

Laís Graziela de Melo da Silva

**PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO ETAPA DE
POLIMENTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
COM INTEGRAÇÃO DE SISTEMA DE TROCA IÔNICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

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

Florianópolis
2018

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

Silva, Laís Graziela de Melo da
Processos de oxidação avançada como etapa de
polimento para tratamento de efluente têxtil com
integração de sistema de troca iônica / Laís Graziela
de Melo da Silva ; orientador, Antônio Augusto Ulson
de Souza, coorientadora, Selene Maria de Arruda
Guelli Ulson de Souza, coorientador, Vítor Jorge
Pais Vilar, 2018.
200 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Processos oxidativos
avançados. 3. Bioissorção. 4. Reúso. 5. Efluente
Têxtil. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de . II.
Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. III.
Vilar, Vítor Jorge Pais IV. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. V. Título.

Laís Graziela de Melo da Silva

**PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COMO ETAPA DE
POLIMENTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
COM INTEGRAÇÃO DE SISTEMA DE TROCA IÔNICA**

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

Florianópolis, 14 de setembro de 2018.

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

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

Banca Examinadora:

Prof.^a Adriana Dervanoski da Luz, Dr.^a
Universidade Federal da Fronteira Sul

Prof. Marco Di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cristiane da Costa Bresolin, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus pais,
Adriano e Eunice, às minhas irmãs,
Larissa e Louise, e aos meus sobrinhos,
Elisa e Benjamin.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar saúde e força para vencer mais esta etapa na minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e aos meus coorientadores Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Dr. Vítor Jorge Pais Vilar, pela oportunidade concedida, pelo apoio, dedicação, orientação neste trabalho e conhecimentos partilhados.

À Dr.^a Maria Francisca da Costa Moreira, pelo apoio e ensinamentos concedidos durante este trabalho.

Aos membros da banca, pela atenção e tempo dedicados à correção deste trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela contribuição na minha formação.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço físico e suporte fornecido.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre solícito e atencioso.

A CAPES, pelo apoio financeiro tanto na bolsa de doutorado no Brasil como pela bolsa de doutorado sanduíche vinculada ao projeto CAPES n.º A122/2013.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro concedido na etapa final deste trabalho.

Ao LABMASSA (Laboratório de Transferência de Massa) e ao LSRE (Laboratório de Processos de Separação e Reação), pela infraestrutura disponibilizada.

Ao CITEVE (Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário), por disponibilizar a infraestrutura para a realização dos testes de reúso.

Às amigas e colegas de pesquisa, Maria Alice Cechinel e Luciana Prazeres Mazur, pelo aconselhamento e ajuda durante o doutorado.

Aos amigos do grupo LABSIN/LABMASSA, pelos bons momentos.

Às estudantes de iniciação científica, Alice Girardi e Isabelle Sbaraini Hammes, pelo auxílio nos experimentos.

Aos amigos do LSRE, que se tornaram minha família em Portugal.

Aos meus amigos Janafna, Aline, Franciélle, Bruna, Diego Mayer, Diego Todescato, Tamires, Raphaela e Letícia, pelo carinho, paciência e amizade inesgotáveis.

A toda a minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional.

E a todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Foi investigado neste trabalho processos químicos e eletroquímicos de oxidação avançada (POAs/PEOAs) na etapa de polimento para a remediação de um efluente têxtil, objetivando o descarte no meio ambiente e reúso na indústria têxtil. Foram estudadas duas classes de processos, os que não utilizam reação de Fenton e os que utilizam esta reação. Os seguintes processos, sem reação de Fenton, foram avaliados: fotólise de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com radiação UVC (H_2O_2 /UVC), oxidação anódica (OA), OA com eletrogeração de H_2O_2 (OA- H_2O_2) e OA- H_2O_2 com radiação UVC (OA- H_2O_2 /UVC). Nesta primeira classe, a influência da concentração de H_2O_2 no processo de H_2O_2 /UVC e a influência da densidade de corrente no processo de OA- H_2O_2 /UVC foram avaliadas em termos de eficiência de descoloração e mineralização. A capacidade de descoloração (processos sem reação de Fenton) até 25-30 min de reação resultou em: OA > OA- H_2O_2 /UVC \approx H_2O_2 /UVC > OA- H_2O_2 . Para tempos de tratamento acima de 25-30 min, os processos OA- H_2O_2 /UVC e H_2O_2 /UVC proporcionaram maior descoloração que o processo OA. Para os processos que aplicam a reação de Fenton – Fenton (F), foto-Fenton com radiação UVA (PF/UVA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton com radiação UVA (PEF/UVA) – foi avaliada a influência da concentração de ferro e da densidade de corrente no processo PEF/UVA, em termos de eficiência de descoloração e mineralização. A capacidade de descoloração até 30 min resultou em: PEF/UVA > EF > PF \approx F. Para tempos acima de 40 min, a descoloração do PF > F, sendo mais efetivo que o processo EF. Os padrões de descarga de cor alemã foram obtidos após 5-9 min de reação para os processos sem reação de Fenton e na etapa de acidificação dos processos baseados na reação de Fenton. Para a legislação brasileira, o limite foi alcançado após 10 min de reação para o processo OA, 20 min para os processos OA- H_2O_2 /UVC e H_2O_2 /UVC, 35 min para o processo OA- H_2O_2 e entre 5-10 min para os processos PEF/UVA, EF, PF e F. A mineralização máxima de 39% foi alcançada para os processos sem reação de Fenton e de 52% para os com reação de Fenton, indicando a presença de compostos orgânicos incolores recalcitrantes. Com o objetivo de aplicar o processo de troca iônica para a remoção de ferro presente em um efluente têxtil tratado pelo processo PF solar, foram avaliadas duas algas vermelhas e quatro algas marrons, na forma protonada, como trocadores catiônicos naturais para o ferro. Testes utilizando soluções puras de ferro em pH 2,8 mostraram que a *Laminaria hyperborea* apresentou a maior afinidade pelo ferro e a maior capacidade de troca iônica. Um estudo cinético de

longo tempo de duração mostrou que o processo de troca iônica do ferro envolve a oxidação da matéria orgânica e a redução dos íons férricos a íons ferrosos. Este fato também foi observado no experimento em coluna de leito fixo, o que acarretou na geração de novos sítios de ligação. Estudos em batelada com o efluente tratado pelo processo PF solar mostraram uma queda na capacidade de remoção do ferro em relação aos estudos com solução pura, decorrente, principalmente, da concentração elevada de metais leves presentes no efluente. Para a remoção do ferro em sistema contínuo, foi necessário montar duas colunas de leito fixo em série. A viabilidade da utilização do efluente reciclado têxtil no processamento têxtil foi comprovada para os processos de lavagem, branqueamento e tingimento, levando em consideração a hidrofiliabilidade, a diferença de cor e o índice de brancura.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Processos eletroquímicos. Efluente têxtil. Biossorção. Troca iônica. Reúso.

ABSTRACT

Chemical and electrochemical advanced oxidation processes (AOPs/EAOPs) were investigated, in this work, as a polishing step for the remediation of a textile wastewater, aiming the discharge into the environment and its reuse in the textile industry. Two classes of processes were studied, which do not use Fenton reaction and those that use this reaction. The following processes, without Fenton reaction, were evaluated: hydrogen peroxide (H_2O_2) photolysis with UVC radiation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), anodic oxidation (AO), AO with electrogenerated H_2O_2 (AO- H_2O_2) and AO- H_2O_2 with UVC radiation (AO- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$). In this first class, the influence of H_2O_2 concentration on the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ process and the influence of current density on the AO- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ process were evaluated in terms of decolorization and mineralization efficiency. The decolorization ability (processes without Fenton reaction) up to 25-30 min of reaction resulted in: $\text{AO} > \text{AO- H}_2\text{O}_2/\text{UVC} \approx \text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC} > \text{AO- H}_2\text{O}_2$. For treatment times above 25-30 min, the AO- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ processes provided higher decolorization than the AO process. For processes that apply the reaction of Fenton – Fenton (F), photo-Fenton with UVA radiation (PF/UVA), electro-Fenton (EF) and photoelectro-Fenton with UVA radiation (PEF/UVA) – the influence of iron concentration and current density on the PEF/UVA process was evaluated in terms of decolorization and mineralization efficiency. The decolorizing capacity up to 30 min resulted in: $\text{PEF/UVA} > \text{EF} > \text{PF} \approx \text{F}$. For treatment times over 40 min, the decolorization of $\text{PF} > \text{F}$, being more effective than the EF process. The German color discharge standards were achieved after 5-9 min of reaction for the processes without Fenton reaction and in the acidification step of the processes based on the Fenton reaction. For the Brazilian legislation, the limit was reached after 10 min of reaction for the AO process, 20 min for the AO- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ processes, 35 min for the AO- H_2O_2 process and between 5-10 min for PEF/UVA, EF, PF and F processes. The maximum mineralization of 39% was achieved for the processes without Fenton reaction and 52% for those with Fenton reaction, indicating the presence of recalcitrant noncolored organic compounds. In order to apply the ion exchange process for the removal of iron present in a textile effluent treated by the solar PF process, two red algae and four brown algae, in protonated form, were evaluated as natural cation exchanger for iron. Preliminary tests using pure iron solutions at pH 2.8 showed that *Laminaria hyperborea* presented the highest affinity for iron and the highest ion exchange capacity. A long-time kinetic study showed that the

iron ion exchange process involves the oxidation of organic matter and the reduction of ferric ions to ferrous ions. This fact was also observed in the fixed bed column experiment, which resulted in the generation of new binding sites. Batch studies with the wastewater treated by solar PF process showed a decrease in iron removal capacity in comparison to studies with pure solution, mainly due to the high concentration of light metals present in the wastewater. For the removal of the iron in continuous system, it was necessary to mount two columns of fixed bed in series. The feasibility of using the recycled textile wastewater in textile processing was proved for scouring, bleaching and dyeing processes, taking into account hydrophilicity, color difference and whiteness index.

Keywords: Chemical advanced oxidation process. Electrochemical process. Textile wastewater. Biosorption. Ion exchange. Reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo produtivo têxtil.....	39
Figura 2 – PEOAs discutidos neste trabalho e suas principais reações..	61
Figura 3 – Esquema do processo de eletrólise direta na oxidação eletroquímica.....	65
Figura 4 – Esquema da geração de espécies reativas de oxigênio em (a) ânodos ativos e (b) ânodos não-ativos.....	66
Figura 5 – Esquema da bio sorção de metais pesados em solução aquosa.....	74
Figura 6 – Fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho.	77
Figura 7 – Fluxograma das etapas envolvidas no estudo da troca iônica do ferro com macroalgas marinhas como bio sorventes.....	78
Figura 8 – Algas marrons após preparação: (a) <i>Ascophyllum nodosum</i> ; (b) <i>Fucus spiralis</i> ; (c) <i>Laminaria hyperborea</i> ; (d) <i>Pelvetia canaliculata</i> ...	80
Figura 9 – Algas vermelhas após preparação: (a) <i>Gracilaria caudata</i> ; (b) <i>Gracilaria cervicornis</i>	81
Figura 10 – Representação esquemática do sistema em escala laboratorial para aplicação de POAs e PEOAs.....	86
Figura 11 – Fotos da (a) configuração experimental em escala laboratorial, (b) do fotorreator preenchido com efluente e sem lâmpada e (c) do fotorreator com lâmpada UVA.	87
Figura 12 – Vistas (a) exterior e (b) interior das tampas de polipropileno do fotorreator de jatos.	87
Figura 13 – Representação esquemática do reator eletroquímico de filtro prensa MicroFlowCell – configuração com cátodo de carbono-PTFE com difusão de ar.	88
Figura 14 - Representação esquemática da planta piloto de CPC solar.	89
Figura 15 - Vistas da planta piloto CPC solar.....	90
Figura 16 – Representação esquemática da configuração experimental da coluna de troca iônica em escala laboratorial para tratamento de solução pura realizada no LABMASSA (Brasil).	92

Figura 17 – Representação esquemática da configuração experimental da coluna de troca iônica em escala laboratorial para tratamento do efluente realizada no LRSE (Portugal).	93
Figura 18 – Titulador automático com módulo de agitação.....	98
Figura 19 – Representação esquemática do experimento de cinética de troca iônica em batelada.....	100
Figura 20 - Representação esquemática do experimento de equilíbrio de troca iônica em batelada.....	102
Figura 21 – Esquema do processo experimental de purga	104
Figura 22 – Esquema do processo experimental de alvejamento.....	105
Figura 23 – Esquema do procedimento experimental do processo de tingimento.	105
Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis do efluente têxtil biologicamente tratado.....	116
Figura 25 – Influência da concentração inicial de H_2O_2 na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD e (c) no consumo de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil pelo processo H_2O_2 /UVC no sistema em escala laboratorial com $[H_2O_2]_0$ de 50 (■), 100 (●), 200 (▲) e 500 (◆) mg/L. Outras condições: lâmpada UVC de 6W, pH \approx 7,5, 20 °C e vazão de 40 L/h.....	120
Figura 26 - Influência da densidade de corrente na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD e (c) no consumo de energia por unidade de volume em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil pelo processo OA- H_2O_2 /UVC no sistema em escala laboratorial. Densidade de corrente: 10 (■), 50 (●), 75 (▲) e 100 (◆) mA/cm ² . Outras condições: lâmpada UVC de 6W, pH \approx 7,5, 20 °C e vazão de 40 L/h.....	125
Figura 27 – Comparação entre os processos em termos de remoção de cor usando (a) a escala Pt-Co, (b) a escala DFZ em 436 nm, (c) a escala DFZ em 525 nm, (d) a escala DFZ em 620 nm, (e) de remoção do COD e (f) concentração de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil no sistema em escala laboratorial. Processo: H_2O_2 /UVC (■), OA- H_2O_2 /UVC (●), OA- H_2O_2 (▲) e OA (◆). Condições: $[H_2O_2]_0$ de 200 mg/L para H_2O_2 /UVC, densidade de corrente de 75 mA/cm ² para os PEOAs, lâmpada UVC de 6W, pH \approx 7,5, 20 °C e vazão de 40 L/h.....	129

Figura 28 – Influência da concentração de ferro inicial na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD, (c) na concentração de H_2O_2 e (f) na concentração de FDT em função do tempo no tratamento do efluente têxtil pelo processo PEF/UVA no sistema em escala laboratorial. Concentração inicial de ferro: 2 (■), 10 (●), 15 (▲) e 50 (◆) e 100 (◀) mg/L. Outras condições: densidade de corrente de 75 mA/cm², lâmpada UVA de 6W, pH ≈ 2,8, 20 °C e vazão de 40 L/h. 132

Figura 29 – Influência da densidade de corrente na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD, (c) na concentração de H_2O_2 e (d) no consumo de energia por unidade de volume em função do tempo no tratamento do efluente têxtil pelo processo PEF/UVA no sistema em escala laboratorial. Densidade de corrente: 50 (■), 75 (●) e 100 (▲) mA/cm². Outras condições: $[Fe^{2+}]_0 = 10$ mg/L; lâmpada UVA de 6W, pH ≈ 2,8, 20 °C e vazão de 40 L/h. 137

