor em processo Fenton contendo corante preto de Diresul | 82 |
| Tabela 5.17: Efeitos calculados para a redução de DQO adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante preto de Diresul | 84 |
| Tabela 5.18: Efeitos calculados para o percentual de sedimentação adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante preto de Diresul | 85 |
| Tabela 5.19: Análise de variância para o percentual de sedimentação em processo Fenton contendo corante preto de Diresul | 85 |
| Tabela 5.20: Resultados da utilização de minério pirita como fonte de ferro em processo Fenton utilizando 804ppm de H_2O_2 , 1304ppm de Fe^{+2} e pH 4,54; para tratamento de efluente sintético contendo corante verde de Indanhtren | 89 |
| Tabela 5.21: Resultados da utilização de minério pirita como fonte de ferro em processo Fenton utilizando 804ppm de H_2O_2 , 1304ppm de Fe^{+2} e pH 4,54; para tratamento de efluente sintético contendo corante verde de Indanhtren | 90 |
| Tabela 5.22: Resultado da remoção de cor e redução de DQO nos processos Fenton e Foto-Fenton aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante verde de Indanthren | 91 |
| Tabela 5.23 : Aspecto visual da remoção de cor no processo Fenton e Foto-Fenton, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 6 pontos centrais e pontos axiais ou estrela | 92 |
| Tabela 5.24: Resultado da remoção de cor e redução de DQO nos processos Fenton e Foto-Fenton aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante preto de Diresul | 93 |
| Tabela 5.25: Valores das constantes de velocidade de reação para remoção de cor nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante verde de Indanthren | 94 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.26: Valores das constantes de velocidade de reação para redução da DQO nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante verde de Indanthren | 95 |
| Tabela 5.27: Valores das constantes de velocidade de reação para remoção de cor nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante preto de Diresul | 97 |
| Tabela 5.28: Valores das constantes de velocidade de reação para redução da DQO nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante preto de Diresul | 98 |
| Tabela 5.29: Valores de peróxido remanescente e massa celular seca para os microrganismos durante o processo fermentativo | 100 |

1. INTRODUÇÃO

Não é de hoje que se tem conhecimento sobre a grande quantidade de problemas ambientais associados à produção industrial, a qual gera resíduos perigosos, tanto no estado, sólido, como líquido e gasoso, para a natureza.

Entre os tipos de indústria, um que vem gerando bastante preocupação, em termos de lançamentos de efluentes em corpos d'água, é o setor industrial têxtil, pois envolve em seu processo a utilização de corantes para tingir tecidos. O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes. A indústria têxtil consome 15% de toda a água destinada à indústria brasileira, sendo que as etapas de lavagem e tingimento são as que mais consomem água no processamento têxtil. Os efluentes líquidos gerados nas indústrias têxteis compreendem uma série de corantes, aditivos, elevada carga orgânica e forte coloração, que podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente tratados.

Existem registros de mais oito mil tipos diferentes de corantes hoje no mundo e o Brasil é um dos principais consumidores. Os corantes possuem estrutura bastante complexa, o que também contribui para a dificuldade de seu tratamento. O principal problema da presença de corantes, nos efluentes líquidos, reside na difícil biodegradabilidade, com poucos registros de microrganismos aptos à degradação. Em muitos casos, cria a necessidade de operações de pré-tratamento para serem implementadas antes da aplicação do processo biológico de tratamento. Entre os processos diferentes para o tratamento de efluente industrial, a coagulação constitui uma das opções frequentemente preferidas, podendo ser muito útil para a remoção das corantes da dispersão, as quais estão presentes no efluente em uma forma coloidal, porém, isto às vezes exige técnicas mais caras para desestabilizarem estas formas.

A poluição de corpos d'água com corantes provoca, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente processos de fotossíntese, devido ao impedimento de penetração da luz. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azos-corantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Os processos de adsorção em carvão ativado e coagulação/floculação têm sido largamente utilizados para a descoloração de efluentes têxteis, porém ambos geram resíduos sólidos que necessitam de deposição final, transferindo o problema da fase líquida para a sólida.

Devido à legislação, cada vez mais exigente e em função destes inconvenientes, existe a necessidade de utilização de processos que realmente possam degradar as substâncias de interesse. Dentro do contexto dos processos destrutivos, cabe aos processos biológicos um lugar de destaque, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala. Geralmente, o processo biológico mais utilizado é o sistema de lodos ativados devido ao baixo tempo de residência (4 a 8 horas) e à área reduzida. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo uma boa remoção da carga de corantes. Entretanto, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento. Por todos estes motivos, são estudadas novas alternativas que utilizam microrganismos capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional para o adequado tratamento de efluentes têxteis. Na prática, sabe-se que isto é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente. A utilização de microrganismos é largamente conhecida na tecnologia de tratamento de efluentes, pois estes microrganismos possuem a capacidade de degradar essa matéria orgânica. Esta tecnologia apresenta-se como uma das mais viáveis economicamente, e é por isso também, uma das mais utilizadas. Entretanto, nem sempre a remoção de cor e de DQO são observadas nestes processos. Por outro lado é bastante estudada a aplicação de fungos na degradação de correntes contendo corantes e pouco se tem na literatura sobre a aplicabilidade de bactérias, tornando o estudo com as mesmas bastante interessante, principalmente pela facilidade de trabalho com esses tipos de microrganismos.

Outra alternativa é a aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são correntemente utilizados para destruição de poluentes orgânicos. Esses processos são baseados na geração de radicais hidroxil que são altamente oxidantes e podem destruir rápido e não-seletivamente inúmeros compostos. Entre estes processos podemos citar: Fotocatálise Heterogênea, H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , Fenton, Fenton heterogêneo e Foto-Fenton além de outros processos combinados.

O reagente Fenton é baseado na geração de radicais hidroxil a partir da dissociação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}) e tem sido largamente utilizado no tratamento de contaminantes simples em soluções aquosas. O processo Fenton vem ganhando bastante espaço entre as tecnologias de tratamento de efluente, se destacando, inclusive entre os processos oxidativos avançados (POA's). Em geral, estes processos apresentam altos custos e altas eficiências, porém, o processo Fenton, destaca-se pela boa eficiência, e apresentar custos mais baixos quando comparado com os outros, além de não gerar substâncias nocivas, o que ocorre em alguns dos POA's. Para melhorar a eficiência do processo Fenton, é importante monitorar os valores do pH e as concentrações dos reagentes envolvidos na reação. Outra possibilidade é a utilização de íons Fe^{+3} para promover a reação de oxidação, neste caso tem-se a denominação de processo Fenton heterogêneo. Além destes, ainda cita-se a utilização de luz ultravioleta para acelerar o processo de formação dos radicais $HO\cdot$, neste caso o processo denomina-se foto-Fenton.

Os processos oxidativos avançados conseguem diminuir bastante o grau poluente das substâncias, tornando-as mais facilmente degradáveis por via microbiana, que finaliza o processo de despoluição do efluente. Desta forma, a combinação de processos é extremamente importante para se ter alternativas de degradação completa deste poluentes orgânicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Aplicar o reagente de Fenton seguido de biodegradação para avaliar a influência de parâmetros do processo no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

2.2. Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos estão associados ao estudo:

- a) Selecionar microrganismos de efluente real para a degradação dos corantes têxtil verde de Indanthren e preto de Diresul;
- b) Averiguar a curva de crescimento e grau de remoção de Cor e DQO com os microrganismos selecionados;
- c) Otimizar as condições do processo Fenton por meio de planejamento de experimentos 2^3 tendo como variáveis dependentes: a concentração do peróxido de hidrogênio, a concentração do Ferro e o valor do pH;
- d) Aplicar luz UV com diferentes potências para melhorar a eficiência do processo Fenton;
- e) Comparar o processo Fenton com Fenton heterogêneo, e;
- f) Averiguar a remoção de cor e DQO pelo processo combinado Fenton e biológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria Têxtil

O avanço tecnológico verificado no século passado, contribuiu para o crescimento da atividade industrial e, como conseqüência, desenvolveu-se um grande número de processos de produção, os quais são responsáveis pelo surgimento de vários produtos, conferindo à atividade industrial um caráter essencial as atividades atuais, determinando assim uma importância muito grande das indústrias na economia dos países (MORAIS apud LIMA, 2004).

O caráter consumista da população mundial favorece o aumento da produção. A indústria têxtil acompanha esse aumento, com a presença de vários tecidos em diferentes cores estampas, suprimindo um mercado em expansão. Sendo assim, o processo produtivo têxtil, devido à grande demanda por seus produtos gera resíduos em grande escala, os quais têm grande impacto sobre o meio ambiente, principalmente, sobre os recursos hídricos, principais receptores dos resíduos gerados.

A indústria têxtil caracteriza-se por um alto consumo de água em seus processos, atingindo valores de 50 L de água por kg de tecido beneficiado, e também pelo baixo aproveitamento de insumos utilizados (SOUZA *et al.*, 2004). O Brasil se destaca mundialmente, no que diz respeito aos processos industriais têxteis, aparecendo como um dos maiores consumidores de corantes, que são utilizados na etapa de tingimento dos tecidos, sendo responsável por 2,6 % da demanda mundial, (VALNICE & CARNEIRO, 2001). A etapa de tingimento dos tecidos é determinante no processo têxtil, já que o processo de tingimento é fundamental para o sucesso comercial dos produtos têxteis, pois o consumidor exige padronagem e beleza da cor, características que dependem do tipo de corante utilizado. (GUARATINI & ZANONI, 1998)

Apesar da grande demanda de corantes, a participação nacional é muito pequena, estando, apenas, entre os 20 maiores comerciantes de produtos têxteis no mundo (MONTEIRO & SANTOS, 2002).

A Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corantes até a segunda guerra mundial, quando os Estados Unidos começaram a dominar o mercado, e atualmente é um dos principais exportadores, com aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes (GUARATINI & ZANONI, 1998). O Brasil segue a tendência mundial no crescimento de usos de corantes, sendo este ramo industrial, responsável por aproximadamente 5.000 empregos no nosso país. Observa-se também uma predominância das indústrias produtoras de corantes, no eixo Rio-São Paulo, como pode ser verificado na Tabela 3.1. Isso indica a predominância de indústrias têxteis na região sul e sudeste do Brasil, a exemplo de Santa Catarina que possui mais de 5000 empresas têxteis e de vestuário, sendo responsável, segundo dados da ABIT (Associação Brasileira de da Indústria Têxtil) por 10% do faturamento nacional no setor e por 30% do total de produtos exportados por toda a cadeia têxtil brasileira (DANTAS, 2005).

3.2. Efluentes Têxteis

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando mais freqüentes e com maior magnitude, devido ao elevado crescimento demográfico, e aumento da atividade industrial. Assim tem também sido responsável por consideráveis alterações nos padrões de qualidade da água, ar e solo. O setor têxtil apresenta um grande destaque nesse contexto, já que seu parque industrial gera grandes volumes de efluentes, que se não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, (2002). Os efluentes gerados por essa indústria são bastante complexos, contendo uma grande variedade de corantes e auxiliares têxteis (PERUZZO *et al.*, 2004).

Os corantes utilizados na etapa de tingimento são os grandes responsáveis pelo alto potencial poluidor das indústrias têxteis, associados também, ao consumo de aditivos (ligantes, fixadores, antiespumantes, entre outros) utilizados nas etapas de pré-tingimento e armazenagem. Ressalta-se ainda que os efluentes liberados na indústria têxtil possuem elevados níveis de DBO e sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (LIMA, 2004). Estes compostos podem conferir altos padrões de coloração aos corpos d'água onde são lançados (SANTOS *et al.*, 2003)

Para GUARATINI & ZANONI (1998), mesmo utilizando-se corantes de elevada capacidade de fixação, cerca de 20 % da quantidade corante utilizado não se fixa e escapa com os resíduos do processo, sendo que muito desses corantes utilizados pertencem à família azo, os quais, segundo KUNZ *et al.* (2002), geram subprodutos com alto poder cancerígeno.

Tabela 3.2: Produtores de Corantes e Pigmentos no Brasil.

| Empresa | Localização | Tipo de Produto |
|------------------------------|-------------|---|
| BANN | SP | Corantes à cuba. |
| BASF | SP | Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados, pigmentos orgânicos. |
| BAYER | RJ | Corantes ácidos, corantes diretos, corantes pré-metalizados. |
| BRANCOTEX | SP | Corantes ácidos. |
| CHIMICAL | SP | Corantes ácidos, básicos, corantes diretos, corantes pré-metalizados. |
| CIBA Especialidades Químicas | RJ | Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes pré-metalizados. |
| CLARIANT | SP, RJ | Corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes mordentes, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à cuba, corantes pré-metalizados. |
| DYSTAR | SP | Corantes ácidos, corantes azóicos, corantes dispersos, corantes reativos. |
| ENIA | SP | Corantes ácidos, corantes azóicos, corantes diretos, corantes dispersivos, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados. |
| HOESCHT (atual Clariant) | SP | Corantes ácidos, corantes solventes, corantes pré-metalizados. |

Fonte : GUARATINI & ZANONI (1998)

O alto teor de coloração dos efluentes provenientes das indústrias têxteis interfere na atividade fotossintética das plantas presentes no meio receptor, já que diminuem o índice de radiação solar, essencial para o processo fotossintético (CATANHO *et al.*, 2005). Além da influência na atividade fotossintética dos corpos d'água, o corante têxtil possui baixa biodegradabilidade, dificultando atingir os padrões de tratamento convencional biológico e resultando em altos níveis de contaminação ambiental (SHU & SHANG, 2004). Sendo assim, as tecnologias de tratamento desses efluentes vêm se tornando um grande desafio e ganhando grande importância mundial.

Desta forma, o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil, com o intuito de reduzir sua cor e remover contaminantes orgânicos dissolvidos, melhorando assim as condições ambientais dos corpos d'água, vem sendo matéria de grande interesse por parte de inúmeros grupos de pesquisa (GONÇALVES *et al.*, 2005).

A Figura 3.1 exibe um fluxograma das etapas envolvidas na produção têxtil. pode se observar a grande quantidade de operações que consomem água utilizada, além de

inúmeros produtos químicos, gerando uma grande quantidade de efluentes com características bastante complexas. Além da elevada coloração, estes efluente também possuem alta carga orgânica, conferindo altos valores de DQO aos corpos receptores (ROZZI *et al.* 1999).

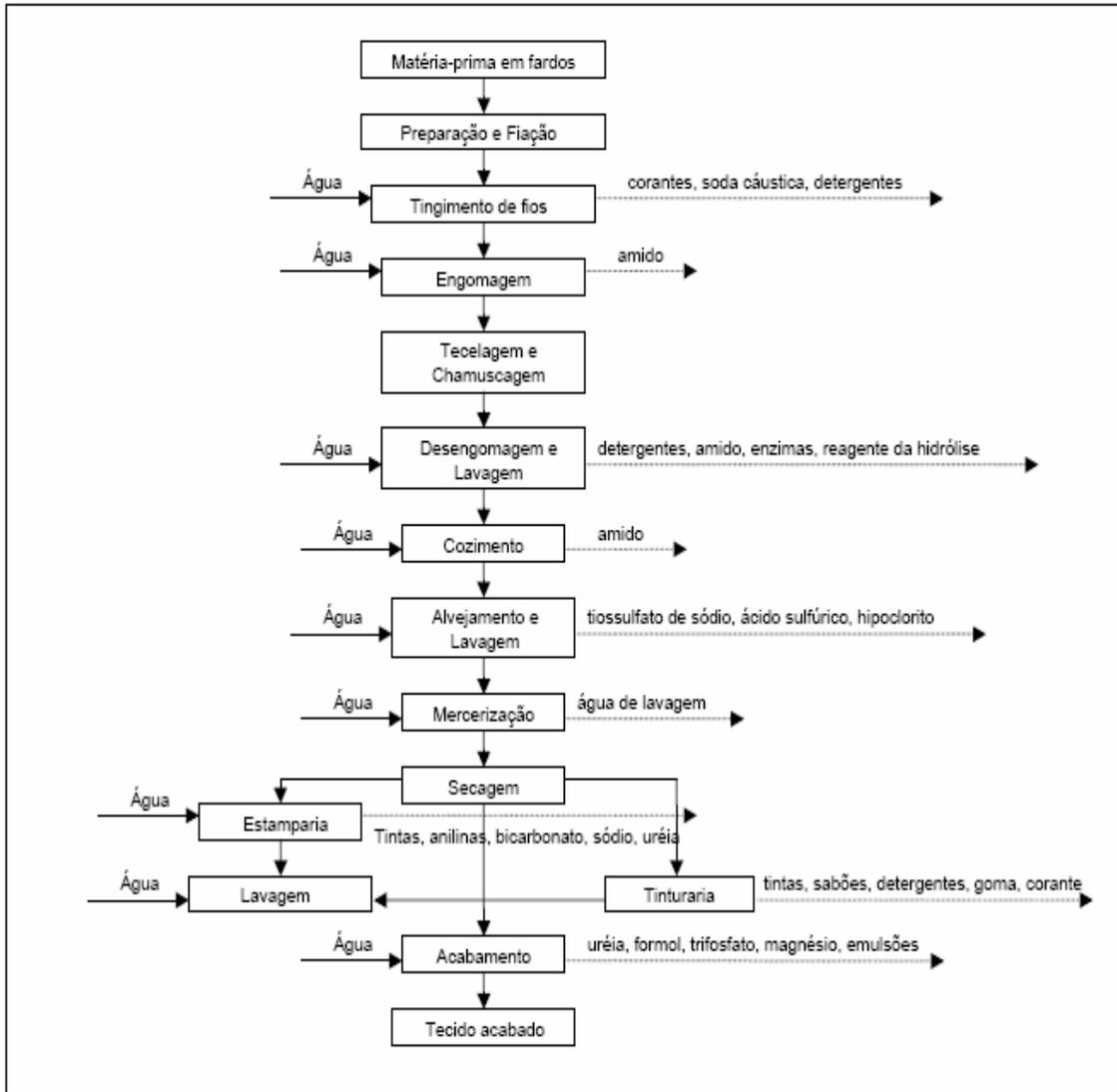


Figura 3.1: Fluxograma do processamento têxtil.

Fonte: LOPES (1999)

3.3. Corantes Têxteis

Para CHAGAS & DURRANT (1998), corantes são substâncias geralmente orgânicas capazes de absorver luz visível e desse modo, podem conferir cor à tecidos, cosméticos, couro, papel, alimentos, etc. Eles costumam ser resistentes ao tratamento biológico, implicando em efluentes com alta coloração lançados nos corpos d'água (SOUZA & ZAMORA, 2004).

O Colour Index (catálogo da Society of Dyers and Colourists) possui registros de mais de oito mil tipos de corantes provenientes das indústrias têxteis, A demanda mundial de corantes é de 750.000 a 800.000 toneladas por ano. O Brasil também possui uma grande demanda de produtos têxteis e, destaca-se também na utilização de corantes, consumindo cerca de 26.500 toneladas por ano (CATANHO *et al.* 2005).

VALNICE & CARNEIRO (2001), afirmaram que os corantes possuem estruturas moleculares bastante complexas que podem envolver até 500 reações intermediárias e apresentam, geralmente, um grupo cromóforo, o qual dá cor ao composto, através da absorção de uma energia radiante, e por grupos auxiliares que propiciam sua afinidade pela fibra têxtil.

Segundo GUARATINI & ZANONI (1998), as tecnologias modernas de tingimento de tecidos consistem em várias etapas, que dependem da natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, entre outros.

Três etapas merecem destaque no processo de tingimento dos tecidos: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação é feita através de reações químicas, simples de insolubilização do corante ou de derivados gerados, acompanhada depois de uma lavagem (tratamento final) em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou do hidrolisado que não foi fixado (GUARATINI & ZANONI, 1998).

Além da beleza do tecido, entre outros fatores, o processo de tingimento também pode estar associado a exigências de mercado com relação ao produto têxtil, como a exemplo, lavagem, e a transpiração. Para garantir tais propriedades, as substâncias responsáveis pela coloração devem possuir alta afinidade com a fibra, uniformidade de coloração, resistência a agentes responsáveis por possíveis desbotamentos, além do aspecto econômico. As fibras têxteis são geralmente divididas em dois grupos: naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas baseiam-se em celulose e proteínas e geralmente estão presentes na lã, seda, algodão e linho e nas fibras como acetatos de celulose, acrílico, poliéster, entre outros. Há

também as ligações envolvidas na fixação do corante á fibra, o que é bastante importante de se ter conhecimento, pois isso pode auxiliar no processo de separação deste. A fixação geralmente é feita em solução aquosa envolvendo uma ou mais tipos de interação: ligação iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI & ZANONI, 1998).

Nas ligações iônicas, existe interação entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica do corante, como pode ser visto na Figura 3.2. Esse tipo de ligação caracteriza a tintura de lã, seda e poliéster.

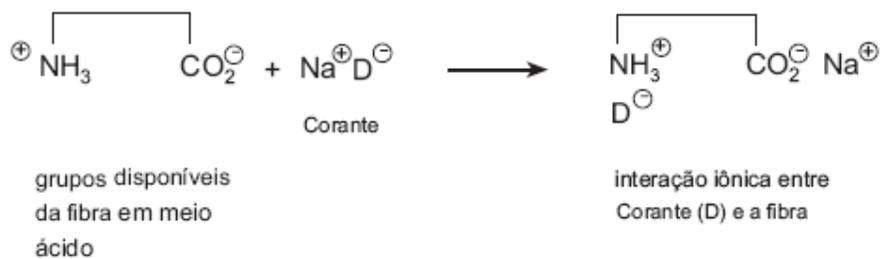


Figura 3.2: Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã.
 Fonte:GUARATINI & ZANONI (1998)

Nas ligações de Van der Waals, o mecanismo de tingimento se caracteriza pela interação consequente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da fibra, existindo assim, um encaixe entre as moléculas do corante sobre a fibra, sem ligação, sendo este tipo de atração bastante efetiva quando a molécula do corante for linear, longa ou achatada. Esse tipo de ligação é bastante destacado nas tinturas de lã e poliéster com corantes possuindo alta afinidade por celulose.

No caso das ligações de hidrogênio, o tingimento se baseia, obviamente, em ligações de hidrogênio covalentemente ligadas ao corante, e nos pares de elétrons livres nos centros da fibra. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 3.3. Este tipo de ligação se destaca na tintura de lã, seda e fibras sintéticas.

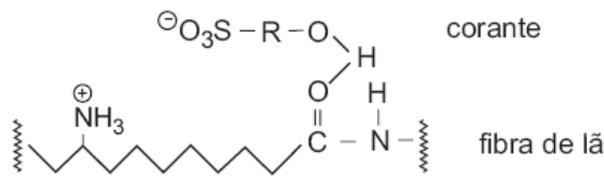


Figura 3.3: Exemplo de interação de hidrogênio entre o corante sifonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.

Fonte: GUARATINI & ZANONI (1998)

O outro tipo de interação são as covalentes entre a molécula do corante, a qual contém grupo reativo, e os resíduos nucleofílicos da fibra (Figura 3.4), destacando-se com esse tipo de ligação, as tinturas da fibra de algodão.

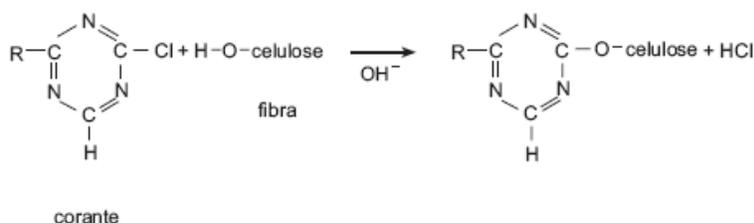


Figura 3.4: Exemplo de interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

Fonte: GUARATINI & ZANONI (1998)

Segundo CATANHO *et al.* (2005), a classificação dos corantes pode ser feita pelo tipo da fibra, pela maneira como são fixados à fibra e de acordo com a sua estrutura química. Cerca de 60% dos corantes utilizados na indústria têxtil, com relação à estrutura química são do tipo azo, e muitos deles são cancerígenos. Esta função inclui os principais tipos de corantes reativos, que serão descritos ainda neste trabalho. Para GUARATINI & ZANONI (1998), geralmente os corantes costumam ser classificados pela maneira de fixação à fibra, podendo ser reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores. A seguir serão descritas algumas características pertinentes a cada um desses tipos de corantes, de acordo com o estudo desses autores:

- **Corantes Reativos:** contém um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes entre grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupo amins das poliamidas ou celulose. Neste tipo de corante a reação química se dá através da substituição do grupo nucleofílico

pelo hidroxila da celulose (Figura 3.5). Este tipo de corante apresenta alta solubilidade em água e a sua ligação covalente com a fibra confere maior estabilidade na cor do tecido.

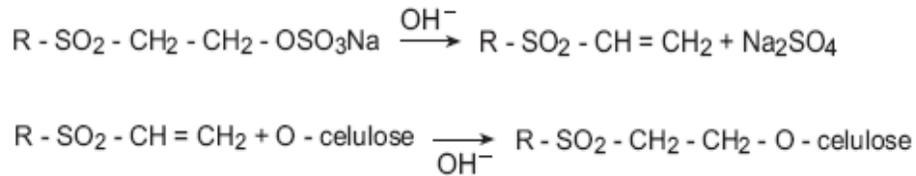


Figura 3.5: Exemplo de processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula.

Fonte: GUARATINI & ZANONI (1998)

- Corantes Diretos: são solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose, através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade da molécula ou pela dupla ligação conjugada aumentando a adsorção do corante. A estrutura desse corante pode ser vista na Figura 3.6. Vale ressaltar que este tipo de corante possui alto grau de exaustão, o que diminui o seu conteúdo nos efluentes.

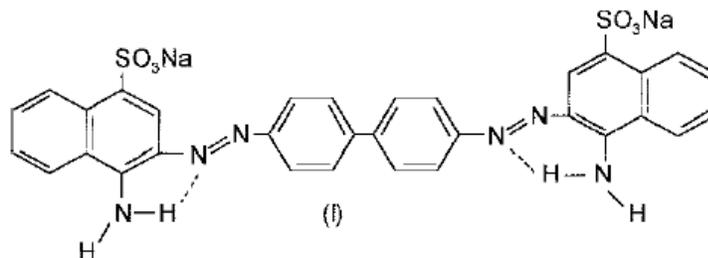


Figura 3.6: Estrutura química do corante direto (I – corante vermelho congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos.

Fonte: GUARATINI & ZANONI (1998)

- Corantes Azóicos: estes corantes se destacam por serem insolúveis em águas, sendo realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo. Neste processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, em seguida se adiciona um sal diazônico, o qual provoca uma reação com esse composto e produz um corante insolúvel.

- Corantes Ácidos: o corante ácido é conhecido desta forma, pois correspondem a um grupo de corantes aniônicos portadores de grupos sulfônicos, os quais tornam o corante solúvel em água. Na Figura 3.7, pode se observar a estrutura de um tipo de

corante ácido. O processo de pintura que envolve este tipo de corante, que está previamente neutralizado, caracteriza-se pela sua ligação à fibra, através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

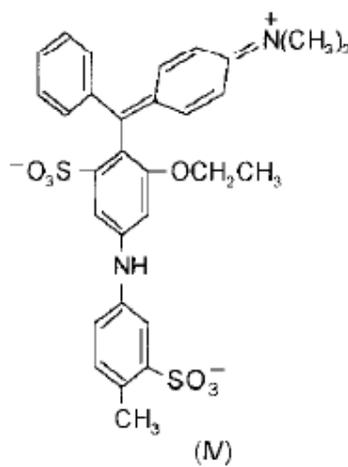


Figura 3.7: Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.

Fonte: GUARATINI & ZANONI (1998)

- Corantes à Cuba - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, entre outros, regenera a forma original do corante sobre a fibra.

- Corantes de Enxofre: É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água, tornando-se solúveis com a aplicação em banho de ditionito de sódio, após pré-redução. Vem sendo muito utilizados na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, azul marinho, marrom, entre outras.

- Corantes Dispersivos: são insolúveis em água e aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. É originalmente insolúvel, mas durante o processo de pintura, sofre hidrólise e precipita na forma dispersa. Seu grau de solubilidade é pequeno e influencia diretamente o processo e qualidade da tintura. O processo

de tintura ocorre na presença de dispersantes que estabilizam a suspensão do corante, facilitando seu contato com a fibra hidrofóbica. São muito utilizados para a tintura de fibras sintéticas.

- Corantes Pré-Metalizados: são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. A tintura é baseada na interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, sendo os mais comuns deste tipo de corante os complexos estáveis de cromo. Pelo fato de conter uma alta quantidade de metal, este corante é bastante perigoso, em termos ecológicos.

- Corantes Branqueadores: muito usado pelo fato de as fibras têxteis, possuírem muita matéria orgânica, o que lhes confere uma tonalidade amarelada. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos, os quais proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

Segundo SOUZA *et al.* (2004), nos últimos anos a presença de corantes reativos nos efluentes têxteis, vem recebendo bastante atenção, mesmo com a omissão da legislação sobre este parâmetro, pois a função azo, muito comum neste tipo de corante, tem caráter carcinogênico e mutagênico. E essa preocupação se deve ainda mais pelo fato de os azo-corantes representarem cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo (SOUZA & PERALTA, 2004).

A grande utilização de corantes reativos é devido à boa estabilidade apresentada durante a lavagem e de ser utilizados em procedimentos simples de tingimento. Por serem altamente solúveis em água e apresentam baixos níveis de fixação na fibra, são perdidos no efluente, tornando uma substância com facilidade de contaminação do meio ambiente (ARAÚJO *et al.*, 2004)

3.4. Tratamento Biológico de Efluentes Têxteis

O tratamento biológico de efluentes é uma tecnologia conhecida e consolidada na área de tratamento de efluentes, sendo o método mais utilizado no tratamento de efluentes líquidos contendo matéria orgânica (JIMENEZ *et al.*, 2003). Porém, poucos microrganismos têm capacidade de degradar, corantes.

É uma tecnologia que se baseia no uso de microrganismos, os quais decompõem contaminantes orgânicos em compostos mais simples, poucos ou não tóxicos. Além disso, alguns metais não podem ser metabolizados pelos microrganismos, mas podem ser imobilizados de maneira que a toxicidade do efluente é reduzida. (MACALOSSI, 2005)

É de fundamental importância que se descubram uma maior gama de microrganismos capazes de degradar, ou auxiliar no processo de tratamento de efluentes, uma vez que a via biológica apresenta vantagens de fácil operação e custos relativamente mais baixos (GARCÍA-MONTAÑO *et al.*, 2006).

