



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas
Químicos
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

LABMASSA
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

AVALIAÇÃO DA DESCOLORAÇÃO E DA BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO PROCESSO UVC/H₂O₂ COMO ETAPA DE POLIMENTO AO TRATAMENTO BIOLÓGICO

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aline Mara Novack

Orientador: Prof. Dr. Antônio
Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof^ª. Dr^ª. Selene
Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
Prof. Dr. Vítor Jorge Pais Vilar

Florianópolis
2016

Aline Mara Novack

**AVALIAÇÃO DA DESCOLORAÇÃO E DA
BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO
PROCESSO UVC/H₂O₂ COMO ETAPA DE POLIMENTO AO
TRATAMENTO BIOLÓGICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Vítor Jorge Pais Vilar

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Novack, Aline Mara

Avaliação da Descoloração e da Biodegradabilidade de Efluentes Têxteis pelo Processo UVC/H₂O₂ como Etapa de Polimento ao Tratamento Biológico / Aline Mara Novack ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza; coorientadores, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e Vitor Jorge Pais Vilar

104 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Fotólise do H₂O₂. 4. Águas residuárias têxteis. 5. Descoloração. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Aline Mara Novack

**AVALIAÇÃO DA DESCOLORAÇÃO E DA
BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS PELO
PROCESSO UVC/H₂O₂ COMO ETAPA DE POLIMENTO AO
TRATAMENTO BIOLÓGICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2016.

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Prof. Antônio
Augusto Ulson de
Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof.^a Selene Maria
de Arruda Guelli
Ulson de Souza, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal
de Santa Catarina

Prof. Vítor Jorge Pais
Vilar, Dr.
Coorientador
Faculdade de
Engenharia da
Universidade do Porto

Banca Examinadora:

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. José Antônio Ribeiro de Souza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcos Antonio Batistella, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus
pais e minhas irmãs.

AGRADECIMENTOS

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

Ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido viabilizando o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao orientador Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e aos coorientadores Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Professor Vítor Jorge Pais Vilar, pelos conhecimentos transmitidos e pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Deus, por ter me colocado na melhor família, agradeço aos meus pais Nivaldo e Elza Mara, minhas irmãs Carol e Geo, meus cunhados Fer e Wander, meu anjinho e sobrinho Tutu e minha irmã postiça Kassiana Miguel que sempre me incentivaram e não mediram esforços para me ajudar quando mais precisei e também aos meus anjos de quatro patas Hellô, Bobô, Stellinha, Hugo, Sassy, Nicolly e Malu, pelos momentos de carinho e parceria.

Aos meus grandes amigos de tempo de faculdade Alan Jota, Carline, Pppppp (Ceci), Preta, Pri e Xóide – em ordem alfabética para ninguém ficar com inveja/ciúme.

Às minhas amigas PS que mesmo de longe sempre me ajudaram Ana, Anna Flávia, Biba, Camila, Ivandra, Lety, Marina (e Lui), Nara, Regiane e Tayssa.

À minha amiga e parceira de trabalho Márcia Salim, por todo apoio e ajuda nessa etapa, sem dúvida aprendi e cresci muito, só tenho muito a agradecer.

Aos amigos do LABSIN/LABMASSA, em especial Fran Girardi, Dani, Maria Alice, Adri, Rafa, Jana, Pati, Diegos (Mayer e Todescato), Ana Caroline, Marcos, Miguel, Laís, Bruna e ao mais recente e não menos importante Petrick, pela companhia e apoio na realização deste trabalho.

Às empresas fornecedoras dos efluentes que foram utilizados neste trabalho.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão desta pesquisa.

Um homem de sucesso pula da cama de manhã e
vai dormir à noite, e nesse meio tempo faz o que
gosta.

(Bob Dylan)

RESUMO

O processamento de produtos têxteis envolve diferentes etapas, tais como o branqueamento, tingimento, estampagem e compactação, que conduzem à geração de águas residuárias de elevada resistência com uma cor intensa. As águas residuárias têxteis são caracterizadas pela presença de uma ampla variedade de corantes e produtos auxiliares. A remoção de cor a partir de águas residuárias têxteis representa uma grande preocupação ambiental. A remoção da cor de dois efluentes têxteis reais diferentes, previamente oxidados biologicamente, foi avaliada através de um sistema de oxidação fotoquímica UVC/H₂O₂. Os experimentos foram realizados em um fotorreator tubular em escala laboratorial, em que um tubo de borossilicato está associado a um tubo de quartzo concêntrico interno que contém uma lâmpada UVC (6W) alocado no foco dos dois refletores de aço inoxidável. A velocidade de reação foi avaliada sob diferentes condições operacionais: dosagem de H₂O₂ (0-39 mM), pH (3,0; 5,0 e 9,0) e temperatura (15, 23 e 35 ° C). Para atingir os limites de descarga de cor impostos pelas normas brasileiras, foi necessário 120/90 minutos de radiação UVC (9,7-4,0 kJ_{UVC} L⁻¹), utilizando uma dose de 25 mM H₂O₂ para ambos, pH natural de 8,1 - 7,7 e temperatura de 23 °C, para o efluente A/B, respectivamente. Embora o teor de matéria orgânica dissolvida permaneça praticamente constante durante as reações UVC/H₂O₂, a fração orgânica biodegradável aumentou para valores superiores a 40% de acordo com o teste de Zahn-Wellens. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o processo de oxidação UVC/H₂O₂ foi adequado para reduzir a cor de dois efluentes têxteis reais de acordo com os limites de descarga estabelecidos na legislação brasileira.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Fotólise do H₂O₂. Águas residuárias têxteis. Descoloração.

ABSTRACT

The processing of textile fabrics involves different steps such as bleaching, dyeing, printing and stiffening, leading to the generation of high strength wastewaters with an intense colour. The textile wastewaters are characterized by the presence of a wide variety of dyes and auxiliary products. The removal of colour from textile wastewaters represents a major environmental concern. The decolourisation of two different bio-treated real textile wastewaters was evaluated through a photochemical UVC/H₂O₂ oxidation system. The photochemical experiments were performed in a lab-scale tubular photoreactor, where a borosilicate tube is associated to an internal concentric quartz tube containing a UVC lamp (6W) allocated in the focus of two stainless steel reflectors. The reaction rate was evaluated under different operational conditions: H₂O₂ dosage (0- 39 mM), pH (3.0, 5.0 and 9.0) and temperature (15, 23 and 35 °C). To achieve the colour discharge limits imposed by the Brazilian regulations, it was necessary 120/90 min of UVC irradiation (9.7-4.0 kJ_{UVC} L⁻¹) using an H₂O₂ dose of 24.5 mM for both, natural pH of 8.1 - 7.7 and temperature of 23 °C, respectively for the wastewaters A / B. Although the dissolved organic content remained almost similar during the UVC/H₂O₂ oxidation, the biodegradable organic fraction increased for values higher than 40% (Zahn-Wellens test). The results of this work proved the UVC/H₂O₂ oxidation system was able to achieve the decolourisation of the bio-treated real textile wastewaters in agreement with the Brazilian discharge limits.

Keywords: Advanced oxidation processes. Photolysis of H₂O₂. Textile wastewater. Decolourisation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Etapas de fabricação de produtos têxteis e os poluentes gerados.32
- Figura 2 - Estrutura química típica de um corante azo.35
- Figura 3 - Representação esquemática da configuração experimental constituído pelo reator em escala laboratorial.58
- Figura 4 – Representação da configuração experimental constituída pelo fotoreator em escala laboratorial.58
- Figura 5 - Descoloração dos efluentes têxteis utilizando diferentes POAs. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7). Símbolos sólidos – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (■)-UVC; (●,○)-H₂O₂ ([H₂O₂] = 25 mM); (▲,△)-UVC/H₂O₂ ([H₂O₂] = 25 mM).....64
- Figura 6 - Descoloração dos efluentes têxteis através do processo UVC/H₂O₂ usando diferentes dosagens de H₂O₂. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7). Símbolos sólidos – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (▼,▽)-[H₂O₂] = 3,8 mM; (◆,◇)-[H₂O₂] = 9,0 mM; (◆,◇)-[H₂O₂] = 12,5 mM; (★,☆)-[H₂O₂] = 19,0 mM; (▲,△)-[H₂O₂] = 25,0 mM; (▶,▷)-[H₂O₂] = 39,0 mM. ...67
- Figura 7 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para reações de decoloração (indicador Pt-Co) usando diferentes dosagens iniciais de peróxido de hidrogênio. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7). Símbolos sólidos – constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem: (●) - Efluente A; (▲) - Efluente B.69
- Figura 8 - Concentração de H₂O₂ ao longo das reações UVC/H₂O₂. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7). Símbolos sólidos – concentração de H₂O₂. (▼)-[H₂O₂] = 3,8 mM; (◆)-[H₂O₂] = 9,0 mM; (◆)-[H₂O₂] = 12,5 mM; (★)-[H₂O₂] = 19,0 mM; (▲)-[H₂O₂] = 25,0 mM; (▶)-[H₂O₂] = 39,0 mM.70

Figura 9 - Efluentes têxteis reais A e B antes e depois do tratamento UVC/H₂O₂.
.....71

Figura 10 - Descoloração dos efluentes têxteis utilizando UVC/H₂O₂ a diferentes valores de pH. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; [H₂O₂] = 25 mM. Símbolos meio pintados – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (◻,◻)-pH = 3,0; (◐,◐)-pH = 5,0; (◔,◔)- pH = natural do efluente, pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7; (◑,◑)-pH = 9,0.....72

Figura 11 - Descoloração dos efluentes têxteis em diferentes valores de temperatura usando o processo UVC/H₂O₂. Condições operacionais: pH natural dos efluentes pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7; lâmpada UVC 6 W; [H₂O₂] = 25 mM. Símbolos cruzados – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (⊗,⊗)-T = 15 °C; (⊠,⊠)-T = 23 °C; (✱,✱)-T = 35 °C.76

Figura 12 - Porcentagem de biodegradabilidade (*Dt*) das amostras de efluente em diferentes tempos de tratamento utilizando UVC/H₂O₂. Teste de Zahn-Wellens realizado nos seguintes tempos de tratamento: (●)-0 min; (▲)-30 min; (▼)-90 min; (◀)-120 min; (▶)-180 min; (◆)-210 min; (■)-Referência.78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento de tecidos....	34
Tabela 2 - Classificação dos corantes segundo sua aplicação.	36
Tabela 3 - Características dos efluentes têxteis.....	38
Tabela 4 - Valores máximos permitidos pela legislação brasileira.	40
Tabela 5 - Valores máximos permitidos no estado de Santa Catarina.	40
Tabela 6 - Padrão de cor para lançamento de efluentes têxteis de acordo com a legislação alemã.....	41
Tabela 7 - Níveis de tratamento para efluente têxtil.	42
Tabela 8 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	46
Tabela 9 - Potencial de oxidação eletroquímica para diversos oxidantes.	47
Tabela 10 - Estudos sobre o tratamento de soluções de corantes sintéticas contaminadas com corantes têxteis e efluentes têxteis pelo sistema UV/H ₂ O ₂	49
Tabela 11 - Metodologia para determinação dos íons.....	56
Tabela 12 - Características dos efluentes reais tratados biologicamente.....	61
Tabela 13 - Valores máximos de redução de cor para os efluentes A e B.	66
Tabela 14 - Valores obtidos na remoção da cor dos efluentes.	70
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos das reações UVC/H ₂ O ₂ em diferentes valores de pH.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HO_2^\bullet – Radical Hidroperoxila

$^\bullet\text{OH}$ – Radical Hidroxila

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

CI – *Colour Index*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO_5 – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

pH – Potencial Hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente

SM – *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	25
1.1 OBJETIVOS.....	27
1.1.1 Objetivo Geral.....	27
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
2 DESENVOLVIMENTO.....	29
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	29
2.1.1 Processamento da indústria têxtil.....	30
2.1.1.1 Processo de Tingimento.....	33
2.1.1.2 Corantes.....	34
2.2 EFLUENTE TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE.....	36
2.2.1 Características do efluente têxtil.....	37
2.2.2 Legislação para lançamento de efluentes.....	38
2.3 TÉCNICAS DE TRATAMENTO NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	41
2.3.1 Processos físico-químicos.....	43
2.3.2 Processos biológicos.....	44
2.3.3 Processos Químicos.....	45
2.3.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	45
2.3.3.1.1 <i>Tratamento com UVC/H₂O₂</i>	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 EFLUENTE TÊXTIL.....	51
3.2 REAGENTES QUÍMICOS.....	51
3.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	51
3.3.1 Determinação do pH.....	52
3.3.2 Determinação da condutividade.....	52
3.3.3 Determinação da alcalinidade.....	52
3.3.4 Determinação da DQO.....	53
3.3.5 Determinação da DBO₅.....	53

3.3.6 Determinação da cor.....	53
3.3.6.1 Método platina-cobalto (Pt-Co).....	53
3.3.6.2 Coeficiente de cor (DFZ).....	54
3.3.7 Determinação da biodegradabilidade.....	54
3.3.8 Determinação do COT.....	56
3.3.9 Determinação de íons.....	56
3.3.10 Determinação de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis.....	57
3.3.11 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio...57	57
3.3 REATOR FOTOQUÍMICO.....	57
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES.....	61
4.2 REAÇÕES FOTOQUÍMICAS (UVC/H ₂ O ₂).....	63
4.2.1 Efeito da concentração de H₂O₂.....	66
4.2.2 Efeito do pH.....	71
4.2.3 Efeito da temperatura.....	75
4.3 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE.....	77
5 CONCLUSÃO.....	79
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE A – Meios de cultura minerais para a realização do teste de Zahn-Wellens e DBO₅.....	99
ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS (RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/2005).....	101
ANEXO B – PARÂMETROS CINÉTICOS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE UVC/H₂O₂.....	103

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma grande consumidora de água e, conseqüentemente, compõe o grupo de indústrias que causa poluição das águas de forma mais intensa. Durante os processos têxteis são geradas elevadas quantidades de efluentes que são provenientes das etapas de processamento da matéria-prima e, na maioria das vezes, são altamente coloridos (O'NEILL et al., 1999).

Entre as etapas do processamento têxtil algumas exigem a presença de reagentes químicos para a melhoria do produto final, como por exemplo, agentes tensoativos, metais, sais, sulfuretos, entre outros (SANTOS, CERVANTES e VAN LIER 2007). O uso intensivo destes produtos químicos resulta em águas residuárias com características tóxicas. Além disso, a diversidade dos processos produtivos resulta em um efluente final com características diferentes. Porém, sabe-se que elevadas concentrações de sais, detergentes e sabões, bem como a coloração intensa definem este tipo de resíduo (RODRIGUEZ et al., 2002). Como resultado, a indústria têxtil tem sido confrontada com o desafio de remoção de cor, redução do teor de sais e tratamento da parte não-biodegradável de seus efluentes (MOORE e AUSLEY, 2004).

Existem diversas classificações para os corantes utilizados na indústria têxtil, sendo que a forma de fixação à fibra é a mais comum entre elas: corantes ácidos, corantes à cuba, corantes dispersivos, corantes reativos, corantes pré-metallizados, corantes de enxofre, corantes branqueadores, entre outros (GUARATINI e ZANONI, 2000). A maioria destes corantes apresenta estrutura complexa e causa preocupação devido à presença na sua estrutura de anéis aromáticos carcinogênicos e, além disso podem causar danos ambientais à biodiversidade aquática devido a possível interferência na absorção e na reflexão da luz (KUNZ et al., 2002; PINHEIRO, TOURAUD e THOMAS, 2004; SHU, CHANG e FAN, 2005).

Diversas tecnologias de tratamento têm sido propostas a fim de melhorar a qualidade do efluente têxtil final e, em muitos casos, a combinação de vários tratamentos é necessária para melhorar a eficiência global. Os processos mais utilizados são a adsorção, a filtração por membrana (ultrafiltração, nanofiltração ou osmose inversa), a coagulação-floculação, os tratamentos biológicos (lodo ativado aeróbio, digestores anaeróbios de fluxo ascendente) e processos químicos (métodos eletroquímicos ou POAs - processos oxidativos avançados). Atualmente, os processos biológicos são a escolha preferida

para o tratamento de águas residuárias têxteis porque apresentam custos significativamente baixos e os produtos da completa degradação não são tóxicos. Contudo, estes processos convencionais nem sempre são eficientes em relação à descoloração das águas residuárias têxteis, devido principalmente ao caráter recalcitrante da maioria dos corantes orgânicos sintéticos. Além disso, outros produtos químicos orgânicos sintéticos, alguns classificados sob o termo "xenobióticos" devido à sua persistência biológica, são utilizados como aditivos em diferentes estágios da fabricação têxtil e conferem aos efluentes têxteis elevados teores de matéria orgânica recalcitrante (ARSLAN-ALATON, COKGOR e KOBAN, 2007; ALATON, BALCIOGLU e BAHNEMANN, 2002). No caso dos sistemas físico-químicos de coagulação/floculação, os contaminantes são apenas transferidos da fase dissolvida para o lodo, que então necessita de eliminação cuidadosa (SHU, CHANG e FAN, 2005).