Figura 30 – Comparação entre os processos em termos de remoção de cor usando (a) a escala Pt-Co, (b) a escala DFZ em 436 nm, (c) a escala DFZ em 525 nm, (d) a escala DFZ em 620 nm, (e) de remoção do COD e (f) concentração de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil no sistema em escala laboratorial. Processo: PF/UVA (■), F (●), EF (▲) e PEF/UVA (◆). Condições: $[Fe^{2+}]_0 = 10$ mg/L, $[H_2O_2]_0$ de 250 mg/L para os POAs, densidade de corrente de 75 mA/cm² para os PEOAs, lâmpada UVA de 6W, pH ≈ 2,8, 20 °C e vazão de 40 L/h. 140

Figura 31 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas marrons (a) *Ascophyllum nodosum*, (b) *Fucus spiralis*, (c) *Laminaria hyperborea* e (d) *Pelvetia canaliculata*: Δ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips. 145

Figura 32 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas vermelhas (a) *Gracilaria caudata* e (b) *Gracilaria cervicornis*: Δ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips. 147

Figura 33 - Dados experimentais de equilíbrio (símbolos) e modelos ajustados (linhas) do ferro durante o processo de troca iônica (C_0 de 2,5 a 20 mg/L e dose de alga = 1 g/L; dose de alga de 0,25 a 1,0 g/L e $C_0 = 20$ mg/L; pH 2,8) para as algas (a) marrons e (b) vermelhas protonadas: ▲ - *Ascophyllum nodosum*; ▼ - *Fucus spiralis*; ■ - *Laminaria*

hyperborea; ● - *Pelvetia canaliculata*; ● - *Gracilaria cervicornis*;
■ - *Gracilaria caudata*.....149

Figura 34 - Dados experimentais cinéticos (símbolos) e modelo ajustado (linhas) para troca iônica do ferro ($C_0 = 5$ mg/L e dose de alga = 1 g/L; pH 2,8) em macroalgas (a) marrons e (b) vermelhas protonadas: ▲ - *Ascophyllum nodosum*; ▼ - *Fucus spiralis*; ■ - *Laminaria hyperborea*; ● - *Pelvetia canaliculata*; ● - *Gracilaria cervicornis*; ■ - *Gracilaria caudata*.....151

Figura 35 – Cinética de troca iônica do Fe usando a alga *Laminaria hyperborea* na forma protonada: evolução da concentração em solução ao longo do tempo para Fe total (■), Fe^{3+} (▲), Fe^{2+} (●) e pH (—) com relação de biomassa de (a) 0,25 g/L e (b) 1,0 g/L. Outras condições: $[Fe^{3+}]_0$ de 20 mg/L, pH de 2,8.....153

Figura 36 - Curva de ruptura de troca iônica dos íons ferro pela macroalga *Laminaria hyperborea*: evolução da concentração em solução ao longo do tempo de Fe total (■), Fe^{3+} (▲), Fe^{2+} (●) e pH (—). Condições: 1º ciclo em coluna de leito fixo com alimentação de uma solução de Fe^{3+} com $C \approx 3$ mg/L e pH de 2,8.....156

Figura 37 – Curva de ruptura de eluição usando HCl 1,0 M após a saturação da alga *Laminaria hyperborea* protonada com solução pura de ferro.....159

Figura 38 - Curva de ruptura de troca iônica dos íons ferro, segundo ciclo, pela macroalga *Laminaria hyperborea*: evolução da concentração em solução ao longo do tempo de Fe total (■) e Fe^{2+} (●). Condições: 2º ciclo em coluna de leito fixo com alimentação de uma solução de Fe^{3+} com $C \approx 3$ mg/L e pH de 2,8.160

Figura 39 – Influência da concentração de biomassa na remoção do ferro total presente no efluente após o processo PF solar. Condições: alga *Laminaria hyperborea* protonada, C_0 de 3,44 mg/L e dose de alga de 0,125 a 6,0 g/L, pH 2,8.163

Figura 40 – Dados experimentais cinéticos para a troca iônica do ferro presente no efluente após o processo PF solar: capacidade de remoção do ferro (■) e concentração do ferro na fase líquida (●). Condições: alga *Laminaria hyperborea* protonada, C_0 de 3,44 mg/L e dose de alga de 1,0 g/L, pH 2,8.163

Figura 41 – Hidrofilidade obtida no processo de purga com o banho sendo composto por: efluente bruto; efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC com 20, 30 e 45 min de reação e efluente tratado pelo processo PF solar seguido pela remoção do ferro com troca iônica. O padrão corresponde ao banho composto pela água do CITEVE..... 168

Figura 42 – Grau de branco obtido no processo de alvejamento com o banho sendo composto por: efluente bruto; efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC com 20, 30 e 45 min de reação e efluente tratado pelo processo PF solar seguido pela remoção do ferro com troca iônica. O padrão corresponde ao banho composto pela água do CITEVE. 170

Figura 43 – Diferença de cor obtida no processo de tingimento com o banho sendo composto por: efluente bruto; efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC com 20, 30 e 45 min de reação e efluente tratado pelo processo PF solar seguido pela remoção do ferro com troca iônica. O padrão corresponde ao banho composto pela água do CITEVE. 171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Abastecimento médio de água para diferentes processos e substratos têxteis.	41
Tabela 2 – Especificações da água para uso no processo têxtil.....	42
Tabela 3 – Despejos gerados em diferentes etapas do processo produtivo têxtil.	43
Tabela 4 – Características médias do efluente têxtil.	44
Tabela 5 – Principais parâmetros de emissão de águas residuárias em corpos hídricos de acordo com a Legislação Federal Brasileira (Resoluções 357/2005 e 430/2011 do CONAMA) e com a Legislação Estadual de Santa Catarina (Lei Estadual 14.675).	47
Tabela 6 – Principais requisitos para o reúso de água na indústria têxtil.	50
Tabela 7 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados, bem como sua classificação.	52
Tabela 8 – Estudos do tratamento de efluentes sintéticos contaminados com corantes e de efluentes têxteis reais por POAs.....	54
Tabela 9 - Estudos do tratamento de efluentes sintéticos contaminados com corantes e de efluentes têxteis reais por PEOAs.....	62
Tabela 10 – Metais pesados presentes nos efluentes de alguns setores industriais.	70
Tabela 11 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas para remoção de íons metálicos de efluentes.	71
Tabela 12 – Reagentes.....	82
Tabela 13 – Produtos químicos utilizados nos testes de reúso.....	83
Tabela 14 - Reagentes utilizados no processo de tingimento.....	106
Tabela 15 - Condições operacionais do EAA usadas para a análise dos metais.	110
Tabela 16 – Características do efluente têxtil biologicamente tratado.	115
Tabela 17 – Fluxo de fótons no sistema em escala laboratorial determinado pela actinometria com H ₂ O ₂ , usando várias concentrações	

do actinômetro. Condições: 2 L de solução, lâmpada UVC de 6 W, pH \approx 7,0, 20 °C e vazão de 40 L/h.119

Tabela 18 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a descoloração do efluente, no parâmetro da legislação brasileira (k_{Pt-Co}), calculadas nas condições da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes. .121

Tabela 19 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da cor, nos parâmetros da norma alemã DIN ISO: 7887/2012 ($k_{DFZ\ 436\ nm}$, $k_{DFZ\ 525\ nm}$, $k_{DFZ\ 620\ nm}$), calculadas nas condições da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.....122

Tabela 20 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a remoção do COD (k_{COD}), calculadas nas condições da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.123

Tabela 21 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a descoloração do efluente, no parâmetro da legislação brasileira (k_{Pt-Co}), calculadas nas condições da Figura 28, Figura 29 e Figura 30, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes. .133

Tabela 22 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da cor, nos parâmetros da norma alemã DIN ISO: 7887/2012 ($k_{DFZ\ 436\ nm}$, $k_{DFZ\ 525\ nm}$, $k_{DFZ\ 620\ nm}$), calculadas nas condições da Figura 28, Figura 29 e Figura 30, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.....134

Tabela 23 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a remoção do COD (k_{COD}), calculadas nas condições da Figura 28, Figura 29 e Figura 30, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.135

Tabela 24 – Quantidade de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos presentes na superfície das algas marinhas.143

Tabela 25 – Concentração total de ferro presente nas algas estudadas.144

Tabela 26 - Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as macroalgas marrons estudadas (Força iônica = 0.1 M).....146

Tabela 27 - Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as macroalgas vermelhas estudadas (Força iônica = 0.1 M).147

Tabela 28 - Parâmetros do ajuste linear e modelo de equilíbrio de Langmuir para os dados experimentais de equilíbrio.....	150
Tabela 29 - Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa (V = 0,05 L e W = 0,05 g).....	152
Tabela 30 - Principais características físico-químicas do efluente têxtil tratado pelo processo foto-Fenton solar (até a exaustão de peróxido, com [H ₂ O ₂] ₀ de 80 mg/L e [Fe ²⁺] ₀ de 10 mg/L, pH 2,8).....	162
Tabela 31 – Principais características físico-químicas dos banhos aplicados nos testes de reúso.....	166
Tabela 32 – Diferença total de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* para o processo de purga de acordo com o banho de reúso utilizado.....	167

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
Abs	Absorbância
BDD	Diamante Dopado com Boro (Boron-doped Diamond)
BV	Volume do leito (Bed volume)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CITEVE	Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CPC	Coletores Parabólicos Compostos
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DFZ _y	Coefficiente de absorção no comprimento de onda y
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
FDT	Ferro Dissolvido Total
EF	Eletro-Fenton
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LDF	Força motriz linear (Linear Driving Force)
LRSE	Laboratório de Processos de Separação e Reação
MTZ	Zona de transferência de massa (Mass transfer zone)
NT	Nitrogênio Total
OA	Oxidação Anódica
OA-H ₂ O ₂	Oxidação Anódica com Eletrogeração de Peróxido de Hidrogênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PEF	Fotoeletro-Fenton
PEOA	Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado
PIB	Produto Interno Bruto
POA	Processo Oxidativo Avançado

PTFE	Politetrafluoretileno (Teflon®)
rpm	Rotação por minuto
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SUVA ₂₅₄	Absorbância Específica no Ultravioleta em 254 nm (Specific ultraviolet absorbance at 254 nm)
VIS	Radiação Visível
US	Ultrassom
UV	Radiação Ultravioleta
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVC	Radiação Ultravioleta C

LISTA DE SÍMBOLOS

a^*	Coordenada do espaço CIELAB relativa a cor que se estende do verde (-120) ao vermelho (+120)
a_p	Área específica da partícula (1/cm)
b^*	Coordenada do espaço CIELAB relativa a cor que se estende do azul (-120) ao amarelo (+120)
C_0	Concentração inicial do Fe nos testes em batelada de troca iônica (mg/L)
C_{bp}	Concentração no ponto de ruptura da coluna em leito fixo (mg/L)
$C_{Fe,eq}$	Concentração de equilíbrio do Fe na fase líquida (mg/L)
$C_{Fe,t}$	Concentração do Fe na fase líquida no tempo t (mg/L)
C_H	Concentração de prótons em solução (mol/L)
d	Caminho óptico (cm)
D_h	Coefficiente de difusão homogênea dentro da partícula (cm ² /s)
D_m	Coefficiente de difusão iônica em solução aquosa (cm ² /s)
E	Energia (J)
EC	Consumo específico de energia por unidade de volume (kWh/m ³)
EC_{COD}	Consumo específico de energia por unidade de massa COD (kWh/kg COD)
E_{cell}	Tensão média da célula eletroquímica (V)
E_y	Absorbância no comprimento de onda y
F_0	Fluxo de fótons (einstein/s)
I	Corrente aplicada (A)
k_{COD}	Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a remoção do COD (1/min)
k_{Pt-Co}	Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação de cor em termos de Pt-Co (1/min)
$k_{DFZ,y}$	Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação de cor em termos de DFZ, no comprimento de onda y (1/min)
K	Constante de equilíbrio do modelo linear (coeficiente de afinidade entre os grupos funcionais trocadores de íons e Fe) (L/g)
$K_{i,H}^{int}$	Constante intrínseca de afinidade de prótons em cada sítio de ligação i (L/mol)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg)

k_p	Coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula do Fe (cm/s)
L^*	Coordenada do espaço CIELAB relativa a luminância que se estende do preto (0) ao branco (100)
$m_{H,i}$	Medida da heterogeneidade global ($0 \leq m_{H,i} \leq 1$)
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
pK_a	Constante de dissociação
Q_H	Carga superficial da biomassa (mmol/g)
$Q_{max,i}$	Concentração máxima de cada grupo funcional (mmol/g; $i = 1$ para grupos ácidos com pK_a entre 1 e 3, $i = 2$ para grupos ácidos com pK_a entre 3 e 5 e $i = 3$ para grupos básicos com $pK_a > 5$)
$q_{Fe,eq}$	Concentração do ferro na fase sólida (mg/g) em equilíbrio com $C_{Fe,eq}$
$q_{Fe,t}$	Concentração do ferro na fase sólida no tempo t (mg/g)
q_{max}	Capacidade máxima de remoção do ferro por grama de biomassa (mg/g)
R	Metade da espessura da partícula de biomassa (cm)
R_p	Raio da partícula (mm)
t	tempo
t_{bp}	Tempo do ponto de ruptura da coluna em leito fixo (h)
UV_{254}	Absorbância em 254 nm (1/cm)
nm	

Letras gregas

ΔE^*	Diferença de cor entre a amostra e o padrão dentro do espaço CIELAB
τ_d	Constante de tempo para difusão dentro da partícula (s)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 OBJETIVOS	35
1.1.1 Objetivo geral	35
1.1.2 Objetivos específicos	35
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	37
2.1.1 Processo produtivo têxtil	38
2.1.2 Água na indústria têxtil	40
2.1.3 Tratamento de efluentes têxteis.....	43
2.1.3.1 Legislação para lançamento de efluentes têxteis.....	46
2.1.4 Reúso de água na indústria têxtil.....	48
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	51
2.2.1 Processo H ₂ O ₂ /UVC	56
2.2.2 Processo Fenton e foto-Fenton	57
2.2.3 Processos eletroquímicos oxidativos avançados	60
2.2.3.1 Oxidação anódica.....	65
2.2.3.2 Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton.....	67
2.3 METAIS PESADOS	69
2.3.1 Ferro.....	73
2.3 BIOSORÇÃO	73
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
3.1 MATERIAIS	79
3.1.1 Efluente têxtil.....	79
3.1.2 Trocador catiônico	79
3.1.2.1 Trocador catiônico protonado.....	81
3.1.3 Reagentes químicos	81