O problema da remoção da cor em efluentes coloridos tem encorajado a busca de tratamentos biológicos para esta finalidade. Os caminhos atuais da biotecnologia indicam fungos basidiomicetos degradadores de lignina, como eficientes na degradação de grande variedade de compostos e de corantes, com alto potencial de ação na recuperação de ambientes contaminados. Esses fungos são denominados "da podridão branca da madeira", e têm sido apontados como bons degradadores e eficientes na descoloração (KAMIDA *et al.*, 2004). Entretanto, estes fungos diferem na habilidade e capacidade de degradar corantes com base nas diferenças qualitativas e quantitativas de enzimas produzidas no processo de degradação (BANAT, 2000).

No panorama atual desta tecnologia de emprego de microrganismos, é uma grande predominância de estudos na biodegradação envolvendo a utilização de fungos. BALAN & MONTEIRO (2001) empregaram os basidiomicetos *Phellinus gilvus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Picnoporus sanguineus* e *Pleurotus ostreatus* e constataram a degradação do corante índigo em meio de cultura líquido por estes fungos. Segundo KAMIDA *et al.*, (2004) as linhagens de *Pleurotus* são capazes de degradar o corante índigo, utilizando meios de cultura líquido e sólido e constataram que o emprego de bagaço de cana misturado com folha de bananeira como substrato oferece condições favoráveis para a degradação deste corante presente em lodo residual, procedente de estação de tratamento de efluente de uma indústria têxtil.

Além desses, outros fungos também vem sendo estudados nos últimos anos, como por exemplo *Trametes Versicolor* (SWAMY & RAMSAY, 1998). Já KAPDAN *et al* (1999), estudaram os efeitos das condições ambientais na descoloração de efluente têxtil a partir do *Coriolus. versicolor*. Fungos como os *Phanerochaete Chrysosporium* também vem sendo estudados e se mostrado eficientes (PODGORNIK *et al.*, 2000). Autores brasileiros também vêm estudando a utilização de microrganismos para a remoção de cor de efluentes, como por exemplo MACHADO *et al.* (2005), que estudaram a remoção de Corante Azul R por fungos

basidiomicetos tropicais brasileiros. O estudo destes autores, entre outros, exibem uma tendência de se estudar processos biológicos no tratamento de efluentes têxteis, apresentando uma tecnologia mais barata neste tipo de tratamento, que usualmente é muito caro.

Fungos, principalmente os de decomposição branca, em combinação com métodos físicos e químicos (KUNZ *et al.*, 2001) também têm sido testados e se mostrado bastante eficientes na descoloração de efluentes e corantes têxteis. Mas, devido á grande dificuldade de tratamento por via microbiana, novas possibilidades vêm sendo utilizadas para o tratamento de efluente com essa natureza, procurando-se remover as estruturas complexas presentes nestes efluentes e, por conseguinte, aplicar o mesmo efluente ao processo microbiológico para remoção da matéria orgânica.

3.5. Tratamento de Efluentes Têxteis pelo Processo Fenton

Uma gama de processos de tratamento que vêm merecendo grande destaque são os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Estes processos são baseados na geração de radicais hidroxil ($\text{OH}\bullet$), e são utilizados em diversos tipos de tratamento de efluentes, com a grande vantagem de gerarem produtos finais mineralizados (DANTAS, 2005).

O grande aumento na aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes, se deve ao fato de eles estarem se mostrando bastantes eficientes na destruição de compostos orgânicos de difícil degradação, e também pelo fato de serem consideradas tecnologias relativamente limpas, sem a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência da fase do poluente (DEZOTTI, 2003). A Figura 3.8 exhibe as varias possibilidades de se obter o radical hidroxil a partir dos processos oxidativos avançados, o que mostra a versatilidade destes processos.

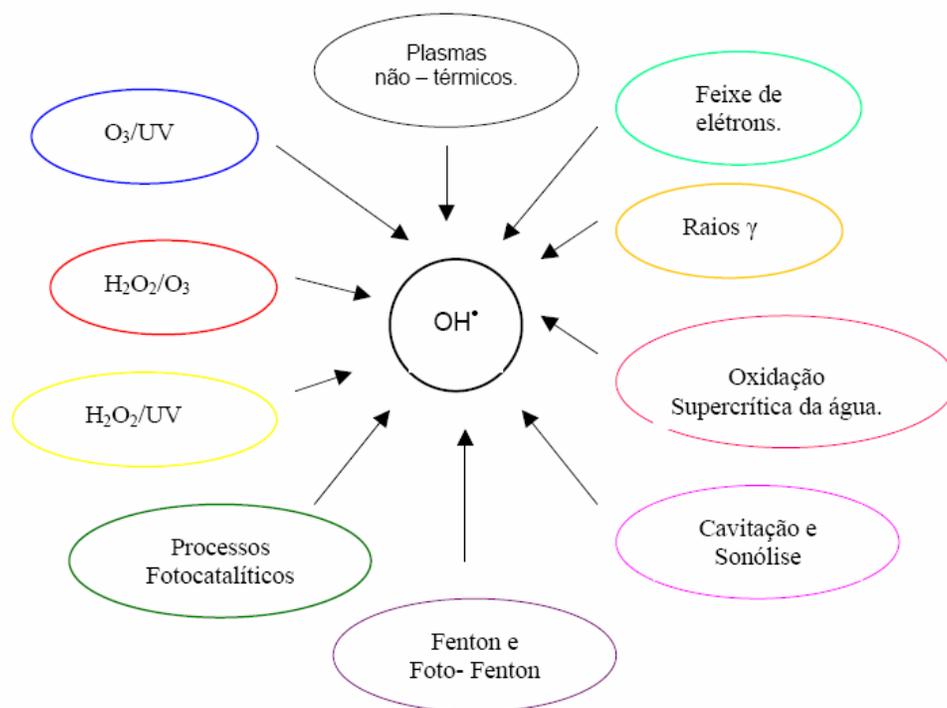


Figura 3.8: Processos Oxidativos Avançados e formas de obtenção de radicais hidroxil.

Fonte: DEZOTTI (2003)

LUCAS *et al.* (2007), destacam ainda que técnicas tradicionais de tratamento de efluentes têxteis, como coagulação química, floculação química, membrana (ultra-filtração, osmose reversa), ou ainda carvão ativo só realiza uma transferência de massa do poluente.

Dentre estas tecnologias, uma que se apresenta como bastante promissora para o tratamento de efluentes têxteis é a oxidação com reagente de Fenton (BIGDA, 1995).

Segundo HUANG *et al.* (1993), este reagente foi descoberto por H.J.H. Fenton em 1884, quando este oxidou o ácido tartárico a partir da reação entre peróxido de hidrogênio e íons ferro, porém sua utilização em tratamento de efluentes é mais recente, e vem sendo aplicado há aproximadamente 40 anos.

Resultante da reação do peróxido de hidrogênio com o íon Ferro, o reagente Fenton surge como uma nova alternativa de tratamento, por se tratar de um forte agente oxidante capaz de altas remoções de cor e turbidez (RODRIGUES, 2000). E vários poluentes orgânicos, como os corantes têxteis (WU, 2008; ALNUAIMI *et al.*, 2008; PAPADOPOULOS *et al.*, 2007). O processo Fenton se dá em 4 estágios, que são ajuste de pH (3 – 3,5), reação de oxidação, neutralização e coagulação (MERIÇ *et al.*, 2004). As equações 3.1 e 3.2 mostram o início da cadeia reacional do processo Fenton, exibindo o mecanismo de atuação do íon ferroso na reação com peróxido de hidrogênio.

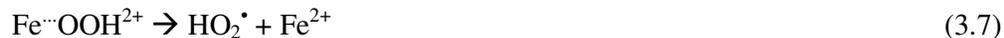


Existe também a possibilidade de se usarem íons férricos Fe^{3+} numa reação Fenton, as quais regeneram os íons ferrosos, normalmente utilizados no processo Fenton, o que acaba por dar suporte a este processo. (PÉREZ *et al.*, 2002). Este processo com utilização de íons Fe^{3+} é denominado de Fenton heterogêneo.

Os radicais hidroxil gerados acima propagam a reação ao reagirem com o poluente orgânico (RH), produzindo outro radical, que pode reagir em diferentes passos, como exibido nas equações 3.3, 3.4 e 3.5:



Íons férricos são formados durante a reação e podem reagir para formar íons ferrosos.



Muitas outras reações podem acontecer, como por exemplo as equações 3.8 e 3.9.



Os radicais HO_2^\bullet podem produzir H_2O_2 e O_2 através da reação com Fe^{2+} , como exibido nas equações 3.10 a 3.12, abaixo:



Na reação foto-Fenton, uma quantidade adicional de radicais OH são produzidos, através da fotólise direta do H₂O₂ (equação 3.13).



Como a equação 3.3 tem a maior taxa de reação, ela é a principal responsável pela degradação.

Os radicais hidroxil têm maior potencial oxidante do que os demais radicais envolvidos do processo Fenton (DANTAS, 2005). A equação 3.14 abaixo, proposta por WALLING (1975), representa a simplificação de toda química global da reação de Fenton, cuja cinética envolvida foi descrita nas equações anteriores.



Observa-se na equação 3.14, a presença do íon H⁺ na reação, o que indica a necessidade de um pH ácido para que a reação ocorra com melhor eficiência, o que foi comprovado por HICKWEY *et al.*(1995), ao mostrar que um pH em torno de 3,0 é o mais recomendado para reação de Fenton.

O íon ferroso possui características coagulantes, conferindo ao processo Fenton, além da função de oxidação, a função de coagulação, sendo nestes estágios. Então, para efetuar o processo Fenton, é necessário, primeiramente um ajuste de pH, inicia-se a reação de oxidação, com a adição dos reagentes peróxido de hidrogênio e ferro, para daí ocorrer a neutralização e por fim, a precipitação do material coagulado. (KANG & HWANG, 2000)

Porém é importante ressaltar que a oxidação isolada, pode não mineralizar completamente os poluentes transformando os compostos orgânicos em intermediários resistentes à oxidação posterior, devido à complexação destes intermediários com íons de Fe³⁺ (CRUZ, 2000).

Isto pode ser evitado através do uso de luz UV no sistema Fenton, para que sejam formados íons ferro de maior valência, melhorando assim, a velocidade de degradação dos poluentes orgânicos (PÉREZ *et al.*, 2002b).

Quando o processo Fenton recebe a incidência de luz é dado o nome de Foto-Fenton, e, pelo menos para fins de remoção de cor, a aplicação de luz se mostra como uma boa solução, melhorando a eficiência do processo, em alguns casos. Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise e acabam por regenerar os íons Fe^{2+} (DANTAS, 2005)

A aplicabilidade do reativo de Fenton não se limita apenas a indústria têxtil, mas exibe bons resultados em indústria de celulose e papel (PÉREZ *et al.*, 2002b), e vários contaminantes em soluções aquosas (MALETZKY & BAUER, 1998).

As relações entre as concentrações dos reagentes (H_2O_2 e íons ferroso), e o ajuste do pH, determinam a eficiência dos processos condições que podem ser otimizadas por um planejamento experimental em realizado em escala laboratorial. A velocidade de remoção de cor se mostra muito maior do que a remoção de DQO, o que aponta para mecanismos de remoção diferentes de cor e DQO.

Porém, DANTAS (2005), observou que ao aumentar a concentração de peróxido de hidrogênio de 10 para 100 ppm, a remoção de DQO caiu de de 22% para 17%, e concluiu que o excesso de H_2O_2 interfere na medida de DQO.

O tempo de reação varia, muitas vezes, de acordo com a estrutura do corante, mas SOLOZHENKO *et al.* (1995), constataram que o processo Fenton pode obter boa remoção de cor em soluções contendo corantes, em torno de 20 a 40 minutos. Para atingir boas remoções, é necessário se trabalhar com o pH otimizado. LIN & LO (1997), obtiveram excelentes remoções de DQO à pH 3,0. Além deles, outros autores estudaram e viram a influência do pH na eficiência do processo (LI & PENG, 1995; SEDKLA & ANDREN, 1991).

Foi observado que para valores elevados de pH a remoção cai significativamente, e PÉREZ *et al.* (2002a) concluíram que isto relacionado à formação e precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O que também foi observado por KANG & HWANG (2000), que estudaram que em valores de pH superiores a 5,0, a remoção de DQO diminuiu pela decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os processos Fenton, Fenton heterogêneo e foto-Fenton foram estudados por diversos pesquisadores para a remoção de cor e de DQO de efluentes têxteis. Alguns desses estudos foram focados nos tipos de corantes empregados. MERIÇ *et al.* (2004), aplicaram o processo Fenton para a remoção de cor e DQO em efluente contendo Reactive Black (100 mg/L) e verificaram a pH no valor de 3,0 e a temperatura de 40°C, uma remoção de 99% de

cor e 71% de DQO com concentrações de 100 mg/L de FeSO₄ e 400 mg/L de H₂O₂. LUCAS *et al.* (2007), usaram 1x10⁻³ mol/L de H₂O₂, 1x10⁻⁴ mol/L de Fe²⁺ a 20°C e pH igual a 5,0, como tratamento primário, promovendo uma remoção de cor de 98%. GARCIA-MONTAÑO *et al.* (2006) observaram uma remoção de 80% no valor da DQO, ao aplicar uma irradiação com lâmpada fluorescente de 6W Philips, em 90 minutos, usando-se 20 mg/L de Fe²⁺ e 250 mg/L de H₂O₂.

O Reagente de Fenton possui características atrativas para sua utilização no tratamento de efluentes. O radical OH • produzido pela reação reage rapidamente com substâncias orgânicas. Este radical tem provado ser efetivamente reativo com uma variedade de compostos como álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas, presentes em soluções aquosas de águas residuais (CASERO, 1995); os componentes do reagente são seguros de manipulação e não agredem o meio ambiente, pois seus produtos finais são água, oxigênio e hidróxido de ferro; o peróxido de hidrogênio vem sendo utilizado por muitas indústrias para minimizar a demanda química de oxigênio (DQO) e o custo adicional do ferro é relativamente baixo o que torna o tratamento economicamente viável. Além disso, o íon ferro pode ser regenerado eletroliticamente (HSIAO *et al.*, 1993; TZEDAKIS *et al.* 1989)

O reagente de Fenton é atualmente utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não são passíveis de tratamentos biológicos. Pode ser aplicados a uma grande variedade de águas residuais, lamas ou mesmo na remediação de solos contaminados (RODRÍGUEZ *et al.*, 2004).

Pelas vantagens já vistas, tanto na tecnologia de biodegradação, como na utilização de reagente de Fenton, pode se avaliar a eficiência desses processos em conjunto. Estes métodos podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente (KUNZ, 2002).

3.6. Tratamento de Efluentes Têxteis por Processos Combinados

Atualmente dispões-se de vários métodos para tratamento de efluentes, podendo ser classificados principalmente em físicos, químicos e biológicos. A combinação destes para

tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objetivos que se quer atingir no tratamento.

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se mais adequada, devido à presença de corantes que normalmente são resistentes a degradação nos sistemas convencionais de tratamento. Em geral, maior ênfase tem sido dado ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas, físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica (LIN & PENG, 1996).

Os processos combinados são utilizados de maneira complementar, já que muitas vezes os processos quando utilizados isoladamente apresentam deficiência para o tratamento do efluente, a qual é suprida pelo outro processo envolvido (KUNZ *et al.*, 2002).

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm ganhando bastante espaço em utilizações combinadas. SHU & CHANG (2005), estudaram a remoção de cor em efluente contendo corante do tipo Direct Black 22, utilizando radiação UV/H₂O₂, antecipada de uma pré-ozonização, atingindo valores de, aproximadamente, 95% de remoção de cor.

SOUZA & ZAMORA (2004), estudaram a degradação de corantes pelo sistema Ferro Metálico e Peróxido de Hidrogênio. SOUZA *et al.* (2004), estudaram a degradação de corantes através de processos de co-precipitação seguida de fotocatalise heterogênea e encontrou resultados promissores. Os processos físicos com tecnologias de membranas combinadas principalmente com ozônio também merecem grande destaque, principalmente pelo fato de ser possível reutilizar a água, como foi discutido por WU *et al.* (1998).

Os processos biológicos também são bastantes utilizados em processos combinados, principalmente por boa eficiência remoção de cor principalmente na presença de azo-corantes contidos no efluente (KAMIDA, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Efluente Industrial Têxtil

O efluente de industrial têxtil, utilizado para a seleção de microrganismos, foi fornecido pela Indústria Têxtil Ribeiro Chaves S.A localizada no Bairro Industrial, da cidade de Aracaju - SE. A amostra foi coletada do tanque de armazenagem de efluentes, transportada para o laboratório de Engenharia de Bioprocessos (LEB) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), sob refrigeração

4.2. Escolha dos Corantes

Os corantes utilizados no trabalho foram o Verde de Indanthren e o Preto Diresul, produzidos pelas indústrias DyStar e Clariant, respectivamente e fornecidos pela Santista Têxtil, localizada em Nossa Senhora do Socorro – Sergipe. A Figura 4.1 mostra as estruturas químicas dos corantes.

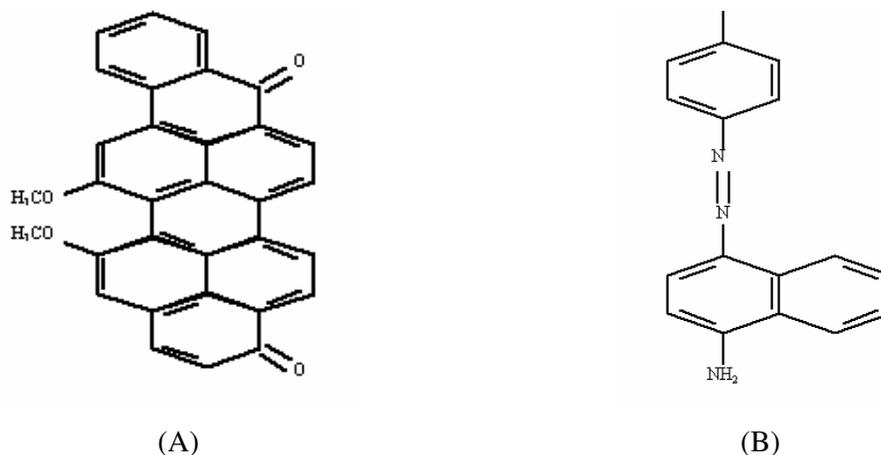


Figura 4.1: Estrutura química dos corantes verde de Indanthren (A) e preto de Diresul (B).

4.3. Isolamento dos Microrganismos

Os microrganismos selecionados foram isolados do efluente industrial têxtil coletado por meio da aplicação da metodologia de enriquecimento microbiano, em meio mineral mínimo Bushnell-Hass (BH) contendo (g/L): $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,2), $CaCl_2$ (0,02), KH_2PO_4 (1,0), NH_4NO_3 (1,0) e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1 gota/L).

Primeiramente 1mL do meio foi adicionado em 99mL do meio BH, após 5 dias, a 37°C e sob agitação de 150rpm, uma alíquota de 1mL de cada cultura foi novamente transferida para meio BH. A segunda transferência foi realizada para meios sem e com 10, 50 e 100ppm de cada corante, o número de transferências foi de 3 para o meio sem corante e 4 para aqueles que tinha incorporação de corante, este processo pode ser observado na Figura 4.2. Após esta etapa, 1mL do meio enriquecido foi disposto em placas de Petri contendo 10mL de meio de mesma composição e solidificado com 2% de Agar. Sucessivos plaqueamentos foram realizados até a obtenção da cultura pura (Figura 4.3). Os microrganismos assim isolados foram mantidos no mesmo meio em tubos inclinados e mantidos sob refrigeração, a 4°C.

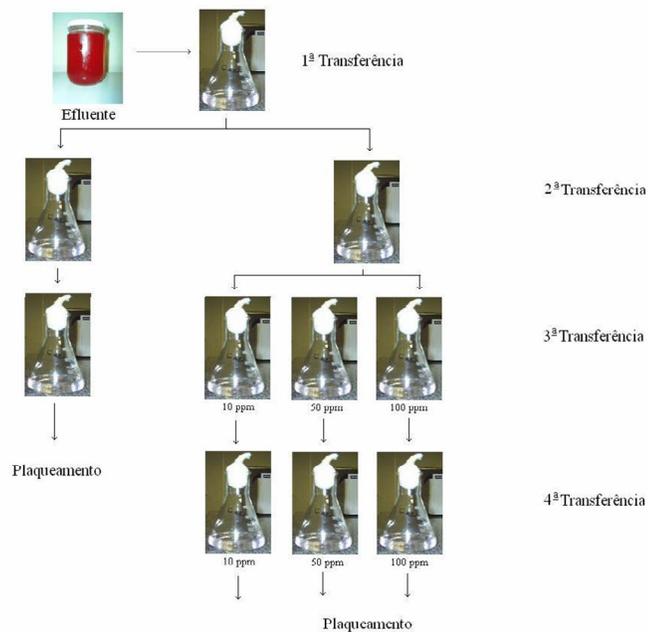


Figura 4.2: Fluxograma do processo de enriquecimento de efluente industrial têxtil.

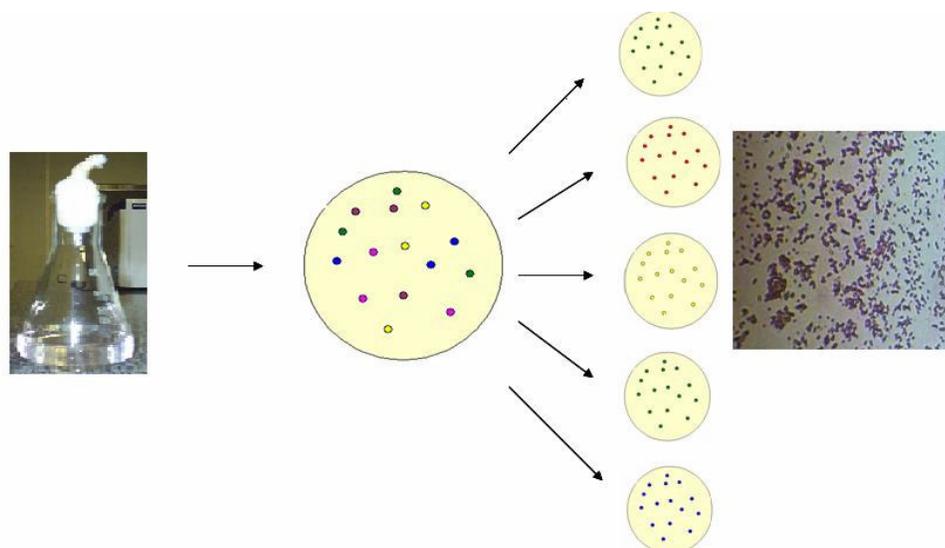


Figura 4.3: Fluxograma do processo de plaqueamento para obtenção de cultura pura.

4.4. Tratamento do Efluente Têxtil

O processo de tratamento de efluente têxtil foi realizado pela aplicação do processo Fenton e Foto-Fenton, utilizando FeSO_4 e H_2O_2 como reagentes. Utilizou-se o efluente têxtil sintético (Tabela 4.1) e o doméstico sintético (Tabela 4.2) na proporção de 9:1, o que simula a corrente de efluente de uma fábrica de tingimento de tecidos.

Tabela 4.1: Composição do efluente têxtil sintético.

| Composto | Concentração (g/L) |
|---------------------------|--------------------|
| Corante | 0,10 |
| Álcool polivinílico (PVA) | 0,50 |
| NaCl | 0,25 |
| Na_2SO_4 | 0,75 |

Fonte: Mo *et al.* (2005)

Tabela 4.2: Composição do efluente doméstico sintético

| Composto | Concentração (g/L) |
|---|--------------------|
| Peptona | 16,0 |
| Extrato de carne | 11,0 |
| Uréia | 3,0 |
| NaCl | 0,7 |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,4 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,2 |
| KH_2PO_4 | 2,8 |

Fonte: Alaton e Teksoy (2005)

4.4.1. Processo Fenton

O processo Fenton foi realizado em reator de 500mL contendo 300mL de efluente sintético formulado, sob agitação e à temperatura ambiente durante 180 min. Para avaliar o efeito da concentração de Fe^{+2} (na forma de FeSO_4), H_2O_2 e valor de pH, realizaram-se experimentos por meio de um planejamento experimental 2^3 com valores dos parâmetros como indicado na Tabela 4.3: A análise será realizada por meio da tabela ANOVA e aplicação do teste T com nível de significância acima de 75%. Como resposta do planejamento experimental, teve-se a remoção de cor do efluente, a redução da DQO e o percentual de sedimento obtido. A melhor condição foi determinada obtendo a derivada primeira da equação do modelo e resolvendo o sistema de equações por meio Force Fortran 2.2.

Tabela 4.3: Valores originais e codificados das variáveis para o planejamento de experimentos 2^3 .

| Variável | Variável codificada | Níveis | | | | |
|-------------------------------|---------------------|--------|-----|-------|-------|-------|
| | | -1.68 | -1 | 0 | +1 | +1.68 |
| H_2O_2 (mg/L) | x_1 | 72 | 200 | 600 | 1,000 | 1,272 |
| Fe^{+2} (mg/L) | x_2 | 144 | 400 | 1,200 | 2,000 | 2,544 |
| pH | x_3 | 0.36 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 6.36 |

4.4.2. Processo Fenton Heterogêneo

Nas melhores condições do processo Fenton foi substituída a fonte de ferro (FeSO_4) pelo óxido de ferro (Fe_2O_3), com pureza de 99%.

4.4.3. Processo Foto-Fenton

Na melhor condição obtida para o processo Fenton, foi aplicada em reator de bancada de 1L contendo 800mL de efluente têxtil. Lâmpadas de UV de potência de 80 e 125W foram posicionadas dentro de tubo de quartzo e disposta no centro do reator como mostra a Figura 4.4.

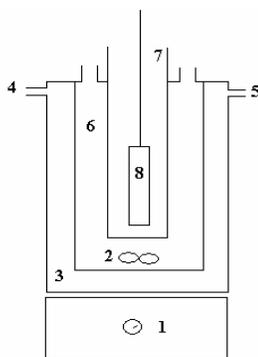


Figura 4.4: Ilustração do reator para processo Foto-Fenton. 1-agitador magnético, 2- barra de agitação magnética. 3- encamisamento, 4- entrada de água, 5- saída de água, 6- câmara de reação, 7- tubo de quartzo e 8- lâmpada.

4.4.4. Processo Biológico

A degradação biológica do efluente sintético foi realizada utilizando os microrganismos isolados, como descrito no item 4.3. O processo ocorreu em erlenmeyer de 250mL contendo 100mL de efluente (com concentração de corante de 10mg/L) à temperatura de 37°C, sob agitação e pH 7,5. Cada erlenmeyer foi inoculado com 20mL de inoculo de 48h. Avaliou-se a massa seca, pH, remoção de cor e redução de DQO do meio. Os dois microrganismos que renderam os melhores resultados foram aplicados em efluente tratado no processo Fenton, com o intuito de avaliar a combinação do processo oxidativo avançado e o biológico.

4.5. Cinética do Processo

A cinética de remoção de cor e de DQO do efluente durante o processo Fenton e Foto-Fenton foi acompanhada pela variação destas variáveis em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 20, 30, 40 50, 60, 80 100, 120, 150 e 180 min. Aplicou-se um modelo cinético de primeira ordem (equação 4.1).

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (4.1)$$

Onde C pode ser representado pela concentração do corante (C_{corante}) ou pela DQO, t é o tempo e k é a constante de velocidade de reação.

Resolvendo a equação diferencial chega-se a equação 4.2.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (4.2)$$

Onde C_0 pode ser representado pela concentração inicial do corante ou DQO inicial.

O tempo de meia vida foi determinado pela equação 4.3.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (4.3)$$

4.6. Determinações Analíticas

4.6.1. Determinação da Concentração do Corante

Para a determinação da concentração do corante foi, primeiramente, determinado o comprimento de onda, no qual o corante apresentava maior absorbância. Esta determinação foi realizada utilizando solução de 100ppm do corante.

Com a determinação do comprimento de onda de máxima absorção, fez-se uma curva padrão da absorbância *versus* a concentração do corante. Ajustou-se uma reta com coeficiente de correlação acima de 0,9.

A remoção de Cor dos sistemas foi expressa em porcentagem como mostra a equação 4.4.

$$\text{Remoção Cor} = \frac{(C_{\text{Corante } t=0} - C_{\text{corante } t}) \times 100}{C_{\text{Corante } t=0}} \quad (4.4)$$

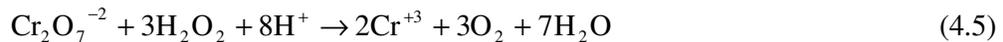
Onde $C_{\text{corante } t=0}$ é a concentração inicial do corante, $C_{\text{corante } t}$ é a concentração do corante no tempo t .

4.6.2. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As análises de DQO foram realizadas nas amostras homogeneizadas pelo método colorimétrico do Refluxo Fechado (APHA, 1995).

Em frascos de digestão foram adicionados 2,5mL de amostra, 1,5mL de solução digestora contendo dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio, e 3,5mL de solução catalítica de sulfato de prata em ácido sulfúrico. A mistura foi aquecida a $150 \pm 2^\circ\text{C}$ por 120 minutos. Após resfriamento, foi realizada a leitura da absorbância a 600nm. A DQO da amostra foi obtida pela interpolação dos valores de absorbância com os dados obtidos na curva de calibração realizada com solução padrão de biftalato de potássio. Foram preparados padrões de DQO de 20 a 900 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Para amostras com DQO superior a 900 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ foram utilizadas alíquotas diluídas. O material orgânico quimicamente oxidável foi analisado em espectrofotômetro e o resultado expresso em $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

Nos experimentos realizados na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi realizada correção do valor da DQO, pois segundo TALINLI & ANDERSON (1992) concentrações residuais deste reagente interferem na medida correta do valor de DQO do efluente, como mostra a equação 4.5.



A correção foi realizada sabendo-se o valor que uma solução de 1g/L deste composto produz (270mg/L de DQO) e aplicando a equação 4.6 (LIN & LO, 1997).

$$\text{DQO} = \text{DQO}_{\text{total}} - 270 \times C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (4.6)$$

Onde, DQO é a demanda química de oxigênio da amostra (mg/L), $\text{DQO}_{\text{total}}$ é a originada com a presença de H_2O_2 , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ é a concentração do Peróxido de Hidrogênio (g/L) e 270 é o fator de correção.

A redução da DQO dos sistemas foi expressa em percentagem como mostra a equação 4.7.

$$\text{Redução DQO} = \frac{(\text{DQO}_o - \text{DQO}) \times 100}{\text{DQO}_o} \quad (4.7)$$

Onde DQO_0 é a DQO inicial, DQO_t é a DQO no tempo t .