Atualmente, processos oxidativos avançados (POAs) têm surgido como a tecnologia mais amplamente utilizada no tratamento de águas residuárias que possuem baixa biodegradabilidade, como as águas residuárias têxteis (KARCI et al., 2014). Através desta tecnologia ocorre a degradação completa dos poluentes orgânicos, por meio de espécies oxidantes, tais como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), em água e íons inorgânicos (mineralização) ou em intermediários não-tóxicos e mais biodegradáveis (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; MODÉNES et al., 2012). Um dos processos oxidativos avançados mais aplicados atualmente é o UVC/ H_2O_2 (LIU, RODDICK e FAN, 2012), onde o radical hidroxila é gerado através da fotólise de peróxido de hidrogênio sob radiação UVC. Essa tecnologia tem sido extensivamente investigada para a degradação dos diferentes poluentes orgânicos, tais como pesticidas (ANTONIOU e ANDERSEN, 2014), antibióticos (JUNG et al., 2012) e soluções de corantes (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002; ZUORRO e LAVECCHIA, 2013; BASTURK e KARATAS, 2015). Contudo, a falta de informações relacionadas com o tratamento de efluentes têxteis reais é uma das principais razões para a pouca aplicação real neste domínio.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a descoloração e a biodegradabilidade de efluentes têxteis reais de tingimento de fibras de algodão e de fibras sintéticas por meio de um processo oxidativo avançado (UVC/ H_2O_2) como uma etapa de polimento ao tratamento biológico. Adicionalmente, é observada a influência dos principais

parâmetros operacionais da reação de oxidação, a saber, pH, temperatura e dosagem de peróxido de hidrogênio.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a descoloração e a biodegradabilidade de dois efluentes têxteis reais, previamente tratados biologicamente, utilizando o sistema de oxidação fotoquímica por UVC/H₂O₂ como etapa de polimento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- caracterizar os efluentes;
- avaliar a remoção da cor dos efluentes têxteis reais através dos seguintes processos: fotólise com radiação UVC, oxidação com H₂O₂ e fotólise de peróxido de hidrogênio usando radiação UVC (UVC/H₂O₂);
- avaliar a influência da dosagem de H₂O₂ na eficiência da reação UVC/H₂O₂;
- avaliar a influência do pH do efluente na eficiência da reação UVC/H₂O₂;
- avaliar a influência da temperatura do efluente na eficiência da reação UVC/H₂O₂;
- avaliar a biodegradabilidade dos efluentes têxteis reais ao longo da reação de oxidação UVC/H₂O₂.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil engloba desde a produção de matérias-primas, de semiprocessados, que são os fios, os tecidos, as malhas até os produtos finais, podendo ser vestuário, têxteis de uso industrial ou doméstico.

A indústria têxtil é um dos setores mais importantes, tradicionais e representativos na economia mundial. Atualmente, a indústria têxtil tem se destacado economicamente entre os países mais ricos e desempenha um papel fundamental no desenvolvimento econômico nos países emergentes. Em 2012, o setor têxtil e de confecção mundial movimentou cerca de US\$ 744 bilhões em transações entre países. Em 2020, este volume deve subir para algo em torno de US\$ 851 bilhões (ABIT, 2015).

Segundo a ABIT (2015), o cenário da produção têxtil começou a sofrer mudanças em meados década de 80 quando alguns países emergentes da Ásia entraram para o mercado de produção juntamente com EUA, Europa e Japão que já tinham importância dentro do segmento. Hoje o mundo têxtil é mais de 50% asiático, com destaque para a China. Os asiáticos lideram todas as estatísticas do setor: maiores exportadores, maiores produtores, maiores empregadores, maiores produtores de algodão, maiores investidores, maiores empresas.

Desta forma, a indústria têxtil apresenta-se com grande importância no cenário da economia mundial. E, devido ao seu crescimento nos últimos anos, tem seu destaque na economia brasileira, onde é responsável por cerca de 1,7 milhões de empregos formais, representando mais de 5 % do produto interno bruto da indústria da transformação, sendo formada por mais de 30.000 empresas (ABIT, 2015). O estado de Santa Catarina possui um parque fabril dos mais avançados da América, destacando o Vale do Itajaí como um dos maiores polos têxteis do Brasil, o qual representa cerca de 11 % do total da arrecadação industrial do estado (IBGE, 2010).

Contudo, é possível verificar também um crescimento na participação dos produtos importados no abastecimento do mercado brasileiro.

O Brasil é um dos oito maiores mercados consumidores de vestuário, roupa de cama, mesa e banho do mundo. A importação de vestuário, por exemplo, aumentou aproximadamente 24 vezes na última década saltando de US\$ 148 milhões para US\$ 3,5 bilhões, ou seja,

15 % do mercado total de vestuário é abastecido por marcas importadas, sendo que há dez anos atrás esse índice era de apenas 2 % (ABIT, 2015).

A indústria têxtil é tradicional e relevante para a economia, porém figura entre as principais atividades poluidoras devido ao consumo de grandes volumes de água nas diferentes etapas de produção têxtil.

Após o processo de tingimento, cerca de 1 a 15 % dos corantes são perdidos na forma de efluentes. Além disso, a indústria têxtil apresenta grande complexidade, devido à ampla variedade de substratos utilizados, diferentes processos, produtos químicos, máquinas e componentes, bem como as diferentes etapas finais que são empregadas. O tipo da fibra, os métodos de produção de tecidos, os corantes e auxiliares químicos utilizados, as formas de acabamento, todos esses fatores afetam o produto final, assim como as características das águas residuárias resultantes (HASANBEIGI e PRICE, 2012). O lançamento dessas águas residuárias no meio ambiente sem o tratamento adequado acarreta consequências adversas para a vida aquática, além de possuírem compostos carcinogênicos e/ou mutagênicos aos seres humanos (CORREIA, STEPHENSON e JUDD, 1994; DELÉE et al., 1998; MARTINS et al., 2011)

2.1.1 Processamento da indústria têxtil

O processamento na indústria têxtil é complexo e a sua dinâmica pode ser diferente consoante as fibras utilizadas no processo. Basicamente, para cada tipo de fibra, um processo de fabricação específico e, em consequência, corantes e auxiliares químicos são empregados.

Na etapa de fiação os processos são classificados de acordo com as fibras, as quais podem ser divididas em naturais ou manufaturadas. As fibras naturais são classificadas de acordo com sua origem, podendo ser animal, vegetal ou mineral. Já as fibras manufaturadas são divididas em sintéticas ou artificiais, dependendo do processo de produção (ABIT, 2013).

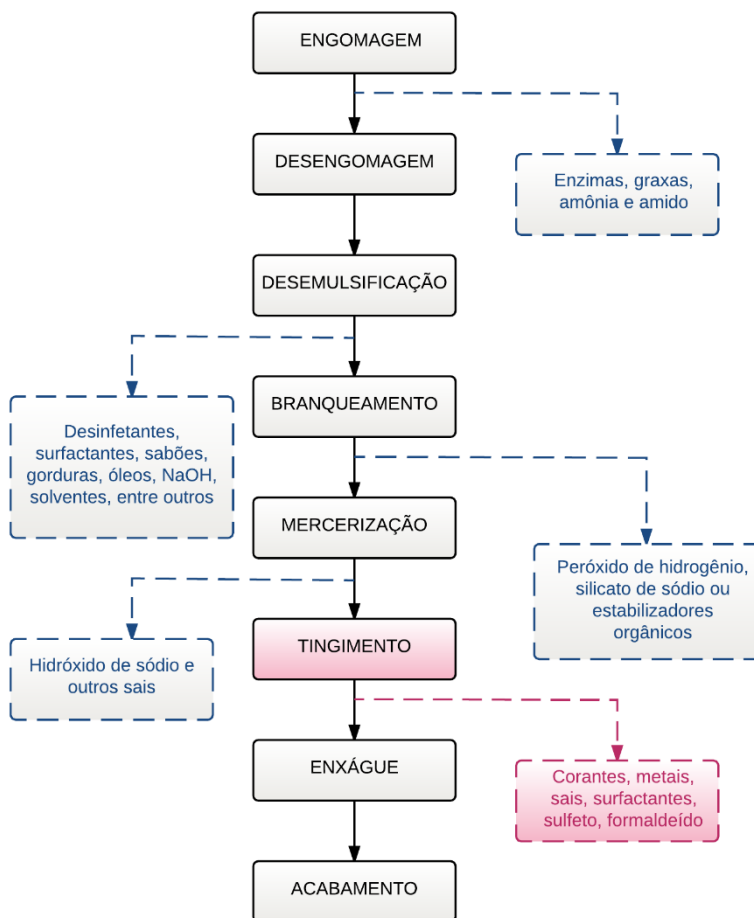
Caso a fibra seja natural haverá remoção das impurezas da fibra, posterior separação das fibras de menor tamanho e, após isto, as fibras serão paralelizadas, estiradas e torcidas para que o fio seja confeccionado. Já com os fios mais unidos, segue para a finalização, a fixação por vaporizadores utilizando calor. Caso seja sintética, haverá uma elaboração dos fios que serão estirados, torcidos, unidos, enrolados e fixados por meio de calor (ABIT, 2013).

Segundo ABIT (2013), a tecelagem é na etapa a qual os tecidos são elaborados a partir dos fios têxteis. Os principais processos são o urdimento, no qual os fios serão dispostos em rolos de urdume, e a engomagem, que consiste em aplicar película de goma para que o tecimento seja realizado. O tecimento pode ser a confecção de tecidos planos ou tecidos de malha.

A etapa de beneficiamento engloba várias outras etapas, entre elas a chamuscagem do material têxtil, o alvejamento, a mercerização e caustificação com a finalidade de melhorar as propriedades físico-químicas da fibra. O tingimento, a estamparia, a secagem, a compactação do material, a calandragem, a felpagem, o amaciamento e o acabamento antichama também fazem parte do beneficiamento (ABIT, 2013).

Em cada etapa do processo têxtil, vários tipos de poluentes podem ser liberados, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Etapas de fabricação de produtos têxteis e os poluentes gerados.



Fonte: Adaptado de Santos, Cervantes e Van Lier (2007).

Observa-se que o processo industrial têxtil é bastante complexo, pois desde a sua cadeia produtiva, o elevado consumo de materiais e energia faz com que grandes quantidades de águas residuárias sejam geradas, principalmente nas etapas de lavagem e tingimento do material, pois há uma perda de parte dos corantes no banho. Segundo O' Neill et al. (1999), cerca de 10 a 50 % dos corantes reativos utilizados durante o tingimento se perdem nas águas residuárias. Por conta disso, esta é uma

etapa do processamento têxtil que deve ser cuidadosamente analisada, devido ao seu grande potencial poluidor.

2.1.1.1 Processo de Tingimento

O tingimento tem como principal finalidade colorir o material têxtil, garantindo qualidade no produto final como, por exemplo, a padronização da cor. Os processos de tingimento são desenvolvidos de acordo com os resultados finais desejados, onde nas fibras são empregadas as misturas de corantes, sais, ácidos, bases e outros produtos químicos, tais como agentes umectantes, agentes sequestrantes e lubrificantes, dependendo da natureza da fibra e da estrutura do corante utilizado (QUADROS, 2005).

O mecanismo de tingimento pode ser explicado pela difusão, adsorção e difusão-fixação (CEGARRA, PUENTE e VALLDEPERAS, 1980). Na etapa da difusão, o corante é atraído pela fibra devido a sua afinidade, onde então ocorrerá a difusão do corante na superfície da fibra. Porém esta fase está diretamente ligada ao tipo do corante em questão. O mecanismo de adsorção baseia-se na formação de uma alta concentração do corante na superfície da fibra, gerando, assim, um gradiente entre a superfície e o interior da fibra. Por fim, a etapa de difusão-fixação consiste na fixação do corante adsorvido no interior das fibras através de ligações químicas, como por exemplo, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações iônicas e ligações covalentes.

Além disso, o tingimento pode ocorrer de maneira contínua ou descontínua. No processo contínuo, o corante preferencialmente não deve apresentar muita afinidade com a fibra pois, devido a sua diminuição durante o processo, a tonalidade do material pode ser alterada, sendo cada vez mais clara. No processo descontínuo o tingimento se dá pela afinidade do corante com a fibra. Neste caso manter a temperatura adequada, bem como a agitação mecânica, garantem a qualidade do processo (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

Além da utilização de corantes e fibras, utiliza-se uma grande quantidade de auxiliares químicos nos diferentes passos do processo, com diferentes funções. Por exemplo, no armazenamento da fibra é comum utilizar produtos químicos com base em compostos aromáticos clorados; no acabamento da fibra emprega-se geralmente resina sintética e, adicionalmente podem ser utilizados surfactantes, solventes, gorduras, metais pesados, sais, agentes oxidantes (por exemplo, peróxido), agentes

redutores, dentre muitos outros auxiliares químicos que são adicionados em diferentes etapas do processamento têxtil (DELÉE et al., 1998).

A Tabela 1 apresenta alguns destes produtos, a sua composição e a função no processo de tingimento.

Tabela 1 - Produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento de tecidos.

Auxiliares	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle do pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle do pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corante
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizantes de corantes
Agente redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos, solubilizante
Carregadores	Befenilos, dimetil ésteres, ácido tereftálico e ftalamidas	Aumenta a absorção

Fonte: Peres e Abrahão (1998).

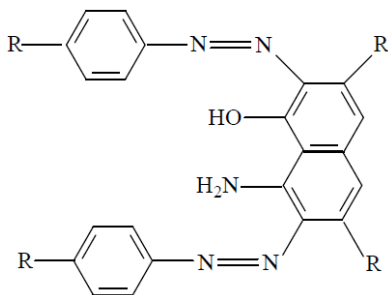
Sabe-se que durante as etapas de lavagem e tingimento grande parte dos efluentes deste setor é gerada devido à variedade de fibras, corantes, produtos auxiliares e de acabamento, tipos de equipamentos e processamento e, por conta disto, as águas residuárias destes processos possuem grande diversidade e complexidade química.

2.1.1.2 Corantes

Os corantes são compostos químicos orgânicos que podem absorver luz visível de forma seletiva, dando a eles sua devida cor pela

presença de grupos cromóforos como, por exemplo, os grupos nitro, nitroso, azo e carbonila (KIMURA et al., 1999). Contudo, o grupo mais utilizado pertence à classe dos azocorantes, que apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos (Figura 2). Este grupo representa aproximadamente 60 % dos corantes utilizados atualmente em âmbito mundial, sendo largamente utilizados no tingimento de fibras têxteis pois possuem uma alta aderência aos tecidos (KUNZ et al., 2002).

Figura 2 - Estrutura química típica de um corante azo.



A cor destes compostos pode ser intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos (etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo) e a estabilidade da molécula é dada pela força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos (KIMURA et al., 1999).

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), as principais características dessas ligações são:

- ligações de van der Waals: a aproximação máxima entre os orbitais π do corante e da fibra permite um forte processo de afinidade. Esta atração ocorre fortemente se as moléculas dos corantes forem lineares, longas e/ou achatadas.
- ligações iônicas: o tingimento ocorre por meio das interações entre os centros positivos dos grupamentos amino e carboxilatos, presentes na fibra, e a carga iônica da molécula do corante.
- ligações covalentes: há uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo o grupo reativo (eletrofílico) e resíduos nucleofílico presentes nas fibras.

• ligações de hidrogênio: são de átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra.

Além disso, o grupo cromóforo corresponde à parte da molécula do corante responsável pela fixação à fibra. Desta forma, os corantes podem ser classificados segundo sua fixação como, por exemplo, ácido, direto, básico, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado (KUNZ et al., 2002).

Como visto, a quantidade de corantes e suas fórmulas químicas são abundantes; por isso, há uma classificação mundial que os identifica, denominada *Colour Index* (CI), no qual os corantes e os pigmentos são classificados de acordo com a classe química a que pertencem e com as devidas aplicações. Esta classificação está representada na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos corantes segundo sua aplicação.

Corantes	Fibras							
	CEL	WO	SE	CA	CT	PA	PES	PAC
Diretos	X		X					
Reativos	X		X					
Sulforosos	X							
Azóicos	X							
Catiônicos								X
Ácidos		X	X			X		
Dispersos				X	X	X	X	

Legenda: CEL = Celulose; CT = Triacetato; WO = Lã; PA = Poliamida; SE = Seda; PES = Poliéster; CA = Acetato; PAC = Acrílico.

Fonte: Adaptada de Salem (2000).

2.2 EFLUENTE TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE

De acordo com Ignachewski et al., (2010), as indústrias, principalmente aquelas que utilizam produtos químicos em suas atividades, são as maiores responsáveis pela geração de resíduos

perigosos e o grande alvo de cobrança e fiscalização pela sociedade e pelos órgãos competentes. A preocupação com os recursos hídricos e com o meio ambiente vem se intensificando nos últimos anos devido às leis ambientais cada vez mais rigorosas, bem como por conta do aumento no número de desastres ambientais causados por atividades antropogênicas. A pressão ambiental sobre os recursos hídricos, resultante da descarga de efluentes contaminados é considerada um grande desafio a ser enfrentado atualmente (BISSCHOPS e SPANJERS, 2003).