3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	85
3.2.1 Sistema para aplicação de POAs e PEOAs em escala laboratorial	85
3.2.2 Sistema para aplicação de POAs em escala piloto	89
3.2.3 Configuração experimental para os ensaios de troca iônica em batelada.....	91
3.2.4 Configuração experimental para os ensaios de troca iônica em sistema contínuo	91
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	94
3.3.1 Polimento do efluente têxtil biologicamente tratado por POAs e PEOAs.....	94
3.3.1.1 Aplicação de POAs e PEOAs, na ausência da reação Fenton, em escala laboratorial.....	94
3.3.1.1.1 <i>Actinometria</i>	95
3.3.1.2 Aplicação de POAs e PEOAs, com reação Fenton, em escala laboratorial.....	96
3.3.1.3 Aplicação do processo foto-Fenton em escala piloto.....	96
3.3.2 Caracterização das biomassas.....	97
3.3.2.1 Digestão das biomassas.....	97
3.3.2.2 Titulação potenciométrica.....	97
3.3.3 Ensaios de troca iônica em batelada.....	99
3.3.3.1 Cinética de troca iônica.....	100
3.3.3.2 Equilíbrio de troca iônica.....	102
3.3.4 Ensaios de troca iônica em sistema contínuo.....	102
3.3.5 Testes de reúso.....	103
3.3.4.1 Hidrofilidade.....	106
3.3.4.2 Grau de branco.....	106
3.3.4.3 Desvio de cor.....	107

3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	107
3.4.1 Determinação da temperatura, do pH e da condutividade...	107
3.4.2 Espectrofotometria UV/Vis	107
3.4.2.1 Concentração do peróxido de hidrogênio.....	108
3.4.2.2 Concentração do Fe ²⁺ e de Fe ^{Total}	108
3.4.2.3 Determinação da cor.....	108
3.4.2.4 Determinação da absorbância específica de luz ultravioleta....	109
3.4.3 Espectroscopia de absorção atômica	109
3.4.4 Carbono orgânico dissolvido e nitrogênio total dissolvido ...	111
3.4.5 Fósforo total.....	111
3.4.6 Íons inorgânicos.....	111
3.4.7 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e demanda química de oxigênio (DQO).....	112
3.4.8 Determinação da alcalinidade	112
3.4.9 Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)	113
3.5 MODELAGEM DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS POAs/PEOAs	113
4 RESULTADOS.....	115
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL.....	115
4.2 POLIMENTO DO ELUENTE TÊXTIL BIOLÓGICAMENTE TRATADO POR POAs/PEOAs	117
4.2.1 POAs/PEOAs sem reação de Fenton	118
4.2.1.1 Actinometria para lâmpada UVC.....	119
4.2.1.2 Influência da concentração de H ₂ O ₂ no processo H ₂ O ₂ /UVC...	119
4.2.1.3 Influência da densidade de corrente no processo OA-H ₂ O ₂ /UVC.....	124
4.2.1.4 Comparação entre os distintos POAs/PEOAs aplicados.....	126

4.2.1.5 Descarga do efluente têxtil no meio ambiente.....	130
4.2.2 POAs/PEOAs com reação de Fenton	130
4.2.2.1 Influência da concentração de Fe^{2+} no processo PEF/UVA.....	131
4.2.1.2 Influência da densidade de corrente no processo PEF/UVA.....	136
4.2.2.3 Comparação entre os distintos POAs/PEOAs aplicados.....	139
4.2.2.4 Descarga do efluente têxtil no meio ambiente.....	141
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	142
4.3.1 Digestão das biomassas.....	142
4.3.3 Titulação potenciométrica	144
4.4 ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA COM SOLUÇÃO PURA EM SISTEMA BATELADA.....	148
4.5 ESTUDOS DE TROCA IÔNICA COM SOLUÇÃO PURA EM SISTEMA CONTÍNUO.....	155
4.6 ESTUDOS DE TROCA IÔNICA COM EFLUENTE.....	160
4.7 AVALIAÇÃO DO REÚSO DENTRO DO PROCESSO TÊXTIL	164
4.7.1 Purga alcalina.....	167
4.7.1 Alvejamento.....	169
4.7.1 Tingimento.....	170
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	173
6 CONCLUSÕES.....	177
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	179
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um dos setores industriais mais importantes da economia mundial. Suas principais desvantagens estão relacionadas ao elevado consumo de água e à produção de efluentes de alta carga poluidora. As estimativas indicam o consumo de mais de 100 litros de água por quilo de produto têxtil e, em média, 90% da água que entra no processamento têxtil precisa ser tratada no final do ciclo (VAJNHANDL; VALH, 2014). Efluentes têxteis são caracterizados por elevados teores de corantes, sais, compostos orgânicos tóxicos recalcitrantes, entre outros produtos químicos. A quantidade e características dos efluentes têxteis dependem do tecido processado, processos industriais aplicados (por exemplo, desengomagem, purga, alvejamento, mercerização, tingimento, estampagem), tipo de equipamento utilizado e filosofia de gestão do uso da água (VIGO, 1994). A literatura apresenta um grande número de métodos bem estabelecidos para o tratamento do efluente têxtil incluindo: (i) métodos biológicos, (ii) métodos físicos como coagulação/floculação, adsorção, e filtração e (iii) processos de oxidação química e eletroquímica avançada. No entanto, não existe um método único economicamente e tecnicamente viável para resolver este problema e, geralmente, dois ou três métodos devem ser combinados para obter um nível adequado de remoção de cor (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). Os estudos têm sido principalmente focados em desenvolver um sistema de tratamento em que uma das etapas é um método biológico, uma vez que são processos ecológicos e rentáveis. Para superar a limitação do tratamento biológico em degradar compostos orgânicos com caráter recalcitrante e tóxico, incluindo alguns corantes, tem-se combinado este tratamento com POAs/PEOAs, como H₂O₂/UVC (SALIM et al., 2016), Fenton (LIN; CHEN, 1997), foto-Fenton (SOARES et al., 2014) e OA (SENTHILKUMAR et al., 2012).

A maioria dos estudos está focada no tratamento de efluentes têxteis para cumprir os limites de descarga. No entanto, as previsões de escassez de água, o aumento do custo deste recurso natural tratado e novas políticas e regulamentações ambientais estão pressionando a indústria têxtil a implementar programas de conservação da água, como o reúso. Apesar de existirem evidências sobre o potencial de reúso dentro da indústria têxtil, essa prática ainda não é comum, mas o número de estudos que lidam com a reúso de efluentes têxteis vem aumentando (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Os requisitos de qualidade da água na indústria têxtil dependem do tipo de matéria-prima (por exemplo, o processamento do algodão necessita de água de qualidade superior em

comparação com o processamento de matérias-primas sintéticas) e do processo específico de fabricação dos artigos têxteis. Água de alta qualidade deve ser usada em tingimento, estamparia e banhos finais de enxágue; água de qualidade moderada deve ser usada na desengomagem, mercerização e lavagem dos tecidos após as etapas de purga, alvejamento, tingimento/estamparia e acabamento; e água de baixa qualidade pode ser usada para lavar o equipamento, lavar a tela em trabalhos de estamparia e o chão (AQUAFIT4USE, 2010). Em geral, o processamento têxtil requer água de melhor qualidade do que a descarga no meio ambiente.

Apesar de os processos oxidativos que se baseiam na reação de Fenton serem tecnologias estabelecidas para a remoção de muitos compostos, eles apresentam como principal desvantagem a presença de íons de ferro em solução. Para o processamento têxtil, os teores de ferro não devem exceder 0,1 mg/L (AQUAFIT4USE, 2010), pois a sua presença provoca manchas nos tecidos na etapa de tingimento e pode danificar o tecido na etapa de alvejamento.

A presença do ferro no efluente tratado pelos processos baseados na química de Fenton pode ser remediada com a aplicação de uma etapa posterior para a remoção deste metal. Várias técnicas de remediação para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas estão disponíveis como a precipitação química, osmose reversa, oxidação/redução, filtração por membranas, adsorção, troca iônica (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Entretanto, esses processos podem se tornar ineficiente ou apresentar um custo muito elevado quando a concentração do metal em solução se encontra na faixa de 1 – 100 mg/L (AHLUWALIA; GOYAL, 2007). Os processos de adsorção e troca iônica são tecnologias eficientes, mesmo em baixas concentrações, para a remoção de metais pesados e o seu custo operacional pode ser reduzido se o material usado como adsorvente for um resíduo industrial ou natural. O processo de biossorção, metodologia que utiliza biomassa não-viva para a remoção de metais pesados, é realizado com biomassa de várias fontes biológicas tais como algas marinhas, fungos, bactérias e rejeitos industriais e agroindustriais (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2018). Entre essas biomassas, as macroalgas marinhas se destacam como os biossorbentes mais promissores, sendo capazes de acumular até 25% em excesso, relativamente ao seu peso seco, de metais pesados (VOLESKY, 2003). O uso destas macroalgas como trocadores naturais de cátions tem aumentado nos últimos anos, pois esse biomaterial apresenta vantagens como ampla disponibilidade, alta eficiência na remoção de íons metálicos de meios aquosos e baixo custo (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). A capacidade

de remoção de algumas algas em relação a certos metais é comparativamente mais alta do que adsorventes comercialmente disponíveis como carvão ativado, resino de troca iônica sintética e zeólita natural (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2018). Estudos recentes mostram que o uso de algas marinhas como trocadores naturais de cátions pode ser eficiente também quando aplicado para a remoção de íons metálicos de efluentes reais (CECHINEL et al., 2016; HACKBARTH et al., 2016; MAZUR et al., 2016).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar processos oxidativos avançados (POAs) e processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) como uma etapa de polimento de um efluente têxtil biologicamente tratado, com aplicação subsequente de uma etapa de troca iônica para os processos que aplicam a reação de Fenton, visando à adequação deste efluente para o descarte no meio ambiente e para o reúso na indústria têxtil.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser segmentados em três partes:

- Polimento do efluente têxtil pelos POAs e PEOAs:
 - Avaliar a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio no processo de fotólise do peróxido de hidrogênio com radiação UVC (H_2O_2/UVC);
 - Avaliar a influência da densidade de corrente no processo de oxidação anódica com eletrogeração de peróxido e radiação UVC ($OA-H_2O_2/UVC$);
 - Comparar a eficiência dos processos oxidativos que não utilizam a reação de Fenton (H_2O_2/UVC , oxidação anódica (OA), oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio ($OA-H_2O_2$) e $OA-H_2O_2/UVC$), em termos de descoloração e mineralização;
 - Avaliar a influência da concentração inicial de ferro e da densidade de corrente no processo fotoeletro-Fenton com radiação UVA (PEF/UVA);

- Comparar a eficiência dos processos oxidativos que utilizam a reação de Fenton (Fenton (F), foto-Fenton (PF), eletro-Fenton (EF) e PEF/UVA), em termos de descoloração e mineralização.
- Estudo do processo de troca iônica para a remoção do ferro por macroalgas marinhas:
 - Avaliar a capacidade de remoção do ferro, em sistema batelada, das macroalgas marinhas estudadas utilizando uma solução pura de íons férricos, a fim de selecionar a macroalga que apresenta os melhores resultados;
 - Estudar o mecanismo envolvido na troca iônica do ferro em sistema batelada;
 - Avaliar a capacidade de remoção do ferro presente em uma solução pura em coluna de leito fixo utilizando macroalga como trocador catiônico natural;
 - Avaliar a capacidade de remoção do ferro presente no efluente têxtil tratado em sistema batelada utilizando a macroalga selecionada como trocador catiônico natural;
 - Remover o ferro presente no efluente têxtil tratado pelo processo com reação de Fenton por um sistema de colunas de leito fixo, a fim de obter efluente adequado para os testes de reúso.
- Estudo da possibilidade do reúso do efluente nos processos têxteis de purga, alvejamento e tingimento após os tratamentos para a sua adequação:
 - Avaliação da influência do tempo de tratamento do efluente com o processo H_2O_2/UVC na qualidade do reúso do efluente;
 - Avaliação do reúso do efluente tratado com processo aplicando a reação de Fenton, seguido pelo processo de troca iônica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil representa um dos setores industriais mais antigos do mundo, sendo um dos precursores no período da Revolução Industrial. Além de sua importância histórica, a indústria têxtil manteve sua tradição, desempenhando um papel essencial na economia dos países desenvolvidos e sendo carro-chefe no desenvolvimento da economia dos países emergentes (MELO et al., 2007). Em termos de produção e geração de empregos, a indústria têxtil é um dos maiores setores industriais do mundo (VOLMAJER VALH et al., 2011).

O Brasil é o quinto maior produtor têxtil do mundo, sendo o único país do Ocidente que ainda possui a cadeia têxtil completa, atuando desde a produção de fibras, como a plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando pelas etapas de fiação, tecelagem, beneficiamento, confecção e forte varejo. Este setor representa 5,7% do PIB da indústria de transformação no país, com 29 mil empresas formais. É o segundo maior empregador da indústria de transformação com 1,479 milhão de empregos diretos. A região sudeste é destaque neste setor, seguida pelas regiões sul e nordeste. Os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores polos têxteis em volume de produção no Brasil (ABIT, 2017).

O complexo têxtil de Santa Catarina é composto por nove mil indústrias e 172,8 mil trabalhadores. Está localizado no Vale do Itajaí, mais especificamente nos municípios de Blumenau e Brusque, e no norte e nordeste do estado, nos municípios de Jaraguá do Sul e Joinville (FIESC, 2013).

Até 1950 este setor não apresentou grande evolução do ponto de vista tecnológico. Porém após esta década, mudanças significativas ocorreram, tanto no âmbito produtivo como comercial. Isto foi devido principalmente a fatores como: o acirramento da concorrência, a incorporação de novos métodos (*just-in-time*) e novas tecnologias no processo produtivo, o desenvolvimento de novos produtos e a segmentação de cadeia (migração para países com custos de produção mais baixos) (UEDA, 2006).

A indústria têxtil é um setor muito diversificado e heterogêneo, cujos produtos são utilizados por praticamente todos. Artigos de vestuário, de cama, mesa e banho, cortinas e tapetes estão presentes em todas as casas, enquanto que os chamados têxteis técnicos, que incluem produtos como filtros, fibras óticas, embalagens de tecido, airbags,

isolamento e materiais de revestimento estão presentes em quase todos os setores industriais (VOLMAJER VALH et al., 2011). Cada um destes produtos passa por processamentos distintos, gerando uma gama considerável de fluxos produtivos (FURLAN, 2008).

Em virtude de seu grande volume de produção, a indústria têxtil gera uma quantidade significativa de resíduos (sólidos, líquidos e gasosos). Porém, é o seu efluente líquido que possui características muito adversas para o meio ambiente em decorrência da alta gama de compostos químicos utilizados em seus processos (ALY; MOUSTAFA; HEBEISH, 2004). Esse cenário adicionado ao alto consumo de energia e água apresenta a tradicional indústria têxtil como um setor de alto impacto ambiental (KIRK; BORCHERT; FUGLSANG, 2002).

Os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores.