4.6.3. Determinação da Concentração Residual de peróxido

A análise foi determinada pelo método iodométrico (Kolthoff em 1920, citado por DANTAS, 2005).

4.6.4. Determinação da Massa Celular Seca (X)

A determinação da massa celular seca foi realizada utilizando uma alíquota de 10mL de meio, a qual foi submetida à centrifugação a 3000rpm por 10 min. O sobrenadante foi filtrado em lã de vidro para retirada de microrganismos floculantes e utilizado para as medidas posteriores. A massa microbiana foi seca em estufa à 105°C até peso constante e o valor de X expresso em mg/L.

4.6.5. Determinação de pH

O pH foi determinado e monitorado com a utilização de um potenciômetro. (MICRONAL – B474)

4.6.6. Percentual de Sedimentação

Uma alíquota de 100 mL do efluente tratado no processo Fenton foi vertido em um funil de sedimentação durante 24 h. O resultado foi expresso em percentual (%).

4.6.7. Testes Bioquímicos

Os teste bioquímicos realizados com os microrganismos foram da atividade de catalase, teste de uréia e teste de indol. A atividade de catalase foi determinada utilizando-se uma solução de peróxido de hidrogênio 3% gotejada diretamente sobre a colônia. O aparecimento de bolhas observado imediatamente ou num intervalo de 3 minutos indicava que o microrganismo apresentava atividade de catalase positivo. O teste de urease foi determinado em caldo uréia de Christensen e observava-se a viragem alcalina do pH, com alteração de cor do meio amarelo claro para rosa escuro, ou seja, teste positivo, como controle positivo

utilizou-se *Proteus vulgaris* e para negativo utilizou-se *Escherichia coli*. O teste de indol foi realizado através de um meio líquido 1% Triptona, através da adição de reagente de Kovacs. o teste positivo foi observado pelo aparecimento de uma borda avermelhada no meio líquido e o negativo por uma coloração marrom, como controle positivo utilizou-se *Escherichia coli* e para negativo utilizou-se *Enterobacter* sp.

4.6.8. Determinação de Gram

Fixou-se uma suspensão dos microrganismos selecionados em uma lâmina e cobriu-a com solução de cristal de violeta por 1 min; em seguida cobriu-se a lâmina com solução de lugol (1 min); Gotejou-se solução de álcool-acetona até que não houvesse desprendimento de corante (cerca de 30 s); Lavou-se a lâmina rapidamente em água corrente; e contra corou com solução de fucsina de Ziehl e aguardou-se 30s. Após lavagem da lâmina em água observou-se as colônias formadas e verificou-se a coloração das colônias de bactérias. Se azuis ou violetas identificou-se a bactéria como Gram-positiva se a coloração foi vermelha ou rosácea identificou-se como Gram-negativa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Seleção e Caracterização dos Microrganismos

Na seleção microbiana, observou-se que não havia crescimento microbiano em meio mineral mínimo BH. Como tentativa de crescimento, incorporou-se glicose (1%, p/v) como fonte de carbono, esta tentativa de crescimento microbiano também não surtiu efeito, pois não houve turvação da solução após 5 dias. Em seguida suprimiu-se a fonte de carbono e adicionou-se extrato de levedura como fonte de nitrogênio, na concentração de 1g/L. Desta forma foi possível observar visualmente turvação das amostras, sendo assim, procedeu-se o enriquecimento e adaptação microbiana às diferentes concentrações de corantes (10 50 e 100ppm). Como resultado obteve-se 28 microrganismos selecionados, os quais foram nomeados como Coratex e recebendo numeração de 1 a 28.

Depois de selecionados, tentou-se crescer o microrganismo em efluente têxtil sintético, porém a falta de fonte de nitrogênio não proporcionou o crescimento. Portanto, como alternativa prática para o estudo padronizou-se uma formulação de meio sintético de efluente têxtil e efluente doméstico (como fonte de nitrogênio) composta de 90% de efluente têxtil sintético e 10% de efluente doméstico sintético, simulando assim as condições da indústria e fazendo aporte de compostos nitrogenados necessários ao crescimento microbiano. Contrariamente ao observado neste trabalho o crescimento de *Pseudomonas* sp. não foi influenciado pela adição de fonte de nitrogênio (ORANUSI & OGUGBUE, 2005). Por outro lado JIRASRIPONGPUN *et al.* (2007) afirmam que *Enterobacter* sp. não pode metabolizar corantes como única fonte de carbono e energia, e que a adição de glicose ao meio na concentração de 5h/L e de peptona de 1g/L promovia a descoloração do sistema. OLUKANNI *et al.* (2006) usaram meio mineral e dissolução de corante em água destilada para preparar o efluente simulado.

Os microrganismos foram analisados quanto à coloração o que indica a espessura da camada de peptídeoglicana. A Tabela 5.1 apresenta os resultados desta característica. Verificou-se que a 64,28% dos microrganismos selecionados apresentam-se como GRAM-positivos, ao passo que 35,72% são GRAM-negativos.

As características bioquímicas destes microrganismos são apresentadas na Tabela 5.2. Observa-se que a maioria dos microrganismos selecionados apresentam-se com atividade

de catalase positiva (96,43%), urease negativa (96,43%) e indol negativo (67,86%),. Deste modo percebe-se que a maioria dos microrganismos não são capazes de sintetizar uréia e formar amônia e de não degradar triptofano durante o seu metabolismo. JIRASRIPONGPUN *et al.* (2007) também selecionaram 4 bactérias e incluíram as características bioquímicas e obtiveram bactérias Gram negativas, com atividade de catalase positiva e com características de urease e indol diferenciada.

Tabela 5.1: Resultados da análise de coloração de GRAM e dos testes bioquímicos.

| Microrganismo | GRAM | Catalase | Urease | Indol |
|---------------|------|----------|--------|-------|
| Coratex-1 | + | + | + | + |
| Coratex-2 | + | + | - | + |
| Coratex-3 | + | + | - | + |
| Coratex-4 | + | + | - | - |
| Coratex-5 | + | + | - | + |
| Coratex-6 | + | + | - | + |
| Coratex-7 | + | + | - | + |
| Coratex-8 | + | + | - | - |
| Coratex-9 | + | + | - | - |
| Coratex-10 | + | + | - | + |
| Coratex-11 | + | + | - | + |
| Coratex-12 | + | + | - | + |
| Coratex-13 | + | + | - | + |
| Coratex-14 | - | + | - | + |
| Coratex-15 | + | + | - | + |
| Coratex-16 | - | + | - | - |
| Coratex-17 | - | + | - | + |
| Coratex-18 | - | + | - | + |
| Coratex-19 | + | + | - | + |
| Coratex-20 | - | + | - | + |
| Coratex-21 | - | + | - | + |
| Coratex-22 | - | + | - | + |
| Coratex-23 | - | + | - | + |
| Coratex-24 | + | + | - | + |
| Coratex-25 | + | + | - | + |
| Coratex-26 | - | + | - | + |
| Coratex-27 | - | - | - | + |
| Coratex-28 | + | + | - | + |

+ = positivo; - = negativo

Segundo OLUKANNI *et al.* (2006) os corantes azo e amino derivados constituem uma classe de compostos que não são biodegradáveis, e por isso podem inibir os microrganismos do lodo ativo. Por esta razão o isolamento de microrganismos aeróbicos para o uso em biotratamento de efluentes têxteis é considerada uma etapa importante.

5.2. Determinação das Concentrações dos Corantes

As Figuras 5.1 e 5.2 exibem os espectros UV/Vis da solução aquosa contendo os corantes de verde de Indanthren e preto de Diresul, respectivamente. Observa-se que os comprimentos de onda de máxima absorção são 647 e 365nm para verde de Indanthren e preto Diresul, respectivamente.

Com a determinação dos comprimentos de ondas máximos obteve-se a variação da absorbância para diferentes concentrações de corante (0-50ppm para verde de Indanthren e 0-120ppm para preto de Diresul), como mostra as Figuras 5.3 e 5.4. O ajuste linear gerou as equações 5.1 e 5.2, com coeficientes de correlação de 0,9935 e 0,9992 para verde de Indanthren e preto de Diresul, respectivamente.

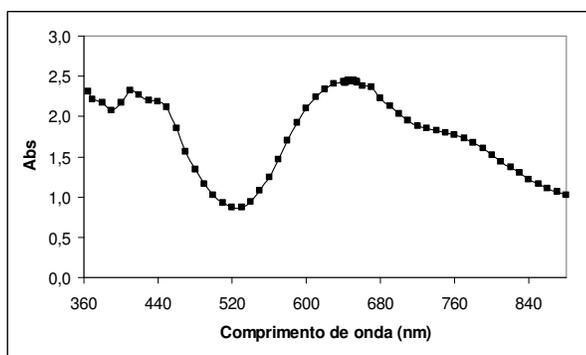


Figura 5.1: Variação da absorbância (Abs) em função do comprimento de onda para solução do corante verde de Indanthren a 100ppm.

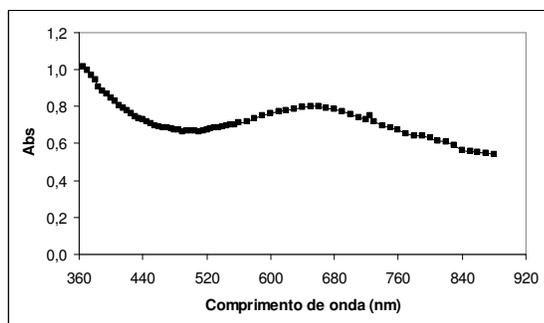


Figura 5.2: Variação da absorbância (Abs) em função do comprimento de onda para solução do corante preto de Diresul a 100ppm.

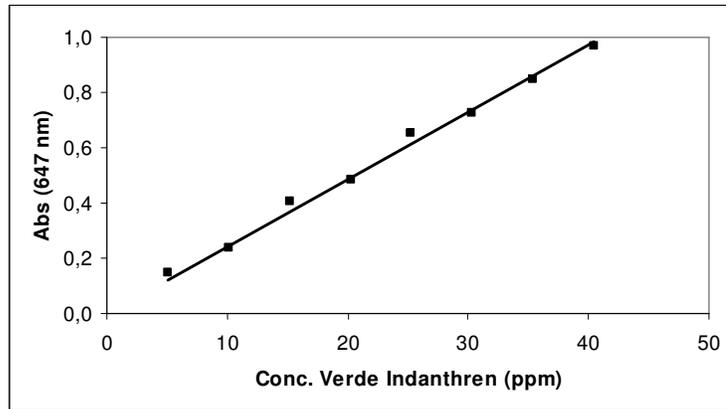


Figura 5.3: Curva padrão para o corante verde Indanthren

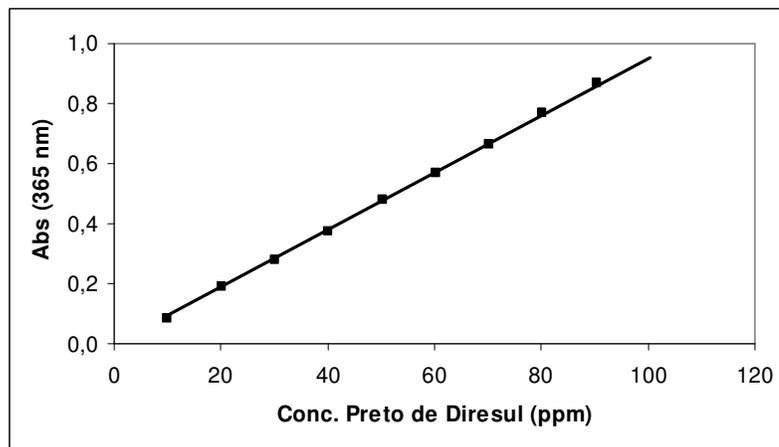


Figura 5.4: Curva padrão para o corante Preto Diresul

$$\text{Abs} = 0,0243C_{\text{verde Indanthren}} \quad (5.1)$$

$$\text{Abs} = 0,0095C_{\text{preto Diresul}} \quad (5.2)$$

Onde “A” é a absorvância da solução e “C” a concentração do corante em ppm.

5.3. Degradação Biológica do Efluente Sintético

O processo de degradação biológica do efluente foi avaliado por meio de processos fermentativos utilizando os microrganismos denominados Coratex-1 a Coratex-10 selecionado de efluente industrial contendo corante verde de Indanthren. Os resultados destas fermentações são apresentados nas Figuras 5.5 a 5.24.

Observa-se nas Figuras 5.5 e 5.6 que a remoção de cor e redução de DQO é contínua durante o processo de degradação biológico, apesar da desprezível redução da DQO do sistema. A remoção de cor foi de $51,37 \pm 0,29\%$ e a redução de DQO de $2,10 \pm 0,00\%$. Durante o crescimento microbiano observa-se uma fase de crescimento exponencial até 48h quando o microrganismo entrou em fase de crescimento estacionário, os valores de massa celular seca são pequenos tendo o máximo em $0,46 \pm 0,03\text{mg/L}$, sendo que este baixo crescimento pode ser atribuído à toxicidade do corante. O valor do pH do meio aumentou discretamente durante o processo fermentativo, como também foi observado por ORANUSI & OGUGBUE (2005)

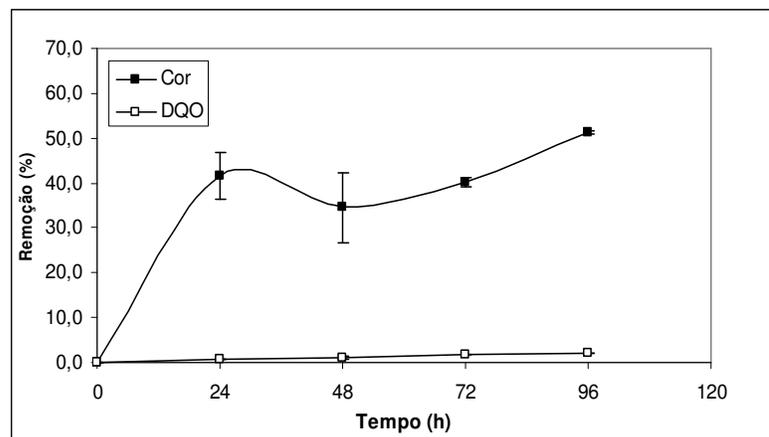


Figura 5.5: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-1.

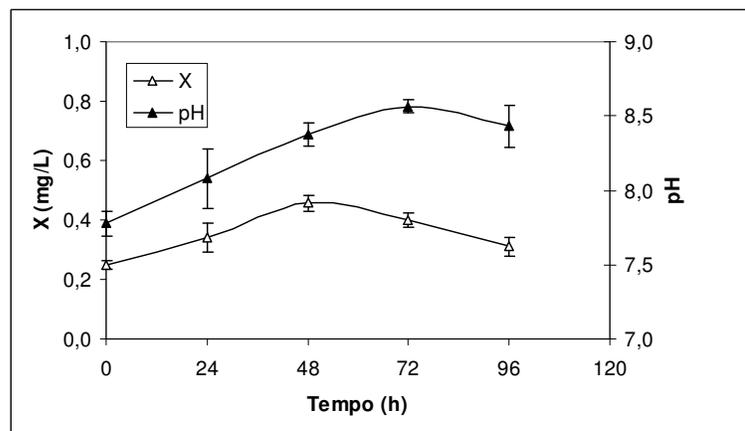


Figura 5.6: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-1.

Na degradação do efluente sintético utilizando o microrganismo Coratex-2 (Figuras 5.7 e 5.8), verifica-se a baixíssima redução da DQO do sistema, a qual foi inferior a $0,46 \pm 0,00\text{mg/L}$. Por outro lado, a remoção de cor atingiu valor de $55,90 \pm 5,34\%$ em 48h de fermentação. Esta máxima remoção ocorre na fase estacionária de crescimento microbiano, quando o pH do meio ficava abaixo de 8,0; JIRASRIPONGPUN *et al.* (2007) estudaram o efeito do pH na descoloração de meio contendo C.I. Reactive Red 195, e observaram que o pH neutro permite um descoloramento do meio de $93 \pm 3,51\%$ ao passo que o meio sem correção (pH = 7,14) apresenta descoloramento de apenas $71 \pm 2,36\%$.

A diminuição de coloração subsequente pode ser atribuída ao mecanismo empregado pelo microrganismo para metabolizar o corante. Provavelmente, o microrganismo absorve parte do corante para realizar a degradação e conseqüentemente utilizar esta fonte de carbono como nutriente (esta situação é verificada na prática pela coloração que a massa microbiana adquire após a centrifugação). Entretanto, parte do corante não é degradada e a depender da concentração, são provavelmente lançados novamente no meio.

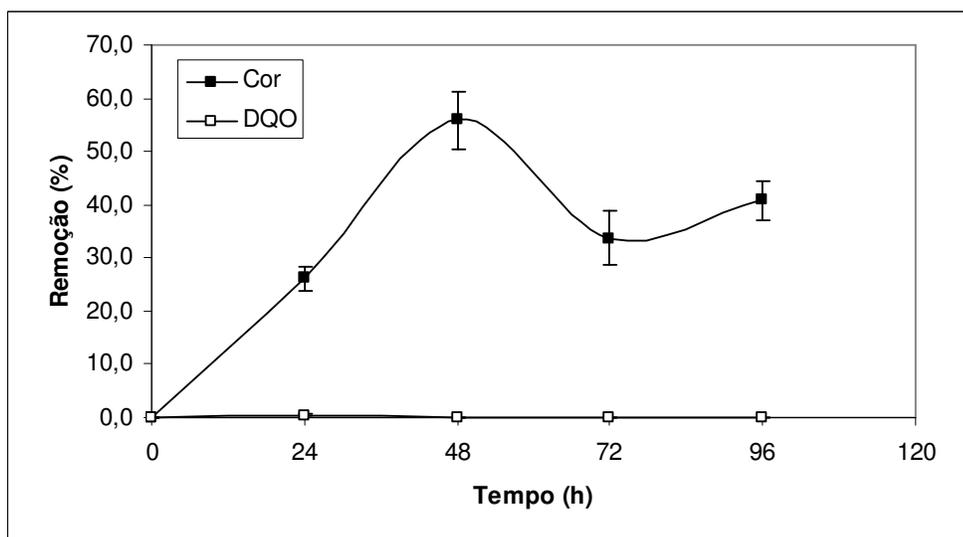


Figura 5.7: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-2.

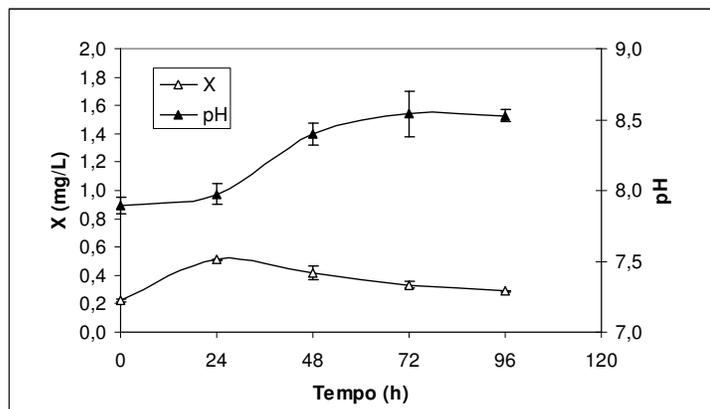


Figura 5.8: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-2.

A redução da DQO do meio fermentado pelo microrganismo denominado Coratex-3, ocorreu mais pronunciadamente ao final da fermentação ($15,16 \pm 0,00\%$) quando a concentração de massa microbiana era mais elevada ($0,38 \pm 0,05\text{mg/L}$), o que demonstra que a quantidade microbiana presente no processo influencia sobremaneira a degradação do corante. Por outro lado a remoção de cor ocorre nas primeiras 24h de processo fermentativo, quando o microrganismo está em fase exponencial de crescimento. MARTINS *et al.* (2001) obtiveram uma degradação de 83% do corante em uma quantidade de 400mg/L de biomassa. O valor do pH do meio estabiliza após 48h de processo fermentativo. Estas observações podem ser visualizadas nas Figuras 5.9 e 5.10.

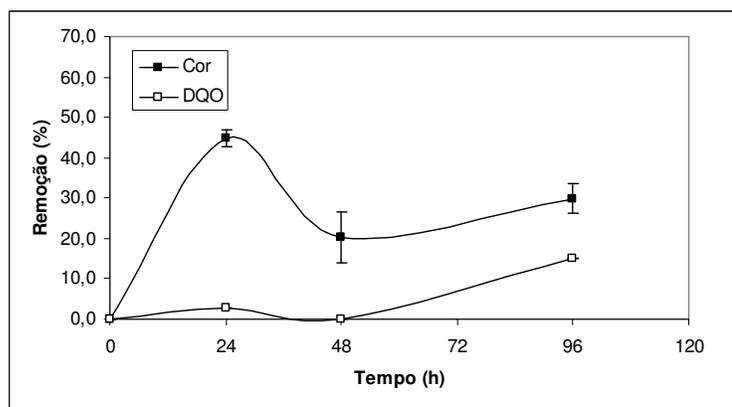


Figura 5.9: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-3.

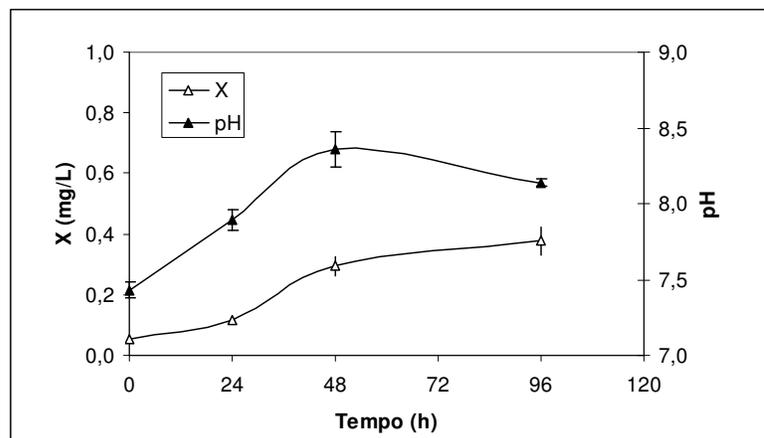


Figura 5.10: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-3.

O resultado do microrganismo Coratex-4, apresentou altos valores de degradação do corante. Esta observação é comprovada pela elevada remoção de cor do meio ($95,45 \pm 1,00\%$) e de redução de DQO ($62,73 \pm 23,43\%$), ambas ocorrendo às 96h de fermentação (Figura 5.10), ESPÍNDOLA *et al.* (2007), obtiveram uma degradação de corante RED-40 com fungos *Pleurotus sp.* de 88% em pH 4,5 3 de apenas 9,4% em pH 7,0; estes valores são confrontantes com os dados deste trabalho, haja vista que o percentual de remoção de cor é bastante elevado quando o pH do meio variava entre 7,5-8,2. Nesta etapa o microrganismo está em fase de morte de crescimento celular e os valores de pH são mais baixos que o inicial do processo (Figura 5.11).

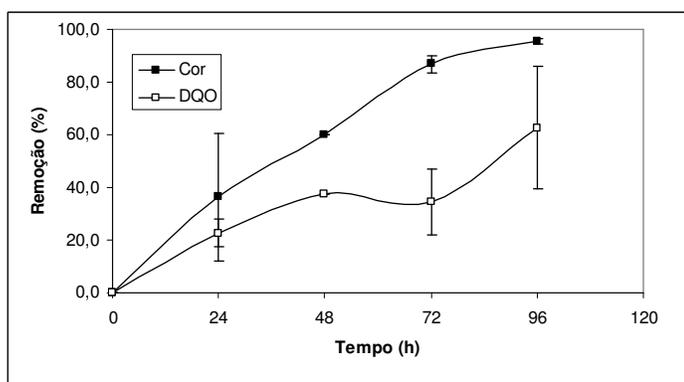


Figura 5.11: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-4.

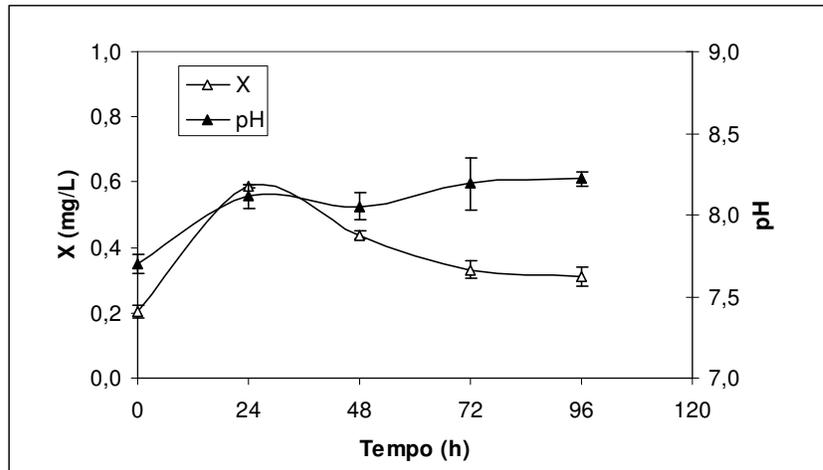


Figura 5.12: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-4.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os resultados do processo de degradação de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren pelo microrganismo Coratex-5. Observa-se que a maior remoção de cor ($23,98 \pm 3,29\%$) ocorreu ao final do processo fermentativo e durante a fase estacionária de crescimento celular e em valor de pH baixo. A redução de DQO atingiu um máximo às 48h de fermentação ($10,80 \pm 2,58\text{mg/L}$), entretanto não difere da medida realizada às 96h ($8,60 \pm 0,00\text{mg/L}$).

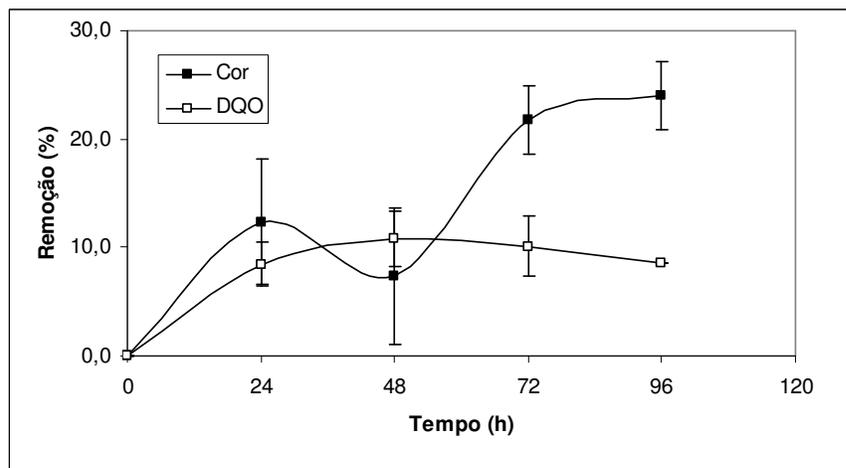


Figura 5.13: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-5.

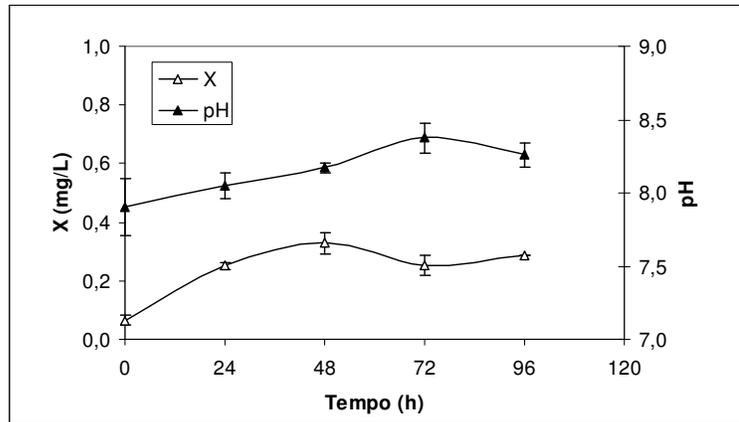


Figura 5.14: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-5.

Na fermentação utilizando o microrganismo Coratex-6 observa-se uma contínua descoloração do meio de cultura, e novamente o efeito de absorção do corante pelo microrganismo e subsequente eliminação no meio pela porção não metabolizada, tendo o máximo de remoção ocorrendo em 48h de fermentação ($55,90 \pm 5,34\%$). A redução de DQO foi contínua e atingiu o máximo ao final da fermentação ($35,61 \pm 0,00$), como mostra a Figura 5.15. Estes valores foram obtidos na fase estacionária de crescimento celular, o pH do meio tornou-se mais básico com o andamento do processo fermentativo (Figura 5.16)

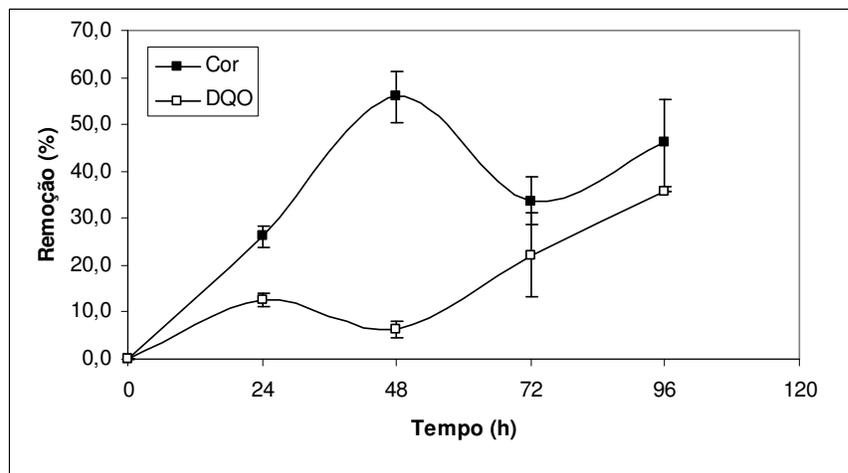


Figura 5.15: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-6.

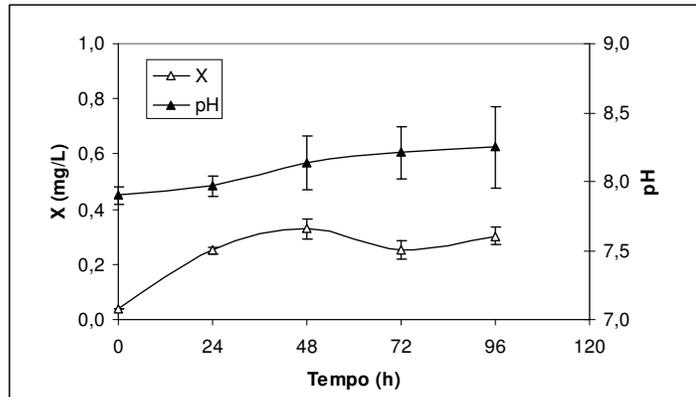


Figura 5.16: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-6.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram os resultados para o acompanhamento da fermentação para degradação do efluente sintético utilizando o microrganismo denominado Coratex-7. A remoção de cor do meio foi rápida e praticamente ocorreu nas primeiras 24h de fermentação JIRASRIPONGPUN *et al.* (2007) observaram que todas os microrganismos selecionados *Enterobacter* sp., *Serratia* sp., *Yersinia* sp. e *Erwinia* sp. apresentaram um perfil de descoloramento do meio similar, com aumento inicial nas primeiras 24h e entrando em estado estacionário de produção (50-60%).