Os efluentes têxteis são caracterizados tanto pelo grande volume gerado quanto pela baixa biodegradabilidade devida ao uso de corantes têxteis sintéticos, provocando, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos e afetando principalmente mecanismos fotossintéticos, prejudicando, assim, a biota aquática quando despejados em águas receptoras sem tratamento prévio adequado. Portanto, segundo Phugare et al., (2011), os principais problemas ambientais relacionados com as indústrias têxteis e de tingimento devem-se à utilização de corantes reativos, principalmente os azo-corantes, os quais se apresentam em uma numerosa família de corantes sintéticos, os quais são bastante resistentes à degradação natural e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico.

2.2.1 Características do efluente têxtil

A indústria têxtil, devido ao alto consumo de corantes e químicos auxiliares é conhecida por apresentar alto potencial poluidor (FERREIRA, 2001). De acordo com Santos e Santaella (2002), os efluentes têxteis são altamente coloridos justamente devido aos corantes não aderirem às fibras dos tecidos nas operações de acabamento. Segundo Kunz (1999), 30 % do corante aplicado se perde no efluente, uma vez que eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado, gerando resíduos altamente coloridos.

Portanto, a composição química destes efluentes é bastante variável devido à diversidade dos processos têxteis e a grande gama de produtos químicos empregados, além das diferentes estações do ano. Porém, algumas características gerais como, por exemplo, alta temperatura e baixa biodegradabilidade fazem dos efluentes têxteis um exigente resíduo que precisa de um tratamento adequado antes da sua descarga em corpos de água.

De acordo com Silva (2005), entre os produtos utilizados estão o amido, as proteínas, as substâncias gordurosas, os surfactantes, os produtos auxiliares no tingimento e ainda os corantes, que se destacam por possuírem elevada carga poluidora. Portanto, as águas residuárias geradas a partir das indústrias de processamento têxtil podem conter sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos, além dos corantes que não reagiram e de outros produtos químicos auxiliares (RAJKUMAR e KIM, 2006).

Estão resumidas na Tabela 3 algumas das principais características apresentadas na literatura para diferentes efluentes têxteis. É importante notar que SOARES et al. (2016) apresentam as características de um efluente têxtil já biologicamente tratado.

Tabela 3 - Características dos efluentes têxteis.

Referências	Parâmetros				
	pH	DQO mg O ₂ L ⁻¹	DBO ₅ mg O ₂ L ⁻¹	COT mg C L ⁻¹	Condutividade mS cm ⁻¹
REDDY et al., 2016	8,05	2760	118	2760	36,40
MANENTI et al., 2015	11,30	1239	200	408	18,00
MONDAL e DE, 2016)	11,20	1400	-	-	14,00
TOUATI et al., 2015	10,40	-	-	700	7,35
SOARES et al., 2016	7,80	107	-	32	-

2.2.2 Legislação para lançamento de efluentes

Nas últimas décadas, expressiva atenção tem sido dada para os problemas ambientais relacionados às atividades industriais. Normas ambientais e órgãos de controle foram estabelecidos com vista à aplicação da legislação cada vez mais restritiva. Ao redor do mundo, especial atenção tem sido dada à indústria têxtil devido à descarga expressiva de grandes volumes de águas residuárias coloridas no ambiente, que são fortemente carregadas com poluentes e altamente concentrada em sais (CHOWDHURY e BALASUBRAMANIAN, 2014). Uma grande quantidade de diretrizes, legislação, recomendações e proposições tem sido desenvolvidas para tentar garantir a proteção dos cursos de água receptores.

No Brasil, para que o lançamento desses efluentes não seja feito de forma desregrada e não cause poluição, há uma série de requisitos legais e normas que devem ser seguidas para que haja a preservação do meio ambiente e o equilíbrio dos ecossistemas existentes, conforme está previsto na Constituição Federal.

É importante destacar que a responsabilização do agente causador do dano ambiental está prevista no § 3º do artigo 225 da Constituição Federal de 1988, a fim de buscar especial proteção ao meio ambiente e garantir um “meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, e foi instituído pela Lei Nº 6.938/1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto Nº 99.274/1990. É este órgão que regulariza a classificação dos corpos receptores e também estabelece limites para descarga de efluentes.

A Resolução CONAMA Nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Nesta resolução, os corpos de águas são classificados como sendo de água doce, água salina ou água salobra, além de serem classificadas de acordo com os usos pretendidos ou atuais das águas que banham esses corpos de água.

Neste caso, os corpos de água podem ser de classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 ou classe 4. É importante destacar que o lançamento de efluentes é expressamente proibido em cursos de água de classe especial, sendo permitido para as demais classes as águas dos cursos hídricos sejam utilizadas para receber efluentes diversos após tratamento adequado. As tabelas de classificação de águas e de corpos receptores estão apresentadas no Anexo A.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores máximos permitidos pela legislação atual brasileira.

Tabela 4 - Valores máximos permitidos pela legislação brasileira.

Parâmetros	Valores máximos permitidos
pH	5 - 9
Temperatura	< 40 °C
DBO ₅	Remoção mínima de 60 %
Nitrogênio amoniacal total	20 mg N L ⁻¹
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 50 mg L ⁻¹
Ferro dissolvido	15 mg Fe L ⁻¹

Fonte: Resolução CONAMA N° 430/2011.

Na legislação atual, quando se trata de lançamento de efluentes, não existem valores máximos permitidos para o parâmetro cor. Porém, é estabelecido que o lançamento de efluentes não pode modificar a característica original do corpo hídrico receptor ou ultrapassar as condições de qualidade previstas no seu enquadramento.

Nos casos dos corpos receptores de classes 1, 2 e 3, tem-se o limite máximo de 75 mg Pt-Co L⁻¹ para o parâmetro cor como padrão de qualidade característico dessas classes. Além disso, é importante salientar que para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50 %), na classe 2 não é permitida a presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional.

Recentemente, a Lei Estadual de Santa Catarina N° 14.675/2009 instituiu o “Código Estadual do Meio Ambiente” e apresentou novos limites para lançamento de efluentes domésticos e industriais em corpos hídricos no estado. Alguns desses parâmetros estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores máximos permitidos no estado de Santa Catarina.

Parâmetros	Valores máximos permitidos
pH	6 -9
DBO ₅	60 mg L ⁻¹ O ₂
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 30 mg L ⁻¹

Fonte: Lei Estadual de Santa Catarina N° 14.675/2009.

Na Europa destaca-se a legislação alemã para o controle, tratamento e lançamento de efluentes. Especificadamente para os efluentes originários de indústrias têxteis, o padrão de lançamento é fixado no *Anhang 38* através do *Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV*, uma espécie de quadro administrativo geral de regulamentação para águas residuárias. O valor limite de cor para lançamento do efluente

têxtil em um corpo hídrico receptor é dado através do coeficiente DFZ, vindo do alemão *DurchsichtFarbZahl*, utilizando a metodologia desenvolvida e publicada na norma DIN ISO:7887. Os valores máximos permitidos na Alemanha para lançamento de águas residuárias originárias de indústrias têxteis estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Padrão de cor para lançamento de efluentes têxteis de acordo com a legislação alemã.

Parâmetro	Unidade	Padrão de lançamento
Amarelo: DFZ a 436 nm	m ⁻¹	7
Vermelho: DFZ a 525 nm	m ⁻¹	5
Azul: DFZ a 620 nm	m ⁻¹	3

Fonte: Anhang 38 Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV.

2.3 TÉCNICAS DE TRATAMENTO NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Os efluentes têxteis, quando não tratados adequadamente, podem causar diversos tipos de impactos, dentre eles o ambiental, o social e o econômico. O tratamento convencional consiste em tratamentos físicos-químicos e biológicos. Diversas são as tecnologias que podem ser empregadas no tratamento de efluentes industriais e, para cada situação em específico, devem ser definidos os arranjos tecnológicos mais adequados, considerando a relação entre os custos associados e os benefícios conquistados bem como, o completo atendimento à legislação vigente.

Basicamente, o tratamento de efluentes industriais pode ser classificado em níveis, onde cada nível é responsável pela estabilização/remoção de contaminantes específicos, conforme pode ser visualizado na Tabela 7.

Tabela 7 - Níveis de tratamento para efluente têxtil.

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Remove detritos e materiais grosseiros em suspensão para que o efluente não cause danos nos processos a jusante ou que faça aumentar a manutenção destes equipamentos.
Primário	Remove parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica presente no efluente, preparando o efluente para ser tratado biologicamente.
Primário avançado	Reforça a remoção dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica geralmente através da adição de produtos químicos ou filtração.
Secundário	Remoção da matéria orgânica biodegradável solúvel ou em suspensão. Geralmente ocorre por processos biológicos como, por exemplo, reatores de lodo ativado, reatores de filme fixo ou sistemas de lagoas.
Secundário com remoção de nutriente	Além da remoção da matéria orgânica biodegradável e dos sólidos suspensos, remove também nutrientes, como nitrogênio e fósforo.
Terciário	Remoção dos sólidos suspensos residuais, geralmente por filtração de granulometria média. A desinfecção também faz parte deste nível de tratamento.
Avançado	Remove materiais dissolvidos e suspensos que ficaram mesmo após o tratamento biológico

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (1991).

Adicionalmente, o tratamento de efluentes industriais pode ser classificado de acordo com os processos utilizados durante a estabilização da/remoção da matéria orgânica e/ou outros compostos presentes, a saber: i) processos físico-químicos; ii) processos químicos, e iii) processos biológicos.

No que se refere a remoção da cor, várias tecnologias de tratamento de águas residuárias foram testadas, incluindo processos biológicos, físicos e químicos, até outros processos como, por exemplo, a adsorção, a filtração por membrana e os métodos eletroquímicos. Contudo, estudos de investigação nesta área concluíram que uma única solução *end-of-pipe* universalmente aplicável e realista é uma combinação de diferentes processos, concebendo, assim, uma opção técnica e economicamente viável (SOARES et al., 2013; DOUMIC et al., 2015).

2.3.1 Processos físico-químicos

Os processos físico-químicos são caracterizados por sistemas ou dispositivos que permitem a remoção de substâncias fisicamente separáveis de forma líquida. Ou seja, consistem de processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração e flotação) ou de transição de fases (extração por solventes e adsorção) e, por fim, de separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (MANENTI, 2011).

Verma, Dash e Bhunia (2012) comentam que alguns processos físico-químicos como, por exemplo, a coagulação e a floculação são de fácil aplicação. No entanto, a principal limitação destes processos é a produção de uma quantidade considerável de lodo e descoloração ineficaz para alguns corantes solúveis. Desta forma, persiste o problema ambiental na forma de resíduos sólidos.

Contudo, a utilização de métodos físicos como pré-tratamento possui extrema importância, o que em muitos casos garante um processo efetivo de tratamento e que resulta em um efluente final com as condições mínimas para o lançamento no ambiente.

Nawaz e Ahsan (2014) relatam que somente o tratamento físico-químico ou apenas o tratamento biológico não surtiram efeito quanto a remoção da DQO e da cor. Porém uma combinação de um tratamento convencional com lodo ativado seguido por filtração e adsorção com carvão ativado demonstraram melhor eficiência no processo de tratamento de águas residuárias têxteis. Han et al. (2016) estudaram a

aplicabilidade da combinação de osmose reversa com a coagulação/floculação para o tratamento e reúso de efluentes têxteis, alcançando mais de 95 % na remoção dos corantes das águas residuárias.

2.3.2 Processos biológicos

Os processos biológicos baseiam-se na utilização de microrganismos, os quais proliferam na presença dos resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. Devido aos baixos custos associados, bem como a fácil operacionalização desses sistemas, são estes os métodos mais utilizados no tratamento de vários tipos de águas residuárias, inclusive no tratamento de efluentes têxteis (AMARAL et al., 2014; FIRMINO et al., 2010; JEGATHEESAN et al., 2016).

O tratamento biológico pode ser classificado segundo a presença do oxigênio no processo, em aeróbios, anaeróbios e facultativos. Os mais utilizados no tratamento de efluentes industriais são os processos aeróbios (presença de oxigênio), representados pelos sistemas de lodos ativados, filtros biológicos e lagoas de estabilização. Já nos processos biológicos anaeróbios (ausência de oxigênio) destacam-se os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e leito fluidizado. Os facultativos (predominância de bactérias facultativas) são representados pelas lagoas facultativas (VON SPERLING, 1996).

Neste tipo de tratamento podem ser empregados diferentes microrganismos, tanto bactérias quanto fungos, pois ambos apresentam velocidade de crescimento rápida, alta capacidade de adaptação, além de apresentarem baixa complexidade de manipulação (VON SPERLING, 1996).

Apesar desses processos apresentarem custos relativamente baixos, surge novamente o problema com resíduo sólido gerado saturado com os compostos orgânicos recalcitrantes presentes no efluente, gerando um resíduo perigoso. Além disso, diversos autores relataram que o tratamento biológico de águas residuárias têxteis é pouco eficiente quanto à descoloração devido à presença de corantes não biodegradáveis de elevado peso molecular (SHAUL et al., 1991; HAYAT et al., 2015)

2.3.3 Processos Químicos

Os processos químicos são caracterizados predominantemente pela utilização de produtos químicos durante o tratamento das águas residuárias. Os tratamentos químicos têm sido investigados para vários tipos de efluentes, principalmente para tratamentos de resíduos resistentes à degradação biológica. Estes sistemas são muito empregados na purificação do ar, desinfecção e purificação da água e efluentes das mais variadas indústrias. Dentre os comumente utilizados, destacam-se a floculação, a precipitação química, a oxidação química, a cloração e a correção de pH.

2.3.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A comunidade científica tem trabalhado no sentido de desenvolver novas tecnologias de tratamento de efluentes com menor impacto ambiental, minimizando a geração de resíduos. Sabe-se que a utilização de processos de oxidação para tratamento e desinfecção de água é antiga, em 1972 Fujishima e Honda publicaram um trabalho mostrando que, quando se irradia um eletrodo de dióxido de titânio (TiO_2) cristalino conectado com um eletrodo de platina, usando uma fonte de luz com energia maior do que a correspondente ao band-gap do TiO_2 , era possível fazer a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Porém, apenas alguns anos depois foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se apresentando como uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes utilizando reações de oxidação iniciadas por radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), pois mostra-se como um dos radicais mais adequados para a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes (KAJITVICHYANUKUL; LU; JAMROENSAN, 2008; KNITTEL e SCHOLLMEYER, 2008).

Os POAs são caracterizados por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993; ANDREOZZI e CAPRIO, 1999). Além disso, são processos limpos e não seletivos, que podem degradar muitos compostos, independentemente da presença de outros,

sendo utilizados para destruir compostos orgânicos em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida.

Segundo Durán, Morais e Freire (2001), estes processos podem ser classificados em heterogêneos ou homogêneos: os processos que ocorrem na presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais podem ser chamados de homogêneos, podendo ser com presença ou não da radiação ultravioleta. Os sistemas mais conhecidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem irradiação	Com Irradiação	Sem irradiação
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /O ₃	UV/TiO ₂	Eletro-Fenton
UV/O ₃	O ₃ /OH ⁻	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Fe ^o
Feixe de elétrons	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fotoeletrocatalise	
Foto-Fenton			

Fonte: Adaptado de Durán, Morais e Freire (2001).

De acordo com Mansilla et al. (1997), os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta.

A eficiência de um processo oxidativo avançado está ligada a geração de radicais hidroxila; entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis (ESPLUGAS et al., 2002).

Os POAs têm como principais vantagens a mineralização completa dos poluentes orgânicos, transformando muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis, apresentando como produtos finais no tratamento CO₂, H₂O e íons inorgânicos (HUANG et al., 2008; MAKHOTKINA, PREIST e PARKHOMCHUK, 2008; PRIMO, RIVEIRO e ORTIZ, 2008; RIVAS et al., 2008). Os processos oxidativos avançados podem ser empregados isoladamente ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizado como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado.

A Tabela 9 mostra o potencial de oxidação eletroquímica para diferentes oxidantes.

Tabela 9 - Potencial de oxidação eletroquímica para diversos oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical hidroxila	3,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: CRC Handbook, 1985.

Porém, segundo Polezi (2003), estes processos apresentam algumas desvantagens como, por exemplo, a formação de subprodutos de reação, altos custos devido ao alto consumo de energia e mão-de-obra qualificada. Além disso, alguns destes processos apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes e ainda nem todos estes processos estão disponíveis em escalas apropriadas.