2.1.1 Processo produtivo têxtil

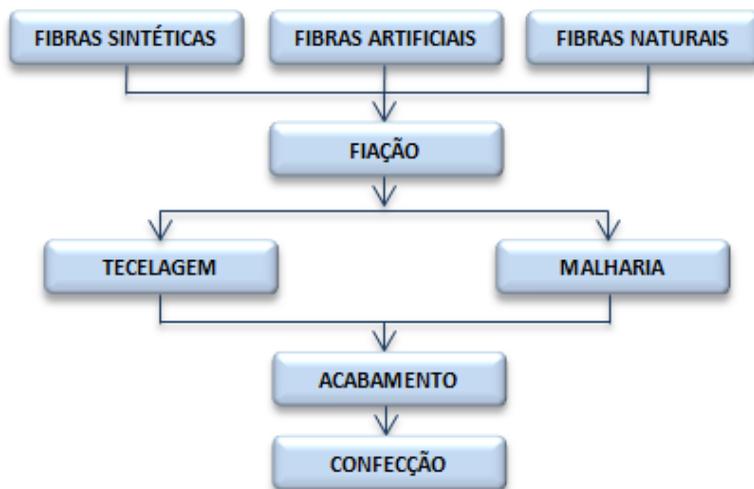
A linha produtiva de uma indústria têxtil é complexa e dinâmica, podendo ser composta por quantidade considerável de diferentes processos que variam conforme o substrato têxtil, o corante aplicado e as características requeridas no produto final.

Segundo Leão et al. (2002), a cadeia têxtil tem seu processo produtivo comumente estruturado com a matéria-prima encaminhada para fiação, seguindo para a tecelagem plana ou malharia e, por último, para o acabamento, abastecendo o setor de confecção (Figura 1).

O processo de fiação compreende diversas operações por meio das quais as fibras são abertas, limpas e orientadas em uma mesma direção, paralelizadas e torcidas de modo a se prenderem umas às outras por atrito, formando os fios. Esse processo confere força e resistência ao material.

A tecelagem e a malharia são a etapa de transformação dos fios em tecidos planos e malhas, respectivamente. Estes dois são diferenciados pela forma de entrelaçamento dos fios que compõem o tecido. Os tecidos planos são produzidos em equipamentos denominados teares, onde os fios de trama e urdume são entrelaçados ortogonalmente. Já na tecelagem de malhas, o tecido é formado pelo entrelaçamento de um ou mais conjunto de fios através de laçadas, nas quais os fios não formam ângulos ortogonais entre si.

Figura 1 – Fluxograma do processo produtivo têxtil.



Fonte: PEREIRA, 2015.

A etapa de acabamento, conhecida também como beneficiamento têxtil, busca melhorar certas propriedades que até então, não tinham sido consideradas como essenciais. Entre elas estão o aspecto, brilho, toque, resistência, estabilidade dimensional, etc. (ARAÚJO; MELO E CASTRO, 1986). O beneficiamento pode ser separado em três etapas (HOLKAR et al., 2016; LEÃO, 2002; MOORE; AUSLEY, 2004; VOLMAJER VALH et al., 2011):

- **Beneficiamento primário:** é a etapa em que as impurezas indesejadas, naturais ou artificiais, são removidas do substrato têxtil a fim de melhorar sua uniformidade, características hidrofílicas e afinidade com corantes e tratamentos de acabamento. O tecido pode simplesmente ser limpo com substâncias alcalinas aquosas e detergente, ou as impurezas podem ser removidas com enzimas. Muitos tecidos são então branqueados com peróxido de hidrogênio ou compostos contendo cloro. Agentes clareadores ópticos são frequentemente adicionados se o produto têxtil final for branco;

- **Beneficiamento secundário:** é a etapa na qual fibras, fios ou tecidos são tingidos e/ou o tecido recebe estampa. No tingimento, corante e produtos químicos auxiliares são introduzidos no têxtil para obter uma coloração uniforme com propriedades de solidez da cor adequadas ao uso final. Diferentes requisitos de solidez podem ser aplicados dependendo do uso final pretendido do têxtil. Exemplos podem incluir roupas de

banho que não devem sangrar em água e tecidos automotivos que não devem desaparecer após a exposição prolongada à luz solar. Diferentes tipos de corantes e aditivos químicos são usados para obter essas propriedades. Já a estamparia também é um processo com a finalidade de aplicar cor ao substrato, porém somente nas áreas definidas para obter o padrão desejado. É realizado com a aplicação de uma pasta, com corantes ou pigmentos dispersos, no substrato por meio de diferentes técnicas e maquinaria.

- Beneficiamento terciário: envolve a aplicação de tratamentos químicos para aumentar o valor do tecido. Melhor estabilidade dimensional, melhor toque e características especiais como, por exemplo, impermeabilização à água, proteção antiestética e proteção microbiana/fúngica são exemplos de tratamentos aplicados no acabamento.

Muitas das operações envolvidas no beneficiamento têxtil, sobretudo as de tratamento prévio e de tingimento, podem ser efetuadas não só em tecido e malha, como em rama, em fio ou mesmo após a confecção (ARAÚJO; MELO E CASTRO, 1986).

2.1.2 Água na indústria têxtil

A água dentro da indústria têxtil é utilizada tanto diretamente nos processos à úmido, como indiretamente na produção de vapor em caldeiras e no sistema de resfriamento. Nos processos à úmido, onde a água é utilizada extensivamente, atua como veículo para os insumos aplicados em cada etapa e na retirada de resíduos indesejáveis.

Aproximadamente 21-377 m³ de água são consumidos na produção de uma tonelada de artigo têxtil (ASGHAR; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2015).

A quantidade de água necessária no processamento têxtil é muito elevada e apresenta grande variabilidade de fábrica para fábrica, dependendo do tipo de fibra processada, do tipo de processo aplicado, do tipo de equipamento utilizado e inclusive do tipo de corante selecionado (SHAIKH, 2009). A quantidade de água necessária para um determinado processo também depende da modernização e desenvolvimento do equipamento. Como exemplo temos as máquinas de tingimento de malhas em descontínuo que reduziram, nas últimas três décadas, a relação de banho de 30 para apenas 6 L de água por kg de material tratado (VOLMAJER VALH et al., 2011).

Tabela 1 – Abastecimento médio de água para diferentes processos e substratos têxteis.

Substrato Têxtil	Processo Aplicado	Água Utilizada (L/kg de substrato têxtil)
Algodão	Desengomagem	3 – 9
	Purga	26 – 43
	Alvejamento	3 – 124
	Tingimento	8 – 300
	Purga	46 – 100
Lã	Tingimento	16 – 22
	Lavagem	334 – 835
	Neutralização	104 – 131
	Alvejamento	3 – 22
Nylon	Purga	50 – 67
	Tingimento	17 – 33
Poliéster	Purga	25 – 42
	Tingimento	17 – 33
Viscose	Purga e tingimento	17 – 33
	Banho de sal	4 – 13

Fonte: VOLMAJER VALH et al., 2011.

A água utilizada nos setores de processamento à úmido não possui um padrão exato, entretanto a literatura apresenta algumas especificações que deve se tentar obter no tratamento de água (Tabela 2).

O grau exigido de qualidade de água pode variar significamente de acordo com o processo aplicado, sendo exigido o controle de parâmetros de modo a minimizar problemas no processo e garantir a qualidade do produto. As águas utilizadas na produção de têxteis não podem causar manchas nos tecidos. Desta forma devem ser incolores, possuir baixos teores de turbidez e ferro. Águas duras podem causar coágulos que se depositam nos tecidos e problemas em alguns dos processos que usam sabão. Nitratos e nitritos podem causar problemas na etapa de tingimento e recomenda-se que não estejam presentes em quantidades significativas. Outros parâmetros relevantes são a concentração de matéria orgânica que pode causar manchas nos artigos no processo de tingimento e ocasionar a necessidade de uso de agentes branqueadores em excesso; a presença de manganês no processo de alvejamento que pode ocasionar manchas, descoloração e opacidade no tecido; e a alcalinidade elevada que, especialmente em águas duras e processos alcalinos, promove a precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio (RIBEIRO, 2009).

A água é normalmente obtida por fábricas têxteis de três fontes principais: (i) águas superficiais de reservatórios, rios e canais, (ii) águas

subterrâneas de poços e (iii) água da rede pública de abastecimento em áreas urbanas. Água superficial e subterrânea são fontes mais baratas e requerem pouco ou nenhum pré-tratamento. O tratamento de água doce é geralmente feito nas próprias fábricas têxteis nas estações de tratamento de água (ETA) e envolve processos para: (i) remoção de matéria sólida por sedimentação e filtração, (ii) correção de pH, (iii) eliminação de cloro residual, (iv) remoção de dureza e (v) remoção de íons de metais pesados (CHAKRABORTY, 2010).

Tabela 2 – Especificações da água para uso no processo têxtil.

Parâmetros	Nível máximo desejado	Nível máximo permitido
Cor	Incolor	Incolor
Surfactante aniônico (mg/L)	0,2	1,0
Óleo mineral (mg/L)	0,1	0,3
Dureza total (CaCO₃) (mg/L)	100	500
Compostos fenólicos (mg/L)	0,001	0,002
Cálcio (mg/L)	75	200
Cloreto (mg/L)	200	600
Cobre (mg/L)	0,05	1,5
Ferro (mg/L)	0,1	1,0
Magnésio (mg/L)	30	150
Manganês (mg/L)	0,05	5,0
Sulfato (SO₄) (mg/L)	200	400
Zinco (mg/L)	5	15
Fluoreto (mg/L)	0,8	1,4
Arsênio (mg/L)	inexistente	0,5
Cádmio (mg/L)	inexistente	0,01
Chumbo (mg/L)	inexistente	0,05
Mercúrio (mg/L)	inexistente	0,01
Selênio (mg/L)	inexistente	0,01
pH	7,0 – 8,5	6,5 – 9,2

Fonte: CHAKRABORTY, 2010

A indústria têxtil está sendo pressionada a considerar a conservação da água em virtude da redução de fontes de água limpa e o aumento da demanda por este recurso natural em decorrência do crescimento populacional e industrial, o que resulta em maior competição pela água e em um maior custo desta. Os custos que envolvem a água e o efluente podem, nos casos mais comuns, corresponder por até 5% dos custos de produção (SHAIKH, 2009).

A indústria vem buscando diminuir o consumo de água por meio da atualização dos maquinários e aplicação de novos insumos que

permitam diminuir a relação de banho nos processos sem afetar a qualidade do produto final. Entretanto, a economia ocasionada por essas ações é limitada e a solução para reduzir o consumo de água é a aplicação de reúso dentro do processo têxtil (TWARDOKUS, 2004).

2.1.3 Tratamento de efluentes têxteis

A indústria têxtil é uma das principais geradoras de efluente em decorrência do elevado consumo de água durante as diferentes etapas do processamento à úmido. Estima-se que 17-20 % de todo o efluente industrial é oriundo da indústria têxtil (HOLKAR et al., 2016; JEGATHEESAN et al., 2016).

O efluente têxtil é a combinação das águas residuárias decorrentes das diferentes etapas que envolvem a linha de processo têxtil. Cada etapa apresenta despejos diferentes (Tabela 3).

Tabela 3 – Despejos gerados em diferentes etapas do processo produtivo têxtil.

Etapa	Constituintes dos Despejos
Engomagem	Amido e gomas sintéticas
Purga	Soda cáustica, sequestrantes e tensoativos
Alvejamento	Peróxido de hidrogênio e/ou cloro, tensoativos, sequestrantes, soda cáustica e neutralizantes
Tingimento	Corantes, sequestrantes, sais, soda cáustica e/ou barrilha, tensoativo
Estamparia	Pigmentos, soda cáustica e goma
Lavagem	Detergentes
Amaciamento	Amaciantes e deslizantes

Fonte: HASSEMER, 2000.

Como a indústria têxtil possui uma linha produtiva muito diversificada, a composição química do seu efluente varia muito, de fábrica para fábrica e, inclusive de dia a dia e hora a hora em uma mesma instalação industrial. Ela é completamente dependente dos processos aplicados que são determinados conforme o produto final requerido (MOORE; AUSLEY, 2004; NOVACK, 2016). Entretanto, as águas residuárias têxteis podem ser caracterizadas como um efluente com forte coloração, pH elevado, salinidade, e altos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT), bem como baixa biodegradabilidade. O efluente têxtil também pode conter traços de metais pesados como cromo, cobre e zinco (FAZAL et al., 2018; LÓPEZ-

LÓPEZ et al., 2016). As características típicas do efluente gerado pelas indústrias têxteis são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características médias do efluente têxtil.

Parâmetros	Valores médios
pH	9,5 – 12,5
Sólidos suspensos totais (mg/L)	60 – 416
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	4500 – 12800
Carbono orgânico total (mg/L)	26390 – 73190
Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L)	25 – 433
Demanda química de oxigênio (mg/L)	1835 – 3828
Aminas aromáticas (mg/L)	20 – 75
Amônia (mg/L)	2 – 3
Cloreto (mg/L)	1200 – 1375
Sulfato (mg/L)	700 – 2400

Fonte: NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018.

O parâmetro mais característico do efluente têxtil é a sua forte coloração oriunda do processo de tingimento. Somente uma quantidade de corante é retida no substrato têxtil e, conseqüentemente, uma quantidade considerável (10 – 40%) de corantes hidrolisados acabam compondo as águas residuárias têxteis (BHUIYAN et al., 2016). Os corantes, a fim de assegurar os requisitos de solidez, são compostos com elevada estabilidade química e fotolítica, sendo então geralmente recalcitrantes à biodegradação. Assim, é impossível a completa remoção de cor dos efluentes têxteis com a tecnologia de tratamento biológico (BHUIYAN et al., 2016; JAGER et al., 2018). Os efluentes contendo corantes são uma das principais ameaças ao meio ambiente. Mesmo em baixas concentrações, os corantes são altamente visíveis (poluição estética) e afetam a vida aquática e a cadeia alimentar (poluição química) (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

A grande diversidade e complexidade destes efluentes, juntamente com as características de cor, toxicidade e baixa biodegradabilidade tornam o efluente têxtil umas das maiores preocupações em termos de proteção ambiental (TISA; ABDUL RAMAN; DAUD, 2014).

O tratamento de efluentes têxteis é complicado devido às concentrações variáveis de compostos orgânicos e inorgânicos e aos altos níveis de demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais dissolvidos (TDS) e natureza não biodegradável de corantes orgânicos. Tudo isso, dificulta as tecnologias

de tratamento comuns, sendo elas incapazes de remover efetivamente os poluentes orgânicos e sua cor (BHUIYAN et al., 2016).

Muitos estudos estão sendo focados no tratamento de efluentes contendo corantes e com base no resultado desses estudos, pode-se concluir que uma única solução de linha de tratamento universalmente aplicável não é realista, e é necessária uma combinação de diferentes técnicas para elaborar uma opção técnica e economicamente viável (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Uma típica unidade de processamento à úmido da indústria têxtil possui um sistema de drenagem que transporta as águas residuárias oriundas dos processos para um tanque de coleta que equaliza o fluxo e o pH. Deste tanque de equalização, o efluente é enviado para a estação de tratamento (MOORE; AUSLEY, 2004). A estação de tratamento das indústrias têxteis comumente é compreendida por processo biológico e de coagulação química (ZANELLA, 2010). Em geral, o tratamento biológico convencional proporciona boa remoção da demanda química de oxigênio (DQO), mas baixa eficiência na descoloração, devido à estabilidade química e resistência dos corantes ao ataque microbiológico. O processo de coagulação química pode suprir a deficiência do processo biológico em termos de remoção de cor, porém gera um lodo que requer tratamento adicional e ocasiona custos para sua disposição final em aterros industriais (BHUIYAN et al., 2016; BUSCIO et al., 2015). Apesar de o processo convencional ser muitas vezes capaz de atender os requisitos da legislação quanto ao despejo do efluente, ele apresenta deficiências que tem levado pesquisadores a encontrar novos e competitivos métodos de tratamento, principalmente quando se visa o reúso deste efluente tratado dentro do processo têxtil, uma vez que processo convencional não atende aos requisitos para reúso (BUSCIO et al., 2015; TISA; ABDUL RAMAN; DAUD, 2014; ZANELLA, 2010).