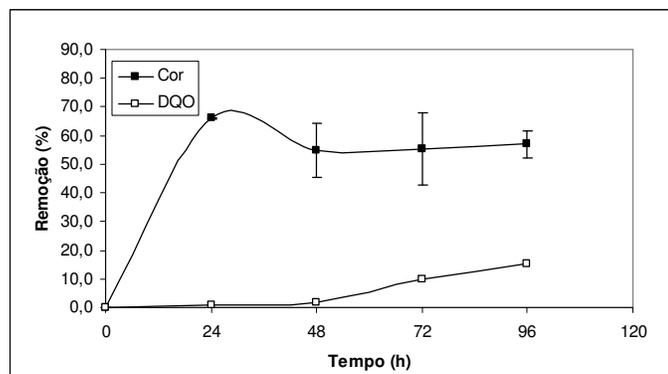


Figura 5.17: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-7.

Já a redução de DQO ocorreu apenas com o crescimento microbiano. Este microrganismo sofreu o impacto da presença do corante, tendo uma redução da concentração da massa celular seca nas primeiras 24h de fermentação, o que gerou uma fase exponencial de

24h e uma fase estacionária de crescimento ocorrendo após 72h. O pH da fermentação também aumentou com a produção da massa celular.

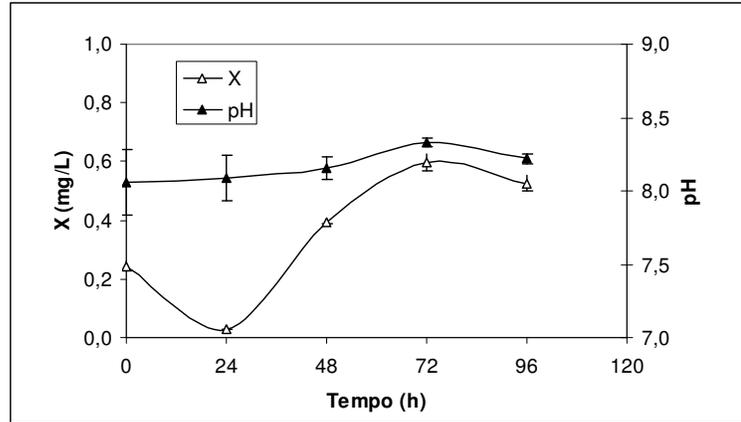


Figura 5.18: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-7.

A utilização do microrganismo denominado Coratex-8 em fermentação utilizando efluente sintético contendo corante verde de Indanthren mostra uma nítida absorção do corante e eliminação do corante não metabolizado. A maior remoção ocorre nas primeiras 24h de fermentação ($58,00 \pm 6,16\%$), tempo também onde foi verificada a máxima remoção da DQO ($4,01 \pm 0,00\%$). Neste intervalo observa-se a redução da massa celular seca, provavelmente devido a morte microbiana causada pela absorção do corante. O pH do sistema permaneceu praticamente inalterado durante o processo.(Figuras 5.19 e 5.20)

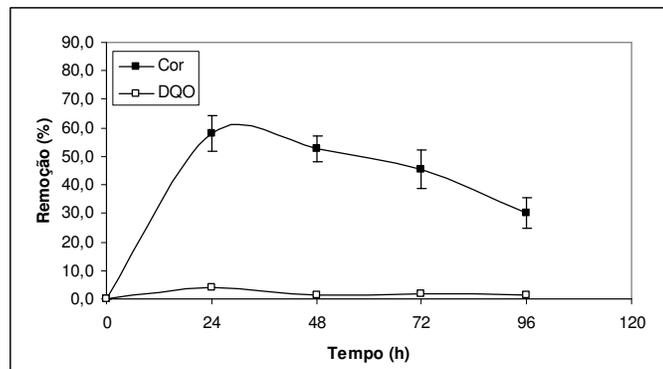


Figura 5.19: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-8.

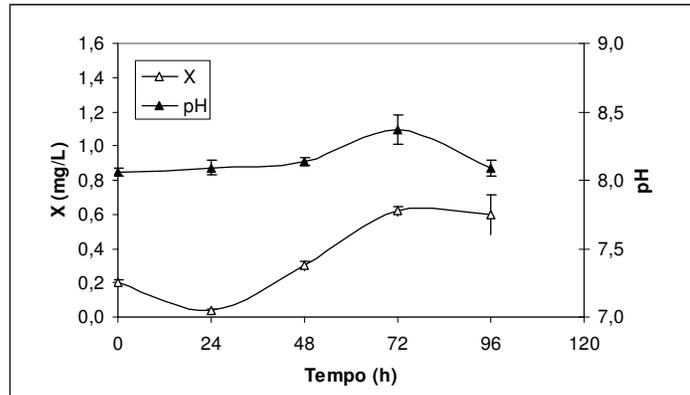


Figura 5.20: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-8.

A Figura 5.21 mostra o acompanhamento da remoção da cor e redução da DQO em meio contendo efluente sintético utilizando corante verde de Indanthren. Observa-se que a remoção de cor foi contínua e teve o máximo ocorrendo ao final da fermentação ($41,99 \pm 12,02\%$), já a DQO foi reduzida em maior quantidade nas primeiras 24h de fermentação ($14,42 \pm 7,62\%$). Pela Figura 5.22 verifica-se que a máxima remoção de cor ocorreu na fase estacionária e a redução de DQO ocorre na fase exponencial de crescimento celular (24 a 72h), os valores de pH diminuíram e mantiveram-se próximo de 8,0.

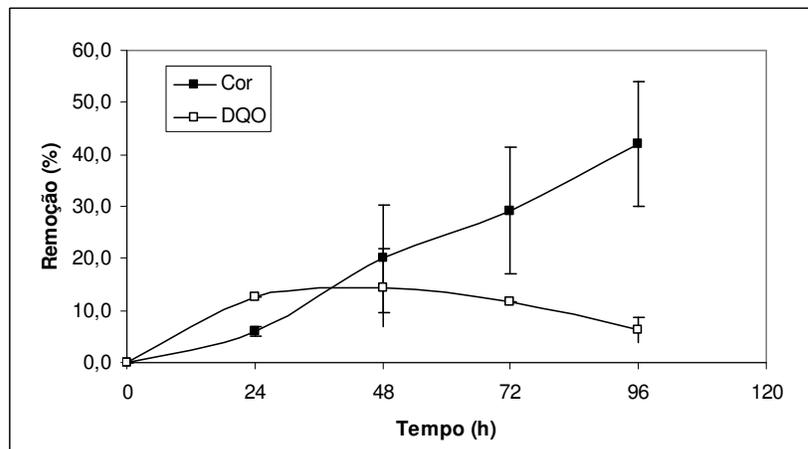


Figura 5.21: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-9.

A grande degradação do corante, observada por meio da redução da cor do meio, ocorrendo nas primeiras 24h de fermentação para as fermentações com os microrganismos Coratex-7 e Coratex-8, também foi observada por TOGO *et al.* (2008) em processos de descolorimento de Orange II por bactérias redutoras de sulfato em biodigestor. Neste trabalho nas primeiras 24h foi observada uma fase Lag de crescimento microbiano, nos resultados do presente estudo a concentração de massa celular chega inclusive a diminuir, frente ao impacto da presença do corante, que era a única fonte de carbono do meio.

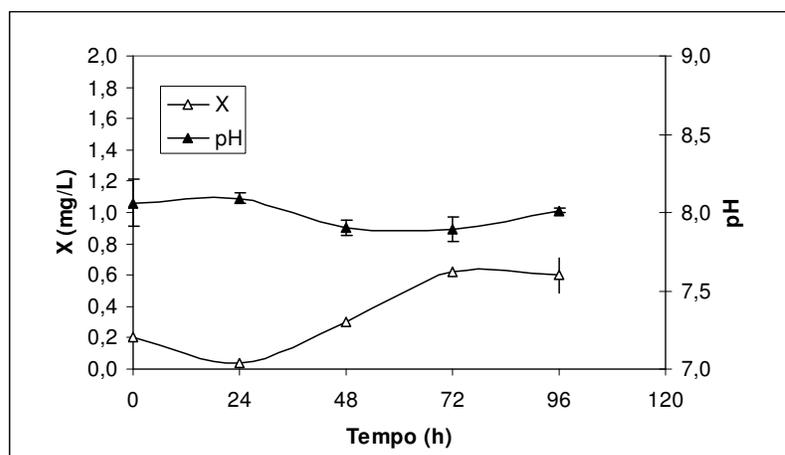


Figura 5.22: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-9.

A Figura 5.23 mostra que a remoção de cor e redução de DQO do meio contendo efluente sintético e corante verde de Indanthren, quando fermentada com microrganismo denominado Coratex 10. Pode-se observar que a remoção de cor é contínua e máxima ocorrendo ao final da fermentação ($38,24 \pm 3,06\%$), já a redução de DQO apesar de atingir máximo em 24h de fermentação ($23,11 \pm 1,43\%$) diminui com o andamento do processo fermentativo, este fato pode ser atribuído aos compostos metabólitos produzidos durante a degradação do corante serem, provavelmente mais tóxicos que o próprio corante.

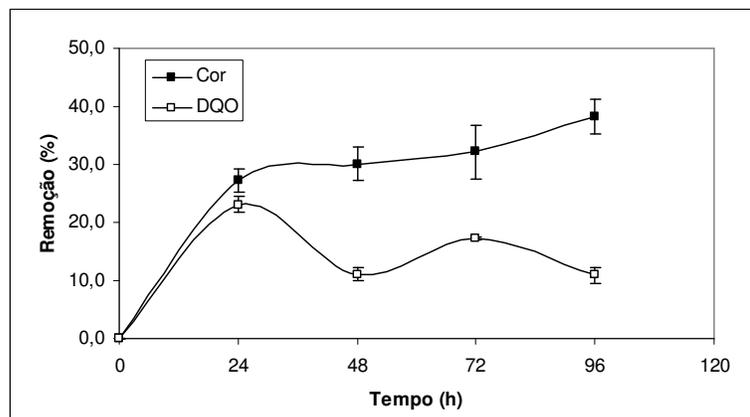


Figura 5.23: Resultados da remoção de cor e redução de DQO para efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-10.

O microrganismo apresenta uma fase LAG muito longa 24h demonstrando a falta de adaptação do microrganismo ao meio, a medida que o microrganismo cresce ocorre a diminuição do pH (Figura 5.24).

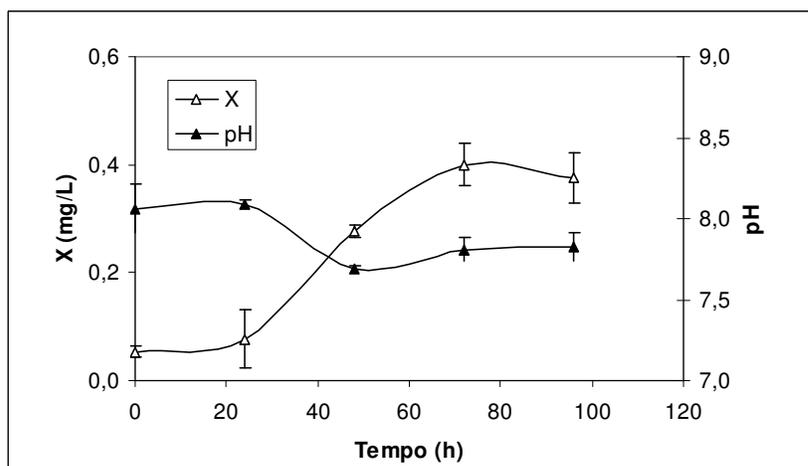


Figura 5.24: Resultados da massa celular seca e valor de pH na degradação de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren a 10ppm, sob agitação de 100rpm e à temperatura de 37°C e inoculado com Coratex-10.

A Tabela 5.2 apresenta os melhores resultados para remoção de cor redução de DQO e massa celular seca. Cada microrganismo apresenta uma característica diferenciada de degradação do corante, sendo o microrganismo Coratex-4, o que melhor apresentou estas remoções ($95,45 \pm 1,00\%$ e $62,73 \pm 23,43\%$, para cor e DQO). Como critério de escolha para o processo combinado estabeleceu-se a remoção de cor acima de 50% e a redução de DQO de

30%. Assim os microrganismos selecionados foram o Coratex-4 e o Coratex-6. OLUKANNI *et al.* (2006) isolaram 24 bactérias e observaram uma remoção de DQO entre 19,85% e 63,58% utilizando microrganismos do gênero *Bacillus*, já a remoção de cor variou entre 17,91% (*Staphylococcus* sp.) e 47,73% (*Acinetobacter* sp.). Já KAPDAM *et al.* (2000) verificaram que a remoção de cor dos sistemas contendo Everzol Turquoise Blue G por *Cândida versicolor* foi completa quando a concentração deste corante era de 500ppm, e o aumento da concentração diminuía a remoção de cor do sistema. Ainda verificaram que meio contendo glicose e uréia como fonte de carbono e nitrogênio eram os mais adequados para o tratamento.

Tabela 5.2: Melhores valores encontrados nas fermentações para cada microrganismos em diferente tempo de processo.

| Microrganismo | Remoção de Cor (%) | Redução da DQO (%) | X (mg/L) |
|---------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Coratex-1 | 51,37 ± 0,29 (96h) | 2,10 ± 0,00 (96h) | 0,46 ± 0,03 (48h) |
| Coratex-2 | 55,90 ± 5,34 (48h) | 0,47 ± 0,00 (24h) | 0,51 ± 0,01 (24h) |
| Coratex-3 | 44,83 ± 1,96 (24h) | 15,16 ± 0,00 (96h) | 0,38 ± 0,05 (96h) |
| Coratex-4 | 95,45 ± 1,00 (96h) | 62,73 ± 23,43 (96h) | 0,31 ± 0,03 (96h) |
| Coratex-5 | 23,98 ± 3,29 (96h) | 10,80 ± 2,58 (48) | 0,33 ± 0,04 (48h) |
| Coratex-6 | 55,90 ± 5,34 (48h) | 35,61 ± 0,00 (96h) | 0,33 ± 0,04 (48h) |
| Coratex-7 | 65,99 ± 0,17 (24h) | 15,25 ± 0,00 (96h) | 0,60 ± 0,03 (72h) |
| Coratex-8 | 58,00 ± 6,16 (24h) | 4,01 ± 0,00 (24h) | 0,62 ± 0,03 (96h) |
| Coratex-9 | 41,99 ± 12,02 (96h) | 14,42 ± 7,62 (48h) | 0,62 ± 0,03 (96h) |
| Coratex-10 | 38,24 ± 3,06 (96h) | 23,11 ± 1,43 (24h) | 0,40 ± 0,04 (72h) |

A variação da capacidade de remoção de cor e redução da DQO do sistema pode esta relacionada ao metabolismo microbiano, mais especificamente a capacidade de produção de enzimas azo-redutases, peroxidases e redutases, as quais promoveriam a ação degradativa da molécula do corante. PARSHETTI *et al.* (2006) utilizaram *Kocuria rosea* MTCC 1532 para a degradação de corantes têxteis e observaram que no processo de descoloramento, o qual chegou a 100% quando ocorria presença de enzimas redutases.

5.4. Tratamento do Efluente Sintético por Processo Oxidativo Avançado

Neste tópico serão apresentados os resultados dos procedimentos de tratamento de efluente sintético por meio de aplicação de processo oxidativo avançado: processo Fenton, Fenton heterogêneo e Foto-Fenton, utilizando corante verde de Indanthren e preto de Diresul.

5.4.1. Processo Fenton

Foi aplicado o procedimento do planejamento fatorial com aplicação da metodologia de superfície de resposta. Os resultados das remoções de cor, de DQO e percentagem de sedimentação em 180 min de procedimentos são apresentados.

5.4.1.1. Verde de Indanhtren

As Figuras 5.25 a 5.28 apresentam os resultados do acompanhamento do processo Fenton para o tratamento do efluente contendo corante verde de Indanthren. Os experimentos utilizando pH 1,0; que correspondem aos experimentos de 1 a 4 do planejamento fatorial 2^3 , segundo a Tabela 5.3, são mostrados na Figura 5.25. Nos experimentos 01 a 04 (Figura 5.25 A a D, respectivamente) não foi observado nenhuma redução de DQO e formação de precipitado quando variou-se as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} . Já a remoção de cor foi claramente dependente destas concentrações, sendo os maiores valores encontrados para a concentração de 1000ppm e 2000ppm de H_2O_2 e Fe^{+2} (4,75%), o que significa uma tímida remoção de coloração do efluente.

Os experimentos 05 a 08 foram conduzidos a pH 5,0, com variação da concentração de H_2O_2 e Fe^{+2} (Tabela 5.3 e Figura 5.26). Verifica-se que o aumento do valor de pH favoreceu a remoção de cor e redução da DQO do sistema. O aumento da concentração de H_2O_2 promoveu a remoção de cor do sistema. Nos experimentos onde a concentração de Fe^{+2} era maior que a de H_2O_2 ocorreu maior formação de precipitado, isto foi ao fato desta condição promover o processo de coagulação. As maiores remoções de cor foram obtidas à 1000ppm de H_2O_2 e 400ppm de Fe^{+2} (93,01%), já a redução de DQO foi maior nas concentrações de 200ppm de H_2O_2 e 400ppm de Fe^{+2} (15,35%).

Os experimentos de 09 a 14 representam os pontos centrais do planejamento de experimentos (Figura 5.27). Nestes os valores de pH foi de 3,0, e observou-se as maiores remoções de cor e redução de DQO ($94,66 \pm 1,26\%$ e $65,62 \pm 2,40\%$, respectivamente), a precipitação nestes sistemas foi de $5,92 \pm 0,58\%$. Estes valores indicam que o ponto central é o que propicia as melhores respostas de tratamento do sistema proposto.

Tabela 5.3: Resultados para aplicação do processo Fenton no tratamento de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren utilizando Planejamento fatorial 2³.

| Ensaio | X ₁ | x ₂ | x ₃ | C _{H2O2} (ppm) | C _{Fe+2} (ppm) | pH | % Remoção Cor | % Remoção DQO | Precipitado (% v/v) |
|--------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|---------------|---------------|---------------------|
| 01 | -1 | -1 | -1 | 200 | 400 | 1 | 0,95 | 0,00 | 0,0 |
| 02 | +1 | -1 | -1 | 1000 | 400 | 1 | 1,18 | 0,00 | 0,0 |
| 03 | -1 | +1 | -1 | 200 | 2000 | 1 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
| 04 | +1 | +1 | -1 | 1000 | 2000 | 1 | 6,19 | 0,00 | 0,0 |
| 05 | -1 | -1 | +1 | 200 | 400 | 5 | 59,10 | 15,35 | 14,0 |
| 06 | +1 | -1 | +1 | 1000 | 400 | 5 | 93,01 | 0,00 | 6,0 |
| 07 | -1 | +1 | +1 | 200 | 2000 | 5 | 73,29 | 13,60 | 13,0 |
| 08 | +1 | +1 | +1 | 1000 | 2000 | 5 | 86,08 | 59,64 | 7,0 |
| 09 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 95,02 | 67,67 | 6,0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 94,14 | 60,55 | 5,5 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 95,45 | 66,58 | 6,5 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 95,74 | 66,32 | 6,5 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 95,06 | 66,29 | 6,0 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 94,72 | 66,30 | 5,0 |
| 15 | -1,68 | 0 | 0 | 72 | 1200 | 3 | 83,58 | 19,59 | 6,0 |
| 16 | +1,68 | 0 | 0 | 1272 | 1200 | 3 | 94,36 | 34,45 | 4,0 |
| 17 | 0 | -1,68 | 0 | 600 | 144 | 3 | 67,49 | 42,42 | 2,0 |
| 18 | 0 | +1,68 | 0 | 600 | 2544 | 3 | 91,88 | 71,45 | 1,5 |
| 19 | 0 | 0 | -1,68 | 600 | 1200 | 0,36 | 0,00 | 39,41 | 1,5 |
| 20 | 0 | 0 | +1,68 | 600 | 1200 | 6,36 | 93,55 | 76,72 | 7,0 |

YETILMEZSOY & SAKAR (2007) observaram que o melhor valor de pH para a remoção de cor e redução de DQO de efluente industrial foi o valor 3,0; e que aumento deste valor acima de 5,0 e diminuição para níveis de 2,0 prejudicava as remoções anteriormente citadas. Desta mesma forma LIU *et al.* (2007) encontraram valores ótimos de pH entre 3 e 4, o que está dentro dos valores encontrados neste trabalho.

Os pontos axiais ou estrela do planejamento fatorial são representados pelos experimentos 15 a 20, com os resultados apresentados na Figura 5.28. Nestes experimentos as remoções de cor ficaram abaixo das observadas no ponto central, sendo o maior valor encontrado 94,36 (1808ppm de H₂O₂, 1200ppm de Fe⁺² e pH 3), já a redução de DQO foi aumentada quando utilizou-se o maior valor de pH (6,36) rendendo um percentual de 76,72 (600ppm de H₂O₂, 1200ppm de Fe⁺²). Os percentuais de sedimentação variaram entre 1,5 e 7,0%.

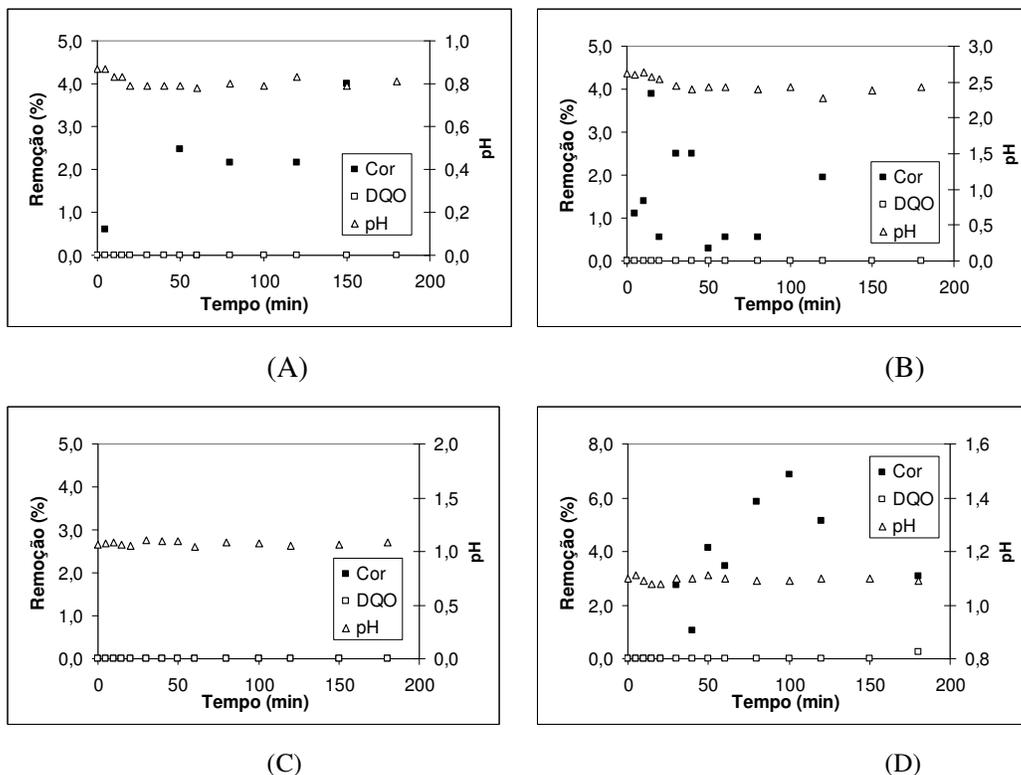


Figura 5.25: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 01, 02, 03 e 04 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren.

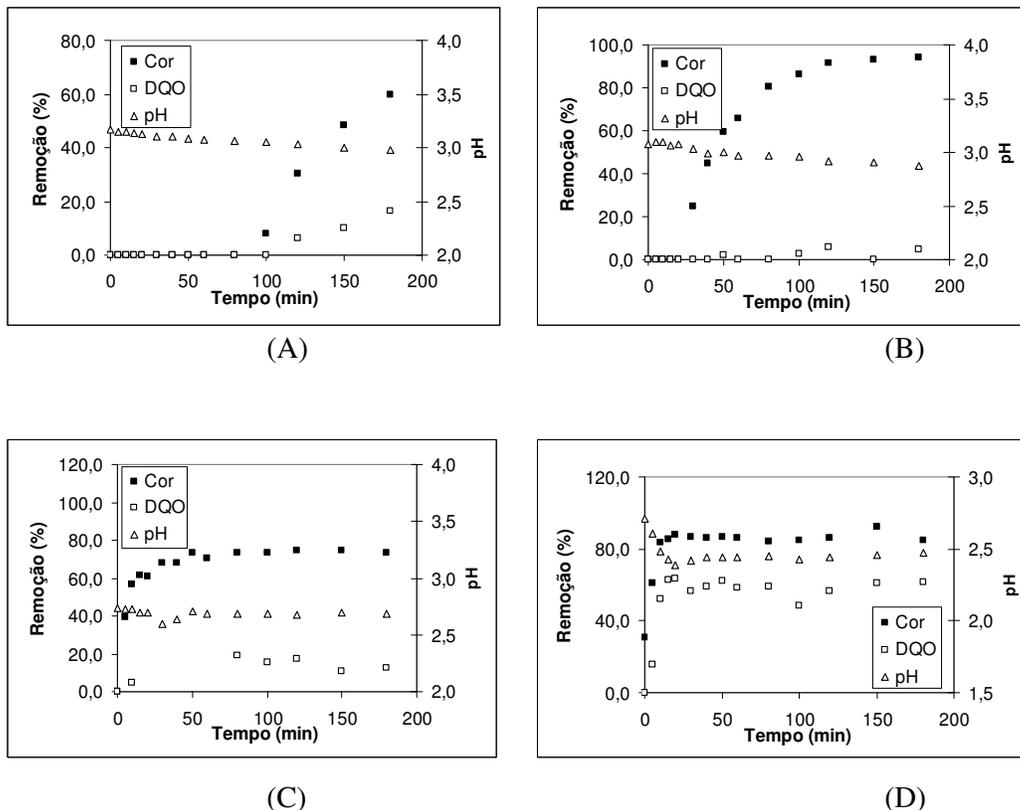
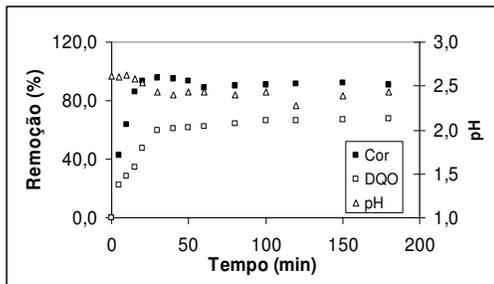


Figura 5.26: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 05, 06, 07 e 08 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren

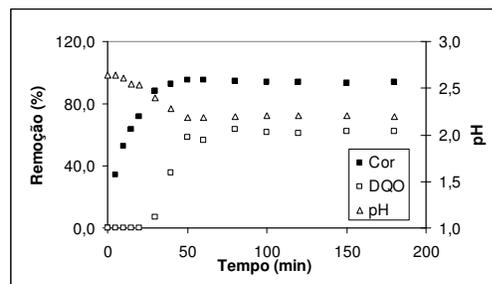
Segundo MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN (2004) atribui a diminuição da remoção da coloração em valores de pH acima de 3,0 à coagulação dos complexo de hidróxido de Fe^{+3} durante a reação, e abaixo de 3,0 esta limitação é devida ao efeito de escassez do íon H^+ .

Nos experimentos do tratamento efluente sintético contendo verde de Indanthren os valores de H_2O_2 oscilaram, nos experimentos com remoção de cor maior que 90% e de DQO maior que 60%, entre 3,88% (exp 9) e 0,98% (exp 13) com média de $1,64 \pm 0,94$ (Tabela 5.4).

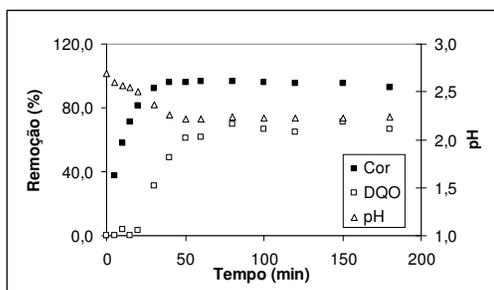
O aspecto visual da remoção de cor de cada experimento do processo Fenton utilizando o corante verde de Indanthren pode ser visualizado na Tabela 5.5. Pode-se notar, que apesar da mudança de coloração ocorrida, em alguns experimentos a tonalidade do efluente tratado passa de verde a amarelo, pela presença dos íons ferro..