2.3.3.1.1 Tratamento com UVC/H₂O₂

O tratamento com UVC/H₂O₂ é um dos POAs mais vulgarmente aplicados (LIU; RODDICK e FAN, 2012; LOPEZ-LOPEZ et al., 2014), em que os radicais hidroxila são gerados através da fotólise de peróxido de hidrogênio sob a radiação UVC. Esta reação tem sido extensivamente investigada para a degradação dos diferentes poluentes orgânicos, tais como pesticidas (ANTONIOU e ANDERSEN, 2014), EDTA (REKAB et al., 2014) e antibióticos (JUNG et al., 2012). Nos últimos anos, UVC de luz LEDs, que são uma fonte isenta de mercúrio de radiação UVC monocromática, têm sido utilizados como fonte de luz UV promissor para a fotólise de H₂O₂ (CARRA et al., 2015; UMAR et al., 2015).

Embora o processo UVC/H₂O₂ já tenha sido usado de forma eficiente para a descoloração de várias soluções contaminadas com corantes na escala de laboratório (ALATON, BALCIOGLU e BAHNEMANN, 2002; BASTURK e KARATAS, 2015; SHU, CHANG e FAN, 2005; ZUORRO e LAVECCHIA, 2013), a falta de informações relacionadas com o tratamento de efluentes têxteis reais é uma das principais razões para a ausência de reais aplicações neste domínio.

Vandevivere, Bianchi e Verstraete (1998) descrevem que o processo por UVC/H₂O₂ tem sido uma boa alternativa para tratamento

de efluentes devido ao peróxido de hidrogênio ser solúvel em água e possuir disponibilidade comercial. Além disso, possui elevada eficiência na geração do radical hidroxila, além da não formação de lodo durante as reações.

Sabe-se que o processo combinado (UVC/H₂O₂) é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Este tratamento tem sido usado como uma alternativa de tratamento para efluentes contaminados com compostos orgânicos recalcitrantes (CHEN et al., 2009).

O radical hidroxila ([•]OH) pode ser gerado através da reação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) associada com a radiação UV conforme mostrado na Equação (1):



Para Huang, Dong e Tang (1993) e Legrini, Oliveiros e Braun (1993), este é o mecanismo mais aceito para descrever a fotólise do H₂O₂ com UVC, ou seja, a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido de hidrogênio. Porém, existe a possibilidade da recombinação desses radicais, tendo como produto novamente o peróxido de hidrogênio.

A eficiência do processo de geração do radical [•]OH está diretamente ligada ao pH do efluente e a concentração de peróxido de hidrogênio adicionada. Normalmente, o excesso de H₂O₂ favorece a recombinação do radical hidroxila, fazendo com que o peróxido volte a ser produzido, podendo diminuir a eficiência da reação.

Segundo Daneshvar et al. (2008), concentrações elevadas podem contribuir para que haja reação entre o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio, formando um radical hidroperoxila (HO₂[•]), sendo este uma espécie menos reativa do que o radical [•]OH, afetando negativamente a eficiência da reação.

A Tabela 10 apresenta as condições ideais de operação e as remoções alcançadas em outros estudos sobre o tratamento de soluções sintéticas contaminadas com corantes têxteis e efluentes têxteis por sistema de oxidação UVC/H₂O₂.

Tabela 10 - Estudos sobre o tratamento de soluções de corantes sintéticas contaminadas com corantes têxteis e efluentes têxteis pelo sistema UV/H₂O₂.

Corante/ efluente	Condições ótimas de operação	Eficiência de remoção (%)	Referência
Solução de corante Ácido C. I. Azul 113	pH = 5,5 t = 20 min P = 14 W [H ₂ O ₂] = 46,53 mM	Cor = 97,2	SHU, CHANG e FAN (2005)
C. I. Preto Reativo 5; C. I. Amarelo Direto 12; C. I. Vermelho Direto 28	pH = 7,0 t = 60 min P = 16 W [H ₂ O ₂] = 50 mM	Cor (PR5) = 99 Cor (AD12) = 98 Cor (VD28) = 40	BALI, ÇATALKAYA e SENGÜL, 2004
Efluente têxtil sintético	pH = 3,0 t = 60 min P = 25 W [H ₂ O ₂] = 680 mg L ⁻¹	COT = 30,4 Cor = 87	ALATON, BALCIOGLU e BAHNEMANN, 2002
Efluente têxtil real	pH = 3,0 t = 120 min P = 125 W [H ₂ O ₂] = 1 g L ⁻¹	COT = 69 Cor = 74	SCHRANK et al., 2007

Legenda: t - tempo de reação; P - potência da lâmpada UVC; [H₂O₂] - Concentração de peróxido de hidrogênio.

Desta forma, uma das principais razões pelas quais este trabalho foi realizado foi justamente a pouca aplicação real neste domínio, ou seja, há uma certa falta de informações relacionadas ao tratamento UVC/H₂O₂ em efluentes têxteis reais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos empregados, bem como os materiais e equipamentos usados, para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de descolorização e estudo da biodegradabilidade dos efluentes têxteis reais biologicamente tratados.

As análises e ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 EFLUENTE TÊXTIL

Os efluentes têxteis reais foram cedidos por duas diferentes indústrias de beneficiamento têxtil qualificadas em tingimento de malhas de algodão e tecidos sintéticos localizadas no Estado de Santa Catarina. As amostras foram coletadas diretamente da estação de tratamento de efluente (ETE), a qual é composta pelos seguintes tratamentos: (i) tanque de equalização; (ii) reatores de lodo ativado; (iii) tanque de sedimentação e (iv) filtração por colunas de areia. Ambos efluentes foram recolhidos após as colunas de filtração de areia, apresentando coloração intensa, baixa carga orgânica e baixa biodegradabilidade.

3.2 REAGENTES QUÍMICOS

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) fornecido pela Merck (30 % v/v, $1,11 \text{ g cm}^{-3}$) foi usado como oxidante. Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos fornecidos pela LAFAN Química Fina Ltda. (grau de pureza analítica), foram utilizados para ajuste do pH dos efluentes têxteis.

3.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos dos efluentes tratados e não tratados estão de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2012).

Foram realizadas análises de pH, condutividade, alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), cor, biodegradabilidade, carbono orgânico total (COT), nitrogênio amoniacal (NH₄⁺), nitrato (NH₃⁻), nitrito (NH₂⁻), nitrogênio total, sulfato (SO₄²⁻), cloreto (Cl⁻), fosfato (PO₄³⁻), fósforo total, sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos suspensos voláteis (SSV). Além disso, a concentração de peróxido de hidrogênio durante as reações também foi monitorada.

3.3.1 Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando aparelho digital portátil marca AZ ®, modelo 86505. Para calibração do aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizados padrões de 4 e 7 unidades.

3.3.2 Determinação da condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando aparelho digital portátil marca AZ ®, modelo 86505. Padrões de 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 12880 $\mu\text{S cm}^{-1}$ foram utilizados para a calibração do aparelho para que as leituras fossem realizadas.

3.3.3 Determinação da alcalinidade

A alcalinidade foi determinada por titulação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) até pH 4,5, seguindo o método 2320 D (CLESCERI, GREENBERG, EATON, 2005b).

Uma amostra de 100 mL de efluente foi pipetada e colocada em um Erlenmeyer sobre uma placa de agitação com um eletrodo de pH introduzido. A solução de NaOH utilizada para a padronização do ácido sulfúrico 0,02 N foi previamente padronizada com uma solução de 0,0118 N de biftalato de potássio.

Foi adicionado ácido sulfúrico 0,02 N previamente padronizado com auxílio de uma bureta até a amostra atingir pH 4,5. Desta maneira, conseguiu-se determinar a alcalinidade total através do volume gasto de ácido pela Equação (2).

$$\text{Alcalinidade} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 50000}{V_{\text{amostra}}} \quad (2)$$

A alcalinidade foi dada em $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$, onde $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ é a molaridade do ácido sulfúrico e $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ é o volume gasto de ácido sulfúrico.

3.3.4 Determinação da DQO

As análises de DQO foram realizadas pelo método colorimétrico do refluxo fechado de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2012) pela metodologia 5220 D.

3.3.5 Determinação da DBO₅

As análises de demanda bioquímica de oxigênio foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, utilizando o sistema manométrico OXITOP® (CLESCERI, GREENBERG e EATON, 2005a).

Para estas determinações, o lodo ativado proveniente de uma estação de tratamento de efluente de esgoto doméstico da cidade de Florianópolis foi coletado especificamente na parte procedente ao tanque biológico sendo utilizado como inóculo. O volume de amostra para cada determinação depende da faixa de DBO esperada. Nestas análises foram utilizados volumes de amostra de 250 mL (estimado em $250 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) e 400 mL (aproximadamente $90 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). As garrafas foram incubadas por cinco dias em temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e no quinto dia o oxigênio consumido em mg L^{-1} foi medido diretamente no leitor de cada garrafa.

3.3.6 Determinação da cor

3.3.6.1 Método platina-cobalto (Pt-Co)

A determinação da cor foi realizada através do método platina-cobalto seguindo a metodologia padrão do *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2012), utilizando o espectrofotômetro UV-Vis modelo V-1200. Foram obtidos os valores de

absorbância no comprimento de onda de 400 nm. Diferentes padrões (de 5 até 500 mg Pt-Co L⁻¹) foram preparados. As absorbâncias lidas no equipamento foram colocadas na curva de calibração, determinando por interpolação a cor pelo método Pt-Co.

Para determinar a porcentagem de descolorização, foi utilizada a Equação (3):

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \frac{[Abs^0 - Abs^M]}{Abs^0} \times 100 \quad (3)$$

Abs⁰: valor da absorbância inicial do efluente sem tratamento;

Abs^M: valor da absorbância medida em cada alíquota durante o tratamento em diferentes tempos.

3.3.6.2 Coeficiente de cor (DFZ)

Para a determinação do índice de cor foi utilizada a norma alemã DIN ISO: 7887/2012. As amostras brutas e as alíquotas foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis modelo V-1200, em cubetas de 1 cm de caminho ótico, para os comprimentos de onda de 436 nm, 525 nm e 620 nm.

O coeficiente de absorção foi determinado através da seguinte Equação (4):

$$DFZ = \frac{A}{m} \quad (4)$$

Onde A é dada pela absorbância e m é dado pelo caminho ótico em metros.

3.3.7 Determinação da biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade seguiu o procedimento descrito no teste de Zahn-Wellens, estabelecido pela OECD 302B (1992) (Anexo D), o qual utiliza a análise do consumo de carbono através do monitoramento do carbono orgânico total (COT) das amostras ao longo dos 28 dias de teste.

O lodo ativado utilizado neste teste foi coletado em uma estação municipal de tratamento de esgoto doméstico em Florianópolis – SC, o

qual foi posteriormente centrifugado. Para a determinação da massa de inóculo empregada em cada amostra, foi utilizada a correlação descrita na Equação (5):

$$m_{\text{inóculo}} = \frac{3}{0,09} \times V_{\text{amostra}} \times \text{COT}_{\text{amostra}} \quad (5)$$

Onde a massa de inóculo é dada em mg; o V_{amostra} em L e o $\text{COT}_{\text{amostra}}$ em mg L^{-1} .

Para cada amostra testada uma alíquota de 240 mL era adicionada em cada um dos recipientes de vidro juntamente com a massa de inóculo necessária. Em seguida, os meios minerais A (2,4 mL), B, C e D (240 μL) foram adicionados. A preparação dos meios minerais está descrita no Apêndice A. Nestas mesmas condições são preparadas mais duas amostras, a referência e o branco, um contendo glicose, inóculo e meio mineral, para que servisse de referência da atividade do lodo, e o segundo contendo apenas água destilada, inóculo e meio mineral, para que o comportamento do lodo fosse observado, servindo como “branco” para o teste.

A primeira retirada das amostras foi feita após 3 horas do início do teste e o carbono orgânico total foi determinado. A biodegradabilidade foi acompanhada durante 28 dias, tendo amostras retiradas em tempos pré-estabelecidos. Durante os 28 dias, as amostras ficaram em contato com ambiente, fazendo com que a água presente nos recipientes evaporasse. Por isso, em cada retirada de amostra, a água que era evaporada fora adicionada novamente.

A porcentagem de biodegradação (D_t) foi determinada pela Equação (6):

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (6)$$

Onde C_A e C_{BA} são o COT (mg L^{-1}) das amostras e do branco, determinado 3 horas depois do início do teste; C_t e C_B são o COT (mg L^{-1}) das amostras e do branco determinadas no tempo de amostragem t .

3.3.8 Determinação do COT

As medidas de COT foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total Shimadzu modelo TOC-V_{CPH}. Estas determinações foram feitas por processo de oxidação catalítica a elevada temperatura.

As amostras foram preparadas de acordo com a diluição necessária. Após a homogeneização, as amostras foram injetadas em uma câmara em alta temperatura (aproximadamente 680 °C) contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota das amostras foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Ambas as análises são detectadas em um analisador de infravermelho não-dispersivo e determinadas pela diferença entre CT e CI segundo a expressão (7).

$$COT = CT - CI \quad (7)$$

sendo:

COT: carbono orgânico total;

CT: carbono total;

CI: carbono inorgânico.

3.3.9 Determinação de íons

Os íons foram determinados seguindo as metodologias propostas pelo *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* e pelo ISO (*International Organization for Standardization, 1998*). As análises foram realizadas por um laboratório de análises.

Tabela 11 - Metodologia para determinação dos íons.

Parâmetro	Metodologia
Cloretos	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Sulfatos	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Nitrogênio amoniacal	ISO 14911:1998
Nitrato	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Nitrito	<i>Standard Methods</i> 4500 NO ₂ B
Nitrogênio total	<i>Standard Methods</i> 4500 N C
Fosfatos	<i>Standard Methods</i> 4110 B
Fósforo total	<i>Standard Methods</i> 4500 P E

3.3.10 Determinação de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis

Os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (CLESCERI, GREENBERG e EATON, 2005a).

3.3.11 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi determinada pelo método colorimétrico por meio da espectrofotometria com o auxílio do espectrofotômetro UV-Vis modelo V-1200, através da medição dos cátions de provanádio formados a partir da reação do H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em meio ácido (NOGUEIRA, OLIVEIRA e PATERLINI, 2005).

A solução de metavanadato de amônio apresenta coloração amarelada e quando entra em contato com peróxido de hidrogênio reage formando um composto de cor avermelhada, o qual possui pico de absorção a 450 nm.

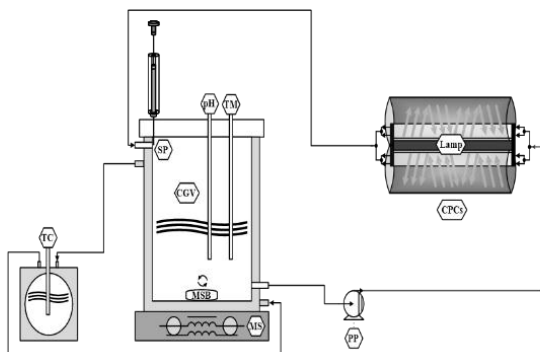
A absorbância lida no equipamento foi posta na curva de calibração preparada com solução-padrão de H_2O_2 . Deste modo, a concentração de H_2O_2 na amostra foi obtida através da interpolação dos dados na curva de calibração.

3.3 REATOR FOTOQUÍMICO

As experiências utilizando H_2O_2 /UVC foram realizadas em um protótipo em escala laboratorial, a instalação compreende um fotorreator contendo um tubo de borossilicato que está associado a um tubo de quartzo concêntrico interno com um espaço para a lâmpada, como mostrado na Figura 3.

Neste caso, foi utilizada uma lâmpada UVC marca Philips com potência nominal de 6 W. O tubo de borossilicato estava alocado no foco dos dois refletores de aço inoxidável, formando uma estrutura de coletores parabólicos, chamada de duplo CPC, como mostrado na Figura 4.

Figura 3 - Representação esquemática da configuração experimental constituído pelo reator em escala laboratorial.



TC – Controle de temperatura

SP – Ponto de amostragem

pH – Medidor de pH

TM – Medidor de temperatura

CGV – Recipiente cilíndrico de vidro

MSB – Barra magnética

MS – Agitador magnético

PP – Bomba peristáltica

CPCs – Estrutura de coletores parabólicos

Lamp – Lâmpada UVC

Fonte: Adaptado de Soares et al. (2013).

Figura 4 – Representação da configuração experimental constituída pelo fotorreator em escala laboratorial.



A amostra de efluente a ser tratada era colocada dentro do recipiente de vidro de capacidade de aproximadamente 1,5 L, o qual possuía uma camisa de arrefecimento acoplado a um banho termostático refrigerado Julabo modelo F12-ED. O vaso encamisado estava acoplado a uma bomba peristáltica Ismatec modelo BVP-Z, permitindo a recirculação da água entre o CPC e o recipiente de vidro.

Um agitador magnético CAT modelo M5 foi utilizado para homogeneizar a solução durante os experimentos. Neste sistema foi empregado um medidor de pH e de temperatura.

A fonte de radiação deste sistema estava localizado no interior do reator tubular, fornecida por uma lâmpada de UVC. O fluxo fotônico desta lâmpada foi determinado por actinometria com peróxido de hidrogênio seguindo a metodologia descrita por Nicole et al. (1990). Neste caso, o fluxo de luz incidente foi de $0,88 \text{ J}_{\text{UV}} \text{ s}^{-1}$ para a lâmpada UVC.