Vários métodos têm sido estudados para o tratamento de efluentes têxteis, incluindo: (i) métodos biológicos usando culturas puras e mistas sob condições aeróbicas e/ou anaeróbicas (SARAYU; SANDHYA, 2012), (ii) métodos físicos como coagulação/floculação (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012), adsorção (AL-GHOUTI et al., 2003) e filtração por membranas (ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, etc.) (MARCUCCI et al., 2002), e (iii) processos oxidativos avançados (POAs) e processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) tais como fotólise de peróxido de hidrogênio com radiação UVC (H_2O_2/UVC) (SOARES et al., 2016), Fenton (KARTHIKEYAN et al., 2011), foto-Fenton (KANG; LIAO; PO, 2000), oxidação anódica (OA) (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2012) e eletro-Fenton (EF) (WANG et al.,

2010). Os estudos têm se concentrado principalmente em métodos biológicos, já que são econômicos e ecologicamente corretos. No entanto, como estes métodos não são capazes de degradar muitos compostos orgânicos com caráter recalcitrante, como os corantes, há estudos combinando o tratamento biológico principalmente com POAs/PEOAs, por exemplo, H₂O₂/UVC (SALIM et al., 2016), Fenton (LIN; CHEN, 1997), foto-Fenton (SOARES et al., 2014) e OA (SENTHILKUMAR et al., 2012).

2.1.3.1 Legislação para lançamento de efluentes têxteis

Em vista da crescente conscientização da importância da preservação e melhoria da qualidade de água, expressiva atenção tem sido dada ao impacto ambiental das atividades industriais. Na tentativa de garantir a proteção dos corpos hídricos, órgãos de controle e normas ambientais foram estabelecidas para o descarte de efluentes.

No Brasil, a Constituição Federal de 1988 estabelece a dominialidade dos recursos hídricos pela União ou pelos estados da União, de acordo com a localização e extensão dos corpos d'água. Com base nesta Constituição, foi elaborada a Lei nº 9.433/97 que cria a Política Nacional de Recursos Hídricos. Esta política estabelece os instrumentos para o gerenciamento dos recursos hídricos como a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança pelo seu uso (FIRJAN/SEBRAE, 2007).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), criado pela Lei nº 6.938/1981 (BRASIL, 1981), é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente. É este órgão, o CONAMA, que em nível federal estabelece os padrões de lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos. A Resolução nº 357/2005 do CONAMA (BRASIL, 2005b) classifica os corpos de água e dá diretrizes para o seu enquadramento, a fim de estabelecer a destinação de cada classe para ao final definir os padrões de lançamento de efluentes para cada uma delas. Segundo esta resolução, os corpos de água são coordenados em água salobra, água salina e água doce de acordo com a sua salinidade e ainda são classificados em classe especial, classe 1, classe 2 e classe 3, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes. É importante salientar que o lançamento de efluentes é proibido em cursos de água de classe especial, sendo permitido nos cursos de água das outras classes, desde que receba tratamento adequado.

A Resolução nº 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011) complementa e altera a Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005b), modificando valores máximos de descarte para alguns parâmetros da

resolução anterior. No entanto, cada estado possui uma legislação competente ao descarte de efluentes. No Estado de Santa Catarina, a Lei nº 14.675/2009 (BRASIL, 2009) instituiu o “Código Estadual do Meio Ambiente” e apresentou limites para lançamento de efluentes domésticos e industriais em corpos hídricos estaduais. A Tabela 5 apresenta os valores limites dos principais parâmetros para descarte de efluente de acordo com a legislação federal e estadual. Quando os limites não são coincidentes, deve-se aplicar o limite mais restritivo.

Tabela 5 – Principais parâmetros de emissão de águas residuárias em corpos hídricos de acordo com a Legislação Federal Brasileira (Resoluções 357/2005 e 430/2011 do CONAMA) e com a Legislação Estadual de Santa Catarina (Lei Estadual 14.675).

Parâmetros (unidades)	Resolução CONAMA	Lei Estadual 14.675
Temperatura (°C)	< 40 ^a	<i>n.e.</i>
Demanda bioquímica de oxigênio – DBO₅ (mg O₂/L)	<i>n.e.</i> ^b	60 ^c
pH	5,0 – 9,0	6,0 – 9,0
Nitrogênio amoniacal total – N-NH_x⁺ (mg/L)	20	<i>n.e.</i>
Ferro Dissolvido Total – Fe (mg/L)	15	<i>n.e.</i>
Cromo Hexavalente – Cr⁶⁺ (mg/L)	0,1	0,1
Cádmio Total – Cd (mg/L)	0,2	0,1
Cobre Total – Cu (mg/L)	1,0 ^d	0,5
Chumbo Total – Pb (mg/L)	0,5	<i>n.e.</i>
Manganês Dissolvido Total – Mn (mg/L)	1,0	1,0
Níquel Total – Ni (mg/L)	2,0	1,0
Zinco Total – Zn (mg/L)	5,0	1,0

n.e. – Não especificado.

^a – Junção das Resoluções nº 35/2005 e nº 430/2011 – apresentando os valores mais restritos.

^b – A variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura.

^c – Remoção mínima de 60 % de DBO₅.

^d – Este limite somente pode ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento biológico de água residuária que reduza a carga poluidora em termos de DBO₅ do despejo em no mínimo 80 % (oitenta por cento).

^e – Dissolvido.

Fonte: BRASIL, 2005b; BRASIL, 2009; BRASIL, 2011.

Uma das deficiências destas legislações é no que concerne ao parâmetro de cor. Não há especificações de limites máximos permitidos, estabelecendo-se somente que a liberação das águas residuárias não altere a característica original dos corpos hídricos receptores. Desta forma, na ausência de padrões normativos, entende-se que o efluente não deve ultrapassar as condições de qualidade previstas no enquadramento do corpo receptor. Para os corpos de água das classes 2 e 3, o padrão de qualidade para o parâmetro de cor apresenta limite máximo de 75 mg Pt-Co/L.

2.1.4 Reúso de água na indústria têxtil

A água, além de ser um elemento essencial para o surgimento e a manutenção da vida, é indispensável para o desenvolvimento das atividades humanas (SCHATZMANN, 2009). Embora a água cubra cerca de três quartos da superfície de nosso planeta, apenas a água doce pode ser utilizada para as atividades humanas sem a necessidade de grandes investimentos para a sua adequação aos padrões exigidos em cada tipo de aplicação. Apenas 2,5 % de toda a água do planeta é doce, sendo que a maior parte desta pequena parcela está retida na forma de gelo e neve ou são águas subterrâneas. Somente 0,77 % de toda a água do planeta está disponível para consumo (DURANTE et al., 2015; GRASSI, 2001).

As previsões de escassez de água, o aumento do custo deste recurso natural tratado e novas políticas e regulamentações ambientais estimularam o desenvolvimento significativo de programas de reciclagem, reutilização e reaproveitamento de água nos últimos anos (VAJNHANDL; VALH, 2014).

Para a aplicação da prática do reúso de água em indústrias, existem duas alternativas a serem consideradas: (i) o reúso macro externo, definido como o uso de efluentes tratados provenientes das estações administradas por concessionárias ou outras indústrias; e (ii) o reúso macro interno, definido como o uso interno de efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades realizadas na própria indústria. A adoção do reúso macro interno pode ser de duas maneiras distintas: (i) reúso em cascata no qual o efluente gerado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado, sem tratamento, em um outro subsequente, pois o efluente gerado atende aos requisitos de qualidade da água exigidos pelo processo subsequente; e (ii) de efluentes tratados que consiste na utilização de efluentes gerados na indústria, após tratamento adequado para a obtenção da qualidade necessária aos usos pré-estabelecidos. O

reúso de efluentes tratados é a forma mais utilizada na indústria (FIRJAN/SEBRAE, 2007).

Em algumas situações, o efluente tratado pode apresentar características bastante próximas dos requisitos de qualidade da água exigidos para uma determinada aplicação, mas que ainda não são suficientes para possibilitar o reúso, ou então, a quantidade de efluente não é suficiente para atender à demanda exigida. Para estas condições pode-se promover a mistura do efluente tratado com a água proveniente do sistema de abastecimento, de maneira a adequar as características do efluente aos requisitos do processo (FIESP/CIESP, 2004).

A qualidade da água para todos os processos deve ser tal que permita a preservação da estabilidade do processo e não interfira na qualidade do produto. O estado da arte revela que a qualidade da água comumente utilizada na indústria é muito alta, muitas vezes de qualidade similar à água potável, o que é desnecessário uma vez que, em alguns processos à úmido, a utilização de uma água de qualidade inferior apresenta resultados satisfatórios. Os parâmetros mais críticos são a dureza, o pH e a concentração de metais. Hoje já são sugeridos três tipos distintos de água para aplicação nos processos têxteis (VAJNHANDL; VALH, 2014):

- Água de alta qualidade - pode ser usada para todos os processos, como tingimento, estamparia, acabamento e banho final de enxágue. O consumo dessa água é de 10 a 20% do consumo total de água.
- Água de qualidade moderada - é utilizada para etapas de lavagem após a purga, alvejamento, tingimento/estamparia e acabamento. Cerca de 50 a 70% do consumo total de água consiste em água desta qualidade. O último banho nos processos de lavagem deve ser sempre composto por água de alta qualidade para garantir que o material esteja livre de vestígios de contaminação.
- Água de baixa qualidade - pode ser usada para a lavagem de equipamentos, lavagem de tela em trabalhos de estamparia e lavagem geral de recipientes e pisos. Representa apenas 10 a 20% do consumo total de água, mas é um desperdício usar água de alta qualidade para tais operações.

A

Tabela 6 apresenta os requisitos para água de alta, moderada e baixa qualidade, juntamente com os requisitos gerais para águas residuárias recicladas a serem usadas na indústria têxtil propostas pelo projeto europeu AquaFit4Use (AQUAFIT4USE, 2010).

Tabela 6 – Principais requisitos para o reúso de água na indústria têxtil.

Parâmetros (unidades)	Água de alta qualidade ^a	Água de qualidade moderada ^a	Água de baixa qualidade ^a	Qualidade geral da água ^b
Cor	Incolor	Incolor	Incolor	-
Absorbância em cada comprimento de onda (AU)	-	-	-	<0,01
Demanda química de oxigênio – DQO (mg O ₂ /L)	20 – 50	200	500 – 2000	60
pH	6,5 - 7,5	7,0 – 8,0	6,5 – 8,0	6,5 – 8,0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	90	100	100	-
Cloreto – Cl⁻ (mg/L)	500	500 – 2000	3000 – 4000	-
Ferro total – Fe (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1
Cobre total – Cu (mg/L)	0,005	0,05	0,05	0,05
Cromo total – Cr (mg/L)	0,01	0,1	0,1	-
Alumínio total – Al (mg/L)	0,01	-	-	-
Manganês total – Mn (mg/L)	0,02	-	-	0,05
Sólidos suspensos totais (mg/L)	-	-	-	10
Turbidez (NTU)	-	-	-	1,0
Condutividade (µS/cm)	-	-	-	1500

^a Requisitos apresentados no projeto AquaFit4Use de acordo com a qualidade da água para o reúso de efluentes têxteis;

^b Requisitos apresentados no projeto AquaFit4Use para o reúso de efluentes têxteis, tendo em conta várias publicações e empresas têxteis.

Fonte: AQUAFIT4USE, 2010.

Entre as tecnologias que estão obtendo destaque nos estudos do tratamento de efluente, visando o reúso, estão os processos oxidativos avançados (POAs) e os métodos eletroquímicos que minimizam efetivamente a turbidez, a DQO e a cor no efluente, além dos processos

de troca iônica, como processo complementar aos POAs, por serem eficazes para reduzir ainda mais a DQO, a concentração de Fe, a dureza total e a condutividade (HUSSAIN; WAHAB, 2018).

Nadeem, Guyer e Dizge (2017) avaliaram diferentes POAs (O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $H_2O_2/UV/O_3$, O_3/H_2O_2 e Fenton) como etapa de polimento para um efluente têxtil biologicamente tratado, objetivando o reúso do efluente tratado. Foi obtida alta eficiência de remoção de cor após 30 min de reação dos POAs aplicados, sendo que entre eles, os processos O_3 , O_3/UV e O_3/H_2O_2 (15 mg O_3/L , lâmpada UV-C de 40 W e 0,79 mg H_2O_2/L) obtiveram neste tempo de reação um efluente tratado com a qualidade necessária para reúso no tingimento. Já o efluente após o processo Fenton não pode ser utilizado para reúso no tingimento em decorrência da presença de ferro em solução. Através do reúso pôde-se economizar a adição de 35% do cloreto de sódio e 20% do carbonato de cálcio necessários no processo de tingimento, uma vez que esses produtos estão presentes no efluente.

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido estudados, nos últimos anos, como técnicas promissoras no tratamento de efluentes. Essa tecnologia se baseia na geração e subsequente reação de radicais hidroxila ($\bullet OH$), que é a espécie oxidante mais poderosa depois do flúor (NEAMTU et al., 2004; WANG et al., 2016). Além do potencial de oxidação, as constantes de reações entre os radicais $\bullet OH$ e os poluentes orgânicos também são muito elevadas, garantindo a eficácia dos POA's tanto na capacidade de oxidação quanto do ponto de vista cinético (SILVEIRA, 2013).

O radical hidroxila é geralmente formado em reações que combinam oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (UV), visível (VIS), ultrassom (US) ou feixe de elétrons e/ou catalizadores, como íons metálicos ou semicondutores (HUANG; DONG; TANG, 1993; NOGUEIRA et al., 2007). A versatilidade dos POA's está justamente no fato de oferecer diferentes possíveis processos para a geração de $\bullet OH$ (CHENG et al., 2015; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Essas diferentes tecnologias permitem que seja feita a escolha mais apropriada de um POA de acordo com as características específicas da água/efluente alvo e dos requerimentos do tratamento (RIBEIRO et al., 2015).

POAs têm sido utilizados para a degradação de contaminantes da água desde a década de 1980. No início, os POAs incluíam o uso de

ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV em várias combinações. Com o passar do tempo, o número de métodos classificados como POA aumentou significativamente, incluindo processos fotocatalíticos, reagente de Fenton, processos eletroquímicos, os efeitos do ultrassom, técnicas de plasma a baixa temperatura, radiação ultravioleta de vácuo (VUV) e radiação γ ou feixes de elétrons (GMUREK; OLAK-KUCHARCZYK; LEDAKOWICZ, 2017).

A grande vantagem dos POA's é decorrente do fato deles serem processos de tratamento destrutivo, ou seja, são capazes de degradar, através de uma série de reações químicas, poluentes orgânicos em compostos menos complexos, sendo a mineralização completa o cenário ideal (ARAÚJO, 2008; RIBEIRO et al., 2015).