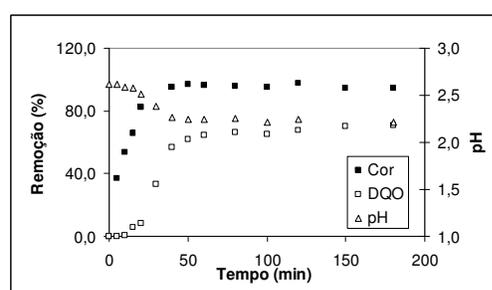
(A)



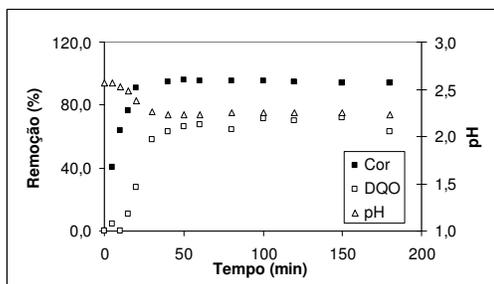
(B)



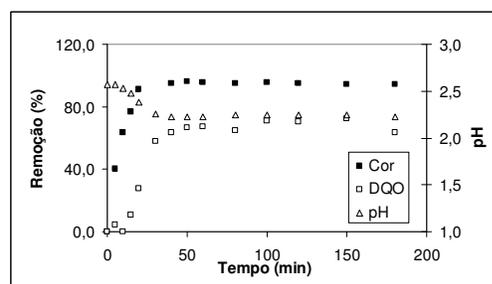
(C)



(D)

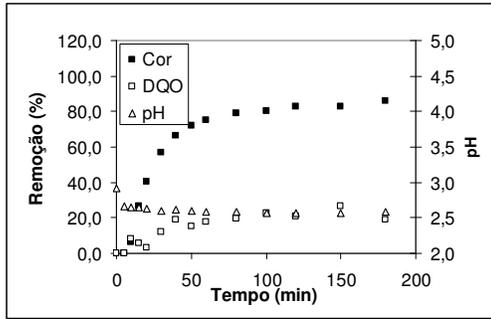


(E)

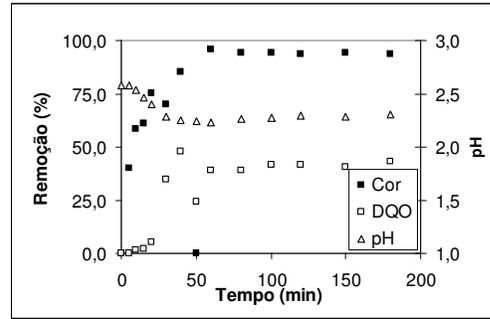


(F)

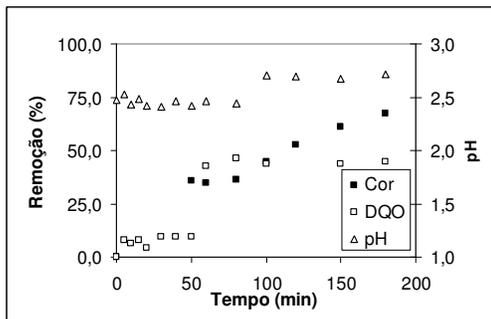
Figura 5.27 Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 09, 10, 11, 12, 13 e 14 (pontos centrais) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren.



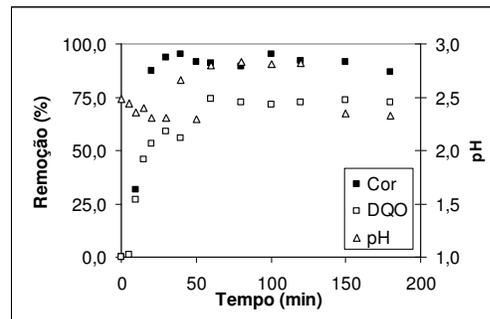
(A)



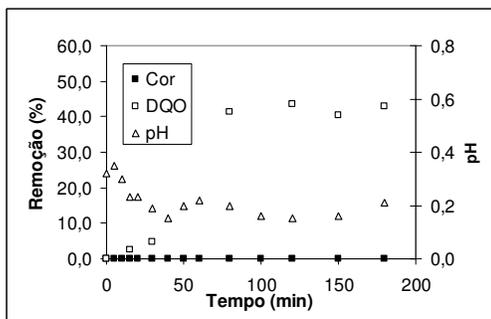
(B)



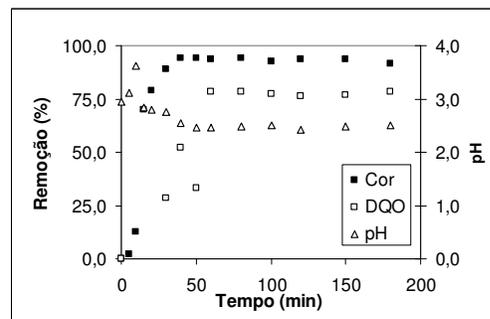
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 5.28: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 15, 16, 17, 18, 19 e 20 (pontos axiais ou estrela) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo verde de Indanthren.

Tabela 5.4: Percentual de peróxido residual nos experimentos do processo Fenton contendo verde de Indanthren.

| Experimento | H ₂ O ₂ inicial (ppm) | H ₂ O ₂ final (ppm) | H ₂ O ₂ remanescente (%) |
|-------------|---|---|--|
| 01 | 200 | 26,27 | 13,14 |
| 02 | 100 | 75,59 | 75,59 |
| 03 | 200 | 30,04 | 15,02 |
| 04 | 1000 | 36,47 | 3,65 |
| 05 | 200 | 19,64 | 9,82 |
| 06 | 1000 | 44,46 | 4,45 |
| 07 | 200 | 7,21 | 3,61 |
| 08 | 1000 | 17,02 | 1,70 |
| 09 | 600 | 23,29 | 3,88 |
| 10 | 600 | 11,61 | 1,94 |
| 11 | 600 | 7,06 | 1,18 |
| 12 | 600 | 6,04 | 1,01 |
| 13 | 600 | 5,90 | 0,98 |
| 14 | 600 | 7,31 | 1,22 |
| 15 | 208 | 10,0 | 4,81 |
| 16 | 1808 | 10,0 | 0,55 |
| 17 | 600 | 10,0 | 1,67 |
| 18 | 600 | 10,0 | 1,67 |
| 19 | 600 | 10,0 | 1,67 |
| 20 | 600 | 10,0 | 1,67 |

Aplicando o planejamento de experimentos as variáveis significativas em nível de 90% foi o valor do pH e a interação quadrática para a variável concentração de Fe⁺², as quais foram significativas para a construção do modelo (Tabela 5.6).

O modelo para a região em estudo é representado pela equação 5.3, na qual R_{cor} representa a remoção de cor, o ajuste do modelo apresenta uma correlação linear igual a 0,8773 também é expressa pela ANOVA apresentada na Tabela 5.7.

$$R_{Cor} = 96,24 + 5,22x_1 - 8,64x_1^2 + 3,83x_2 - 11,94x_2^2 + 33,74x_3 - 23,59x_3^2 - 1,89x_1x_2 + 5,03x_1x_3 + 0,40x_2x_3 \quad (5.3)$$

Com o modelo ajustado e os gráficos das interações entre as variáveis dependentes e as respostas foram bem escolhidos, as maiores remoções ocorreram no experimento do ponto central. A Figura 5.29 apresenta a superfície de resposta e as curvas de contorno.

Tabela 5.5: Aspecto visual da remoção de cor no processo Fenton, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 6 pontos centrais e pontos axiais ou estrela.

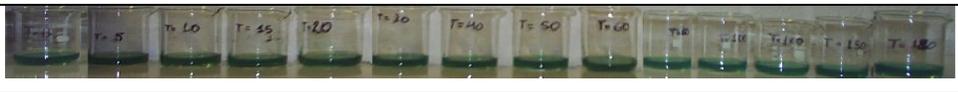
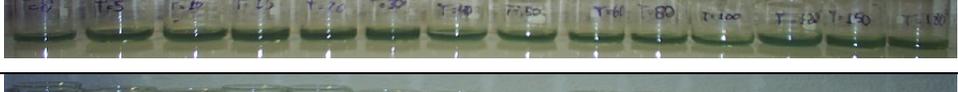
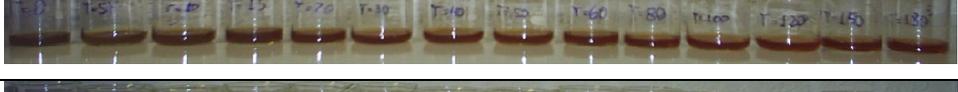
| Exp | Aspecto visual |
|-------|--|
| 01 |  |
| 02 |  |
| 03 |  |
| 04 |  |
| 05 |  |
| 06 |  |
| 07 |  |
| 08 |  |
| 09-14 |  |
| 15 |  |
| 16 |  |
| 17 |  |
| 18 |  |
| 19 |  |
| 20 |  |

Tabela 5.6: Efeitos calculados para a remoção de cor adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren.

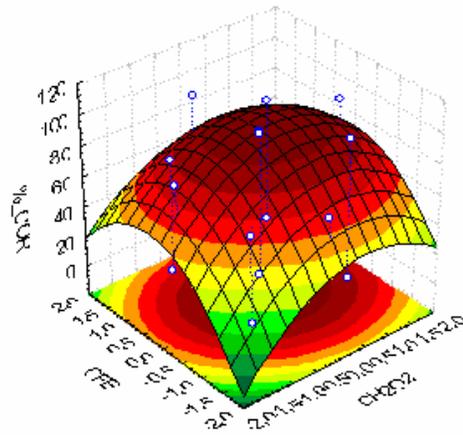
| Variável Independente | Estimativa de Efeito | Erro padrão | Valores de p |
|-------------------------|----------------------|-------------|--------------|
| Média Global | 96,24* | 8,83* | 0,00* |
| x_1 (conc. H_2O_2) | 10,44 | 10,70 | 0,35 |
| $(x_1)^2$ | -17,29 | 10,72 | 0,14 |
| x_2 (conc Fe^{+2}) | 7,66 | 10,70 | 0,49 |
| $(x_2)^2$ | -23,87* | 10,71* | 0,05* |
| x_3 (pH) | 67,47* | 10,70* | 0,00* |
| $(x_3)^2$ | -47,19* | 10,72* | 0,00* |
| x_1x_2 | -3,79 | 13,98 | 0,79 |
| x_1x_3 | 10,07 | 13,98 | 0,49 |
| x_2x_3 | 0,80 | 13,98 | 0,96 |

* $p \leq 0,10$

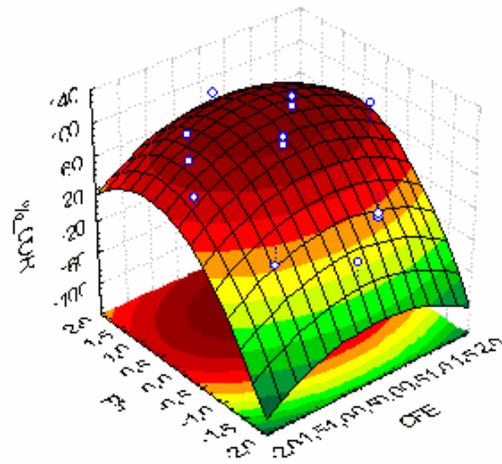
Tabela 5.7: Análise de variância para a remoção de cor em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren

| Efeito | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Valores de F | Valores de p |
|---------------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------|--------------|
| x_1 (H_2O_2) | 371,85 | 1 | 371,85 | 0,95 | 0,35 |
| x_1^2 | 1017,11 | 1 | 1017,11 | 2,60 | 0,14 |
| x_2 (Fe^{+2}) | 200,43 | 1 | 200,43 | 0,51 | 0,49 |
| x_2^2 | 1938,44* | 1 | 1938,44* | 4,96* | 0,05* |
| x_3 (pH) | 15529,59* | 1 | 15529,59* | 39,74* | 0,00* |
| x_3^2 | 7576,24* | 1 | 7576,24* | 19,39* | 0,00* |
| x_1x_2 | 28,73 | 1 | 28,73 | 0,07 | 0,79 |
| x_1x_3 | 202,81 | 1 | 202,81 | 0,52 | 0,49 |
| x_2x_3 | 1,28 | 1 | 1,28 | 0,03 | 0,96 |
| Erro | 3517,04 | 10 | 390,78 | - | - |
| Erro total | 28671,22 | 19 | - | - | - |

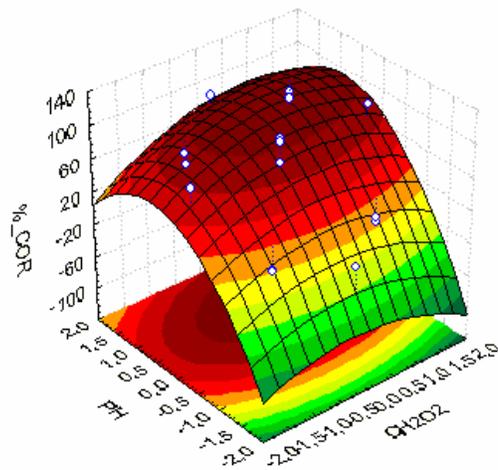
* $p \leq 0,10$; $r^2 = 0,8773$



(A)



(B)



(C)

Figure 5.29: Superfície de resposta e curva de contorno para a remoção de cor de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante verde Indanthren como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C).

Aplicando o planejamento a redução de DQO, foi verificado que a variável pH e as interações quadráticas das variáveis H₂O₂ e Fe⁺² foram significativas em nível de 90% de confiança (Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Efeitos calculados para a redução de DQO adotando a variação dos fatores concentrações de H₂O₂ e Fe⁺² e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren.

| Variável Independente | Estimativa de Efeito | Erro padrão | Valores de p |
|---|----------------------|-------------|--------------|
| Média Global | 66,79* | 8,59* | 0,00* |
| x ₁ (conc. H ₂ O ₂) | 8,16 | 11,41 | 0,49 |
| (x ₁) ² | -42,22* | 11,12* | 0,00* |
| x ₂ (conc Fe ⁺²) | 15,63 | 11,41 | 0,20 |
| (x ₂) ² | -21,02* | 11,12* | 0,09* |
| x ₃ (pH) | 22,17* | 11,41* | 0,08* |
| (x ₃) ² | -20,22* | 11,12* | 0,10* |
| x ₁ x ₂ | 15,35 | 14,90 | 0,33 |
| x ₁ x ₃ | 7,67 | 14,90 | 0,62 |
| x ₂ x ₃ | 14,47 | 14,90 | 0,35 |

*p ≤ 0,10

O modelo para a região em estudo é representado pela equação 5.4, apresentando uma correlação linear igual a 0,7293. Essa correlação também é expressa pela ANOVA apresentada na Tabela 5.9.

$$R_{DQO} = 66,79 + 2,04x_1 - 10,56x_1^2 + 3,9x_2 - 5,264x_2^2 + 5,54x_3 - 5,06x_3^2 - 3,84x_1x_2 + 1,92x_1x_3 + 3,620x_2x_3 \quad (5.4)$$

Com o modelo ajustado e os gráficos das interações entre as variáveis dependentes e as respostas (Figura 5.30), observa-se que os valores centrais para a concentração de peróxido de hidrogênio, os valores mais altos de pH e concentrações de íons ferroso intermediárias e altas são as que geram as maiores remoções de DQO.

Tabela 5.9: Análise de variância para a remoção de DQO em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren

| Efeito | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Valores de F | Valores de p |
|--|-----------------|--------------------|------------------|--------------|--------------|
| x_1 (H ₂ O ₂) | 227,01 | 1 | 227,01 | 0,51 | 0,49 |
| x_1^2 | 6402,75* | 1 | 6402,75* | 14,42* | 0,00* |
| x_2 (Fe ⁺²) | 833,76 | 1 | 833,76 | 1,88 | 0,20 |
| x_2^2 | 1587,59* | 1 | 1587,59* | 3,58* | 0,09* |
| x_3 (pH) | 1677,04* | 1 | 1677,04* | 3,78* | 0,08* |
| x_3^2 | 1468,97* | 1 | 1468,97* | 3,31* | 0,10* |
| x_1x_2 | 471,09 | 1 | 471,09 | 1,06 | 0,33 |
| x_1x_3 | 117,74 | 1 | 117,74 | 0,26 | 0,62 |
| x_2x_3 | 418,91 | 1 | 418,91 | 0,94 | 0,35 |
| Erro | 4438,66 | 10 | 443,87 | - | - |
| Erro total | 16394,72 | 19 | - | - | - |

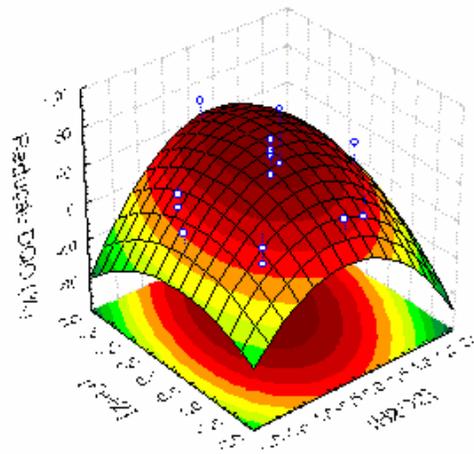
* $p \leq 0,10$; $r^2 = 0,7293$

Aplicando a metodologia da superfície de resposta a variável percentagem de sedimentação, observou-se que as variáveis independentes estatisticamente significativas a um nível de significância de 90% foram a concentração de H₂O₂ e valor de pH, a interação quadrática da concentração de Fe⁺² e a interação entre a concentração de H₂O₂ e valor do pH, como pode ser observado pela Tabela 5.10.

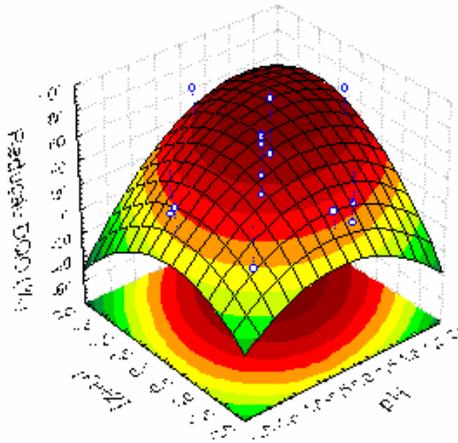
O modelo matemático encontrado pelo planejamento de experimentos pode ser observado na equação 5.5, a qual apresenta um coeficiente de correlação igual a 0,8275. Essa correlação também é expressa pela ANOVA apresentada na Tabela 5.11.

$$\text{Sedimentação} = 5,86 + 1,27x_1 - 0,01x_1^2 - 0,06x_2 - 11,6x_2^2 + 3,61x_3 - 0,28x_3^2 + 0,25x_1x_2 - 1,75x_1x_3 + 0,0x_2x_3 \quad (5.5)$$

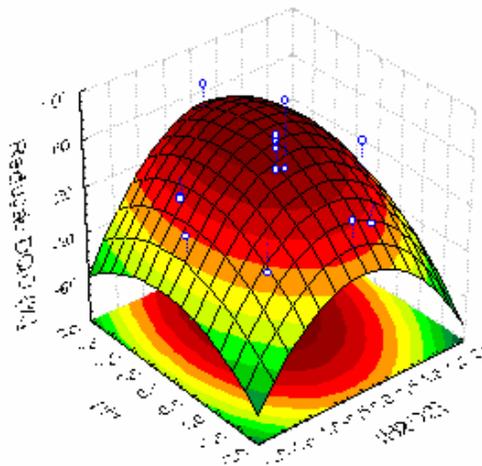
Os gráficos das interações entre as variáveis dependentes e as respostas são apresentados na Figura 5.31, na qual verifica-se que os valores centrais para a concentração de peróxido de hidrogênio, os valores mais altos de pH e concentrações de íons ferroso intermediárias e altas são as que geram os maiores percentuais de sedimentação.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.30: Superfície de resposta e curva de contorno para a redução de DQO de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante verde de Indanthren como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C).

Tabela 5.10: Efeitos calculados para a percentagem de sedimentação adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren.

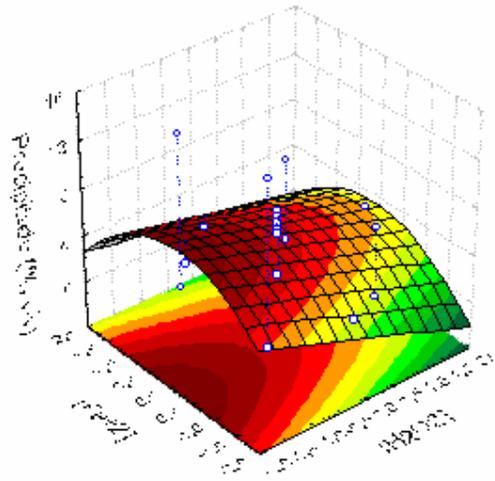
| Variável Independente | Estimativa de Efeito | Erro padrão | Valores de p |
|-------------------------|----------------------|-------------|--------------|
| Média Global | 5,86* | 0,92* | 0,00* |
| x_1 (conc. H_2O_2) | -2,54* | 1,22* | 0,06* |
| $(x_1)^2$ | -0,02 | 1,19 | 0,98 |
| x_2 (conc Fe^{+2}) | -0,12 | 1,22 | 0,92 |
| $(x_2)^2$ | -2,33* | 1,19* | 0,08* |
| x_3 (pH) | 7,22* | 1,22* | 0,00* |
| $(x_3)^2$ | -0,56* | 1,19* | 0,65 |
| x_1x_2 | 0,50 | 1,60 | 0,76 |
| x_1x_3 | -3,50 | 1,60 | 0,05* |
| x_2x_3 | 0,00 | 1,60 | 1,00 |

* $p \leq 0,10$

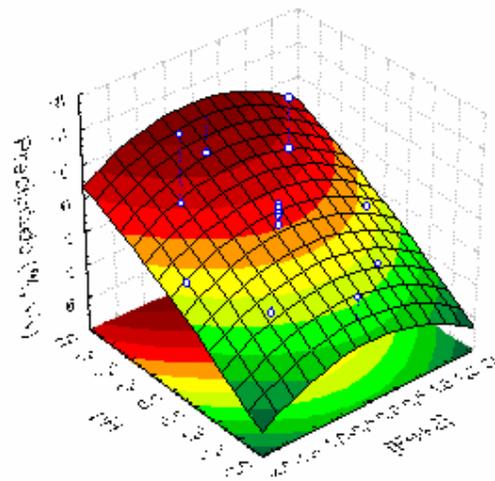
Tabela 5.11: Análise de variância para a percentagem de sedimentação em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren

| Efeito | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Valores de F | Valores de p |
|---------------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------|--------------|
| x_1 (H_2O_2) | 22,09* | 1 | 22,09* | 4,32* | 0,06* |
| x_1^2 | 0,00 | 1 | 0,00 | 0,00 | 0,98 |
| x_2 (Fe^{+2}) | 0,05 | 1 | 0,05 | 0,10 | 0,92 |
| x_2^2 | 19,46* | 1 | 19,46* | 3,81* | 0,08* |
| x_3 (pH) | 177,69* | 1 | 177,69* | 34,80* | 0,00* |
| x_3^2 | 1,11 | 1 | 1,11 | 0,22 | 0,65 |
| x_1x_2 | 0,50 | 1 | 0,50 | 0,10 | 0,76 |
| x_1x_3 | 24,50* | 1 | 24,50* | 4,80* | 0,05) |
| x_2x_3 | 0,00 | 1 | 0,00 | 0,00 | 1,00 |
| Erro | 51,06 | 10 | 5,10 | - | - |
| Erro total | 295,94 | 19 | - | - | - |

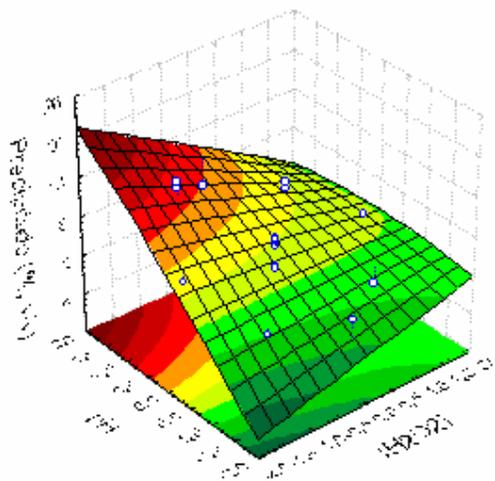
* $p \leq 0,10$; $r^2 = 0,8275$



(A)



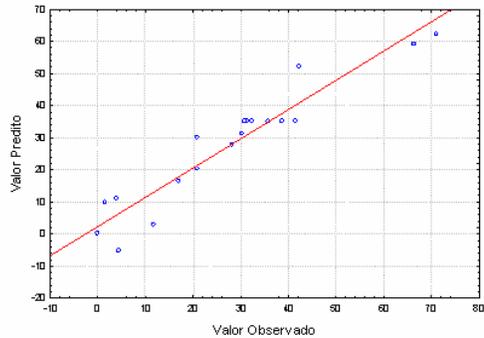
(B)



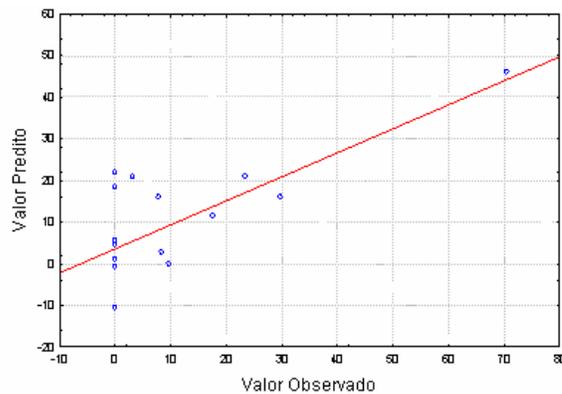
(C)

Figura 5.31: Superfície de resposta e curva de contorno para a percentagem de sedimentação de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante verde de Indanthren como função da $[Fe^{2+}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{2+}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C).

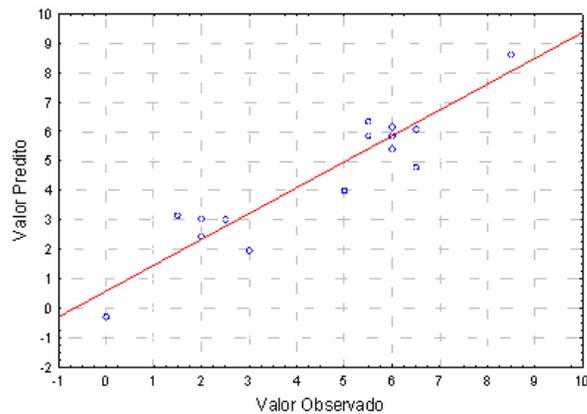
A correlação dos dados previstos e observados pode ser observada na Figura 5.32. Os valores obtidos por meio dos modelos matemáticos e aqueles observados nos experimentos apresentam pouca dispersão, o que comprova o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, fato também concluído por BENATTI *et al.* (2006), ao avaliarem o ajuste dos valores preditos aos observados na redução de DQO na otimização do processo Fenton em efluentes em escala laboratorial.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.32: Gráficos de regressão dos dados experimentais contra preditos para o processo Fenton aplicado a efluente sintético contendo corante preto de Diresul para a remoção de cor (A) e redução de DQO (B) e percentual de sedimentação (C).

Para a determinação da melhor condição para tratamento do efluente sintético determinou-se a derivada primeira da equação de remoção de cor e igualou-a a zero. O sistema de equação foi resolvido aplicando-se o *Software* Force Fortran versão 2.2. Obteve-se como melhor condição uma concentração de 804ppm de H₂O₂, 1304ppm de Fe⁺² e 4,54 de valor de pH. O acompanhamento da remoção de coloração com o tempo é observado na Figura 5.33. As maiores reduções encontradas foram de 95,70% de remoção de cor e 73,58% de redução de DQO.

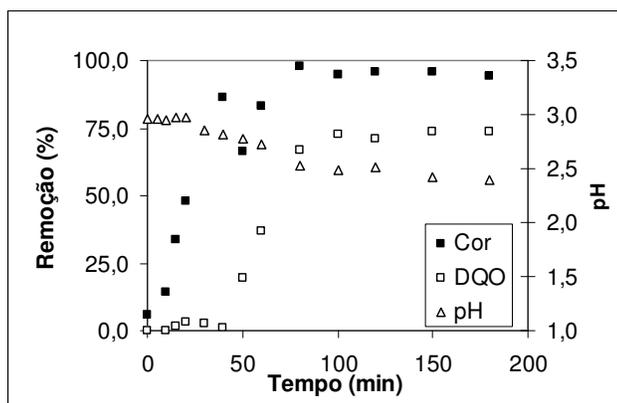


Figura 5.33: Acompanhamento da remoção de cor, redução de DQO e valor de pH devido à aplicação do processo Fenton em efluente sintético contendo corante verde de Indanthren.

Durante os experimentos, observa-se que ocorreu uma diminuição da coloração verde inicial do efluente, porém a corrente líquida passava a uma coloração amarela, por isto fez-se uma varredura em diferentes comprimentos de onda para comprovar uma diminuição da coloração verde inicial, a Figura 5.34 apresenta este fato, e mostra que a coloração é diminuída com a redução da absorbância após 180 min, o processo de degradação foi contínuo e não houve novos aparecimentos de picos, ou seja, não houve formação de novos grupos cromóforos. PODGORNIK *et al.* (2001) tratando Índigo Carmim com microrganismos também observaram uma mudança de coloração de azul intensa para amarela, decorrente da oxidação da estrutura do corante e formação de outros compostos cromóforos.

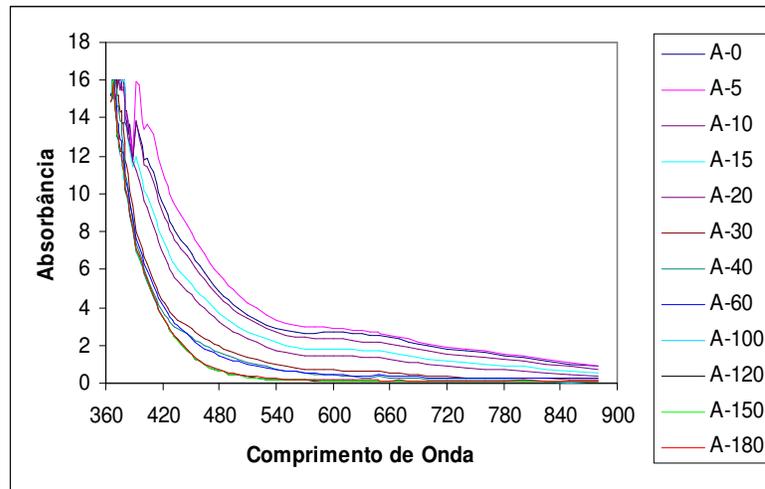


Figura 5.34: Acompanhamento da variação da absorbância do efluente sintético tratado em processo Fenton contendo corante verde de Indanthren.

5.4.1.2. Preto de Diresul

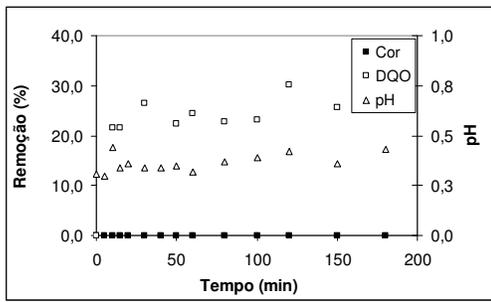
As Figuras 5.35 a 5.38 apresentam os resultados do acompanhamento do processo Fenton para o tratamento do efluente contendo corante preto de Diresul. E referem-se aos experimentos do planejamento fatorial 2^3 , segundo a Tabela 5.12.