A Equação (8) foi utilizada para determinar a quantidade de energia UV ($Q_{\text{UV}, n}$ em kJ L^{-1}) acumulada no interior do reator em um intervalo de tempo Δt por unidade de volume de solução:

$$Q_{\text{UV}, n} = pf \frac{t_n}{V_s \times 1000} \quad (8)$$

Onde pf é o fluxo fotônico em $\text{J}_{\text{UV}} \text{ s}^{-1}$, t_n representa o tempo que corresponde à amostra n , em segundos, V_s equivale ao volume de solução em litros, e 1000 é utilizado como um fator de conversão em J kJ^{-1} .

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para cada ensaio, 1,2 L de efluente têxtil foi adicionado ao recipiente de vidro e homogeneizado por recirculação ao abrigo da luz.

Antes de cada batelada experimental, o pH inicial do efluente foi aferido e a temperatura controlada com o ajuste do banho termostático refrigerado. Em determinadas experiências, o pH e a temperatura foram ajustadas antes de cada batelada em valores já pré-estabelecidos.

Foram utilizados valores pré-estabelecidos de pH inicial, de temperatura e de concentração inicial de peróxido de hidrogênio. Para o ajuste do pH (pH = 3, pH = 5, pH = 8 e pH = 9) foram utilizadas as soluções padrão de H_2SO_4 e NaOH . A temperatura foi controlada a fim de manter a temperatura desejada para cada experimento ($15 \text{ }^\circ\text{C}$, $23 \text{ }^\circ\text{C}$ e $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Em seguida, a fonte de radiação era ligada e a solução de H_2O_2 foi adicionada (3,8; 9,0; 12,5; 19,0; 25,0 e 39,0 mM) de modo que a concentração desejada fosse obtida, mantendo-se em constante agitação.

O tempo de irradiação estabelecido foi de aproximadamente 180 a 240 minutos, dependendo do efluente.

Em cada um dos experimentos foram retiradas alíquotas nos tempos pré-estabelecidos, de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos para que o processo de descoloração fosse avaliado. As condições operacionais utilizadas nas experiências estão apresentadas no Anexo B.

Após a retirada de cada amostra, diferentes parâmetros físico-químicos foram analisados imediatamente, como, por exemplo: varredura para verificação da redução da absorbância nos comprimentos de onda, cor, COT e também a concentração de peróxido de hidrogênio em cada instante da reação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Dois diferentes efluentes têxteis reais provenientes de tingimento de fibras de algodão e de fibras sintéticas foram utilizados neste trabalho. Ambos efluentes foram coletados após o tratamento biológico existente na estação de tratamento de águas residuárias das respectivas fábricas têxteis. A Tabela 12 apresenta a caracterização dos efluentes utilizados, denominados de Efluente A e Efluente B.

Tabela 12 - Características dos efluentes reais tratados biologicamente.

Parâmetros	Unidade	Efluente A	Efluente B	
pH	Sorënsen scale	8,1	7,7	
Condutividade	mS cm ⁻¹	10,4	6,4	
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	814	589	
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	217	240	
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	35	48	
Razão DBO ₅ /DQO	-	0,16	0,20	
Biodegradabilidade (teste de Zahn-Wellens)	%	18,3	15,5	
COD	mg C L ⁻¹	79	83	
Cor	DFZ _{436nm}	m ⁻¹	32,5	13,2
	DFZ _{525nm}	m ⁻¹	27,8	10,7
	DFZ _{620nm}	m ⁻¹	31,6	6,3
	Escala Pt-Co	mg Pt-Co L ⁻¹	420	150
Cloreto	mg Cl ⁻ L ⁻¹	2122	1416	
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹	123	459	
Nitrogênio dissolvido total	mg N L ⁻¹	6,5	120,0	
Nitrato	mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹	0,17	19,10	
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹	<0,02	0,20	
Amônia	mg N-NH ₄ ⁺	2,0	0,8	
Fosfato	mg P-PO ₄ ³⁻	0,4	6,0	
Fósforo dissolvido total	mg P L ⁻¹	2,6	10,6	
Sólidos suspensos totais	mg SST L ⁻¹	0,02	0,05	
Sólidos suspensos voláteis	mg SSV L ⁻¹	0,01	0,04	

O efluente têxtil A apresenta uma coloração intensa e esverdeada, equivalente a aproximadamente $420 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$. O pH mostra-se próximo do pH neutro e devido à alta concentração de cloretos e sulfatos presentes, o efluente apresenta valores relativamente altos de condutividade.

O efluente B possui uma coloração arroxeada, equivalente a $150 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$. O pH, a condutividade e a concentração de cloretos deste efluente se assemelha ao efluente A, este último parâmetro pode ser relacionado com as altas doses de cloreto de sódio que são adicionadas durante o processo de tingimento do algodão. A elevada concentração de sulfatos presente neste efluente pode ser associada com a etapa de tingimento têxtil, a qual utiliza grandes quantidades de sulfato de sódio e outros reagentes químicos contendo enxofre (SHUCHISMITA e ASHRAFUL, 2015).

Por se tratar de efluentes biologicamente tratados, ambos apresentam baixos valores de carga orgânica e baixa biodegradabilidade. De acordo com os resultados obtidos pelo teste de Zahn-Wellens, o qual avalia a porcentagem de biodegradabilidade de águas residuárias, os efluentes apresentam uma pequena fração de matéria orgânica biodegradável, o que é corroborado com os valores apresentados pela razão DBO_5/DQO . Contudo, nota-se que, embora estes efluentes já tenham sido tratados biologicamente, ainda assim apresentam frações orgânicas biodegradáveis (18,3 % para o Efluente A e 15,5 % para o Efluente B).

Os efluentes biologicamente tratados apresentaram conformidade com as legislações estaduais (Lei N° 14.675/2009) e federais (Resolução CONAMA N° 430/2011) para lançamento em corpos de água, com uma exceção, isto é, os limites de cor. Apesar da legislação brasileira não estabelecer valores limites para a cor, determina que o lançamento de efluentes líquidos não poderá modificar a característica original do corpo receptor. Portanto, nos casos dos corpos receptores de Classes 1, 2 e 3, tem-se o valor limite máximo de $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt-Co}$. E, de forma complementar, considerando a legislação Alemã (DIN ISO:7887), onde os limites estabelecidos para lançamento de efluentes têxteis em corpos receptores são de 7 m^{-1} ($\text{DFZ}_{436\text{nm}}$), 5 m^{-1} ($\text{DFZ}_{525\text{nm}}$) e 3 m^{-1} ($\text{DFZ}_{620\text{nm}}$), pode-se afirmar que ambos os efluentes não atingem os limites de descargas permitidos.

Desta maneira, levando em consideração as legislações pertinentes acerca do lançamento de águas residuárias em corpos receptores e de acordo com as características dos efluentes apresentadas

na Tabela 12, a estratégia adotada neste estudo para o tratamento das águas residuárias têxteis inclui um processo de oxidação fotoquímica (UVC/H₂O₂) como etapa de polimento para a eliminação dos compostos que são responsáveis pela coloração destas águas residuárias.

4.2 REAÇÕES FOTOQUÍMICAS (UVC/H₂O₂)

A aplicação da fotólise de peróxido de hidrogênio sob radiação UVC no tratamento de águas residuárias contendo poluentes orgânicos tem sido amplamente investigado em virtude de algumas vantagens inerentes sobre outros POAs, tais como a facilidade de manuseio, alta estabilidade, a disponibilidade comercial de peróxido de hidrogênio e não há formação de lodo (WANG e XU, 2012; LI, GAO e LI, 2011).

Objetivando a remoção da cor dos efluentes têxteis biologicamente tratados, foram realizados vários ensaios utilizando o processo de oxidação fotoquímica UVC/H₂O₂ como uma etapa de polimento ao tratamento realizado na estação de tratamento de águas residuárias têxteis. As condições operacionais utilizadas, bem como os parâmetros cinéticos observados encontram-se no Anexo B.

Em todas as reações foi utilizada uma lâmpada UVC de 6 W de potência, temperatura de 23 °C e pH natural dos efluentes. Esta temperatura foi utilizada por se tratar da temperatura aproximada da qual o efluente apresenta ao deixar o tratamento biológico. Os parâmetros para monitoramento da cor durante as reações foram Pt-Co, DFZ_{436nm}, DFZ_{525nm} e DFZ_{620nm}, os quais apresentaram conformidade com as observações visuais.

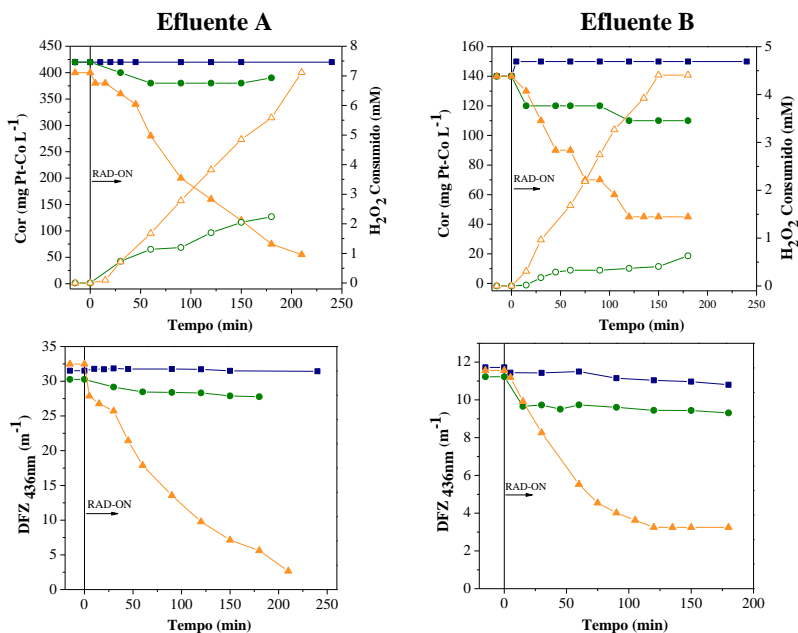
Como pode-se observar na Figura 5, a descoloração dos efluentes não foi significativa na presença do peróxido de hidrogênio. Este comportamento é associado ao baixo poder de oxidação do peróxido de hidrogênio quando aplicado isoladamente (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002).

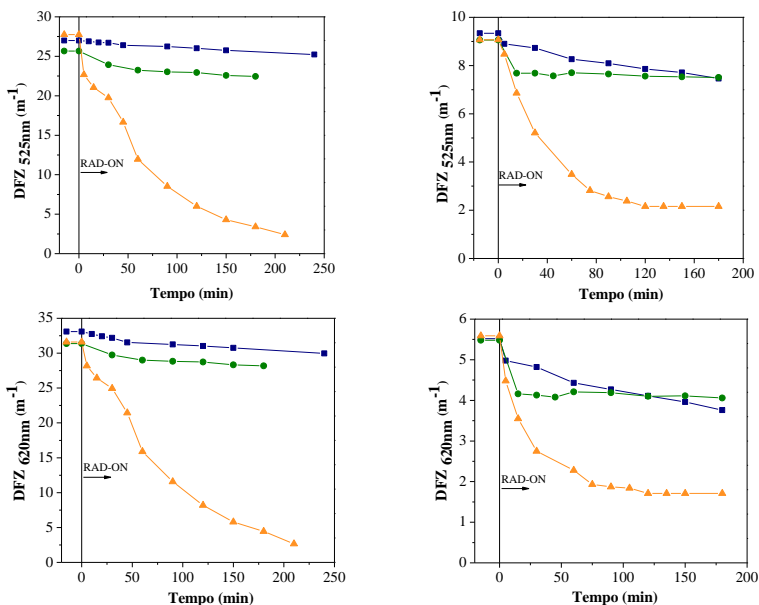
A fotólise do efluente com radiação UVC resultou em um pequeno aumento de cor no indicador Pt-Co para o efluente B. Isto pode estar associado ao deslocamento das moléculas de corantes quando são expostas à esse tipo de radiação. Neste caso, um deslocamento hipsocrômico (TEHRANI BAGHA et al., 2007).

Sabe-se que nas moléculas de corantes existem os sistemas conjugados, os quais são capazes de absorver energia na faixa do visível, sendo denominados cromóforos. É importante salientar que a cor emitida pode sofrer influências eletrônicas de outros grupos

próximos ao sistema cromóforo. Estes grupos presentes na molécula são responsáveis pela modificação do comprimento de onda absorvido pelo grupo cromóforo e são denominados auxocromos, como, por exemplo, os grupos etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Estes grupos podem influenciar o grupo cromóforo de várias maneiras, deslocando o comprimento de onda absorvido para um valor maior (deslocamento batocrômico) ou para um valor menor (deslocamento hipsocrômico) ou alterando a intensidade de absorção dos comprimentos de onda, de modo a aumentá-la, chamado de efeito hipercrômico ou diminuí-la denominado efeito hipocrômico (MARTINS, SUCUPIRA e SUAREZ, 2015).

Figura 5 - Descoloração dos efluentes têxteis utilizando diferentes POAs. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; pH natural (pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7). Símbolos sólidos – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (■)-UVC; (●,○)-H₂O₂ ([H₂O₂] = 25 mM); (▲,△)-UVC/H₂O₂ ([H₂O₂] = 25 mM).





A fotólise de peróxido de hidrogênio na presença de radiação UVC mostrou-se o método mais eficaz para a descoloração de ambos os efluentes têxteis. O efeito da radiação faz com que a molécula de peróxido de hidrogênio sofra uma clivagem, gerando, assim, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como já mostrado pela Equação (1), reescrita aqui.



Para o efluente A, os valores máximos observados para a redução de cor foram de 87,3 % (método Pt-Co), 91,8 % ($\text{DFZ}_{436\text{nm}}$), 91,3 % ($\text{DFZ}_{525\text{nm}}$) e 91,6 % ($\text{DFZ}_{620\text{nm}}$), a dose inicial de peróxido de hidrogênio de 25 mM e $9,7 \text{ kJ}_{\text{UVC}} \text{ L}^{-1}$. Para o efluente B, os valores máximos observados para a redução de cor foram de 70,4 % (método Pt-Co), 72,1 % ($\text{DFZ}_{436\text{nm}}$), 76,2 % ($\text{DFZ}_{525\text{nm}}$) e 69,4 % ($\text{DFZ}_{620\text{nm}}$), a dose inicial de H_2O_2 de 25 mM e $5,5 \text{ kJ}_{\text{UVC}} \text{ L}^{-1}$. A porcentagem de redução de cor para os efluentes A e B em todos os ensaios realizados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores máximos de redução de cor para os efluentes A e B.

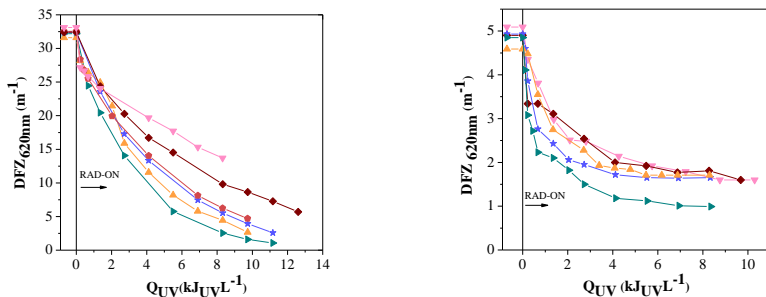
Sistema	Indicador	Remoção de cor (%)		[H ₂ O ₂] ₀ ³ mM	Tempo (min)		Energia (kJ L ⁻¹)	
		A	B	A/B	A	B	A	B
UVC	Pt-Co ¹	-	-					
	DFZ _{436nm²}	0,4	7,4	-	240		11,0	
	DFZ _{525nm²}	7,4	23,0					
	DFZ _{620nm²}	12,2	36,2					
H ₂ O ₂	Pt-Co ¹	6,6	12,3					
	DFZ _{436nm²}	8,3	17,0	25	180		-	
	DFZ _{525nm²}	12,5	17,1					
	DFZ _{620nm²}	9,7	25,9					
UVC/ H ₂ O ₂	Pt-Co ¹	87,3	70,4					
	DFZ _{436nm²}	91,8	72,1	25	210	120	9,7	5,5
	DFZ _{525nm²}	91,3	76,2					
	DFZ _{620nm²}	91,6	62,7					

Legenda: ¹ (mg Pt-Co L⁻¹); ² (m⁻¹); ³ concentração de H₂O₂ adicionada.

Na sequência, reações adicionais de UVC/H₂O₂ foram realizadas a fim de avaliar o efeito de diferentes variáveis na eficiência da reação, tais como a concentração de H₂O₂, o pH e a temperatura do efluente.

4.2.1 Efeito da concentração de H₂O₂

A descoloração dos efluentes têxteis usando o processo UVC/H₂O₂ foi observada utilizando diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (3,8; 9,0; 12,5; 19,0; 25,0 e 39,0 mM). A Figura 6 mostra o comportamento da reação de descoloração dos efluentes, bem como o consumo de H₂O₂, de acordo com a dose de peróxido inicial adicionada.