Os processos oxidativos avançados são principalmente classificados em processos homogêneos e processos heterogêneos, sendo que ambos podem ser realizados com ou sem o uso de radiação (Tabela 7) (MACHULEK et al., 2013).

Tabela 7 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados, bem como sua classificação.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ / UV
	H ₂ O ₂ / O ₃ / UV
	H ₂ O ₂ / UV
	H ₂ O ₂ / US
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV (Foto-Fenton)
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / US (Sono-Fenton)
	Sem irradiação
	O ₃
	O ₃ / H ₂ O ₂
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ / O ₂ / UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton
Fenton heterogêneo	

Fonte: HUANG; DONG; TANG, 1993; RIBEIRO et al., 2015.

Os POA's podem ser utilizados isoladamente ou em combinação com outros tratamentos. Porém, a ação isolada se dá, principalmente para a degradação de águas pouco contaminadas (ARAÚJO, 2008). No caso de combinação de tratamentos, os POA's tanto podem ser utilizados como

uma etapa de pré-tratamento para decompor poluentes orgânicos recalcitrantes em produtos/intermediários biodegradáveis que seriam então encaminhados para um processo biológico, como uma etapa de pós-tratamento onde atuaria na remoção dos compostos residuais de um tratamento biológico anterior. O último cenário, os POA's como pós-tratamento, previne a competição das espécies biodegradáveis pelos radicais oxidantes, o que resulta em uma maior eficiência do processo (BOKARE; CHOI, 2014).

No caso de o POA ser aplicado antes do tratamento biológico, é importante eliminar completamente os agentes oxidantes, uma vez que eles podem inibir o crescimento dos microrganismos (RIBEIRO et al., 2015).

A degradação dos contaminantes orgânicos pelos POAs é, na grande maioria dos casos, bastante complexa, envolvendo diversos caminhos reacionais que acabam dificultando a descrição fenomenológica do sistema. Essa dificuldade é ainda maior quando se trabalha com efluentes reais que possuem inúmeros compostos no meio. Desta forma, substitui-se a cinética de um ou mais componentes pela taxa de remoção da carga orgânica total (MOTA, 2010).

Algumas espécies químicas presentes no efluente ou oriundas do processo de mineralização podem competir com os compostos orgânicos pelos radicais hidroxila, diminuindo a eficiência da degradação dos poluentes orgânicos. Entre essas espécies químicas estão os íons carbonato e bicarbonato (ANDREOZZI et al., 1999).

A aplicação de POAs têm sido foco de pesquisas para o tratamento de águas residuárias que possuem em sua composição compostos com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (MALATO et al., 2009). Neste segmento encontram-se os efluentes têxteis. Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura utilizando processos como H_2O_2 /UVC, Fenton, foto-Fenton e ozonização para a remoção de corantes em solução aquosa. Entretanto, o número de pesquisas é muito menor no tratamento de efluentes têxteis reais. A Tabela 8 apresenta alguns estudos referentes ao tratamento de soluções de corantes ou efluentes têxteis pelos processos H_2O_2 /UVC, Fenton e foto-Fenton, objetos de estudo neste trabalho.

Tabela 8 – Estudos do tratamento de efluentes sintéticos contaminados com corantes e de efluentes têxteis reais por POAs.

Poluente	Processo	Condições operacionais ótimas	Resultados	Referência
Corante verde reativo 19 (RG19 – 90 mg/L)	H ₂ O ₂ /UVC	pH = 6,5 P = 6 W [H ₂ O ₂] = 30 mM	100% de descoloração em 20 min 63% de remoção do COT em 90 min	ZUORRO; LAVECCHIA (2014)
Corante vermelho direto 28 (100 mg/L)	H ₂ O ₂ /UVC	pH = 7,0 radiação UVC; P = 16 W [H ₂ O ₂] = 50 mM	70% de descoloração em 120 min 12% de remoção do COT em 120 min	
Corante preto reativo 5 (100 mg/L)	H ₂ O ₂ /UVC	pH = 7,0 radiação UVC; P = 16 W [H ₂ O ₂] = 25 mM	99% de descoloração em 60 min 50% de remoção do COT em 120 min	BALI; ÇATALKAYA; ŞENGÜL (2004)
Corante amarelo direto 12 (100 mg/L)	H ₂ O ₂ /UVC	pH = 7,0 radiação UVC; P = 16 W [H ₂ O ₂] = 10 mM	98% de descoloração em 60 min 55% de remoção do COT em 120 min	
Efluente têxtil real (biologicamente tratado)	H ₂ O ₂ /UVC	pH = 8,1 t = 180 min radiação UVC; P = 6 W [H ₂ O ₂] = 25 mM	81% de descoloração	SALIM et al. (2016)
Efluente têxtil real (pré- tratado por processo físico- químico)	H ₂ O ₂ /UVC	pH = 3,0 t = 120 min radiação UVC; P = 125 W [H ₂ O ₂] = 1 g/L	74% de descoloração e 69% de remoção do COT	SCHRANK et al. (2007)

Poluente	Processo	Condições operacionais ótimas	Resultados	Referência
Efluente têxtil real	Fenton	pH = 3,0 t = 30 min [Fe ²⁺]:[H ₂ O ₂] 1:2,5	92,5% de descoloração e 28% de remoção da DQO	HAYAT et al. (2015)
Efluente têxtil real	Fenton	pH = 3,0 t = 75 min [Fe ²⁺] = 216 mg/L [H ₂ O ₂] = 1650 mg/L	64% de remoção do COT	BLANCO et al. (2012)
Corante preto reativo B (RBB – 55%)	Fenton	pH = 3,0 t = 7,5 h [Fe ²⁺] = 200 mg/L [H ₂ O ₂] = dosagem contínua	Mineralização de 68,5%	HUANG et al. (2008)
	Foto-Fenton	pH = 3,0 t = 3 h radiação UVA; P = 45 W [Fe ²⁺] = 200 mg/L [H ₂ O ₂] = dosagem contínua	Mineralização de 98%	
Efluente têxtil sintético (vermelho – Lanaset Scarlet 380)	Foto-Fenton	pH = 3,0 t = 50 min radiação UVA; P = 60 W [Fe ²⁺] = 120 mg/L [H ₂ O ₂] = 6,05 g/L	100% de descoloração e 79% de remoção do COT	HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al. (2014)
Efluente têxtil real (biologicamente tratado)	Foto-Fenton	pH = 2,8 t = 25 min T = 30 °C radiação UVC; P = 6 W [Fe ²⁺] = 2 mg/L [H ₂ O ₂] = 4,2 mM	78% de descoloração	SOARES et al. (2016)

2.2.1 Processo H₂O₂/UVC

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um forte oxidante ($E^0 = +1,77 V$) aplicado no tratamento de vários poluentes inorgânicos e orgânicos. Contudo, o seu uso isolado não é eficiente na oxidação de materiais mais complexos e recalcitrantes com baixa taxa reacional. O seu uso combinado com sais de metais de transição (como o ferro), ozônio e luz UV ocasiona a dissociação da molécula de H₂O₂, gerando radicais hidroxila que possuem um poder oxidante maior ($E^0 = +2,80 V$) (MOTA, 2010; NEYENS; BAEYENS, 2003).

O H₂O₂/UVC é o POA mais simples e uma tecnologia muito bem estabelecida no tratamento de água e de efluente. Este processo baseia-se na formação de radicais hidroxila por meio da fotólise do H₂O₂ sob radiação UV ($\lambda < 280 \text{ nm}$), conforme a Equação (1) (COSTA, 2018; MIERZWA; RODRIGUES; TEIXEIRA, 2018).



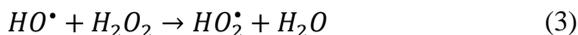
A eficiência da produção dos radicais hidroxila depende da capacidade do peróxido de hidrogênio absorver a radiação UV, bem como das características físico-químicas do fluido que será submetido ao processo de oxidação. Entre as características do efluente que podem interferir no processo estão o pH, a absorvância, a estrutura química e concentração dos contaminantes, presença de sequestradores de radicais hidroxila, cor e turbidez. Alguns parâmetros operacionais que podem ser trabalhados na busca por melhores resultados do processo são pH, temperatura, dose de oxidante, fonte de radiação e modo de operação (COSTA, 2018; MIERZWA; RODRIGUES; TEIXEIRA, 2018).

Um fator que possui grande influência na eficiência do processo H₂O₂/UVC é a concentração de peróxido de hidrogênio aplicada. Normalmente o excesso de H₂O₂ favorece a recombinação do radical hidroxila, o que gera uma nova molécula de peróxido de hidrogênio (Equação (2)), podendo diminuir assim a eficiência da decomposição dos contaminantes (NOVACK, 2016).



A concentração elevada de H₂O₂ também pode contribuir para que ocorra a reação entre o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio, formando um radical hidroperoxila (HO₂•). Como este é um radical

menos reativo que o radical $\bullet\text{OH}$, esta reação afeta negativamente na eficiência do processo.



Outro fator determinante para a eficiência do processo é o pH. Enquanto que valores mais alcalinos favorecem a fotólise do H_2O_2 , baixos valores de pH anulam o efeito dos íons carbonato e bicarbonato como sequestradores de radicais hidroxila (COSTA, 2018). Desta forma, é importante se avaliar o valor ótimo do pH para cada efluente a ser tratado.

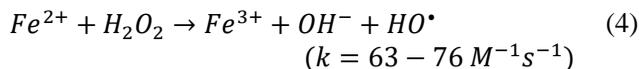
As vantagens de se utilizar o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ podem ser atribuídas ao reagente (H_2O_2) ser totalmente solúvel em água, não haver nenhuma limitação de transferência de massa, ser uma fonte efetiva de $\bullet\text{OH}$, além de não necessitar de um processo de separação posterior ao tratamento (MOTA, 2010).

Uma das limitações da técnica é a baixa eficiência no tratamento de efluentes com alta absorvância e a ineficiência do processo com utilização de luz solar como fonte de energia, haja vista que demanda radiação com comprimento de onda menor que 280 nm (COSTA, 2018).

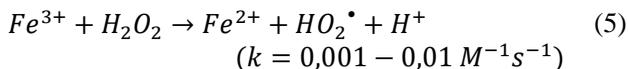
2.2.2 Processo Fenton e foto-Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton relatou que o H_2O_2 pode ser ativado por sais ferrosos (Fe^{2+}) para oxidar ácido tartárico (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Entretanto, apenas nos anos 60 é que esta reação começou a ser aplicada como um processo de oxidação para destruição de compostos orgânicos (NEYENS; BAEYENS, 2003).

A mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} ficou conhecida como reagente de Fenton. Os íons ferrosos catalisam a decomposição do H_2O_2 , formando os radicais hidroxila, conforme a Equação (4) (RIBEIRO et al., 2015; BOKARE; CHOI, 2014).



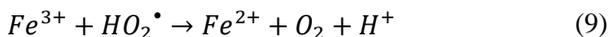
Os íons férricos gerados podem, sob valores de pH apropriados (2,7 – 2,8), reagir com peróxido de hidrogênio para formar íons ferrosos e mais radicais (Equação (5)). Esta reação conhecida como tipo Fenton é mais lenta que a reação Fenton e permite a regeneração cíclica do Fe^{2+} . (ANDREOZZI et al., 1999; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BOKARE; CHOI, 2014).



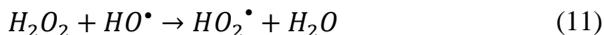
Os radicais hidroxila podem oxidar os poluentes orgânicos (RH ou R), formando as moléculas reativas R• (Equação (6)) ou •ROH (Equação (7)) que subsequentemente sofrem uma série de transformações químicas para formar vários produtos de oxidação (BOKARE; CHOI, 2014; CHENG et al., 2015).



Os radicais hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) também podem atacar contaminantes orgânicos, mas em menor proporção que os radicais hidroxila (CHENG et al., 2015). Além disso, também podem reagir com os íons ferrosos e férricos (Equações (8) e (9)) (NOGUEIRA et al., 2007).



Devido a reatividade elevada e não específica do radical hidroxila, este reage tanto com substratos orgânicos como inorgânicos o que resulta em vários processos competitivos (Equações (10) - (12)) (BOKARE; CHOI, 2014). As Equações (10) e (11) ocorrem devido ao excesso dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 em solução, respectivamente, e como consequência, a relação $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ deve ser otimizada em cada caso específico (MOREIRA et al., 2017).

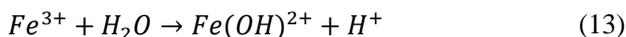


Para aumentar a efetividade da reação de Fenton, é necessário otimizar o pH de operação, a concentração de íons ferrosos e a carga de peróxido de hidrogênio. A concentração inicial dos poluentes no efluente

também é um fator que influencia a efetividade do processo Fenton (BAGAL; GOGATE, 2013).

O processo Fenton é altamente dependente ao pH devido aos fatores de especiação dos íons de ferro e do peróxido de hidrogênio. O pH otimizado para a reação Fenton é 2,8, independentemente do substrato alvo (CHENG et al., 2015; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Um aumento na degradação de compostos orgânicos pode ser obtido ao se combinar o processo Fenton com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Este processo conhecido como foto-Fenton é caracterizado pela foto-redução do íon férrico para íon ferroso que é promovida concomitantemente com a geração de radicais hidroxila adicionais (Equações (13) e (14)) (NOGUEIRA et al., 2007; LI et al., 2012).



Geralmente, o tratamento de efluentes por processo Fenton ocorre através de quatro estágios: oxidação, neutralização, coagulação/floculação e separação sólido/líquido (LI et al., 2012).

Ao final do processo de Fenton homogêneo, ao se neutralizar a solução reacional, uma elevada quantidade de efluente tratado é precipitado como lodo de hidróxido de ferro (TISA; ABDUL RAMAN; DAUD, 2014). Os lodos formados pelos compostos férricos e ferrosos são surpreendentemente “fofos”, sendo difícil de desidratar a mais de 10% ou 12% de sólidos (NAJA; VOLESKY, 2010).

O tratamento de efluentes usando processos Fenton resulta em uma redução da toxicidade, um aumento na biodegradabilidade e remoção de cor e odor (BAGAL; GOGATE, 2013).

As principais vantagens dos processos Fenton são que as reações ocorrem em temperatura e pressão ambientes, fato que acarreta em reatores que não necessitam de muitos requerimentos; a facilidade de implementação do processo, tanto de maneira isolada como em um sistema híbrido; o uso de reagentes baratos, moderadamente reativos e de fácil manuseio; e a alta eficiência de mineralização dos poluentes (BOKARE; CHOI, 2014). Em contrapartida, as principais desvantagens deste processo de oxidação são a operação em uma faixa limitada de pH ácido, que geralmente resulta na necessidade de acidificação e subsequente neutralização, os custos e riscos associados ao fornecimento,

armazenamento e transporte do H_2O_2 e a formação de lodo férrico que necessita de um posterior tratamento e descarte (MOREIRA et al., 2017; RIBEIRO et al., 2015).