Nos experimentos 01 a 04 (Figura 5.35 A a D, respectivamente), realizados em pH 1,0; foram observadas baixas remoções de cor, sendo o maior valor encontrado a 1000ppm de H_2O_2 e 2000ppm de Fe^{+2} em pH 1,0 (3,94%). Já a redução de DQO atingiu valores elevados quando as condições de processo foram as de menores concentrações dos reagentes 200ppm de H_2O_2 e 400ppm de Fe^{+2} em pH 1,0 (23,55%). A sedimentação variou entre 2,0 e 3,0%.

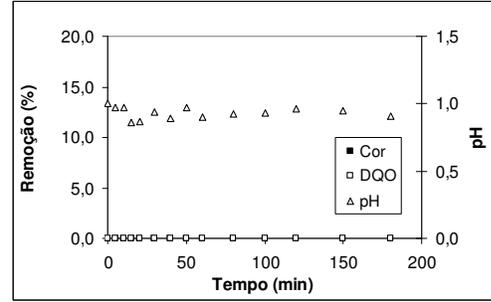
Nos experimentos apresentados na Figura 5.36 (05 a08) o valor do pH inicial foi 5.0. O aumento da concentração de H_2O_2 e diminuição da concentração de Fe^{+2} propiciaram a remoção de cor do efluente sintético, já para redução da DQO a quantidade de Fe^{+2} influenciou diretamente nesta medida. Verifica-se que o aumento do valor de pH favoreceu a remoção de cor e redução da DQO do sistema. A etapa de coagulação do processo Fenton também foi mais evidenciada nos ensaios que a concentração de Fe^{+2} foi maior que a de H_2O_2 . As maiores remoções de cor foram obtidas à 1000 ppm de H_2O_2 e 400ppm de Fe^{+2} (71,06%), já a redução de DQO foi maior nas concentrações de 200ppm de H_2O_2 e 400ppm de Fe^{+2} (70,59%).

Tabela 5.12: Resultados para aplicação do processo Fenton no tratamento de efluente sintético contendo corante preto de Diresul utilizando Planejamento fatorial 2³.

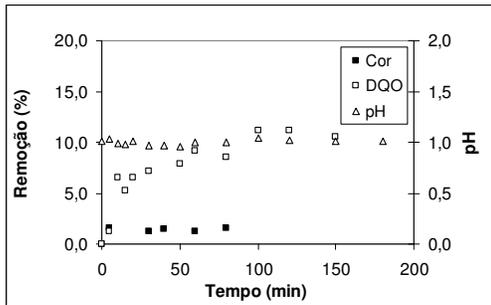
| Ensaio | X ₁ | X ₂ | X ₃ | C _{H2O2} (ppm) | C _{Fe+2} (ppm) | pH | % Remoção Cor | % Remoção DQO | Precipitado (% v/v) |
|--------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|---------------|---------------|---------------------|
| 01 | -1 | -1 | -1 | 200 | 400 | 1 | 0,00 | 23,55 | 2,0 |
| 02 | +1 | -1 | -1 | 1000 | 400 | 1 | 0,00 | 0,00 | 2,5 |
| 03 | -1 | +1 | -1 | 200 | 2000 | 1 | 1,62 | 9,85 | 3,0 |
| 04 | +1 | +1 | -1 | 1000 | 2000 | 1 | 3,94 | 7,82 | 2,0 |
| 05 | -1 | -1 | +1 | 200 | 400 | 5 | 66,33 | 70,59 | 6,5 |
| 06 | +1 | -1 | +1 | 1000 | 400 | 5 | 71,06 | 17,56 | 1,5 |
| 07 | -1 | +1 | +1 | 200 | 2000 | 5 | 16,97 | 8,48 | 8,5 |
| 08 | +1 | +1 | +1 | 1000 | 2000 | 5 | 20,83 | 29,66 | 6,0 |
| 09 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 31,46 | 0,00 | 6,0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 30,87 | 0,00 | 5,5 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 32,44 | 0,00 | 6,0 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 41,44 | 0,00 | 6,0 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 35,86 | 0,00 | 5,5 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 600 | 1200 | 3 | 38,74 | 0,00 | 6,0 |
| 15 | -1,68 | 0 | 0 | 72 | 1200 | 3 | 28,30 | 3,20 | 5,5 |
| 16 | +1,68 | 0 | 0 | 1272 | 1200 | 3 | 30,23 | 0,00 | 6,5 |
| 17 | 0 | -1,68 | 0 | 600 | 144 | 3 | 20,80 | 0,00 | 5,0 |
| 18 | 0 | +1,68 | 0 | 600 | 2544 | 3 | 11,70 | 0,00 | 6,0 |
| 19 | 0 | 0 | -1,68 | 600 | 1200 | 0,36 | 4,41 | 0,00 | 0,0 |
| 20 | 0 | 0 | +1,68 | 600 | 1200 | 6,36 | 42,25 | 0,00 | 6,0 |



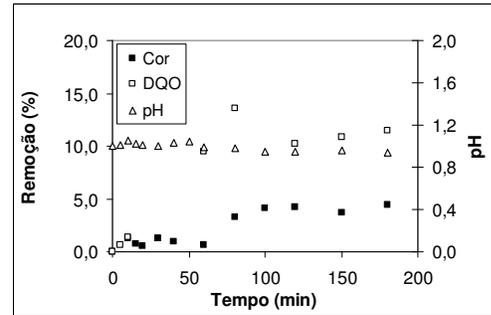
(A)



(B)

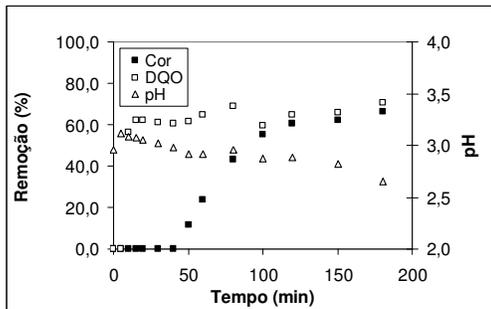


(C)

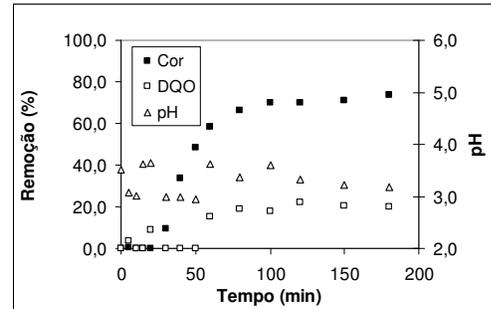


(D)

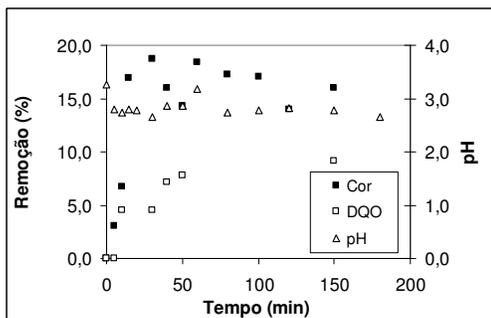
Figura 5.35: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 01, 02, 03 e 04 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul.



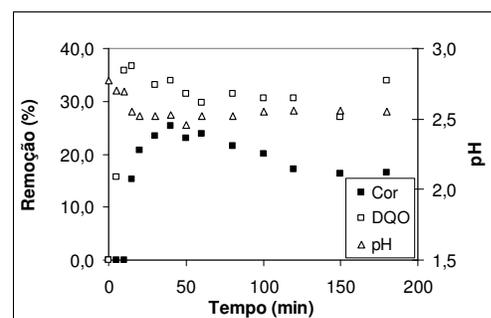
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 5.36: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 05, 06, 07 e 08 do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul.

As repetições do ponto central (experimentos 09 a 14) têm os resultados apresentados na Figura 5.37, nestes experimentos o valor inicial do pH foi ajustado a 3,0. Observou-se que não houve redução da DQO do efluente sintético e a remoção de cor foi em media de $35,14 \pm 4,29\%$. A precipitação nestes sistemas foi de $5,83 \pm 0,26\%$. Estes valores indicam que o ponto central não representou os maiores valores, significando dizer que a procura de um caminho de ascendência máxima seria necessário para o estabelecimento de um valor ótimo de remoção de cor e redução de DQO.

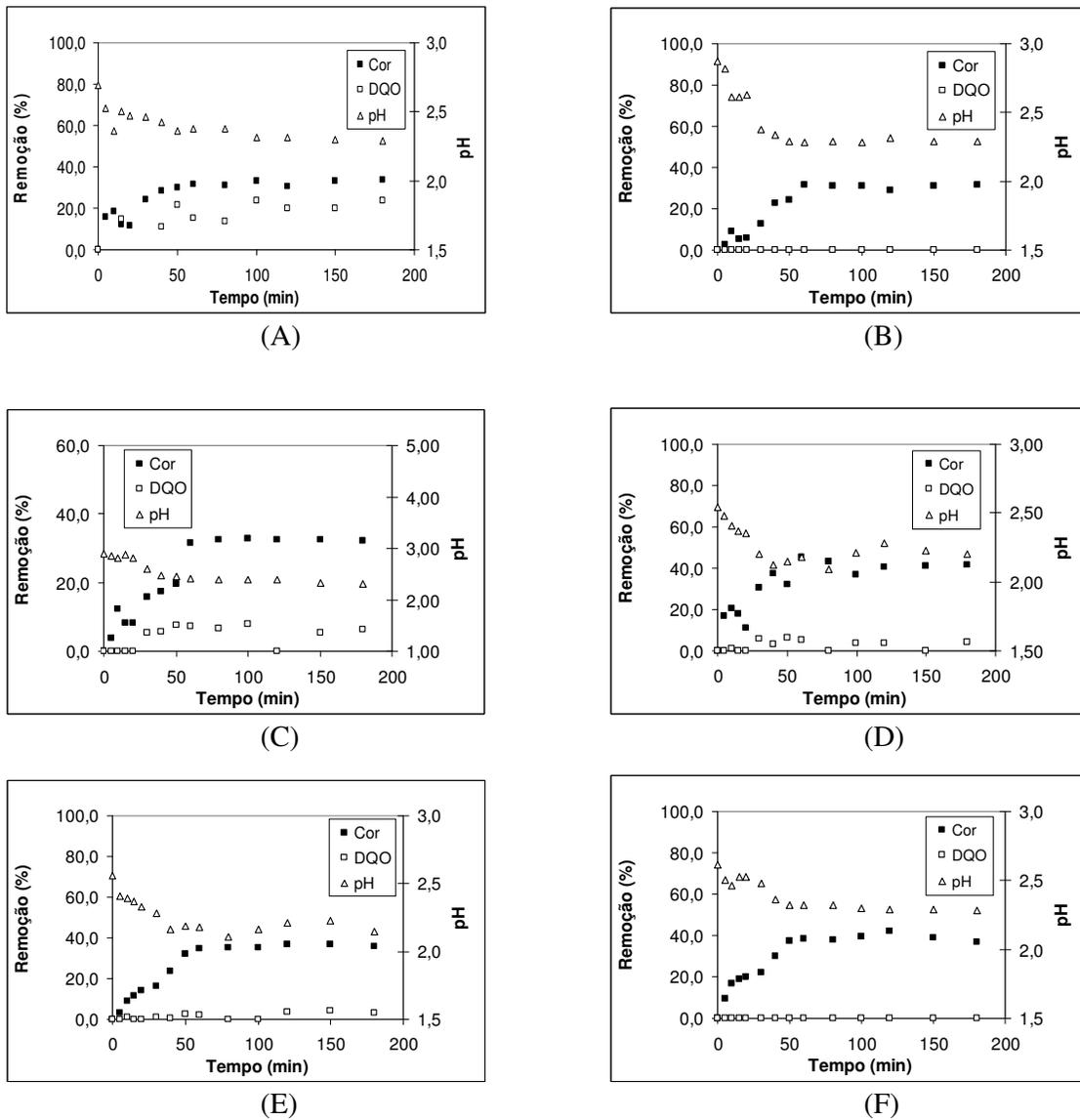


Figura 5.37: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 09, 10, 11, 12, 13 e 14 (pontos centrais) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul.

Os experimentos 15 a 20 do planejamento experimental representam os pontos axiais ou estrela, seus resultados são apresentados na Figura 5.38. Nestes experimentos as remoções de cor ficaram abaixo das observadas no ponto central, sendo o maior valor encontrado 42,25% (600ppm de H_2O_2 , 1200ppm de Fe^{+2} e pH 6,36), já as reduções de DQO não foi observada. Os percentuais de sedimentação variaram entre 5,5 e 6,0% e seguem o mesmo patamar dos experimentos do ponto central.

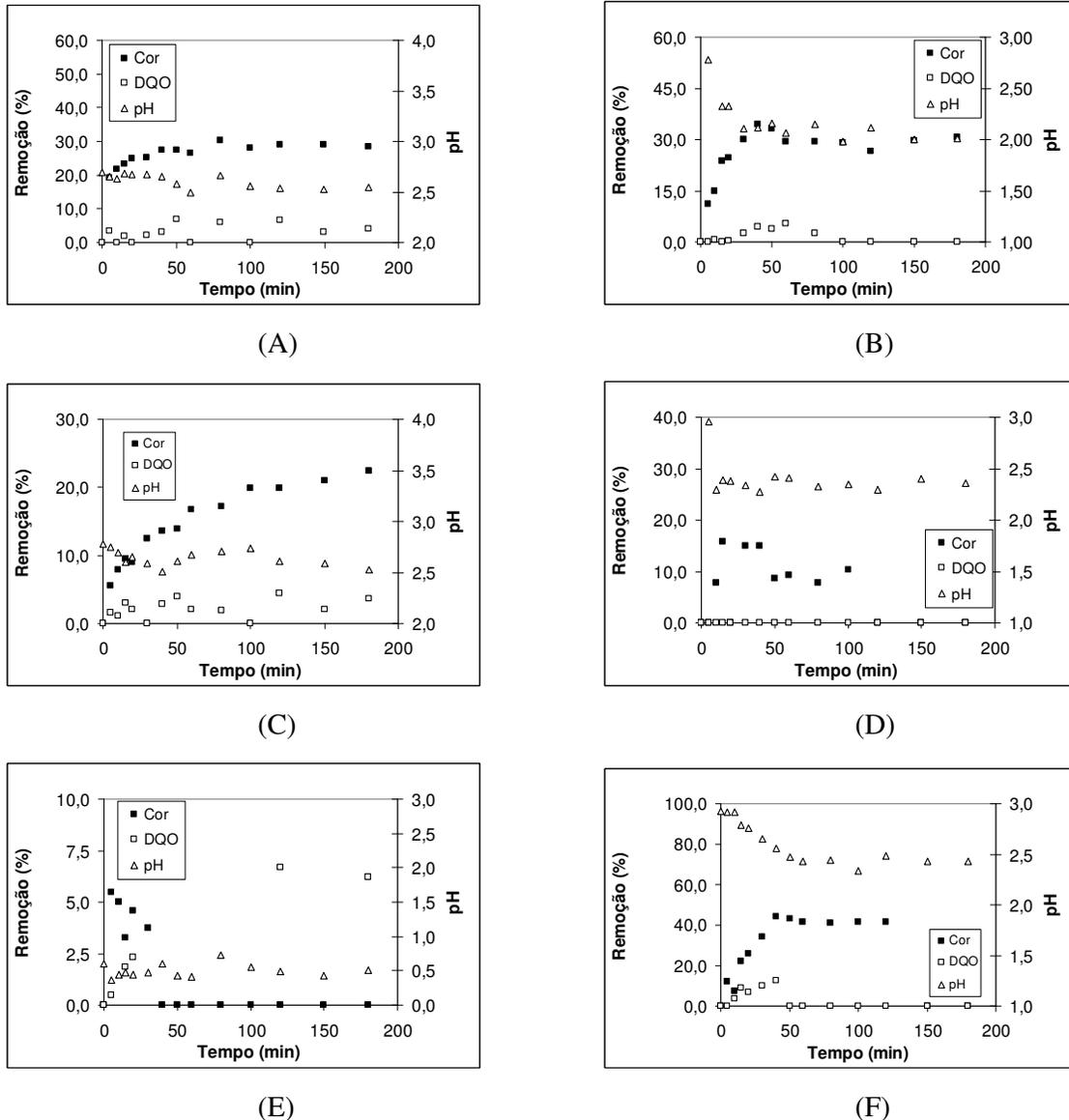


Figura 5.38: Perfil da Remoção da Cor e DQO e variação do pH nos experimentos 15, 16, 17, 18, 19 e 20 (pontos axiais ou estrela) do planejamento fatorial em efluente sintético contendo preto de Diresul.

Nos experimentos do tratamento efluente sintético contendo preto de Diresul os valores de H_2O_2 remanescente oscilaram entre 1,07 (exp 16) e 77,22 (exp 2). Neste último

experimento não foi observada nenhum efeito de tratamento do efluente sintético (Tabela 5.13). BENATTI *et al.* (2006) encontraram concentrações residuais de H₂O₂ entre 74 e 594 ppm, valores bem acima aos encontrados neste trabalho, o que permite sugerir que o peróxido de hidrogênio foi consumido durante o processo e que esses valores foram bem selecionados, apesar de haver uma baixa remoção de DQO do sistema.

O aspecto visual da remoção de cor de cada experimento do processo Fenton utilizando o corante preto de Diresul esta apresentado na Tabela 5.14. Pode-se notar, que apesar da mudança de coloração ocorrida, em alguns experimentos a tonalidade do efluente tratado passa de preto a cinza claro ou amarelo.

Tabela 5.13: Percentual de peróxido residual nos experimentos do processo Fenton contendo preto de Diresul.

| Experimento | H ₂ O ₂ inicial (ppm) | H ₂ O ₂ final (ppm) | H ₂ O ₂ remanescente (%) |
|-------------|---|---|--|
| 01 | 200 | 31,01 | 15,51 |
| 02 | 100 | 77,22 | 77,22 |
| 03 | 200 | 32,65 | 16,33 |
| 04 | 1000 | 38,48 | 3,85 |
| 05 | 200 | 24,47 | 12,24 |
| 06 | 1000 | 40,45 | 4,05 |
| 07 | 200 | 7,27 | 3,64 |
| 08 | 1000 | 23,13 | 2,31 |
| 09 | 600 | 1,56 | 0,26 |
| 10 | 600 | 12,15 | 2,03 |
| 11 | 600 | 11,0 | 1,83 |
| 12 | 600 | 10,73 | 1,79 |
| 13 | 600 | 11,13 | 1,86 |
| 14 | 600 | 10,53 | 1,76 |
| 15 | 208 | 9,0 | 4,33 |
| 16 | 1808 | 19,34 | 1,07 |
| 17 | 600 | 12,32 | 2,05 |
| 18 | 600 | 14,02 | 2,34 |
| 19 | 600 | 22,20 | 3,70 |
| 20 | 600 | 12,67 | 2,11 |

Aplicando o planejamento de experimentos as variáveis estatisticamente significativas em nível de 90% de confiança ($p \leq 0,10$) foram a concentração de Fe⁺², as interações destas variáveis e a interação quadrática do pH, ao passo que a concentração de H₂O₂ e suas interações com as outras variáveis não foram estatisticamente significativas para a construção do modelo (Tabela 5.15).

Tabela 5.14:Aspecto visual da remoção de cor no processo Fenton, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 6 pontos centrais e pontos axiais ou estrela.

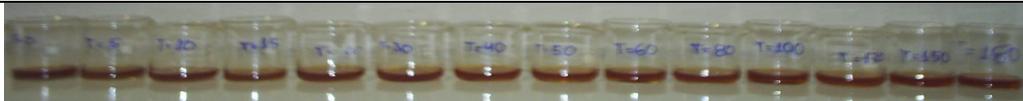
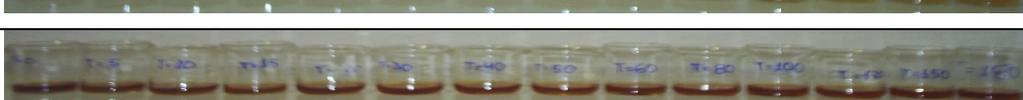
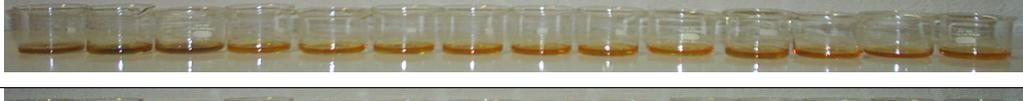
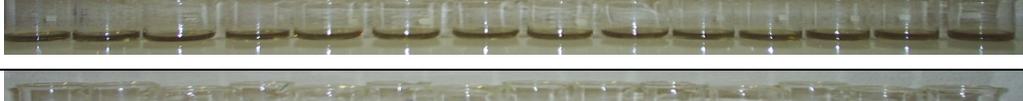
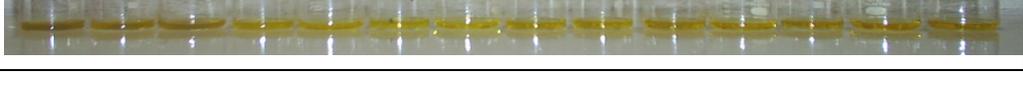
| Exp | Aspecto visual |
|-------|--|
| 01 |  |
| 02 |  |
| 03 |  |
| 04 |  |
| 05 |  |
| 06 |  |
| 07 |  |
| 08 |  |
| 09-14 |  |
| 15 |  |
| 16 |  |
| 17 |  |
| 18 |  |
| 19 |  |
| 20 |  |

Tabela 5.15: Efeitos calculados para a remoção de cor adotando a variação dos fatores concentrações de H₂O₂ e Fe⁺² e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante preto de Diresul.

| Variável Independente | Estimativa do efeito | Erro padrão | Valores de p |
|---|----------------------|-------------|--------------|
| Média Global | 35,12* | 3,40* | 0,00* |
| x ₁ (H ₂ O ₂) | 2,07 | 4,51 | 0,66 |
| x ₁ ² | -3,98 | 4,40 | 0,39 |
| x ₂ (Fe ⁺²) | -16,02* | 4,51* | 0,00* |
| x ₂ ² | -13,21* | 4,40* | 0,13* |
| x ₃ (pH) | 34,18* | 4,51* | 0,00* |
| x ₃ ² | -8,19* | 4,40* | 0,09* |
| x ₁ x ₂ | 0,36 | 5,89 | 0,95 |
| x ₁ x ₃ | 1,57 | 5,89 | 0,80 |
| x ₂ x ₃ | -26,29* | 5,89* | 0,00* |

*p ≤ 0,10

A Tabela 5.16 mostra a análise de variância (ANOVA) para a remoção de cor usando o efluente contendo preto de Diresul. O coeficiente de correlação foi 0.9107 e os valores de F e p foram significativos (p ≤ 0,10) para as variáveis Fe⁺² e pH (quadrática).

Tabela 5.16: Análise de variância para a remoção de cor em processo Fenton contendo corante preto de Diresul

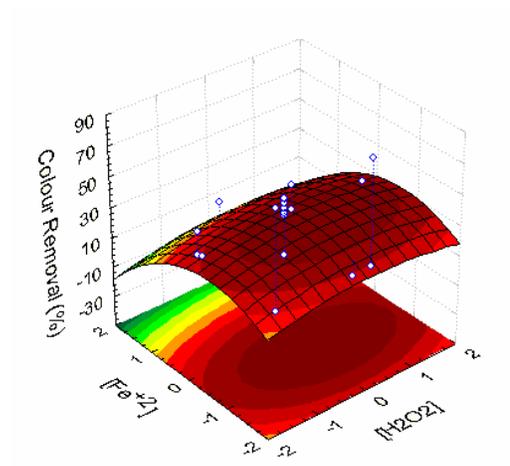
| Efeito | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Valores de F | Valores de p |
|---|-----------------|--------------------|------------------|--------------|--------------|
| x ₁ (H ₂ O ₂) | 14,8 | 1 | 14,68 | 0,21 | 0,66 |
| x ₁ ² | 57,03 | 1 | 57,03 | 0,82 | 0,39 |
| x ₂ (Fe ⁺²) | 875,82* | 1 | 875,82* | 12,62* | 0,00* |
| x ₂ ² | 626,48* | 1 | 626,48* | 9,039* | 0,01* |
| x ₃ (pH) | 3985,61* | 1 | 3985,61* | 57,43* | 0,00* |
| x ₃ ² | 240,93* | 1 | 240,93* | 3,47* | 0,92* |
| x ₁ x ₂ | 0,26 | 1 | 0,26 | 0,00 | 0,95 |
| x ₁ x ₃ | 4,91 | 1 | 4,91 | 0,07 | 0,80 |
| x ₂ x ₃ | 1382,06 | 1 | 1382,06 | 19,91* | 0,00* |
| Erro | 694,02 | 10 | 69,04 | - | - |
| Erro total | 7771,76 | 19 | - | - | - |

*p ≤ 0,0; r² = 0,9107

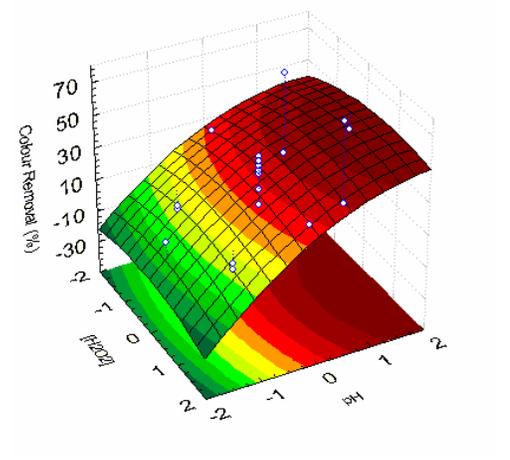
Após a análise da tabela ANOVA e validação dos parâmetros estudados, obtiveram-se o modelo matemático (equação 5.6) que representa a remoção de cor do efluente sintético por meio de processo Fenton e utilizando o corante preto de Diresul. Este modelo foi utilizado para a obtenção das superfícies de resposta e curvas de contorno (Figura 5.39).

$$R_{Cor} = 35,12 + 1,04x_1 - 1,99x_1^2 - 8,0x_2 - 6,38x_2^2 + 17,09x_3 - 4,10x_3^2 + 0,18x_1x_2 + 0,78x_1x_3 - 13,14x_2x_3 \quad (5.6)$$

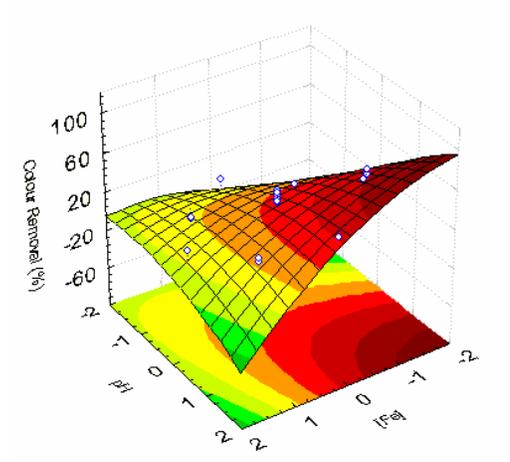
Onde x_1 , x_2 and x_3 são os valores das variáveis codificadas concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{+2} e valor de pH, respectivamente.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.39: Superfície de respostas e curvas de contorno para a remoção de cor de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante preto de Diresul como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C).

Pode-se observar que a melhor remoção de cor foi obtida na concentração de 1000ppm de H_2O_2 , 400ppm de Fe^{+2} e pH 5,0 (experimento 6), nestas condições a remoção de cor foi de 71,06%. Entretanto a condição 200ppm de H_2O_2 , 400ppm de Fe^{+2} e pH 5,0 (experimento 6) a remoção foi de 66,33%. BADAWEY & ALI (2006) obtiveram uma remoção de cor de 76% para efluente têxtil quando utilizaram 400ppm de H_2O_2 , pH 3,0 e concentração de Fe^{+2} de 1,46 mM.

Os efeitos estimados para a redução da DQO do efluente sintético contendo preto de Diresul em processo Fenton utilizando o planejamento de experimentos 2^3 são mostrados na Tabela 5.17. A análise dos efeitos mostra que o valor de pH e a interação quadrática da concentração de H_2O_2 foram os únicos efeitos estatisticamente significativos, porém essa possibilidade só foi avaliada empregando um nível de confiança de 74%, o qual é muito baixo. Por essa razão somente foi estimado os efeitos para a redução da DQO. Entretanto, a maior redução da DQO (70,59%) foi observada na condição de 200ppm de H_2O_2 , 400ppm de Fe^{+2} e pH 5,0. Alaton e Taksoy (2007) observaram que uma ótima condição experimental para tratamento de água de lavagem de indústria têxtil ocorria com 10mM de Fe^{+2} , 30mM de H_2O_2 e pH 3,0, o que rendia uma redução de DQO de 23%, menor que a observada neste trabalho.

Tabela 5.17: Efeitos calculados para a redução de DQO adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante preto de Diresul.

| Variável Independente | Estimativa do efeito | Erro padrão | Valores de p |
|-----------------------|----------------------|-------------|--------------|
| Média Global | -0,68 | 6,23 | 0,92 |
| x_1 (H_2O_2) | -9,20 | 8,27 | 0,29 |
| x_1^2 | -9,76* | 8,06* | 0,25* |
| x_2 (Fe^{+2}) | -8,19 | 8,27 | 0,34 |
| x_2^2 | 8,63 | 8,06 | 0,31 |
| x_3 (pH) | 12,47* | 8,27* | 0,16 |
| x_3^2 | 8,63 | 8,06 | 0,31 |
| x_1x_2 | 23,93* | 10,80* | 0,05* |
| x_1x_3 | -1,57 | 10,80 | 0,88 |
| x_2x_3 | -11,03 | 10,80 | 0,33 |

* $p \leq 0,26$

O processo Fenton possui diferentes funções no tratamento de efluentes, essa diferenciação depende da relação H_2O_2/Fe^{+2} . Quando a concentração de Fe^{+2} excede a concentração de H_2O_2 o tratamento tende a produzir um efeito de coagulação química, ao contrário se a concentração de Fe^{+2} é menor que a concentração de H_2O_2 toma lugar a oxidação química (Lange *et al.* 2006). Analisou-se o modelo para determinar o percentual de

sedimentação na aplicação do processo Fenton em efluente sintético contendo preto de Diresul. Neste contexto o percentual de sedimentação para um nível de confiança de 85% ($p < 0.15$), foi observado que todas as variáveis e as interações quadrática do pH e as desta variável com as demais foram estatisticamente significativas (Tabela 5.18).