A descoloração em ambos efluentes sofreu um incremento significativo com o aumento da disponibilidade de peróxido de hidrogênio. Considerando os indicadores Pt-Co e DFZ_{436nm} , a reação com menor dose de peróxido de hidrogênio (3,8 mM) removeu a cor de forma muito lenta quando comparada com a de maior dose de H_2O_2 (39,0 mM), resultando em efluentes tratados que não atingem os limites de despejo impostos pela legislação ambiental vigente.

A utilização de doses superiores de peróxido de hidrogênio não só aumentou a eficiência da reação, como também resultou em aumentos expressivos no consumo de H_2O_2 . Como pode ser visto na Figura 7, considerando as reações de descoloração para o efluente A, o efeito inibidor de uma concentração alta de H_2O_2 (39 mM) não foi observada, provavelmente porque a concentração de H_2O_2 utilizada não atingiu um nível tão elevado. Nos ensaios de descoloração do efluente B, observou-se que para dosagens de H_2O_2 superiores a 25,0 mM, as velocidades de reação permanecem quase inalterados (Figura 7), indicando que foi conseguido um equilíbrio entre os radicais e as concentrações de H_2O_2 . Além disso, um aumento da concentração de peróxido de hidrogênio pode não aumentar a concentração de radicais livres. No entanto, mesmo não resultando em uma melhoria na taxa de reação em doses mais elevadas de H_2O_2 (39,0 mM), a reação nesta concentração de H_2O_2 apresentou um aumento considerável no consumo de peróxido de hidrogênio, resultando numa taxa de consumo duas vezes superior quando comparada com a reação com 25,0 mM de H_2O_2 .

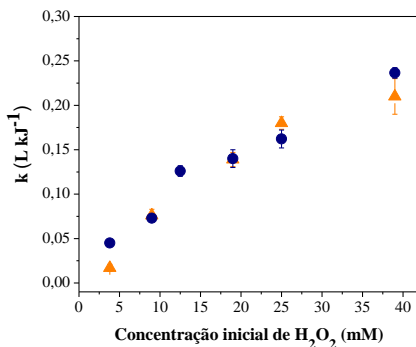
A reação com 25 mM de H_2O_2 apresentou uma taxa de remoção de cor de 0,17 e 0,18 $L\ kJ^{-1}$ para os efluentes A e B, respectivamente. Por outro lado, a reação com a dose máxima de H_2O_2 (39 mM) apresentou uma taxa de descoloração de 0,24 e 0,21 $L\ kJ^{-1}$ para o efluente A e B, respectivamente. Sabe-se que as reações de descoloração seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e as constantes

cinéticas podem ser obtidas através de uma regressão não-linear (NEAMTU et al., 2002). Para as reações de consumo de peróxido, utilizou-se um modelo linear para a obtenção dos parâmetros cinéticos.

A taxa de consumo de peróxido de hidrogênio na reação com a dose de 39 mM de H_2O_2 aumentou cerca de 1,5 vezes para o efluente A e praticamente duplicou para o efluente B, quando comparada a reação em pH natural dos efluentes. Ou seja, a taxa de remoção de cor não é alterada significativamente, principalmente, para o efluente B, enquanto que as taxas de consumo de H_2O_2 aumentam de forma expressiva (Anexo B).

Isto pode ser justificado pelo fato de que quando o equilíbrio entre os radicais hidroxila e concentração de H_2O_2 é atingido, qualquer aumento na concentração de peróxido de hidrogênio pode não aumentar a concentração de radicais livres (Figura 7). Por outro lado, concentrações mais elevadas de H_2O_2 podem inibir a velocidade de reação, pois o H_2O_2 pode atuar como sequestrador de $\cdot\text{OH}$, levando a formação de radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), que são menos reativos (SHU; CHANG; FAN, 2005).

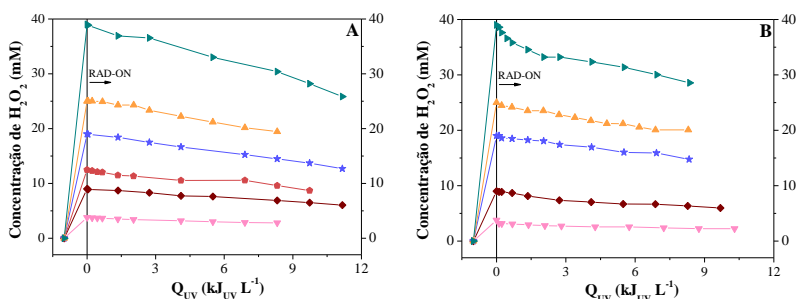
Figura 7 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para reações de descoloração (indicador Pt-Co) usando diferentes dosagens iniciais de peróxido de hidrogênio. Condições operacionais: $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$; lâmpada UVC 6 W; pH natural ($\text{pH}_A = 8,1$ e $\text{pH}_B = 7,7$). Símbolos sólidos – constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem: (●) - Efluente A; (▲) - Efluente B.



Portanto, a dosagem ótima de H_2O_2 para ambos efluentes é de 25 mM, permitindo uma eficiente remoção da cor de ambos os efluentes e um menor consumo de peróxido de hidrogênio quando comparado com doses de H_2O_2 superiores. Além disso, é importante destacar que

concentrações elevadas de H_2O_2 residuais são obtidas no final dos ensaios com doses mais elevadas de H_2O_2 (Figura 8), tornando necessário um sistema posterior para atingir a completa decomposição de H_2O_2 presente nas águas residuárias antes da sua descarga para o ambiente aquático.

Figura 8 - Concentração de H_2O_2 ao longo das reações UVC/ H_2O_2 . Condições operacionais: $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$; lâmpada UVC 6 W; pH natural ($\text{pH}_A = 8,1$ e $\text{pH}_B = 7,7$). Símbolos sólidos – concentração de H_2O_2 . (\blacktriangledown)- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,8\text{ mM}$; (\blacklozenge)- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,0\text{ mM}$; (\blacklozenge)- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,5\text{ mM}$; (\blackstar)- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19,0\text{ mM}$; (\blacktriangle)- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 25,0\text{ mM}$; (\blacktriangleright)- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 39,0\text{ mM}$.



As porcentagens de remoção da cor para que ambos os efluentes se enquadrem na legislação, seguindo a Resolução CONAMA N^o 357/2005 e a legislação alemã (DIN ISO:7887), estão apresentadas na Tabela 14. As reações foram realizadas com a dosagem ótima (25 mM H_2O_2), lâmpada UVC 6 W, temperatura ambiente ($23\text{ }^\circ\text{C}$) e pH natural dos efluentes ($\text{pH}_A = 8,1$ e $\text{pH}_B = 7,7$).

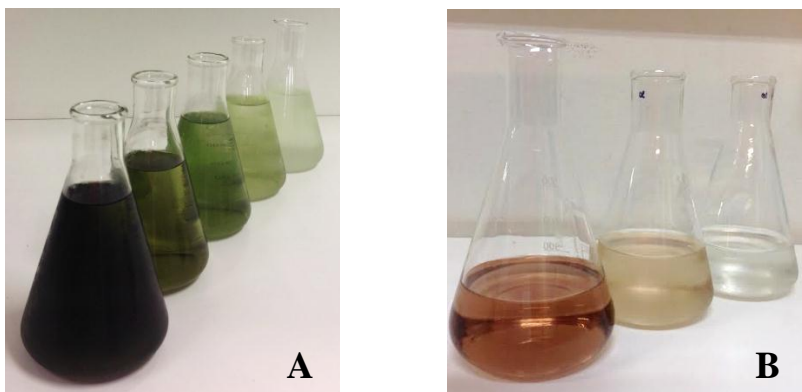
Tabela 14 - Valores obtidos na remoção da cor dos efluentes.

Indicador de cor	Limite permitido	Valor obtido		Remoção de cor (%)		Tempo (min)		Energia (kJ L^{-1})	
		A	B	A	B	A	B	A	B
Pt-Co ¹	75,0	75,0	75,0	81,7	51,0	180	75	8,3	3,4
DFZ _{436nm} ²	7,0	5,6	3,3	82,7	71,9	180	45	8,3	2,0
DFZ _{525nm} ²	5,0	4,3	2,1	84,5	76,2	150	45	6,9	2,0
DFZ _{620nm} ²	3,0	2,6	2,8	91,6	40,0	210	30	9,7	1,3

Legenda: ¹ (mg Pt-Co L^{-1}); ² (m^{-1}).

Como o efluente proveniente da empresa B apresentava coloração menos intensa, as reações foram de forma geral mais rápidas e consumiram menos energia quando comparadas ao efluente A. A Figura 9 apresenta as imagens reais destes efluentes para ilustrá-los antes e depois do tratamento UVC/H₂O₂.

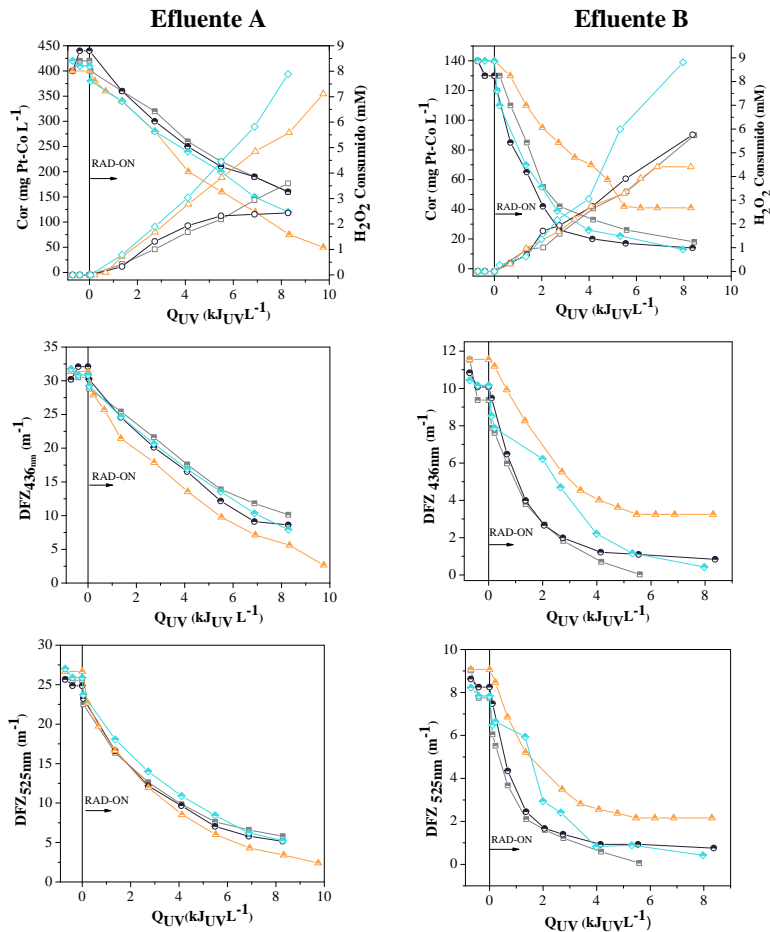
Figura 9 - Efluentes têxteis reais A e B antes e depois do tratamento UVC/H₂O₂.

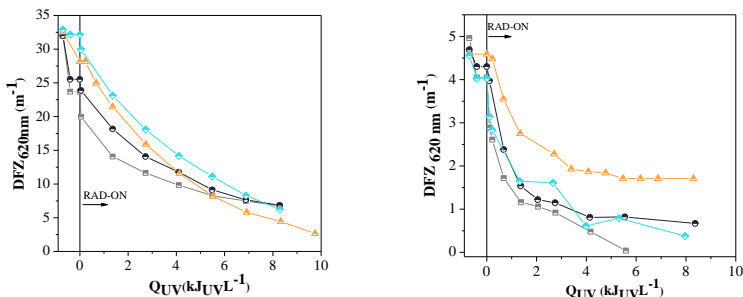


4.2.2 Efeito do pH

A Figura 10 apresenta os perfis cinéticos de descolorização dos efluentes têxteis A e B em diferentes valores de pH inicial, utilizando o processo de UVC/H₂O₂.

Figura 10 - Descoloração dos efluentes têxteis utilizando UVC/H₂O₂ a diferentes valores de pH. Condições operacionais: T = 23 °C; lâmpada UVC 6 W; [H₂O₂] = 25 mM. Símbolos meio pintados – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (■, □)-pH = 3,0; (●, ○)-pH = 5,0; (▲, △)- pH = natural do efluente, pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7; (◆, ◇)-pH = 9,0.





Nota-se que a adição da base, de forma a aumentar o pH dos efluentes, praticamente não altera os indicadores de cor observados em ambos efluentes.

Após a acidificação, o efluente A apresentou um pequeno aumento na absorbância em comprimentos de ondas menores, observado pelos indicadores de cor Pt-Co e DFZ_{436nm} , e significativa redução da absorbância em comprimentos de onda maiores, atingindo aproximadamente 20 % de redução para ambos indicadores, DFZ_{525nm} e DFZ_{620nm} . Isto pode ser atribuído a dissociação de alguns corantes presente no efluente, o que leva a diferentes propriedades de absorção em função do pH (GOMES, FERNANDES e SIMÕES, 2012).

Por outro lado, a acidificação do efluente B resultou numa redução de todos os indicadores de cor observados, fenômeno que pode ser causado pela precipitação de alguns corantes, por exemplo, enxofre e corantes à cuba. Ou seja, as moléculas de corante, que são solúveis em água quando em solução moderadamente alcalina, tornam-se insolúveis em água a um pH ácido (TEHRANI e HOLMBERG, 2013).

Após a radiação ter sido ligada, a descoloração dos dois efluentes ocorreu de forma diferente para os pH testados. Para o efluente A, a reação em pH natural (pH = 8,1) se mostrou mais eficiente do que em pH ácido ou básico. Enquanto que a descoloração do efluente B foi mais eficiente em pH ácido, triplicando a velocidade de reação (pH = 5,0) quando comparada à reação em pH natural (pH = 7,7), de acordo com a Tabela 15.

Alguns autores afirmam que UVC/ H_2O_2 conduzido em meio ácido é mais eficiente na remoção da cor. Galindo e Kalt (1998) atribuíram este fato às mudanças na estrutura das moléculas de corantes quando submetidas as mudanças de pH. Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002) investigaram a influência do pH e das dosagens de oxidantes sobre diversos POAs, concluindo que valores de pH próximos de 3

podem favorecer a remoção de carbono orgânico total (COT) em processos utilizando UVC/H₂O₂.

Adicionalmente, o comportamento observado nas reações com o efluente B estão de acordo com resultados obtidos por Muruganandham e Swaminathan (2004), os quais estudaram a oxidação fotoquímica de azo-corantes reativos por meio do tratamento UVC/H₂O₂ e observaram aumento de cerca de 70% na descoloração em pH inferiores. Para os autores citados, em um pH mais alto há uma diminuição da concentração dos radicais hidroxila, além da autodecomposição do H₂O₂, que possivelmente pode ter ocorrido.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos das reações UVC/H₂O₂ em diferentes valores de pH.

	Parâmetros cinéticos			
	Descoloração Pt-Co		Consumo de H ₂ O ₂	
	k (L kJ ⁻¹)		k (mmol kJ ⁻¹)	
	A	B	A	B
pH = 3,0	0,105±0,004	0,39±0,03	0,419±0,008	0,64±0,02
pH = 5,0	0,112±0,003	0,58±0,05	0,44±0,02	0,69±0,01
pH = 7,7	-	0,218±0,005	-	0,57±0,01
pH = 8,1	0,16±0,01	-	0,69±0,01	-
pH = 9,0	0,141±0,004	0,46±0,03	0,85±0,03	1,01±0,06

Nota-se que em ambos efluentes, quando o pH é alcalino (pH = 9,0), ocorre um aumento expressivo no consumo de peróxido de hidrogênio. A taxa de consumo de H₂O₂ para o efluente B em pH alcalino aproximadamente dobrou quando comparado ao consumo em pH natural do efluente (Tabela 15). Isto pode ser atribuído ao fato de que em meio alcalino o H₂O₂ se torna altamente instável, podendo ocasionar a sua auto decomposição, a qual é fortemente dependente do pH (CHAN et al., 2004). A auto decomposição irá quebrar as moléculas de peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. Desta forma, acabam perdendo suas características de oxidante, e mais importante, como fonte de radicais hidroxila, como mostrado na Equação (9).



Diferentemente do efluente B, para o efluente A em pH ácido, os indicadores de cor apresentaram um menor rendimento na descoloração quando comparado à reação em pH natural. A presença do íon HSO₄⁻ pode estar relacionada com o baixo rendimento das reações em pH ácido

(SILVA et al., 2015), uma vez que o efluente A apresenta alcalinidade significativamente maior que o efluente B, sendo necessário a adição de quantidades superiores de H_2SO_4 na acidificação do efluente A. Fato é que o íon HSO_4^- é conhecido como um sequestrante de radicais hidroxila, afetando de forma negativa na reação (DANESHVAR et al., 2008) ou dependendo das condições de operação, o radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) pode acabar oxidando algumas espécies reativas do oxigênio, incluindo o peróxido de hidrogênio.