2.2.3 Processos eletroquímicos oxidativos avançados

Os POAs que utilizam métodos eletroquímicos para a geração do radical hidroxila são conhecidos como processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs).

Os PEOAs são uma tecnologia emergente para o tratamento de diferentes tipos de efluentes, sendo objeto de estudo para a degradação de poluentes orgânicos persistentes (POPs), uma vez que é capaz de mineralizar uma variedade deles como corantes, fármacos e pesticidas (ESPINOZA et al., 2016; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018; JAGER et al., 2018).

Além da eficiente remediação de POPs, os PEOAs também apresentam várias características de significância ambiental, tais como: (i) condições de operação moderada sob temperatura e pressão ambientes, (ii) reatores compactos de menor área de cobertura física que requerem menor exigência de espaço, (iii) nenhum requisito adicional de produtos auxiliares químicos, o que significa que o transporte e armazenamento desses produtos químicos não são necessários, (iv) não produzem resíduos secundários que requerem tratamento adicional, (v) podem ser facilmente combinados com outras tecnologias convencionais de tratamento de água, (vi) podem ser totalmente automatizados e (vii) apresentam custos de ingestão de capital totalmente acessíveis (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018).

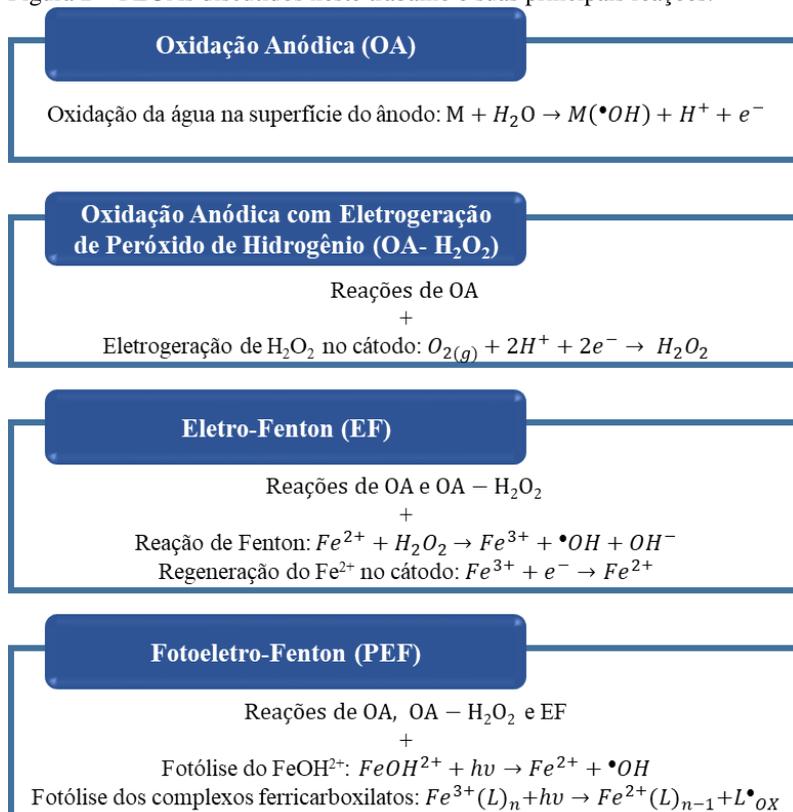
As principais desvantagens de algumas dessas tecnologias incluem os custos relacionados à alimentação elétrica, a baixa condutância de muitas águas residuárias que requerem a adição de eletrólitos e a perda de atividade e encurtamento da vida útil do eletrodo por incrustação devido à deposição de material orgânico na sua superfície.

Os PEOAs são considerados técnicas limpas por utilizar o elétron como principal reagente, um reagente limpo e barato (MARTÍNEZ-HUITILE; BRILLAS, 2009). Quando a estes processos é acoplado uma fonte de energia renovável para gerar a corrente elétrica necessária, eles se tornam ambientalmente amigáveis e com grande potencial de aplicação industrial (SOLANO, 2015).

A degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa pelos PEOAs depende de vários parâmetros operacionais como concentração inicial dos compostos orgânicos, natureza do eletrólito de suporte,

densidade de corrente (j) ou corrente aplicada (I) ou potencial de eletrodo aplicado (E), agitação do sistema ou da vazão aplicada, temperatura e pH. Quando catodos carbonosos são empregados para a eletrogeração de H_2O_2 em processos como OA- H_2O_2 , EF e PEF, a taxa de fluxo de oxigênio ou ar também influencia a eficiência do processo. Além disso, a concentração de ferro dissolvido afeta a eficiência dos PEOAs com base na reação de Fenton (MOREIRA et al., 2017).

Figura 2 – PEOAs discutidos neste trabalho e suas principais reações.



Fonte: MOREIRA et al., 2017.

O tratamento de efluentes têxteis por PEOAs têm sido objeto de estudos em decorrência dos corantes serem POPs. A

Tabela 9 apresenta alguns trabalhos que aplicam PEOAs no tratamento de efluentes têxteis sintéticos ou reais.

Tabela 9 - Estudos do tratamento de efluentes sintéticos contaminados com corantes e de efluentes têxteis reais por PEOAs.

Poluente	Processo	Célula eletroquímica	Condições operacionais ótimas	Resultados	Referência
Efluente têxtil real (1156 mg DQO/L)	EF	Reator contínuo com aeração. Ânodo: Ti/RuO ₂ Cátodo: Alumínio	pH: 3,0 <i>i</i> : 1,10 A [Fe ²⁺]: 0,55 mM	Remoção de 84% da DQO e 94% da cor em 137 min de reação	KAUR; KUSHWAHA; SANGAL (2018)
Efluente têxtil real (2154 mg DQO/L)	OA	Célula de dois compartimentos paralelos com fluxos separados. Ânodo: BDD Cátodo: BDD	pH: 2,0 <i>j</i> : 60 mA/cm ² NaCl: 3,0 g/L	Remoção completa da DQO em 3 h de reação	ZOU et al. (2017)
200 mg/L do corante direto amarelo 4 (DY4)	EF	Célula aberta de compartimento único. Ânodo: BDD Cátodo: Carbono-	pH: 3,0 <i>j</i> : 33,3 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M [Fe ²⁺]: 0,5 mM	Remoção de 74% do COT após 240 min de reação	GARCIA-SEGURA et al. (2012)
	PEF-UVA	PTFE com difusão de ar	pH: 3,0 <i>j</i> : 33,3 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M [Fe ²⁺]: 0,5 mM UVA 6W	Remoção de 94% do COT após 240 min de reação	

Poluente	Processo	Célula eletroquímica	Condições operacionais ótimas	Resultados	Referência
290 mg/L do corante amarelo Sunset FCF	AO- H ₂ O ₂		pH: 3,0 <i>j</i> : 33,3 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M	Remoção de 88% da cor em 360 min de reação	
	EF	Célula aberta de compartimento único. Ânodo: BDD Cátodo: Carbono-PTFE com difusão de ar	pH: 3,0 <i>j</i> : 33,3 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M [Fe ²⁺]: 0,5 mM	Remoção completa da cor em 45 min de reação	MOREIRA et al. (2013)
	PEF- UVA		pH: 3,0 <i>j</i> : 33,3 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M [Fe ²⁺]: 0,5 mM UVA 6W	Remoção completa da cor em 45 min de reação	
31 mg/L do corante Azure B	AO- H ₂ O ₂	Célula de compartimento único com aeração. Ânodo: BDD Cátodo: Filtro de carbono	pH: 3,0 <i>i</i> : 50 – 500 mA Na ₂ SO ₄ : 7 g/L	Remoção completa da cor em 80 min de reação	OLVERA-VARGAS et al. (2014)
	EF		pH: 3,0 <i>i</i> : 50 – 500 mA [Fe ²⁺]: 5,6 mg/L Na ₂ SO ₄ : 7 g/L	Remoção completa da cor em 10 min de reação	

Poluente	Processo	Célula eletroquímica	Condições operacionais ótimas	Resultados	Referência
Efluente do processo de tingimento – tricromia com 0,50 g/L de coante)	OA	Célula de compartimento único tipo filtro-prensa. Ânodo: Malha de Ti/SnO ₂ -Sb-Pt Cátodo: Aço inoxidável	pH: 11 j: 125 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 45 g/L (processo de tingimento)	Remoção de 43% da DQO	ORTS et al. (2018)
236 mg/L do corante ácido vermelho 1	AO-H ₂ O ₂ EF	Célula aberta de compartimento único. Ânodo: BDD Cátodo: Carbono-PTFE com difusão de ar	pH: 3,0 j: 16,7 e 100 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M pH: 3,0 j: 16,7 e 100 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M [Fe ²⁺]: 0,5 mM	54% (16,7 mA/cm ²) e 93% (100 mA/cm ²) de mineralização em 360 min de reação 68% (16,7 mA/cm ²) e 92% (100 mA/cm ²) de mineralização em 360 min de reação	 FLORENZA et al. (2014)
PEF-UVA			pH: 3,0 j: 16,7 e 100 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0,05 M [Fe ²⁺]: 0,5 mM UVA 6W	Mineralização total em 360 min com 16,7 mA/cm ² em 240 min com 100 mA/cm ²	

2.2.3.1 Oxidação anódica

O PEOA mais simples e mais comum para a remediação da água é a oxidação eletroquímica ou oxidação anódica (OA) (BORRÀS et al., 2013). A oxidação anódica consiste na oxidação de poluentes em uma célula eletrolítica por (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; MOREIRA et al., 2017):

- Oxidação direta: os compostos orgânicos são adsorvidos e oxidados na superfície do eletrodo por meio da transferência direta de elétrons.
- Oxidação indireta: a oxidação dos compostos orgânicos se dá pela intermediação de espécies oxidantes formadas no ânodo, incluindo o potente radical $\bullet\text{OH}$ fisissorvido na superfície do ânodo, denominado $\text{M}(\bullet\text{OH})$, gerado conforme a Equação (15) e oxidantes mais fracos como o H_2O_2 produzido pela dimerização do $\text{M}(\bullet\text{OH})$ pela Equação (16) e O_3 formado a partir da descarga de água na superfície do ânodo pela Equação (17), e/ou outros agentes oxidantes mais fracos eletroquimicamente produzidos a partir de íons existentes em solução.

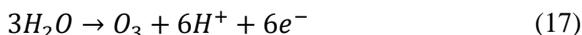
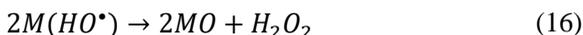
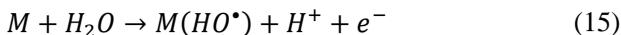
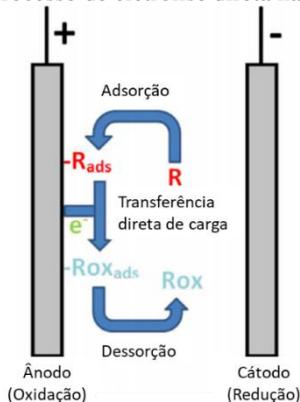
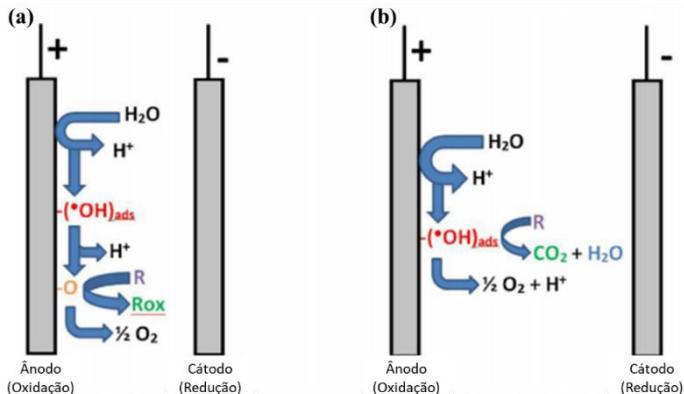


Figura 3 – Esquema do processo de eletrólise direta na oxidação eletroquímica.



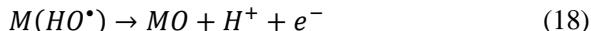
Fonte: GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018.

Figura 4 – Esquema da geração de espécies reativas de oxigênio em (a) ânodos ativos e (b) ânodos não-ativos.



Fonte: GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018

Existem duas formas de mecanismo de degradação do poluente no processo de OA: (i) conversão eletroquímica na qual ocorre a degradação de poluentes orgânicos persistentes em subprodutos biodegradáveis como ácidos carboxílicos de cadeia curta e (ii) combustão eletroquímica ou incineração na qual ocorre a mineralização completa de poluentes orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Essa diferenciação no mecanismo de degradação está diretamente ligada à natureza do material do ânodo, sendo este classificado em ativo ou não ativo de acordo com a interação deste com o $M(\cdot OH)$. Em ambos os tipos de ânodos, denotados como M, a água é oxidada levando à formação de radical hidroxila fisissorvido ($M(\cdot OH)$) pela Equação (15). No caso de ânodos “ativos”, este radical interage tão fortemente com sua superfície que é transformado no “oxigênio ativo” ou MO superóxido adsorvido quimicamente, conforme a Equação (18) (SIRÉS; BRILLAS, 2012).

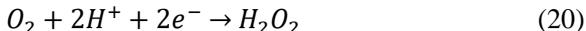


O par MO/M é um mediador na conversão eletroquímica de compostos orgânicos (R) pela Equação (19). Por outro lado, a superfície dos anodos “não ativos” interage tão fracamente com $M(\cdot OH)$ que esse radical reage diretamente com os orgânicos até que a mineralização total seja alcançada.



Como regra geral, quanto maior o sobrepotencial de evolução de O_2 do ânodo, mais fraca é a interação de $M(\bullet OH)$ com a superfície do ânodo e maior é a reatividade química em relação a oxidação dos compostos orgânicos. Exemplos incluem IrO_2 , RuO_2 ou Pt para os ânodos ativos e SnO_2 , PbO_2 ou o diamante dopado com boro (BDD) para os ânodos não ativos. O ânodo BDD é o ânodo não ativo mais potente conhecido, sendo considerado o ânodo mais adequado para o processo de OA (MOREIRA et al., 2017; SIRÉS; BRILLAS, 2012).

O processo de OA pode ser aprimorado pela ação de oxidantes como espécies ativas de cloro, persulfato, perfosfato, percarbonato e H_2O_2 que são gerados eletroquimicamente a partir de agentes existentes na em solução como cloreto, sulfato (ou sulfato de hidrogênio), fosfato, carbonato (ou carbonato de hidrogênio) e oxigênio, respectivamente. Enquanto as espécies ativas de cloro, o persulfato, o perfosfato e o percarbonato são produzidos a partir da oxidação anódica, o H_2O_2 é gerado a partir da redução catódica do oxigênio injetado conforme a Equação (20) (MOREIRA et al., 2017).



Vários materiais de catodo de carbono têm sido utilizados (mistura de carbono técnico com politetrafluoretileno (PTFE), carbono vítreo reticulado, filtros de carbono, feltro de carbono ativo, nanotubos de carbono, gases, etc.) como eletrodos de difusão de gás. No entanto, o carbono-PTFE produz maior concentração de H_2O_2 do que os outros materiais. Se o H_2O_2 é catodicamente eletrogerado em uma célula de compartimento único sem controle de pH, o processo é chamado de oxidação anódica com eletrogeração de H_2O_2 (OA- H_2O_2) (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018; SANTOS et al., 2018).