Tabela 5.18: Efeitos calculados para o percentual de sedimentação adotando a variação dos fatores concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} e valor de pH no tratamento de efluente sintético contendo o corante preto de Diresul.

| Variável Independente | Estimativa do efeito | Erro padrão | Valores de p |
|-----------------------|----------------------|-------------|--------------|
| Média Global | 5,86* | 0,43* | 0,00* |
| x_1 (H_2O_2) | -0,93* | 0,56* | 0,13* |
| x_1^2 | -0,21 | 0,55 | 0,71 |
| x_2 (Fe^{+2}) | 1,27* | 0,57* | 0,05 |
| x_2^2 | -0,56 | 0,55 | 0,33 |
| x_3 (pH) | 3,38* | 0,57* | 0,00* |
| x_3^2 | -2,33* | 0,55* | 0,00* |
| x_1x_2 | 0,25 | 0,74* | 0,74 |
| x_1x_3 | -1,75* | 0,74* | 0,04* |
| x_2x_3 | 1,50* | 0,74* | 0,07* |

* $p \leq 0,10$

A Tabela 5.19 mostra a análise de variância (ANOVA) para o percentual de sedimentação. O coeficiente de correlação é de 0,8786 e os valores de F e p são significativos para um nível de confiança de 85% para todas as variáveis.

Tabela 5.19: Análise de variância para o percentual de sedimentação em processo Fenton contendo corante preto de Diresul.

| Efeito | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Valores de F | Valores de p |
|---------------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------|--------------|
| x_1 (H_2O_2) | 2,93* | 1 | 2,92 | 2,66* | 0,13* |
| x_1^2 | 0,16 | 1 | 0,16 | 0,14 | 0,71 |
| x_2 (Fe^{+2}) | 5,52 | 1 | 5,52 | 5,03* | 0,04* |
| x_2^2 | 1,14 | 1 | 1,14 | 1,03 | 0,33 |
| x_3 (pH) | 39,04* | 1 | 39,04* | 35,54* | 0,00* |
| x_3^2 | 19,56* | 1 | 19,56* | 17,81* | 0,00* |
| x_1x_2 | 0,12 | 1 | 0,12 | 0,11 | 0,74 |
| x_1x_3 | 6,12* | 1 | 6,12* | 5,58* | 0,04* |
| x_2x_3 | 4,50* | 1 | 4,50* | 4,10* | 0,07* |
| Erro | 10,98 | 10 | 1,10 | - | - |
| Erro total | 89,20 | 19 | - | - | - |

* $p \leq 0,15$; $r^2 = 0,8786$

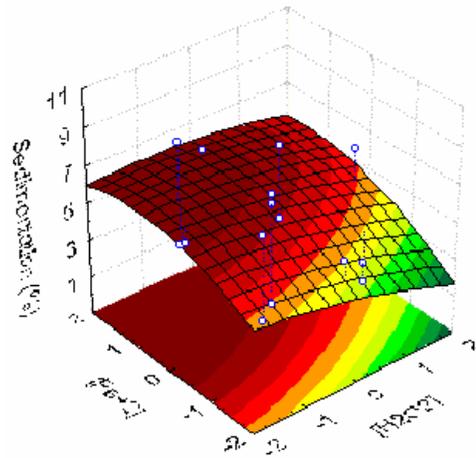
O modelo para o percentual de sedimentação é representado na equação 5.7, e a superfície de resposta e curvas de contornos são mostradas na Figura 5.40.

$$\text{Sedimentação} = 5,86 - 0,4x_1 - 0,10x_1^2 + 0,64x_2 - 0,82x_2^2 + 1,69x_3 - 1,17x_3^2 + 0,12x_1x_2 - 0,88x_1x_3 + 0,75x_2x_3 \quad (5.7)$$

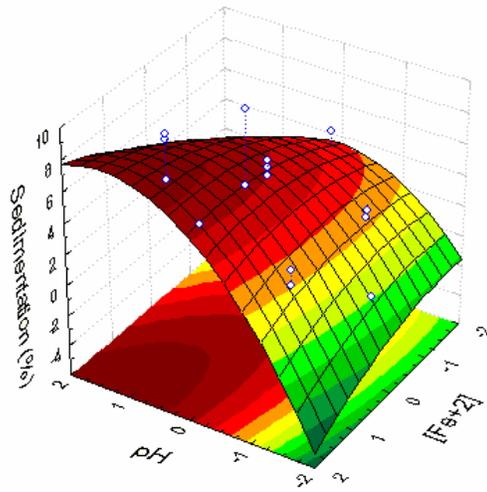
Onde x_1 , x_2 e x_3 são os valores das variáveis codificadas concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{+2} e valor de pH, respectivamente.

A melhor condição foi 200ppm de H_2O_2 ; 2000ppm de Fe^{+2} e pH 5,0 (experimento 7), a qual promove a formação de 8,5% de precipitado. Isto reflete a alta relação de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$. Por outro lado, a melhor condição para promover o processo de oxidação foi 1000ppm de H_2O_2 mg/L; 400ppm de Fe^{+2} e pH 5,0, rendendo a menor coagulação e conseqüentemente formação de precipitado 1,5%. Bali e Karagözoglu (2007) usando processo Fenton para avaliar a oxidação e coagulação de Remazol Turquoise Blue G-133 verificaram que o valor do pH acima de 5,0 foi o máximo para potencializar a coagulação do corante e a descolorização do efluente, provavelmente devido a maior possibilidade das partículas terem carga negativa, a qual propicia a precipitação.

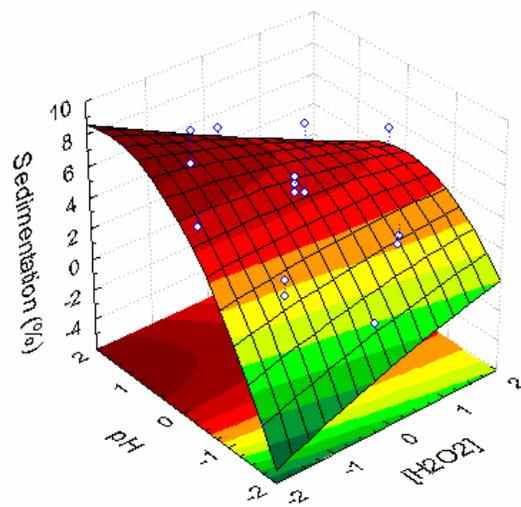
Baseado no teste de significância, a regressão para o modelo quadrático (remoção de cor e percentual de sedimentação) foi estatisticamente significativa ($p < 0,10$ e $p < 0,15$, respectivamente). A determinação dos dados preditos pelos modelos obtidos no estudo e os dados experimentais são mostrados na Figura 5.41, a qual mostra que os modelos empíricos foram satisfatórios para representar os dados experimentais.



(A)

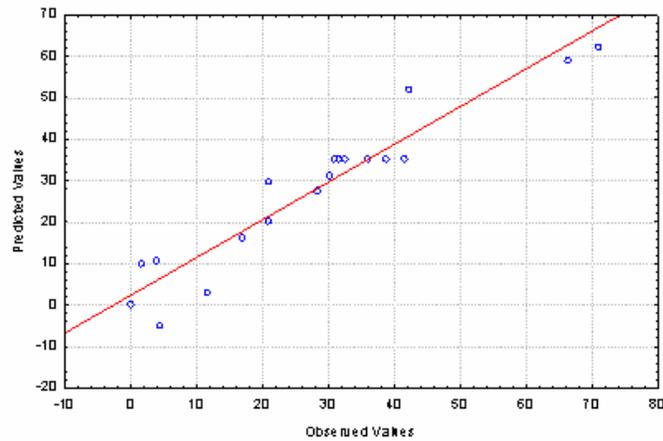


(B)

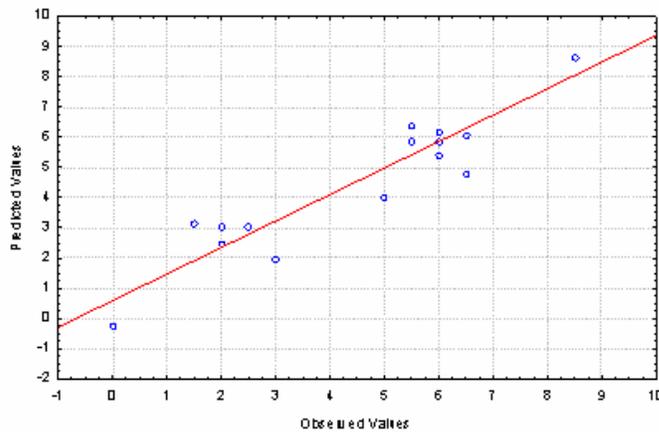


(C)

Figure 5.40: Superfície de resposta e curva de contorno para o percentual de sedimentação de efluente sintético por processo Fenton utilizando corante preto de Diresul como função da $[Fe^{+2}] \times [H_2O_2]$ (A), $pH \times [Fe^{+2}]$ (B) e $pH \times [H_2O_2]$ (C).



(A)



(B)

Figura 5.41: Gráficos de regressão dos dados experimentais contra preditos para o processo Fenton aplicado a efluente sintético contendo corante preto de Diresul para a remoção de cor (A) e percentual de sedimentação.

5.4.2. Processo Fenton heterogêneo

Empregou-se a pirita como substituinte ao FeSO_4 como fonte de Ferro a ser utilizada no processo Fenton utilizando efluente sintético com verde de Indanthren e preto de Diresul nas melhores condições para remoção de cor do sistema Fenton estudado no tópico 5.4.1. A fonte de ferro neste caso esta na forma de Fe^{+3} , e neste caso o processo passa a ser denominado Fenton heterogêneo. O óxido férrico foi obtido pelo processamento do minério de ferro denominado de pirita, o qual é obtido do processo de extração de carvão, e é utilizado na produção de ácido sulfúrico e na metalurgia (MACHADO, 2007).

5.4.2.1. Verde de Indanthren

Os resultados para o processo Fenton heterogêneo, utilizando o óxido de ferro, são apresentados na Tabela 5.20. Não foi observada redução da DQO do efluente sintético no meio, ao passo que a remoção de cor foi de $82,38 \pm 2,33\%$, abaixo dos valores obtidos com o processo Fenton, utilizando FeSO_4 (95,70% e 73,58% para remoção de cor e redução de DQO, respectivamente). Porém esta possibilidade de fonte alternativa de ferro deve ser considerada, apesar da necessidade de se ter um tratamento complementar para reduzir a DQO do sistema. Essa maior eficiência do sistema Fenton comparado ao Fenton heterogêneo, também foi observada por NTAMPEGLIOTIS *et al.* (2006), quando estudaram a descoloração do corante reativo Procion H-exl. Esse fato se deve a necessidade de passos adicionais para a formação do íon Fe^{+2} , pois o íon Fe^{+3} ao reagir com H_2O_2 primeiramente forma o composto $\text{Fe}-\text{OOH}^{2+}$ que se desproporciona a Fe^{+2} e OOH^{\bullet} (Equações 3.6 e 3.7).

Tabela 5.20: Resultados da utilização de minério pirita como fonte de ferro em processo Fenton utilizando 804ppm de H_2O_2 , 1304ppm de Fe^{+2} e pH 4,54; para tratamento de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren.

| Experimentos | Remoção de cor (%) | Redução de DQO (%) | H_2O_2 residual |
|--------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| 1 | 84,66 | 0,0 | 8,84 |
| 2 | 80,00 | 0,0 | 8,80 |
| 3 | 82,49 | 0,0 | 8,75 |
| Média | $82,38 \pm 2,33$ | 0,0 | $8,80 \pm 0,04$ |

5.4.2.2. Preto de Diresul

Os resultados para o processo Fenton heterogêneo utilizando óxido férrico são verificados na Tabela 5.21. Contrariamente ao ocorrido no processo utilizando o corante verde de Indanthren, observa-se que não houve remoção de cor do efluente sintético e a redução de DQO não excedeu em média $5,51 \pm 0,03\%$, apesar da pequena presença de H_2O_2 residual. Nessas mesmas condições, mas utilizando o processo Fenton as remoções de cor e redução de DQO foram de 71,06% e 17,56, respectivamente. WANG *et al.* (2008) observaram que os processos Fenton e Fenton heterogêneo são semelhantes em termos de eficiência, quando trataram efluente utilizando o corante azo Acid Black 1, entretanto o processo é mais rápido no processo Fenton.

Tabela 5.21: Resultados da utilização de minério pirita como fonte de ferro em processo Fenton utilizando 804ppm de H₂O₂, 1304ppm de Fe⁺² e pH 4,54; para tratamento de efluente sintético contendo corante verde de Indanthren.

| Experimentos | Remoção de cor (%) | Redução de DQO (%) | H ₂ O ₂ residual |
|--------------|--------------------|--------------------|--|
| 1 | 0,0 | 5,54 | 15,7 |
| 2 | 0,0 | 5,48 | 15,7 |
| 3 | 0,0 | 5,51 | 15,7 |
| Média | 0,0 | 5,51 ± 0,03 | 15,7 ± 0,0 |

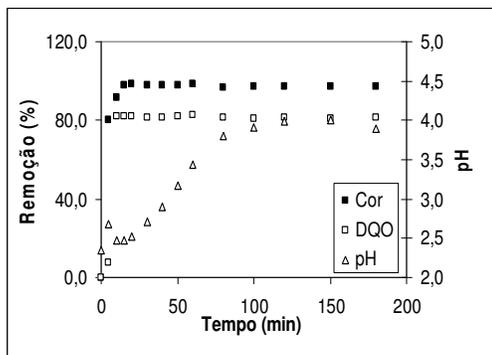
5.4.3. Processo Foto-Fenton

O processo Foto-Fenton foi conduzido utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de potenciais diferenciados (80 e 125W) nas melhores condições do processo Fenton utilizando efluente sintético com verde de Indanthren(804ppm de H₂O₂, 1304ppm de Fe⁺² e pH 4,54) e nas melhores condições utilizando efluente sintético com corante preto de Diresul (1000ppm de H₂O₂, 400ppm de Fe⁺² e pH 5,0).

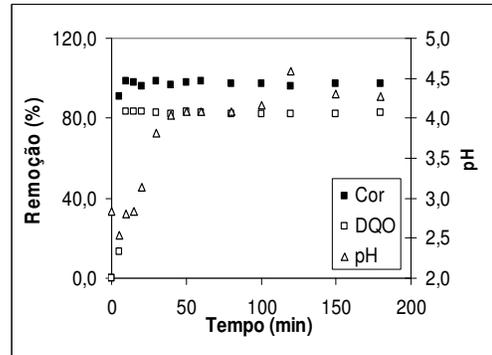
5.4.3.1. Verde de Indanthren

Os resultados para o processo Foto-Fenton utilizando lâmpadas com potência de 80 e 125W são observados na Figura 5.42. E a comparação dos processos com o Fenton pode ser observada na Tabela 5.22.

A remoção de cor do efluente é bastante rápida e ocorre nos primeiros minutos após iniciado o processo, já a redução de DQO atingiu o máximo em aproximadamente 120min para o processo utilizando lâmpada de 80W e a metade deste tempo (60min) com a utilização da lâmpada de 125W de potência. Apesar desta diferenças as remoções finais destes processos foram praticamente as mesmas, mas quando comparada com o processo Fenton verifica-se um leve aumento da remoção de cor (1,41 e 1,71% lâmpadas de 80 e 125W, respectivamente) e de redução de DQO um aumento de 12,01 e de 13,29% para utilização das lâmpadas de 80 e 125W, respectivamente.



(A)



(B)

Figura 5.42: Acompanhamento do processo Foto-Fenton de efluente sintético utilizando corante verde de Indanthren com 80W (A) e 125 (B)

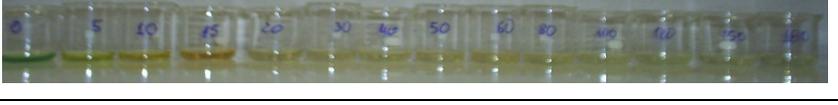
Tabela 5.22: Resultado da remoção de cor e redução de DQO nos processos Fenton e Foto-Fenton aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante verde de Indanthren.

| Processo | Remoção de Cor | Redução de DQO |
|--------------------|----------------|----------------|
| Fenton | 95,70 | 72,38 |
| Foto-Fenton – 80W | 97,09 | 81,08 |
| Foto-Fenton – 125W | 97,34 | 82,00 |

O aspecto visual da remoção de cor para os processos Foto-Fenton, com diferentes potências de lâmpadas e comparado com o processo Fenton, pode ser observado na Tabela 5.23. Os processos Foto-Fenton, como constatado pela medida de remoção de cor, perdem a coloração rapidamente, chegando a um aspecto límpido e incolor após 20 min do processo ser iniciado, já o processo Fenton permanece com uma coloração amarela indesejável.

MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN (2004), em estudos de descoloração de Reactive Orange 4 por processo foto-Fenton, observaram que o aumento da potencia da lâmpada UV de 16 para 64W aumentava a descoloração de 56,81% para 81,36% nos primeiros 20 min, dado que também foi observado neste trabalho, apesar do uso de lâmpadas de potência mais elevada. Esse aumento da degradação é devido ao aumento da fotólise do H_2O_2 e da foto-redução dos íons Fe^{+3} a Fe^{+2} . Como as potências aplicadas são bem mais elevadas (80 e 125W), as diferenças de remoção de cor e redução de DQO são pequenas, entre elas.

Tabela 5.23 :Aspecto visual da remoção de cor no processo Fenton e Foto-Fenton, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 com 6 pontos centrais e pontos axiais ou estrela.

| Processo | Aspecto visual |
|--------------------|--|
| Fenton |  |
| Foto-Fenton -80W |  |
| Foto-Fenton - 125W |  |

5.4.3.2. Preto de Diresul

Os resultados para o processo Foto-Fenton utilizando lâmpadas com potência de 80 e 125W são observados na Figura 5.43. E a comparação dos processos com o Fenton pode ser observada na Tabela 5.24. As remoções de cor e redução de DQO para os sistemas ocorreram sempre após 100min, e tiveram valores acima de 90% e 85%, respectivamente. Comparativamente ao processo Fenton o aumento da remoção de cor foi de 31,70 e 35,05% empregando lâmpadas de 80 e 125W, respectivamente; e de 404,56 e 397,38% empregando lâmpadas de 80 e 125W, respectivamente, na redução da DQO. Percebe-se, portanto, pouca diferenciação quanto à potência da lâmpada, mas esta é de fundamental importância para o tratamento do efluente. LIU *et al.* (2007) encontraram remoção de cor e redução de DQO entre 98,26% a 99,67%, e 61,10% a 94,98%, respectivamente, utilizando 3 distintos corantes têxteis.

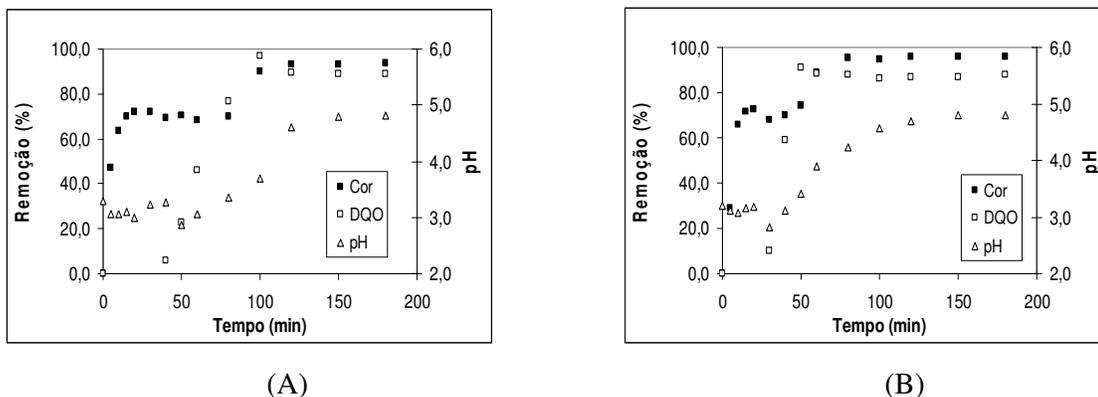


Figura 5.43: Acompanhamento do processo Foto-Fenton de efluente sintético utilizando corante preto de Diresul com 80W (A) e 125 (B)

Tabela 5.24: Resultado da remoção de cor e redução de DQO nos processos Fenton e Foto-Fenton aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante preto de Diresul.

| Processo | Remoção de Cor | Redução de DQO |
|--------------------|----------------|----------------|
| Fenton | 71,06 | 17,56 |
| Foto-Fenton – 80W | 93,59 | 88,60 |
| Foto-Fenton – 125W | 95,97 | 87,34 |

5.5. Cinética dos Processos Oxidativos Avançados

O estudo cinético dos sistemas foi realizado nas melhores condições do processo Fenton para o efluente contendo corante verde de Indanthren (804ppm de H_2O_2 , 1304ppm de Fe^{+2} e pH 4,54) e para efluente contendo o corante preto de Diresul (1000ppm de H_2O_2 , 400ppm de Fe^{+2} e pH 5,0). O processo Foto-Fenton foi conduzido nestas mesmas condições com utilização de lâmpadas de potências diferenciadas (80 e 125 W), sendo aplicada uma cinética de primeira ordem para ambos os casos estudados. Foram determinados os valores da constante de velocidade de reação e tempo de meia vida, isto é o tempo necessário para reduzir 50% da concentração inicial, em termos da remoção de cor e redução de DQO.

5.5.1. Verde de Indanthren

Os valores da constante de velocidade de reação, o tempo de meia vida e o coeficiente de correlação para os processos de remoção de cor de efluente contendo corante verde de Indanthren são mostrados na Tabela 5.25. O ajuste da cinética de primeira ordem foi elevado, pois os valores dos coeficientes de correlação para a linearização da curva ficaram acima de 0,98. Com a aplicação do processo foto-Fenton observa-se a maior velocidade de reação, pois os valores da constante k aumentaram em aproximadamente 4 e 8 vezes em relação ao observado no processo Fenton, em comparação com o processo com a incidência de luz com lâmpadas de 80 e 125W, respectivamente. Este aumento corrobora com a drástica redução do tempo de meia vida do processo de remoção de cor, sendo de apenas 1,68 min quando se aplicou o processo foto-Fenton com lâmpada de 125W.

Tabela 5.25 Valores das constantes de velocidade de reação para remoção de cor nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante verde de Indanthren

| Processo | k (min^{-1}) | $T_{1/2}$ (min) | R^2 |
|--------------------|---------------------------|-----------------|--------|
| Fenton | 0,0514 | 13,48 | 0,9881 |
| Foto-Fenton -80W | 0,2499 | 2,77 | 0,9889 |
| Foto-Fenton – 125W | 0,4122 | 1,68 | 0,9923 |

Os ajustes do modelo aos dados experimentais são observados na Figura 5.44. Nota-se que ocorre uma boa aproximação aos pontos obtidos, principalmente no início do processo. Ao final o modelo apresenta uma remoção praticamente completa, o que não é observado experimentalmente.

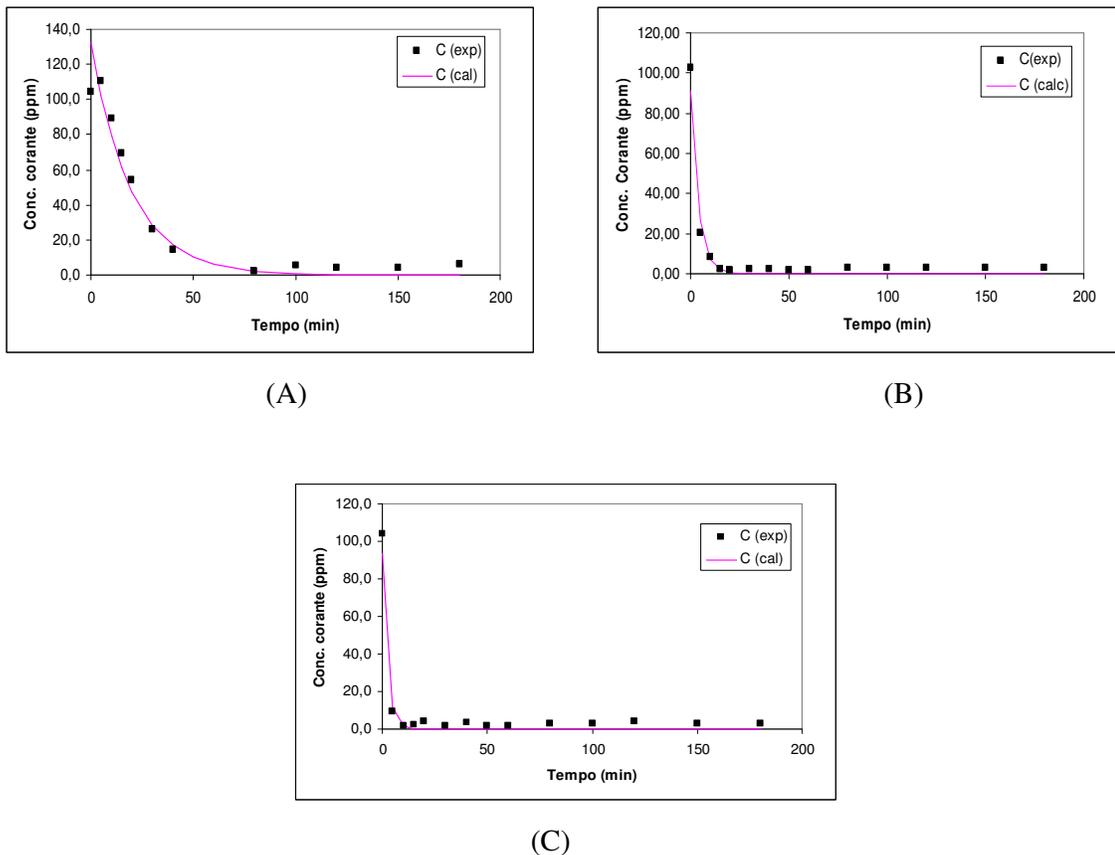


Figura 5.44: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para remoção de cor em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren.

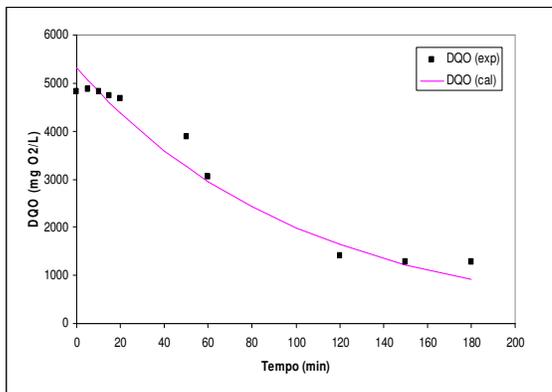
Os valores da constante de velocidade de reação para os processos de redução de DQO do efluente contendo corante verde de Indanthren são mostrados na Tabela 5.26. Para esta redução observa-se que os ajustes para as linearizações apresentaram valores de coeficiente de correlação menores que os observados para a remoção de cor, e tiveram como maior valor 0,8618 para o processo Fenton. A aplicação do processo foto-Fenton promove o aumento da taxa de reação, entretanto não se observa grandes diferenças entre os valores da constante k com aplicação de lâmpadas com 80 ou 125W de potência. Isso também pode ser observado pelos tempos de meia vida próximos para essas condições, os quais foram de aproximadamente 16 vezes menores, nos processos com utilização das lâmpadas.

Tabela 5.26: Valores das constantes de velocidade de reação para redução da DQO nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante verde de Indanthren

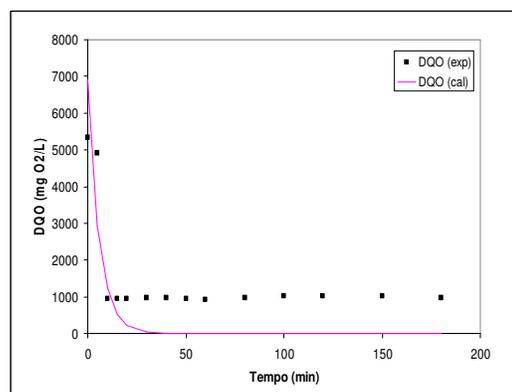
| Processo | k (min^{-1}) | $T_{1/2}$ (min) | R^2 |
|--------------------|---------------------------|-----------------|--------|
| Fenton | 0,0098 | 70,73 | 0,8618 |
| Foto-Fenton -80W | 0,1725 | 4,02 | 0,7857 |
| Foto-Fenton – 125W | 0,1413 | 4,90 | 0,8342 |

ALATON & TEKSOY (2007) encontraram constantes de velocidade de reação para redução de DQO, variando entre 0,0198 e 0,0268 min^{-1} , para diferentes temperaturas, aplicadas no processo Fenton para tratamento de efluente ácido de água de lavagem de indústria têxtil. Na temperatura próxima a utilizada neste trabalho, o valor da constante foi de 0,0214 min^{-1} , o qual demonstra uma velocidade de reação maior que a obtida neste trabalho para o processo Fenton, porém bem inferior aos valores encontrados no processo foto-Fenton deste trabalho.

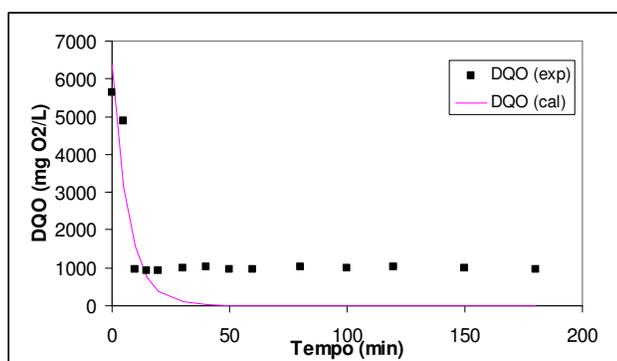
Os ajustes do modelo aos dados experimentais são observados na Figura 5.45. Verifica-se que no tempo de reação, o ajuste dos valores calculados é satisfatório para o processo Fenton, já nos processos foto-Fenton, os ajustes são satisfatórios até a estabilidade de redução da DQO experimental, a partir do qual o modelo prevê uma redução quase completa da DQO do sistema.



(A)



(B)



(C)

Figura 5.45: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para redução da DQO em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren.