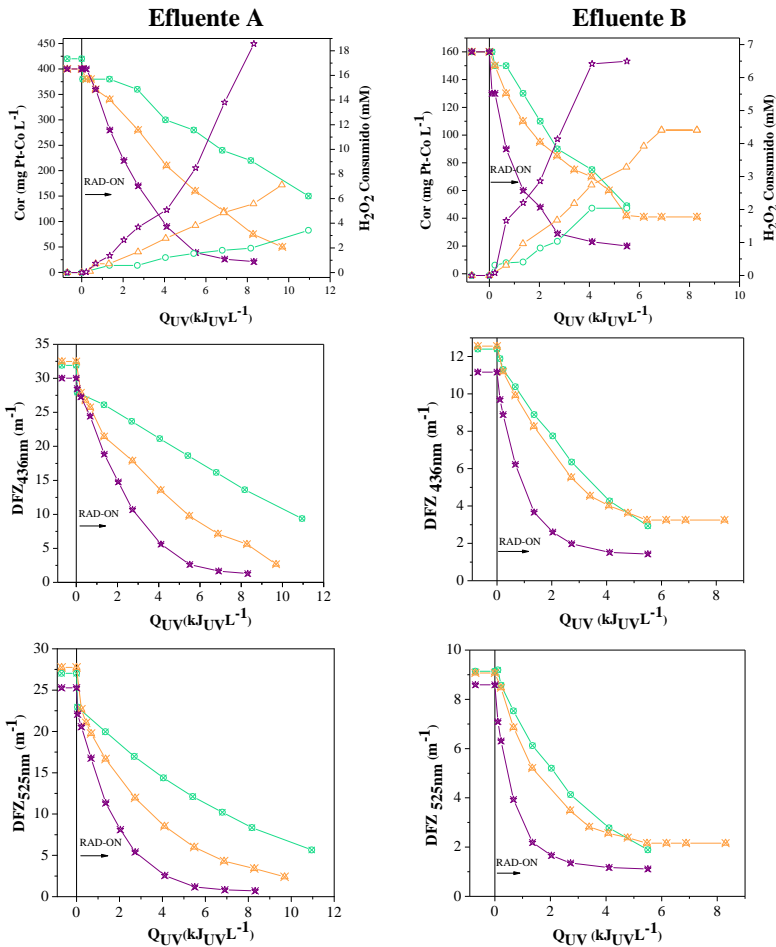
Adicionalmente, eletrólitos fortes como, por exemplo, o ácido sulfúrico, podem promover a agregação de moléculas de corante, especialmente as que contêm grupos sulfônicos em sua estrutura (GALINDO, JACQUES e KALT, 2001). Logo, estes agregados tornam-se menos acessíveis ao radical hidroxila do que moléculas individuais, havendo uma dificuldade na degradação destes corantes de forma agregada (ZUORRO e LAVECCHIA, 2013).

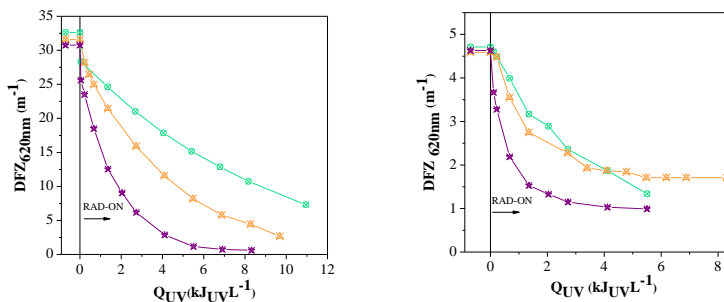
4.2.3 Efeito da temperatura

Para ambos os efluentes, o aumento da temperatura favorece as taxas de remoção de cor observadas. Em todos os indicadores de cor, também aumentam. Porém, o efluente A se mostra mais sensível às mudanças de temperatura, enquanto que para o efluente B reações ocorridas em temperaturas de 15 e 23 °C não resultaram em diferenças significativas na remoção da cor. Segundo Sanz, Lombraña e De Luis (2013), o aumento da temperatura favorece a geração dos radicais hidroxila e também aumenta a fotólise do peróxido de hidrogênio em $\bullet OH$.

A Figura 11 apresenta o efeito da temperatura nos perfis cinéticos de descolorização dos efluentes têxteis usando o processo UVC/ H_2O_2 .

Figura 11 - Descoloração dos efluentes têxteis em diferentes valores de temperatura usando o processo UVC/H₂O₂. Condições operacionais: pH natural dos efluentes pH_A = 8,1 e pH_B = 7,7; lâmpada UVC 6 W; [H₂O₂] = 25 mM. Símbolos cruzados – indicadores de cor; símbolos abertos – H₂O₂ consumido. (⊗, ⊙)-T = 15 °C; (⊔, ⊕)-T = 23 °C; (⊛, ⊜)-T = 35 °C.





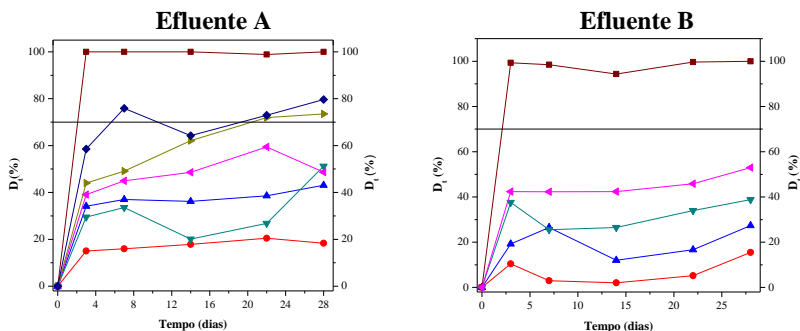
Adicionalmente, pode-se observar que com o aumento da temperatura as taxas de consumo de H₂O₂ para ambos efluentes também aumentam. Isto pode estar associado à decomposição do peróxido de hidrogênio em espécies menos ativas (H₂O e O₂) e a formação de radicais com menor potencial de oxidação (MONTEAGUDO et al., 2012).

4.3 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

De forma a observar o efeito da reação de UVC/H₂O₂ na biodegradabilidade dos efluentes, amostras foram retiradas em diferentes tempos de tratamento. A Figura 12 apresenta a porcentagem de biodegradabilidade observadas no teste de Zahn-Wellens para diferentes amostras de efluente recolhidas ao longo do processo de oxidação.

Ambos os efluentes apresentaram baixa biodegradabilidade, 18 % para o efluente A e 15 % para o efluente B. É importante destacar que os valores observados de biodegradabilidade através do teste de Zahn-Wellens apresentaram significativa proximidade com os valores observados pela relação BDO₅/DQO, sendo de 0,16 para o efluente A e 0,20 para o efluente B.

Figura 12 - Porcentagem de biodegradabilidade (D_t) das amostras de efluente em diferentes tempos de tratamento utilizando UVC/H₂O₂. Teste de Zahn-Wellens realizado nos seguintes tempos de tratamento: (●)-0 min; (▲)-30 min; (▼)-90 min; (◆)-120 min; (◀)-180 min; (◆)-210 min; (■)-Referência.



A Figura 12 mostra que a biodegradabilidade dos efluentes observados aumentou significativamente ao longo do tratamento UVC/H₂O₂. Para o efluente A, após 210 minutos de tratamento (9,7 kJ_{UVC} L⁻¹ de energia), o carbono orgânico dissolvido do efluente se mostra aproximadamente 80% biodegradável, ou seja, um aumento em 60 % da biodegradabilidade do efluente ocorreu por conta do processo fotoquímico. O mesmo comportamento é observado para o efluente B, o qual após 120 minutos de reação (5,4 kJ_{UVC} L⁻¹ de energia), a biodegradabilidade aumenta significativamente (~40 %), passa a ser de aproximadamente 60 %.

Portanto, apesar do teor de matéria orgânica dissolvida ter permanecido praticamente constante nas reações UVC/H₂O₂, a fração orgânica biodegradável aumentou significativamente para ambos efluentes (60 % e 40 % para A e B, respectivamente). Sendo assim, o tratamento com UVC/H₂O₂ mostrou-se eficiente tanto na remoção da cor, quanto para o aumento da biodegradabilidade dos efluentes têxteis.

5 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram a eficiência do processo UVC/H₂O₂ na remoção da cor de dois efluentes têxteis reais como uma etapa de polimento ao tratamento biológico. Pôde-se observar que somente a fotólise UVC ou somente a reação com peróxido de hidrogênio não apresentaram eficiência na remoção de cor. Conclui-se, portanto, que a reação de fotólise de peróxido de hidrogênio em presença de radiação UVC é o mecanismo responsável pela descoloração observada.

A partir da caracterização dos efluentes, pode-se concluir que ambos os efluentes apresentaram elevada coloração e baixo teor de matéria orgânica biodegradável. Portanto, levando em consideração as legislações pertinentes acerca do lançamento de águas residuárias em corpos receptores e as características físico-químicas dos efluentes, o processo de oxidação fotoquímica (UVC/H₂O₂) foi adotado como etapa de polimento para a eliminação dos compostos que são responsáveis pela coloração destas águas residuárias.

A dosagem ótima de H₂O₂ foi obtida através de diferentes ensaios com diversas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio, mantendo-se as mesmas condições operacionais. Para ambos efluentes, os melhores resultados observados, associando as taxas de descoloração com os consumos de peróxido de hidrogênio, ocorreram com a dosagem de 25 mM. Nesta concentração de peróxido de hidrogênio, houve remoção da cor dos efluentes atingindo os limites de descarga permitido pelas legislações consultadas.

Observou-se que o pH tem grande influência nas reações de UVC/H₂O₂. O efluente A, em seu pH natural, apresenta a melhor taxa de remoção da cor, o que representa uma vantagem econômica, pois não há a necessidade de gastos com produtos químicos para acidificá-lo ou alcalinizá-lo. Já a descoloração do efluente B foi mais eficiente em pH ácido, o que foi associado às mudanças na estrutura das moléculas de corantes quanto submetidas às mudanças de pH, bem como com a disponibilidade de radicais hidroxila a pH inferiores.

Nota-se que o aumento da temperatura para ambos os efluentes, garante uma taxa de remoção da cor mais rápida e eficiente. Porém, o consumo de H₂O₂ aumenta como consequência, o que faz com que a temperatura ambiente seja a mais apropriada para este tipo de reação; além disso, com temperaturas mais amenas (T = 23 °C), os limites de descarga foram igualmente atingidos.

Como esperado, por se tratar de dois efluentes já tratados biologicamente, ambos apresentam características pouco biodegradáveis. Através do teste de Zahn-Wellens, pode-se verificar que a biodegradabilidade dos efluentes aumenta significativamente ao longo da reação de UVC/H₂O₂.

Pode-se concluir que o tratamento UVC/H₂O₂, além de ser eficiente, na remoção da cor de efluentes têxteis, também aumenta consideravelmente a fração de matéria orgânica biodegradável, mostrando-se como uma tecnologia eficaz e limpa, pois os subprodutos das reações não são tóxicos e recalcitrantes. O efluente A final, após o tratamento, apresentou uma coloração de aproximadamente 52 mg Pt-Co L⁻¹ e cerca de 80 % de biodegradabilidade após 210 minutos de reação (9,7 kJ_{UVC}L⁻¹ de energia) e um consumo de 25 mM de H₂O₂. Já o efluente B, ao final do tratamento UVC/H₂O₂, após 120 minutos de reação (5,4 kJ_{UVC} L⁻¹ de energia), apresentou coloração significativamente inferior (42 mg Pt-Co L⁻¹) e 60 % de biodegradabilidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ avaliar a eficiência de processo em escala piloto;
- ✓ desenvolvimento de fotorreatores permitindo o tratamento de vazões elevadas com uma única passagem pelo reator;
- ✓ avaliar o custo do processo no tratamento da vazão real deste tipo de efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Agenda de Prioridades Têxtil e Confeções – 2015/2018**. 2015.

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Cartilha: Indústria Têxtil e de Confeção Brasileira**. Brasília, junho de 2013.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. **Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes**. Water Research, v. 36, n. 5, p. 1143–1154, 2002.

AMARAL, F. M.; KATO, M. T.; FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA, S. **Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes**. Bioresource Technology, v. 163, p. 364-369, 2014.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

ANHANG 38, Allgemeinen Rahmen Abwasser VwV. Disponível em <<http://www.gtz.de/uvp/publika/English/vol248.htm#3.%20Notes%20on%20the%20analysis%20and%20evaluation%20of%20environmental%20impacts/>>. Acesso em: novembro de 2015.

ANTONIOU, M. G.; ANDERSEN, H. R. **Comparison of UVC/S₂O₈ with UVC/H₂O₂ in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater**. Chemosphere, v. 119 Suppl, p. S81–8, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24745559>>.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22ª Ed. Washington – DC: APHA, 2012.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia têxtil**. Fundação Calouste Gulbenkian, Volume II, Lisboa, p. 744-745, 1984.

ARSLAN-ALATON, I.; COKGOR, E. U.; KOBAN, B. **Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation**. Journal of Hazardous Materials, v. 146, p. 453-458, 2007.

BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; ŞENGÜL, F. **Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study**. Journal of Hazardous Materials, v. 114(1-3), p. 159-166, 2004.

BASTURK, E.; KARATAS, M. **Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 299, p. 67-72, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603014004675>>.

BISSCHOPS, I.; SPANJERS, H. **Literature review on textile wastewater characterisation**. Environmental Technology, v. 24, n. 11, p. 1399-1411, 2003.

BRASIL, Estado de Santa Catarina. **Lei Estadual N° 14.675/2009**. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências, 2009.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Decreto N° 99.274/1990**. Regulamenta a Lei n° 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei n° 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, e dá outras providências, 1990.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Lei N° 6.938/1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências, 1981.

BRASIL. **Constituição Federal do Brasil de 1988**. Leis Brasileiras Brasília - DF - Brasil: Imprensa Oficial da Câmara dos Deputados do Brasil.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

CARRA, I.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. **Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process**. Chemical Engineering Journal, v. 264, p. 690-696, 2015.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tinturaria de Materiais Textiles**. Barcelona: Romargraf S.A., 1980.

CHAN, C. Y.; TAO, S.; DAWSON, R.; WONG, P. K. **Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes**. Environmental Pollution, v. 131, p. 45–54, 2004.

CHEN, C.; YANG, S.; GUO, Y.; SUN, C.; GU, C.; XU, B. **Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways**. Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 675–684, 2009.

CHEN, G. **Electrochemical Technologies in wastewater treatment**. Separation and purification Technology, v. 38, p.11-41, 2009.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. **Graphene/semiconductor nanocomposites (GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 160, p. 307-324, 2014.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for Examination of Water & Wastewater**. 21. ed, 2005a.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for Examination of Water & Wastewater**, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF). 21. ed, 2005b.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. **Characterisation of Textile Wastewaters—A Review**. *Environmental Technology*, v. 15, p. 917-929, 1994.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. Editado por RC West, M. J. Astle; W. H Beyer. CRC Press, Inc. BocaRaton, Florida, 1985.

D.E.I, DIN EN ISO 7887:2012. **Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung**. **Deutsches Institut für Normung – DIN**, 2012.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; MOHAMMADI, M. K. A.; DORRAJI, M. S. S. **UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling**. *Desalination*, v. 230, n. 1, p. 16-26, 2008.

DELÉE, W.; O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; PINHEIRO, H. M. **Anaerobic treatment of textile effluents: A review**. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 73, n. 4, p. 323-335, 1998.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater**. *Chemical Engineering Journal*, v. 277, p. 86-96, 2015.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonization processes**. *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2001.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** *Water Research*, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis.** 132 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2001.

FIGUEROA, S.; VÁZQUEZ, L.; ALVAREZ-GALLEGOS, A. **Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell.** *Water Research*, v. 43, p. 283-294, 2009.

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

FUJISHIMA, A., HONDA, K. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.** *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. **Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: A case study of Acid Blue 74 (AB74).** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141, p. 47-56, 2001.

GALINDO, C.; KALT, A. **UV- H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study.** *Dyes and Pigments*, v. 40, p. 27-35, 1998.

GOMES, A. C.; FERNANDES, L. R.; SIMÕES, R. M. S. **Oxidation rates of two textile dyes by ozone: effect of pH and competitive kinetics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 189-190, p. 175-181, 2012.

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

HAN, G.; LIANG, C. Z.; CHUNG, T. S.; WEBER, M.; STAUDT, C.; MALETZKO, C. **Combination of forward osmosis (FO) process with**

coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater. Water Research, v. 91, p. 361-370, 2016.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. **A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry** .Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 6, p. 3648-3665, 2012.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. **Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment.** Separation and Purification Technology, v. 154, p. 149-153, 2015.

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

HUANG, Y. H.; YI-FONG, H.; CHANG, P. S.; CHEN, C. Y. **Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton.** Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 655-662, 2008.

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

INCE, N. H. **“Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation.** Water Research, v. 33, n. 4, p. 1080–1084, 1999.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS - IBGE. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em maio de 2015.

International Standard ISO 14911, Water quality – **Determination of dissolved Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography – Method for water and wastewater.** 1. ed, 1998.

JEGATHEESAN, V.; PRAMANIK, B. K.; CHEN, J.; NAVARATNA, D.; CHANG, C. Y.; SHU, L. **Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review.** *Bioresource Technology*, v. 204, p. 202-212, 2016.

JUNG, Y. J.; KIM, W. G.; YOON, Y.; KANG, J. W.; HONG, Y. M.; KIM, H. W. **Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes.** *Science of the Total Environment*, v. 420, p. 160–167, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.011>>.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. C.; JAMROENSAN, A. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process.** *Journal of Environmental Management*, v. 86, n. 3, p. 545–553, 2008.

KANG, J.-W.; PARK, H.-S.; WANG, R.-Y.; KOGA, M.; KADOKAMI, K.; KIM, H.-Y.; LEE, E.-T.; OH, S.-M. **Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source.** *Water Science and Technology*, v. 36, n. 12, p. 299-307, 1997.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; BEKBOLET, M.; OZHAN, G.; ALPERTUNGA, B. **H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity.** *Chemical Engineering Journal*, v. 241, p. 43–51, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713015957>>.

KIMURA, Y. I.; GONÇALVES, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KNITTEL, D.; SCHOLLMMEYER, E. **Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p 83-91, 2008.

KUNZ, A. **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (Ozônio) e Biológico (P. chrysosporium).** 130 p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** Chemical Reviews, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, C.; GAO, N. Y.; LI, W. **Photochemical degradation of typical herbicides simazine by UV/H₂O₂ in aqueous solution.** Desalination and Water Treatment, v. 36, p. 197-202, 2011.

LIU, K.; RODDICK, F. A.; FAN, L. **Impact of salinity and pH on the UVC/H₂O₂ treatment of reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation.** Water research, v. 46, n. 10, p. 3229-39, 2012.

LOPEZ-LOPEZ, C.; PURSWANI, J.; MARTÍN-PASCUAL, J.; MARTÍNEZ-TOLEDO, M. V.; MUÑO, M. N.; POYATOS, J. M. **Toxic effect of H₂O₂ in H₂O₂/UV, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis (TiO₂/H₂O₂/UV) systems to treat textile wastewater.** Desalination and Water Treatment, p. 1-10, 2014.

MAKHOTKINA, O. S.; PREIST, S. V.; PARKHOMCHUK, E. V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions.** Applied. Catalysis. B: Environmental, v. 84, p. 821-826, 2008.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-Fenton.** 136 p. Dissertação, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. a.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BOAVENTURA, R. a. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. **Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment.** Chemical Engineering Journal, v. 266, p. 203-212, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714017008>>.

MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluente from the pulp and paper industry.** Water Science and Technology, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. **A química e as cores.** Revista Virtual de Química, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 16, n.3, p. 261-270, 2011.

METCALF; EDDY; **Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse.** 3. ed. McGraw Hill, 1991.

MODÉNES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. **Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system.** Chemical Engineering Journal, v. 197, p. 1-9, 2012.

MONDAL, M.; DE, S. **Treatment of textile plant effluent by hollow fiber nanofiltration membrane and multi-component steady state modeling.** Chemical Engineering Journal, v. 285, p. 304–318, 2016.
Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715013807>>.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, a.; CORRAL, J. M.; CARNICER, a.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. a. **Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters.** Chemical Engineering Journal, v. 181-182, p. 281–288, 2012.
Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711014823>>.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. **Systems thinking and green chemistry in the textile industry: Concepts, technologies and benefits.** Journal of Cleaner Production, v. 12, n. 6, p. 585–601, 2004.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. **Photochemical oxidation of reactive azo dyes with UV-H₂O₂ process.** *Dyes and Pigments*, v. 62, n. 3, p. 269-275, 2004.

NAWAZ, M. S.; AHSAN, M. **Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment.** *Alexandria Engineering Journal*, v. 53, n. 3, p. 717-722, 2014.

NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. **Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation.** *Dyes and Pigments*, v. 53, n. 2, p. 93–99, 2002.

NICOLE, I.; LAAT, J.; DORE, M.; DUGUET, J. P.; BONNEL, C. **Use of U.V. radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry.** *Water Research*, v. 24, n. 2, p. 157-168, 1990.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, v. 66, p. 86-91, 2005.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D.L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H.M.; DELEÉ, W. **Review Color in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, p. 1009-1018, 1999.

OECD GUIDELINES FOR TESTING OF CHEMICALS. **Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test.** Adotado em julho de 1992.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review.** *Science of The Total Environment*, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air.** Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. **Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais das Indústrias Têxteis**. IPT - São Paulo. Revista Química Têxtil, 1998.

PHUGARE, S.; KALYANI, D.; PATIL, A.; JADHAV, J. **Textile dye degradation by bacterial consortium and subsequent toxicological analysis of dye and dye metabolites using cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies**. Journal of Hazardous Materials, v. 186, p. 713–723, 2011.

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

POLEZI, M. **Aplicação de processos oxidativos avançados (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 97 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, 2003.

PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials. v.153, p. 834-842, 2008.

QUADROS, S. A. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de fibras celulósicas**. 110 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Regional de Blumenau, 2005.

RAJKUMAR, D.; KIM, J G. **Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated Active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment**. Journal of Hazardous Materials, v.136, p. 203-212, 2006.

REDDY, D. R.; DINESH, G. K.; ANANDAN, S.; SIVASANKAR, T. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification Sonophotocatalytic treatment of Naphthol Blue Black dye and real textile wastewater using synthesized Fe doped TiO₂**. v. 99, p. 10–18, 2016.

REKAB, K.; LEPEYTRE, C.; DUNAND, M.; DAPPOZZE, F.; HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C. **H₂O₂ and/or photocatalysis**

under UV-C irradiation for the removal of EDTA, a chelating agent present in nuclear waste waters. Applied Catalysis A: General, v. 488, p. 103-110, 2014.

RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites.** Journal of Hazardous Materials, v. 15, p. 407-414, 2008.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. **Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile Activities: biodegradability of the photo-treated solution.** Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, v. 151, p. 129–135, 2002.

SALEM, V. **Apostila do Curso de Tingimento Têxtil.** In: Curso De Tingimento Têxtil. Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, 2000.

SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. **Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology.** Bioresource Technology, v. 98, p. 2369–2385, 2007.

SANTOS, A. B.; SANTAELLA, T. S. **Remoção de DQO de águas residuárias de indústria têxtil empregando o processo de lodos ativados em batelada.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 7, n. 3, p. 151-157, 2002.

SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; DE LUIS, A. **Temperature-assisted UV/H₂O₂ oxidation of concentrated linear alkylbenzene sulphonate (LAS) solutions.** Chemical Engineering Journal, v. 215-216, p. 533–541, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.133>>.

SCHRANK, S. G.; SANTOS, J. N. R. D.; SOUZA, D. S.; SOUZA, E. E. S. **Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 186 (2–3), p. 125-129, 2007.

SHAUL, G. M.; HOLDSWORTH, T. J.; DEMPSEY, C. R.; DOSTALL, K. A. **Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process.** Chemosphere, v. 22, p. 107–119, 1991.

SHU, H.; CHANG, M.; FAN, H. **Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C. I. Acid Blue 113 wastewater in the UV / H₂O₂ process.** v. 118, p. 205–211, 2005.

SHUCHISMITA D.; ASHRAFUL, I. **A Review on Textile Wastewater Characterization in Bangladesh.** Resources and Environment, v. 5, n. 1, p. 15-44, 2015.

SILVA, F. C. V; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R. **Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale.** v. 164, p. 32–40, 2015.

SILVA, G. L. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila.** 120 p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Campinas, 2005.

SILVA, R. J. M. **Tratamento de fibras têxteis com ultra-sons e enzimas.** 91 p. Dissertação (Mestrado), Universidade do Minho, 2006.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; RAMOS ARCY, A.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Assessment of AOPs as a polishing step in the decolourisation of bio-treated textile wastewater: Technical and economic considerations.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 317, p. 26–38, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603015300368>>.

SOARES, P.; SILVA, T.C.V.; MANENTI, D.; SOUZA, S. A. G. U.; BOAVENTURA, R. R.; VILAR, V. P. **Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes.** Environmental Science and Pollution Research, p. 1-14, 2013.

TEHRANI BAGHA, A. R.; BAHRAMI, H.; MOVASSAGH, B.; ARAMI, M.; MENGER, F. M. **Interactions of gemini cationic**

surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effects on dye ability of cotton fabric. *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 331–338, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720805003037>>.

TEHRANI BAGHA, A. R.; HOLMBERG, K. **Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions.** *Materials*, v. 6, n. 2, p. 580–608, 2013.

TOUATI, A.; HAMMEDI, T.; NAJJAR, W.; KSIBI, Z.; SAYADI, S. **Photocatalytic degradation of textile wastewater in presence of hydrogen peroxide: Effect of cerium doping titania.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. 4–12, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15005560>>.

UMAR, M.; F. A. RODDICK, F. A.; FAN, L.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B. **Treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate using UVC-LED/H₂O₂ with and without coagulation pre-treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 260, p. 649–656, 2015.

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

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. **A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.** *Journal of Environmental Management*, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000297971000018>.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte, UFMG, v.2, 1996.

WANG, J. L.; XU, L. J. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application.** *Environmental Science & Technology*, v. 42, p. 251–325, 2012.

YUNFEI, L.; HU, J.; QIAN, Z.; ZHU, L.; CHEN, X. **Continuous treatment of biologically treated textile effluent using a multi-cell electrochemical reactor.** Chemical Engineering Journal, v. 286, p. 571-577, 2016.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. **Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution.** Desalination and Water Treatment, v. 52, n. 7-9, p. 1571–1577, 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.787553>>.

APÊNDICE A – Meios de cultura minerais para a realização do teste de Zahn-Wellens e DBO₅.

Solução A	1 L de água destilada
Fosfato de Potássio dibásico anidro	8,5 g
Fosfato de potássio monobásico anidro	21,75 g
Hidróxido de sódio	33,4 g
Cloreto de amônio	0,5 g
Solução B	1 L de água destilada
Cloreto de cálcio anidro	27,5g
Solução C	1 L de água destilada
Sulfato de magnésio	22,5 g
Solução D	1 L de água destilada
Cloreto Férrico	0,25 g

**ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS (RESOLUÇÃO
CONAMA N° 357/2005)**

Classificação das águas	
Águas doces	Salinidade igual ou inferior a 0,50 %
Águas salinas	Salinidade superior a 30 %
Águas salobras	Salinidade superior a 0,5 % e inferior a 30 %

Fonte: Resolução CONAMA N° 357/2005.

Classe Especial	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Consumo humano, com desinfecção; À preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; À preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.	Consumo humano, após tratamento simplificado; À proteção das comunidades aquáticas; À recreação de contato primário;	Consumo humano, após tratamento convencional; À proteção das comunidades aquáticas; À recreação de contato primário;	Consumo humano após tratamento convencional ou avançado; À irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; À pesca amadora;	À navegação À harmonia paisagística.
	À irrigação de hortaliças e de frutas que são consumidas cruas;	À irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, parques, jardins e outros os quais o público possa vir a ter contato	À recreação de contato secundário;	

À proteção
das
comunidades
aquáticas em
Terras
Indígenas.

direto;

À aquicultura
e à atividade
de pesca.

À
dessedentação
de animais

Fonte: Resolução CONAMA N° 357/2005.

ANEXO B – PARÂMETROS CINÉTICOS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA AS REAÇÕES DE UVC/H₂O₂

Tabela B1 – Parâmetros cinéticos e condições operacionais para as reações UVC/H₂O₂ (Efluente A)

Efluente A		Descoloração Pt - Co (Modelo de pseudo primeira ordem)					Consumo de H ₂ O ₂ (Modelo Linear)								
Sistema	P (W)	T (°C)	pH	[H ₂ O ₂] k (L.kJ ⁻¹)	Desvio padrão	R ²	Soma dos quadrados dos resíduos	Grau liberdade	S/R	k (mmol.kJ ⁻¹)	Desvio padrão	R ²	Soma dos quadrados dos resíduos	Grau liberdade	S/R
H ₂ O ₂	-	23	8,1	25,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UVC	6	23	8,1	-	0,16	0,964	6427,86	10	642,79	0,696	0,014	0,992	0,4314	9	0,0479
UVC/H ₂ O ₂	6	23	8,1	25,0	0,01	0,964	6427,86	10	642,79	0,419	0,008	0,994	0,0733	7	0,0105
		23	3,0	25,0	0,105	0,987	782,39	7	111,77	0,44	0,02	0,978	0,1113	5	0,0223
		23	5,0	25,0	0,112	0,993	302,39	6	50,40	0,69	0,01	0,992	0,4314	9	0,0479
UVC/H ₂ O ₂	6	23	8,0	25,0	0,16	0,964	6427,86	10	642,79	0,85	0,03	0,974	1,2555	6	0,2093
		23	9,0	25,0	0,141	0,993	456,23	6	76,04	0,294	0,001	0,985	0,1272	6	0,0212
UVC/H ₂ O ₂	6	23	8,1	25,0	0,087	0,989	592,56	7	84,65	0,69	0,01	0,992	0,4314	9	0,0479
		35	8,1	25,0	0,17	0,964	6427,86	10	642,79	1,9	0,1	0,945	25,0656	10	2,5064
		35	8,1	25,0	0,336	0,99	2480,18	10	248,02	0,12	0,004	0,982	0,018	8	0,0023
		38	8,1	3,8	0,045	0,003	3132,31	11	284,76	0,243	0,005	0,989	0,108	8	0,0135
		9,0	9,0	9,0	0,073	0,004	0,972	1671,88	6	278,65	0,02	0,932	0,818	8	0,1023
UVC/H ₂ O ₂	6	23	8,1	12,5	0,126	0,985	1714,82	9	190,54	0,547	0,005	0,998	0,083	7	0,0118
		19,0	19,0	19,0	0,14	0,01	0,966	4335,24	7	619,32	0,02	0,984	0,890	9	0,9989
		25,0	25,0	25,0	0,17	0,01	0,965	6427,86	10	642,79	0,03	0,988	1,695	6	0,2825
		39,0	39,0	39,0	0,245	0,006	3093,65	7	441,95						

Tabela B2 – Parâmetros cinéticos e condições operacionais para as reações UVC/H₂O₂ (Efluente B)

Efluente B				Descoloração Pt - Co (Modelo de pseudo primeira ordem)					Consumo de H ₂ O ₂ (Modelo Linear)							
Sistema	P (W)	T (°C)	pH	[H ₂ O ₂]	k (L.kJ ⁻¹)	Desvio padrão	R ²	Soma dos quadrados dos resíduos	Grau liberdade	S/R	k (mmol.kJ ⁻¹)	Desvio padrão	R ²	Soma dos quadrados dos resíduos	Grau liberdade	S/R
H ₂ O ₂	-	23	7,7	25,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UVC	6	23	7,7	25,0	0,218	0,005	0,991	160,02	11	14,55	0,57	0,01	0,979	0,4324	10	0,0432
UVC/H ₂ O ₂	6	23	7,7	25,0	0,218	0,005	0,991	160,02	11	14,55	0,57	0,01	0,979	0,4324	10	0,0432
		23	3,0	25,0	0,39	0,03	0,975	508,00	9	56,44	0,64	0,02	0,988	0,2993	7	0,0428
		23	5,0	25,0	0,58	0,05	0,96117	679,10	8	84,89	0,69	0,01	0,994	0,1822	8	0,0228
UVC/H ₂ O ₂	6	23	8,0	25,0	0,218	0,005	0,991	160,02	11	14,55	0,57	0,01	0,979	0,4324	10	0,0432
		23	9,0	25,0	0,46	0,03	0,9756	436,03	8	54,50	1,02	0,06	0,973	3,1152	7	0,445
		15	7,7	25,0	0,2	0,006	0,9925	96,22	8	12,03	0,40	0,02	0,94	0,2602	7	0,0372
UVC/H ₂ O ₂	6	23	7,7	25,0	0,218	0,005	0,991	160,02	11	14,55	0,57	0,01	0,979	0,4324	10	0,0432
		35	7,7	25,0	0,69	0,07	0,96	776,15	7	110,88	1,54	0,05	0,983	0,5922	7	0,0846
				3,8	0,017	0,004	0,662	626,959	9	69,662111	0,11	0,006	0,904	0,112	10	0,0112
				9,0	0,076	0,007	0,925	910,182	9	101,13133	0,33	0,02	0,890	0,936	8	0,117
UVC/H ₂ O ₂	6	23	7,7	19,0	0,139	0,008	0,966	477,196	9	53,021778	0,50	0,02	0,975	0,435	9	0,0484
				25,0	0,180	0,007	0,976	433,546	12	36,128833	0,60	0,02	0,979	0,614	10	0,0614
				39,0	0,21	0,02	0,953	856,7203	10	85,67203	1,30	0,1	0,824	16,970	8	2,1213