5.5.2. Preto de Diresul

Os valores da constante de velocidade de reação para os processos de remoção de cor do efluente sintético contendo corante preto de Diresul são mostrados na Tabela 5.27. O ajuste da cinética de primeira ordem foi relativamente bom, pois os valores dos coeficientes de correlação para a linearização da curva variaram entre 0,8528 e 0,9517. Com a aplicação do processo foto-Fenton observa-se a maior velocidade de reação, com os valores da constante k aumentando em aproximadamente 9 e 10 vezes em relação ao observado no processo Fenton, em comparação com o processo com incidência de luz, utilizando lâmpadas

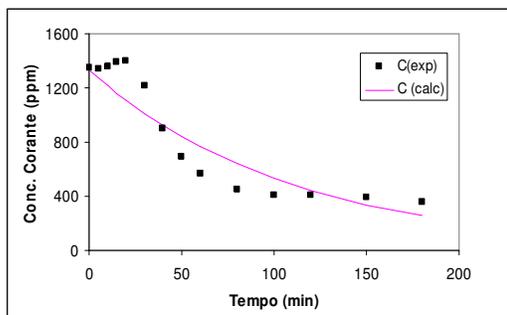
de 80 e 125W, respectivamente. O tempo de meia vida diminui inversamente proporcional à constante de velocidade de reação para a remoção de cor. Comparativamente aos dados obtidos por LUCAS *et al.* (2007), que obtiveram constantes de velocidade de descoloração de efluente têxtil contendo azo-corante Reactive Black 5 entre 0,135 e 1,225 min⁻¹, a taxa de remoção de cor nos processos ficaram bem acima aos valores encontrados neste trabalho. Entretanto, cada corante tem uma característica diferente de oxidação e depende também dos valores de concentração de H₂O₂, Fe⁺² e pH que no dado da literatura foi de 1,5x10⁻³ mol/L, 1,5x10⁻⁴ mol/L e 5,0; respectivamente.

Tabela 5.27: Valores das constantes de velocidade de reação para remoção de cor nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante preto de Diresul.

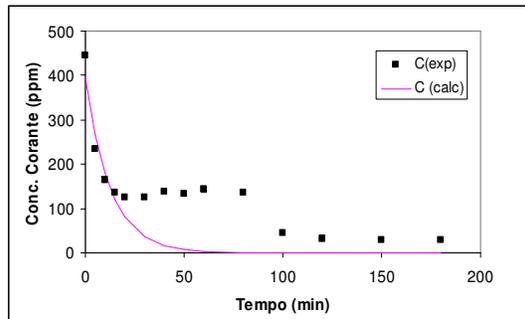
| Processo | k (min ⁻¹) | T _{1/2} (min) | R ² |
|--------------------|------------------------|------------------------|----------------|
| Fenton | 0,009 | 75,34 | 0,8528 |
| Foto-Fenton -80W | 0,079 | 8,77 | 0,9387 |
| Foto-Fenton – 125W | 0,090 | 7,70 | 0,9517 |

Os ajustes dos modelos aos dados experimentais são observados na Figura 5.46. O ajuste para o processo Fenton (A) apresenta um resultado satisfatório, durante o tempo reacional, apresentando falhas no início do processo. Para os processos com utilização de lâmpadas, os ajustes se mostram muito bons nas primeiras tomadas de tempo, até, aproximadamente 20 min, principalmente.

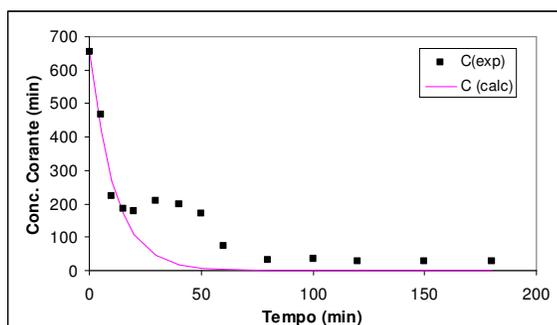
Os valores da constante de velocidade de reação para os processos de redução de DQO do efluente contendo corante preto de Diresul são mostrados na Tabela 5.28. Os coeficientes de correlação para a linearização do sistema, bem como as constantes de velocidade de reação foram baixos, refletindo nos altos tempos de meia vida para a redução da DQO do sistema. A aplicação do processo foto-Fenton, minimiza o tempo de meia vida de forma considerável, mas ainda é bem maior que os encontrados para o corante verde de Indanthren. Os ajustes dos modelos aos dados experimentais são observados na Figura 5.47. Estes ajustes delineiam a tendência das reduções de DQO encontradas.



(A)



(B)

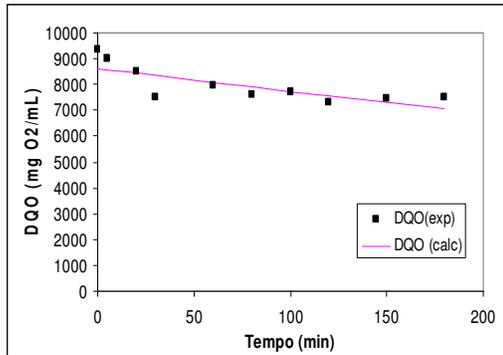


(C)

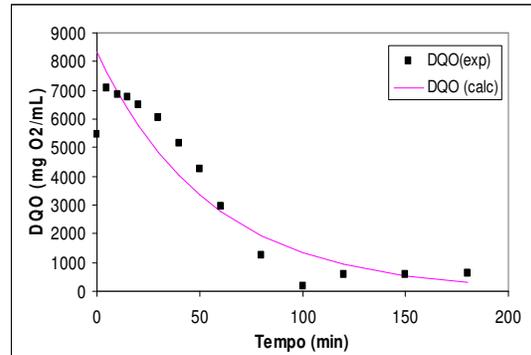
Figura 5.46: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para remoção de cor em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante preto de Diresul.

Tabela 5.28: Valores das constantes de velocidade de reação para redução da DQO nos diferentes processos aplicados em efluentes sintéticos contendo o corante preto de Diresul.

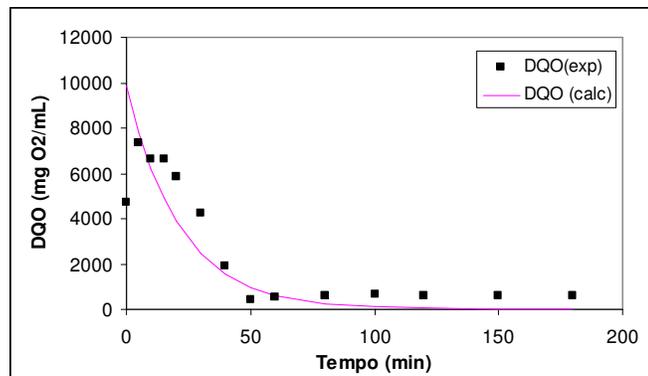
| Processo | k (min^{-1}) | $t_{1/2}$ (min) | R^2 |
|--------------------|---------------------------|-----------------|--------|
| Fenton | 0,0011 | 630,13 | 0,6017 |
| Foto-Fenton -80W | 0,0182 | 38,08 | 0,7870 |
| Foto-Fenton – 125W | 0,0467 | 14,84 | 0,7195 |



(A)



(B)



(C)

Figura 5.47: Ajuste dos valores experimentais aos calculados com os modelos de cinética de primeira ordem para redução da DQO em processos Fenton (A), foto-Fenton 80W (B) e foto-Fenton 125W (C), para efluente sintético contendo o corante preto de Diresul.

5.6. Processo Combinado Fenton e Biológico

Os resultados do tratamento de efluente sintético contendo corantes verde de Indanthren e preto de Diresul combinando processo Fenton e biológico podem ser observados nas Figuras 5.48 a 5.51. O processo Fenton aplicado rendeu neste experimento uma redução para cor e remoção de DQO de 96,63% e 81,31%, respectivamente, para o efluente sintético contendo o corante verde de Indanthren e de 52,24% e 19,40%, respectivamente, para o efluente sintético contendo o corante preto de Diresul (Gráficos A das Figuras 5.48 a 5.51).

A quantidade de H₂O₂ remanescente no efluente pré-tratado com reagente de Fenton reduziu a massa celular dos microrganismos Coratex-4 em aproximadamente 50%, pois apresentaram, cerca de 0,6mg/L no crescimento em presença de corante verde de Indanthren sem peróxido de hidrogênio (Figuras 5.11), e na presença de 24ppm de peróxido de hidrogênio remanescente de 24ppm este valor foi 0,34mg/L. Para o microrganismo Coratex-6 esta influência não foi observada, pois sem presença de peróxido de hidrogênio o valor de massa celular foi de aproximadamente 0,35mg/L e a encontrada na presença de 24ppm peróxido de hidrogênio foi de 0,40mg/L. Esta afirmação pode ser visualizada pela leitura da Tabela 5.29. LUCAS *et al.* (2007) utilizando a levedura *Cândida oleophila* também não observaram influência negativa no microrganismo pela presença de H₂O₂ remanescente do pré-tratamento com reagente de Fenton. Os microrganismos Coratex-4 e Coratex-6, quando crescidos em meio contendo corante verde de Indanthren, promoveram uma redução de cor de aproximadamente 1% a mais daquela obtida com o processo Fenton, 97,28% e 97,22%, respectivamente. Já para a DQO não foram efetivos nesta redução, permanecendo os valores praticamente iguais ao final do processo Fenton.

GARCÍA-MONTAÑO *et al.* (2006) aplicaram um tratamento combinado de foto-Fenton seguido de processo biológico em reator seqüencial aeróbico utilizando um azo-corante hetero bi reativo comercial denominado Cibacron red FN-R, observaram que o tratamento biológico complementava a redução de DQO até atingir diferentes percentuais entre 28-35% a mais de remoção.

Tabela 5.29: Valores de peróxido remanescente e massa celular seca para os microrganismos durante o processo fermentativo.

| Corante | H ₂ O ₂ remanescente (%) | X (mg/L) | |
|---------------------|--|-------------|-------------|
| | | Coratex-4 | Coratex-6 |
| Verde de Indanthren | 3,03 (24ppm) | 0,34 ± 0,05 | 0,40 ± 0,02 |
| Preto de Diresul | 1,98 (20ppm) | 0,19 ± 0,03 | 0,19 ± 0,02 |

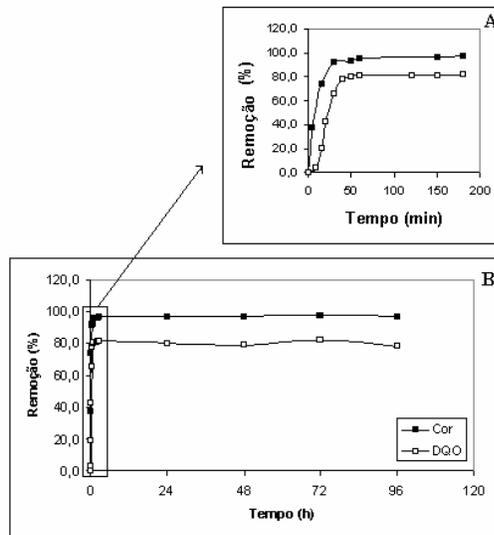


Figura 5.48: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante verde de Indanthren e utilizando o microrganismo Coratex-4.

Estes microrganismos quando atuando em sistemas contendo o corante preto de Diresul não foram eficientes na redução de cor, ao passo que reduziram a DQO do sistema de 19,40% ao final do processo Fenton para 46,28% e 48,06% ao final de 96h de fermentação utilizando os microrganismos Coratex-4 e Coratex-6, respectivamente.

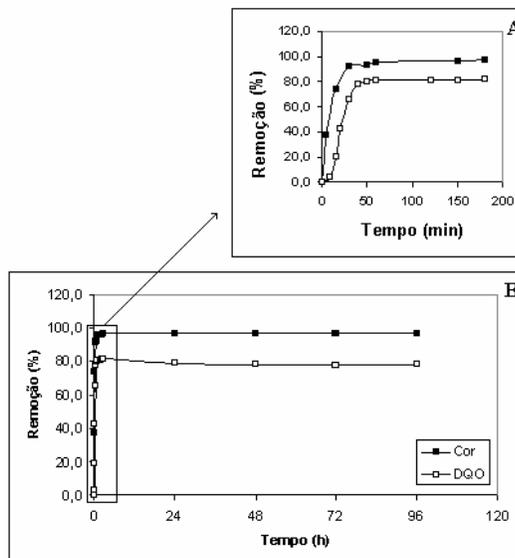


Figura 5.49: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante verde de Indanthren e utilizando o microrganismo Coratex-6.

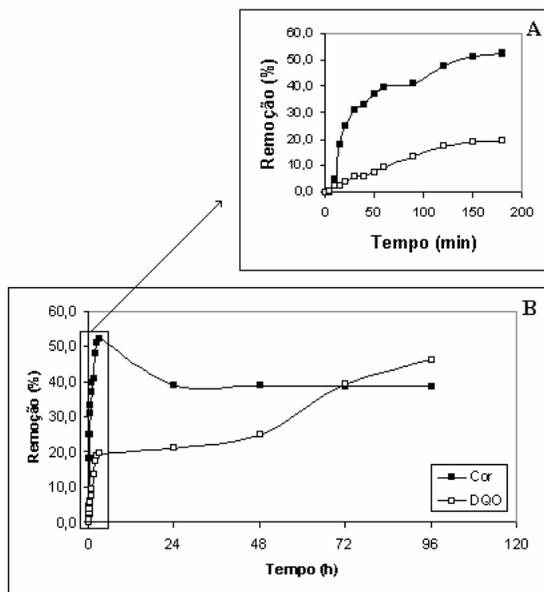


Figura 5.50: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante preto de Diresul e utilizando o microrganismo Coratex-4.

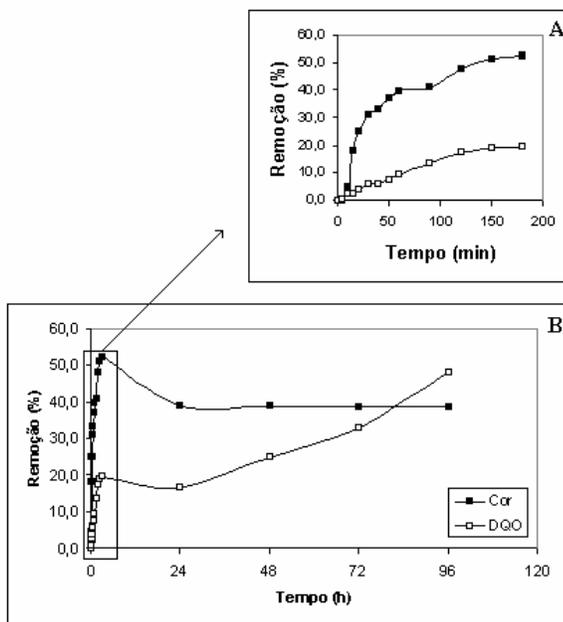


Figura 5.51: Remoção de cor e redução de DQO aplicando processo combinado Fenton (A) por 180 min seguido de biológico (B) por 96h, em efluente sintético contendo corante preto de Diresul e utilizando microrganismo Coratex-6.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados no estudo, pode se concluir que o efluente real coletado na Indústria Ribeiro Chaves S.A. é apto a seleção de microrganismos, podendo ser usado então para estudos envolvendo biodegradação de corantes. Foram selecionados 28 microrganismos e destes 64,28% se apresentaram como GRAM positivo e 35,72% como GRAM negativo. Com relação às características bioquímicas, 96,43% dos microrganismos foram catalase positiva, a mesma porcentagem apresentou urease positiva e 67,86% apresentaram indol negativo, comprovando que a maioria dos microrganismos não é capaz de sintetizar uréia e formar amônia e de não degradar triptofano durante o seu metabolismo.

Para o processo oxidativo avançado com reagente de Fenton, a melhor condição observada para a remoção de cor e DQO, para o efluente contendo corante verde de Indanthren, apresentou os seguintes valores: $[H_2O_2] = 804$ ppm; $[Fe^{2+}] = 1304$ ppm; pH = 4,54, apresentando 95,70% de remoção de cor e 73,58% de redução de DQO. No caso do efluente com corante preto de Diresul a melhor remoção de cor foi obtida na concentração de 1000ppm de H_2O_2 , 400ppm de Fe^{+2} e pH 5,0, nestas condições a remoção de cor foi de 71,06% de 17,51% para a redução de DQO. A reação de Fenton também apresentou baixos percentuais de sedimentação, com os valores concentrando-se na casa dos 5 a 6%.

O processo Fenton heterogêneo se mostrou menos eficiente do que o processo Fenton, mas é uma alternativa a ser sempre considerada já que abre uma gama maior de fonte de ferro a serem usadas, facilitando a aplicabilidade do processo.

O processo foto-Fenton aplicado ao efluente contendo corante verde de Indanthren apresentou remoções de cor de 97,09% e 97,34% e reduções de DQO de 81,08% e 82,00%, para as lâmpadas de 80W e 125W, respectivamente. Quando aplicado em efluente contendo corante preto de Diresul promoveu remoções de cor de 93,59% e 95,97% e redução de DQO de 88,60% e de 87,34%, para as lâmpadas de 80W e 125W, respectivamente. Desta forma a lâmpada com 80W seria a mais indicada.

Os ajustes cinéticos para a remoção de cor do efluente contendo corante verde apresentaram boa concordância com os dados experimentais, apresentando coeficientes de correlação situados acima de 0,98. A velocidade das reações foram maiores nos processos com luz, o que de fato foi observado nos experimentos conduzidos com a incidência de irradiação, além disso os processos com aplicação de luz apresentaram tempos de meia-vida menores (2,77 min para lâmpada de 80W e 1,68 min para lâmpada de 125W) do que o do

processo Fenton (13,48 min) No caso do DQO, os ajustes não foram tão bons, apresentando coeficientes de correlação na casa de 0,80, com a taxas de velocidade de reação do processo Fenton bem menor do que as taxas dos dois processos com luz, e tempo de meia vida muito maior (70 min para o processo Fenton e 4,02 min para o processo foto-Fenton com luz de 80W e 4,90 min com luz de 125W). No caso do efluente contendo corante preto de Diresul, os ajustes foram bons para a remoção de cor, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,90 e as taxas de velocidade de reação bem maiores para os processos foto-Fenton, além disso, o tempo de meia vida do processo Fenton (75,34 min) foi muito mais alto do que os dos processos foto-Fenton (8,77 min com lâmpada de 80W e 7,70 min com lâmpada de 125W). No caso da redução de DQO, o ajuste foi bem pior, apresentando coeficientes de correlação na casa de 0,70.

Nos processos combinados, o processo biológico teve baixa eficiência na remoção de cor (apenas 1% a mais) e de DQO, quando crescidos em meio contendo corante verde de Indanthren, fato associado a eficiência do processo Fenton como pré-tratamento. Os microrganismos, quando atuando em sistemas contendo o corante preto de Diresul, também não foram eficientes na redução de cor, ao passo que reduziram a DQO do sistema de 19,40% ao final do processo Fenton para 46,28% (coratex 4) e 48,06%(coratex 6) ao final de 96h.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I. A., TEKSOY, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, 73, 31-39, 2005.

ALNUAMI, M.M., RAUF, M.A., ASHRAF, S.S., A comparative study of neutral red decolorization by photo-Fenton and photocatalytic processes. *Dyes and Pigments*, 76, 332-337, 2008.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC, 19th edition, 1995.

ARAÚJO, F. V. da F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, 29 (1), p. 11-14, 2004.

BALAN, D. S. L. Biodegradabilidade e Toxicidade de Efluentes Têxteis. *Revista Brasileira de Química Têxtil*, 54, 26-31, 1999.

BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R. Decolorization of textile índigo dye by ligninolytic fungi. *Journal of Biotechnology*, 89, 141-145, 2001.

BANAT, I. M., NIGAM, P., ARMOUR, G., SINGH, D. MARCHANT, R. Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye-Adsorbed Agricultural Residues. *Bioresource Technology*, 72 (3), p. 219-226, 2000.

BENATTI, C.T., TAVARES, C.R.G., GUEDES, T.A. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of Environmental Management*. 80, 66-74, 2006.

BIGDA, R.J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, 62-66, 1995.

CASERO, I., SICILIA, D., RUBIO, S. Chemical Degradation of Aromatic Amines by Fenton's Reagent. *Water Research*, 31 (8), p. 1895-1995, 1995.

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

CHAGAS, E. P., DURRANT, L. R. Avaliação da Descoloração de Azo-Corantes por Fungos Basidiomicetos. p. 1-5, UNICAMP, Campinas-SP, 1998.

CLESCERI, L. S., EATON, A. D., RICE, E. W., GREENBERG, A. E. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. 21 ed. Washington: Centennial Edition, 2005.

CRUZ, R.M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em efluente de alta salinidade, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, 2000.

DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

ESPÍNDOLA, L.H.S.; ESPÍNDOLA, F.S.; FREITAS, G.R.; BRANDEBURGO, M.A.M. Biodegradation of Red 40 dye by the mushroom *Pleurotus* sp. Florida. *Bioscience Journal*. 23 (3):p. 90-93, 2007

GARCÍA MONTAÑO, J., TORRADES, F., GARCÍA-HORTAL, J.A., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal. *Applied Catalysis B: Environmental*. 67, 86-92, 2006.

GONÇALVES, M. S. T., PINTO, E. M. S., NKEONYE, P., CAMPOS, A. M. F. O. Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and Its Simulated Dyebath Wastewater by Heterogeneous Photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 64, p. 135-139, 2005.

GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M. V. B., Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23(1), 71-78, 2000.

HICKWEY, W.J.; ARNOLD, S.M.; HARRIS, R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimisation and product quantification. *Environmental Science Technology*, v. 29 (8), p. 2083-2089, 1995.

HSIAO, Y. L., NOBE, K. J. Hydroxylation of Chlorobenzene and Phenol in a Packed Bed Flow Reactor with Electrogenenerated Fenton's Reagent, *Journal of Applied. Eletrochemistry* 943-946, 1993.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation; its present role and potencial future in hazardous waste treatment. *Wastewater Managment.*, v. 13, p. 361-377, 1993.

JIMENEZ, R. S., BOSCO, S. M. DAL, E CARVALHO, W. A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita – Influência da Temperatura e do pH Na Adsorção em Sistemas Monoelementares. *Química Nova*, 27 (5), p. 734-738, 2004.

JIRASRIPONGPUN, K.; NASANIT, R.; NIRUNTASOOK, J.; CHOTIKASATIAN, B. Decolorization and degradation of C.I. reactive red 195 by *Enterobacter* sp. *Thammasat International Science Technology*. v. 12 (4): p. 6-11, 2007.

JOSHI, M.; MUKHERJEE, A.K.; THAKUR, B. D. Development of a new styrene copolymer membrane for recycling of polyester fibre dyeing effluent. *Journal of Membrane Science*, v. 189, p. 23-40, 2001.

- KAMIDA, H. M., DURRANT, L. R., MONTEIRO, T. R. M., ARMAS, E. D. de. Biodegradação de Efluente Têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. *Química Nova*, 28 (4), p. 629-632, 2004.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, p. 2786-2790, 2000.
- KANG, S.F.; LIAO, C.H; CHEN M.C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 46, p. 923-928, 2002.
- KAPDAN, I. K., KARGI, F., MCMULLAN, G., MARCHANT, R. Effect of Environmental Conditions on Biological Decolorization of Textile Dyestuff by *C. Versicolor*. *Enzyme and Microbial Technology*, 26, p. 381-387, 2000.
- KNAPP, J.S., NEWBY, P.S., REECE, L.P. Decolorization of Dyes by Wood-Rotting Basidiomycete Fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 17 (7), p. 664-668, 1995.
- KUNZ, A., ZAMORA, P. P., MORAES, S. G., DURAN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, 25 (1), p.78-82, 2002.
- LIMA, A. L. de. Degradação de Corantes Têxteis por Bactérias. Monografia. UNIFEOB. São João de Boa Vista, SP. Brasil, 2004.
- LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v. 31, p. 2050-2056, 1997.
- LIN, S.H.; PENG, C.F. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science Health*, A:30, p. 89-101, 1996.
- LIU, R., CHIU, H. M., SHIAU, C. S., YEH, R. Y. L., HUNG, Y. T. Degradation and sludge production of textile dye by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*. 73, 1-6, 2007.
- LOPES, C.N. Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 1999.
- LUCAS, M.S.; DIAS, A.A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J.A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*. V 41, p. 1103-1109, 2007.
- MACALOSSI, O.C. Cinética de descoloração dos corantes (reativos) procion amarelo, azul, preto e vermelho com fungos do gênero pleurotus e botryosphaeria. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UEM, Maringá, 2005.
- MACHADO, K. M. G., MATHEUS, D. R., BONONI, V. L. R. Ligninolytic Enzymes Productions and Remazol Brilliant Blue R Decolorization by Tropical Brazilian Basidiomycetes Fungi. *Brazilian Journal of Microbiology*, 36, p. 246-252, 2005.

MACHADO, L. L., Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2007.

MALETZKY, P.; BAUER, R. The Photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, v. 37, n. 5, p. 899-909, 1998.

MARTINS, M.A.M.; FERREIRA, I.C.; SANTOS, I.M.; QUEIROZ, M.J.; LIMA, N. Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Biotechnology*. v. 89, p. 91-98, 2001.

MERIC, S., KAPTAN, D., ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, 54, 435-441, 2004.

MO, J., HWANG, J. E., JEGAL, J., KIM, J. Pretreatment of a Dyeing Wastewater Using Chemical Coagulants. *Dyes and Pigments*, 72, 240-245, 2007.

MONTEIRO FILHA, D. C., SANTOS, A. M. M. M. Cadeia Têxtil: Estruturas e Estratégias no Comércio Exterior. In: BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 15, p. 113-136, 2002.

MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M. Decolorization of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dye and Pigments*. 63, 315-321, 2004.

NTAMPEGLIOTIS, K., RIGA, A., KARAYANNIS, V., BONTOZOGLOU, V., PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton heterogêneo reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 75-84, 2006.

OLUKANNI, O.D., OSUNTOKI, A.A.; GBENLE, G.O. Textile effluent biodegradation potentials of textile effluent-adapted and non-adapted bacteria. *African Journal of Biotechnology*. v. 5 (20):1980-1984.

ORANUSI, N.A.; OGUGBUE, C.J. Effect of pH and nutrient starvation on biodegradation of azo dyes by *Pseudomonas*. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, v. 9 (1): p. 39-43, 2005.

PAPADOPOULOS, A.E., FATTA, D., LOIZIDOU, M. Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewater with high organic load. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 558-563, 2007.

PASHETTI, G.; KALME, S.; SARATALE, G.; GOVINDWAR, S. Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*. v. 53: p. 492-498, 2006.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Reserach*, v. 36, p. 2703-2710, 2002a.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J.A.G.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63-74, 2002b.

PERUZZO, L.C., SOUZA, A. A. U. de, SOUZA, S. M.A. G. U. de Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2004.

PODGORNIK, H., POLJANSEK, I., PERDIH, A. Transformation of Indigo Carmine by *Phanerochaete chrysosporium* Ligninolytic Enzymes. *Enzyme and Microbial Technology*, 29, p. 166-172, 2001.

RODRIGUES, A. N. M.; BERGAMASCO, R.; GIMENES, M. L UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS COMBINADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. 2000 [online] Disponível na Internet via WWW.URL: <<http://ciadicy.unam.edu.ar/trabajos/trabajos/varios/Rodrigues-72-UEM-Br.pdf>>. Arquivo capturado em 12 de outubro de 2006.

RODRÍGUEZ, M., MALATO, S., PULGARIN, C., CONTRERAS, S., CURCÓ, D., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. Optimizing the Solar Photo-Fenton Process in the Treatment of Contaminated Water. Determination of Intrinsic Kinetic Constants for Scale-up. *Solar Energy*, 2005.

ROZZI, A.; ANTONELLI, M.; ARCARI, M. Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Water Science. Technologic*, v. 40, n. 4-5, p. 409-416, 1999.

SANTOS, A. B. dos. Aplicação Conjunta de Tratamento Anaeróbico Termofílico por Lodo Granular e de Mediadores Redox na Remoção de Cor nas Águas Residuárias Têxteis. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10 (3), p. 253-259, 2004.

SANTOS, O. A. A. dos, BARNABE, E. C., COLPINI, L. M. S., PAULA, S. L. Degradação de Corantes Têxteis na Presença de TiO₂ e de Ag/TiO₂. 12º Congresso Brasileiro de Catálise, p. 983-988, Angra dos Reis, RJ, 2003.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A.W. Oxidation of chlorobenzenes with Fenton's reagent. *Environmental Science*, v. 25, p. 777-783, 1991.

SHU, H. Y., CHANG. M. C. Pre-Ozonation Coupled with UV/H₂O₂ Process for the Decolorization and Mineralization of Cotton Dyeing Effluent and Synthesized C. I. Direct Black 22 Wasterwater. *Journal oh Hazardous Materials*, p. 127-133, 2005.

SOLOZHENKO, E.G.; SOBOLEVA, N.M.; GONCHARUK, V.V. Decolorizing of azodye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*, v. 29, p. 2206-2210, 1995.

SOUZA, C. R. L. de, ZAMORA, P. P. Degradação de Corantes Reativos pelo Sistema Ferro Metálico/Peróxido de Hidrogênio. *Química Nova*, 28 (2), p. 226-228, 2004.

SOUZA, K. V. de, TIBURTIUS, E. L., WYPYCH, F., MORAES, S. G. de, CAMARGO, F. A. de, DURÁN, N., ZAMOURA, P. P. Degradação de Soluções Aquosas de Corantes Reativos Utilizando-se Processo de Co-precipitação Seguido de Fotocatálise Heterogênea. *Química Textil* p. 58-63, 2004.

- SWAMY, J., RAMSAY, J. A., Effects of Glucose and NH_4^+ Concentrations on Sequential Dye Decoloration by *Trametes Versicolor*. *Enzyme and Microbial Technology*, 25, p. 278-284, 1998.
- TALINLI, I., ANDERSON, G.K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Research*, 26, 107-110, 1992.
- TOGO, C.A.; MUTAMBANENGWE, C.C.Z.; WHITELEY, C.G. Decolorisation and biodegradation of textile dyes using a sulphate reducing bacteria (SRB) - biodigester microflora co-culture. *African Journal of Biotechnology*. v. 7 (2): p. 114-121, 2008.
- TZEDAKIS, T., SALVALL, A., CLIFTON, M. J. The Electrochemical Regeneration of Fenton's Reagent in the Hydroxylation of Aromatic Substrates: Batch and Continuous Process. *Journal of Applied. Eletrochemistry*, 19, 911-921, 1989.
- WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Acc. Chemistry Research*, p. 125, 1975.
- WANG, S. A comparative study of Fenton and Fenton heterogêneo reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and pigments*. 76, 714-720, 2008.
- WU, C.H. Decolorization of C.I. reactive red 2 in O₂ Fenton like and O₃ Fenton heterogêneo hybrid systems. *Dyes and Pigments*. 77, 24-30, 2008.
- WU, J., EITEMAN, M. A., LAW, S.E. Evaluation of Membrane Filtration and Ozonation Processes for Treatment of Reaction Dye Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 124 (3), p. 272-277, 1998.
- YETILMEZSOY, K., SAKAR, S. Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation. *Journal of Hazardous Material*. 151 (2-3), 547-558, 2007.
- ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A. O Descarte dos Corantes Têxteis. *Ciência Hoje*. 61-64, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)