2.2.3.2 Eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton

Os PEOAs baseados na reação química de Fenton são tecnologias emergentes para remediação de água. Durante a última década, eles tiveram um desenvolvimento significativo mostrando grande eficácia para a descontaminação de águas residuárias poluídas com pesticidas tóxicos e persistentes, corantes orgânicos sintéticos, produtos farmacêuticos e uma grande quantidade de poluentes industriais (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

O eletro-Fenton (EF) é o mais conhecido e popular PEOAs baseado na reação de Fenton e consiste basicamente em um processo Fenton eletricamente assistido. Comparado ao processo convencional de Fenton, o processo eletro-Fenton tem a vantagem de permitir um melhor controle do processo e evitar o armazenamento e transporte do H_2O_2 (MOREIRA et al., 2017; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; RIBEIRO et al., 2015).

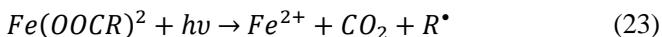
O processo de EF compreende: (i) a eletrogeração *in situ* e contínua de H_2O_2 em um cátodo carbonoso alimentado com oxigênio puro ou ar via Equação (20), (ii) a adição do catalisador Fe^{2+} na solução, e (iii) a redução catódica do Fe^{3+} para o Fe^{2+} pela Equação (21), com consequente produção contínua de reagente de Fenton (MOREIRA et al., 2017).



Em virtude da eletro-regeneração de Fe^{3+} para o Fe^{2+} , uma menor concentração de ferro é necessária. A menor quantidade de catalisador leva à redução do volume final de lodo e surge como uma compensação para os maiores custos com eletricidade (RIBEIRO et al., 2015).

Quando uma célula de compartimento único é usada, o processo EF também conta com as espécies reativas de oxigênio produzidas no ânodo, principalmente $M(\bullet OH)$. Neste contexto, o uso do ânodo emergente do BDD aumenta significativamente o poder de oxidação do processo de EF (MOREIRA et al., 2017).

A eficiência do processo eletro-Fenton pode ser aprimorada na presença de radiação UV, em virtude do aumento da taxa de regeneração do Fe^{2+} pela radiação. Esse processo é conhecido como fotoeletro-Fenton (PEF). Neste tratamento foto-assistido, a degradação de poluentes é principalmente acelerada pela (i) fotorredução de complexos de Fe (III), como o $FeOH^{2+}$ mais fotoativo a pH próximo de 3, de acordo com a Equação (22), com consequente produção de $\bullet OH$ e regeneração do Fe^{2+} , (ii) pela foto-descarboxilação de complexos férricos com alguns ácidos carboxílicos pela Equação (23) (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018; MOREIRA et al., 2017; SANTOS et al., 2018; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



A lâmpadas UVA são as mais amplamente utilizadas para os processos PEF. Entretanto, o uso de lâmpadas artificiais é comumente

responsável pelos altos custos elétricos nestes tratamentos. Estes custos podem ser minimizados pela aplicação do processo fotoeletro-Fenton solar (SPEF), onde a solução é diretamente irradiada com luz solar natural livre e renovável. Ao comparar SPEF com PEF usando lâmpadas artificiais de baixa energia, é comum alcançar maior degradação de poluentes para SPEF devido a uma maior intensidade de luz natural UV em simultâneo com uma emissão na região visível (> 400 nm) (MOREIRA et al., 2017).

2.3 METAIS PESADOS

Não há uma definição clara, um conceito único, para os metais pesados. Quimicamente, segundo Duffus (2002), os metais pesados podem ser definidos como elementos inorgânicos que possuem massa atômica superior a 55 u e massa específica maior que 5 g/cm^3 . Entretanto, como muitos destes elementos são tóxicos, tornou-se corrente identificar qualquer metal tóxico como metal pesado, independentemente de sua massa atômica e massa específica (SOUZA, 2012).

Os metais pesados podem ser divididos em dois grupos (TCHOUNWOU et al., 2012; SANTOS, 2012):

- Micronutrientes essenciais - requeridos em pequenas quantidades para várias funções bioquímicas e fisiológicas de seres vivos. O suprimento inadequado destes micronutrientes resulta em uma série de doenças ou síndromes. Entre estes elementos encontram-se o cobalto, cobre, ferro, manganês, magnésio, selênio, molibdênio, níquel e zinco.
- Metais não essenciais - não possuem nenhuma função biológica estabelecida e manifestam efeitos tóxicos quando suas concentrações estão acima do nível de tolerância da espécie. Alumínio, antimônio, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel são exemplos de metais não essenciais.

Os metais pesados são elementos encontrados, naturalmente, em toda a crosta terrestre. Porém, a maior parte da contaminação ambiental e da exposição humana resulta de atividades antropogênicas tais como mineração e fundição, indústrias e agricultura (TCHOUNWOU et al., 2012).

Desde 1900, a contaminação do meio ambiente por metais pesados aumentou acentuadamente, tornando-se um dos mais sérios problemas ambientais nos últimos anos (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008; SEKOMO et al., 2012).

Tabela 10 – Metais pesados presentes nos efluentes de alguns setores industriais.

Setores Industriais	Metais Contaminantes
Indústria Petroquímica	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn
Refino do Petróleo	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Zn
Galvanoplastia	Cr, Cu, Ni, Zn
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Tinturarias e Pigmentos	Ba, Co, Cr, Cu, Pb
Curtumes	Ba, Cr, Cu
Fertilizantes	Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn
Fabricação de Reagentes	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sn, Zn
Fabricação de Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn
Fundações que trabalham com aço	Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn
Explosivos	Cr, Pb, Hg

Fonte: SANTOS, 2012.

A problemática destes elementos é decorrente do fato de que, diferentemente dos compostos orgânicos tóxicos, os metais pesados não são totalmente degradáveis biologicamente e nem quimicamente, o que resulta no fenômeno de bioacumulação e biomagnificação (AHLUWALIA; GOYAL, 2007; BAIRD; CANN, 2011; FU; WANG, 2011; NANCHARAI AH; VENKATA MOHAN; LENS, 2015).

Como é impossível degradar estes poluentes, a única forma de remover eles é excluir os metais do meio em que se encontram através da concentração destes (CHOJNACKA, 2010).

Várias técnicas estão disponíveis para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas como a precipitação química, troca iônica, redução eletroquímica, coagulação/floculação, filtração por membranas, adsorção (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008; SEKOMO et al., 2012). Estes processos podem ser ineficientes ou extremamente caros especialmente quando a concentração de metal na solução está na faixa de 1 – 100 mg/L (AHLUWALIA; GOYAL, 2007). As principais vantagens e desvantagens associadas a cada técnica de tratamento estão listadas na Tabela 11.

Métodos de biorremediação incluem bioacumulação, biossorção e fitorremediação. Esses métodos, por serem ambientalmente amigáveis e possuírem baixo custo, se tornaram foco de muitos estudos para a remediação de efluentes industriais. Em particular, a biossorção foi identificada como um método de biorremediação potente, comparável ao tratamento com resina de troca iônica, método bem estabelecido para a remoção de íons metálicos (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Tabela 11 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas para remoção de íons metálicos de efluentes.

Técnica de Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Precipitação Química	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo de capital • Fácil operação com possibilidade de controle automático • Pode operar em altas taxas de fluxo • Pode tratar efluentes com altas concentrações de metais 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilização de grandes quantidades de produtos químicos • Alta geração de lodos perigosos com impacto ambiental de longo prazo em decorrência da disposição final que também é dispendiosa • Baixa eficiência para baixas concentrações de metais
Filtração por Membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência de remoção • Baixo consumo de produtos químicos • Pequena quantidade de produtos sólidos produzidos • Espaço pequeno necessário para instalação 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo inicial e de operação • Alto consumo de energia • Necessidade de colaboradores experientes para execução do processo • Incrustação da membrana
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência de remoção • Flexibilidade no design e operação • Instalação e manutenção simples • Grande variedade de adsorventes disponíveis 	<ul style="list-style-type: none"> • O desempenho depende do tipo de adsorvente • O material particulado na alimentação pode causar problemas • Alto custo dos adsorventes
Coagulação/Floculação	<ul style="list-style-type: none"> • Melhor assentamento do lodo formado • Lodo gerado com melhor estabilidade e características de desidratação 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo de produtos químicos • Elevada geração de lodo perigoso • Necessita de técnicas de tratamento posteriores • Baixa eficiência para baixas concentrações de metais

Técnica de Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência de remoção • Recuperação do metal • Regeneração da resina • Baixo consumo de energia • Baixo custo no processo de regeneração • Boa performance • Sem geração de lodo 	<ul style="list-style-type: none"> • Esgotamento rápido da resina • Alto custo das resinas sintéticas
Filtração por Membranas	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência de remoção • Baixo consumo de produtos químicos • Pequena quantidade de produtos sólidos produzidos • Espaço pequeno necessário para instalação 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo inicial e de operação • Alto consumo de energia • Necessidade de colaboradores experientes para execução do processo • Incrustação da membrana
Processo Eletroquímico	<ul style="list-style-type: none"> • Nenhum consumo de reagentes químicos • Técnica seletiva de metais • Metal recuperado com alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande investimento de capital • Alto consumo de energia elétrica • Custos de funcionamento e manutenção a longo prazo
Biossorção	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência de remoção • Biossorventes de baixo custo, passíveis de regeneração • Minimização de lodo químico • Recuperação do metal 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica restrita de laboratório • O desempenho depende do biossorvente • O material particulado na alimentação pode causar problemas

2.3.1 Ferro

O ferro é o quarto elemento e o segundo metal mais abundante da crosta terrestre, sendo comumente encontrado em rochas e solos (SHOKOOHI et al., 2009). É um nutriente essencial para o corpo humano, participando de várias vias metabólicas e sendo indispensável para o transporte de oxigênio. Tanto a sua falta como excesso podem provocar sérios problemas de saúde. A carência de ferro ocasiona as anemias, enquanto que o acúmulo de ferro ocasiona a hemocromatose.

Em solução o ferro se apresenta na forma de diferentes espécies iônicas, como Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e Fe^{2+} , sendo que suas concentrações dependem do pH da solução e do potencial redox (BOKARE; CHOI, 2014).

O ferro normalmente entra nos corpos d'água na forma de íons ferrosos, que podem ser oxidados a íons férricos pelo oxigênio dissolvido na água. A taxa de oxidação depende do pH do meio e da concentração de oxigênio dissolvido (AHALYA; D. KANAMADI; RAMACHANDRA, 2006).

Apesar do ferro não ser tóxico, em concentrações maiores que 0,3 mg/L ele confere a água uma coloração amarelada, além de odor e gosto metálico na água potável. Além disso, causa manchas nas roupas e louças sanitárias. Assim, 0,3 mg/L é tido como o limite na água potável (ANACLETO; CAVALCANTI; SOUZA, 2016).

Já, segundo o CONAMA (2008), o padrão para o lançamento de efluentes é de 15,0 mg/L. Entretanto algumas indústrias necessitam de uma concentração muito menor de ferro na água de produção. É o caso da indústria têxtil que necessita de valores menores que 0,1 mg/L de ferro em sua água de processo (AQUAFIT4USE, 2010).

2.3 BIOSSORÇÃO

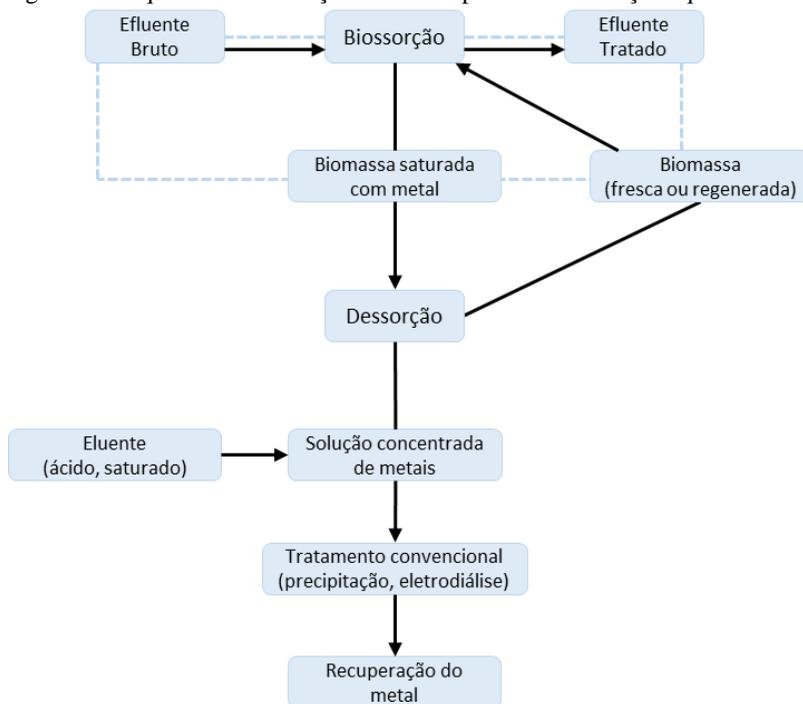
O processo de tratamento mais eficiente e versátil para a remoção de metais pesados, mesmo em baixas concentrações, é a adsorção. Entretanto, o elevado preço dos adsorventes (geralmente, carvão ativado) é considerado o maior obstáculo para a aplicação industrial deste processo (LESMANA et al., 2009). Assim, um foco das pesquisas foi a procura de adsorventes de baixo custo e facilmente acessíveis, levando em direção a biossorção (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008; FU; WANG, 2011).

Biossorção é o processo de remoção de metais pesados, em solução aquosa, pela ligação passiva à biomassa não-viva (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003). É um processo físico-químico simples que se assemelha

ao processo de troca iônica ou adsorção convencional (CHOJNACKA, 2010).

Este processo envolve uma fase sólida (biossorvente; material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) que contém, dissolvidas, as espécies que irão ser separadas (adsorbato, íons metálicos), consistindo de vários mecanismos que quantitativamente e qualitativamente diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. O processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons adsorvidos e os íons presentes em solução. O grau de afinidade do adsorvente pelo adsorbato determina sua distribuição entre a fase sólida e a fase líquida (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008; KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; AHALYA; D. KANAMADI; RAMACHANDRA, 2006).

Figura 5 – Esquema da bioadsorção de metais pesados em solução aquosa.



Fonte: CHOJNACKA, 2010.

Os íons metálicos são adsorvidos na superfície das células por interação entre os metais e os grupos funcionais presentes na superfície.

Como há diferenças na composição da parede celular ao longo dos diferentes grupos de microrganismos, algas, bactérias, cianobactérias e fungos, isto causa diferenças significantes no tipo e quantidade de íons metálicos ligados a eles (DAS; VIMALA; KARTHIKA, 2008).

O processo de biossorção tem sido relacionado a diferentes tipos de mecanismos como troca iônica, adsorção, quelatação, complexação ou microprecipitação (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015; VOLESKY, 1990). Além disso, fatores como pH, temperatura, natureza e concentração da biomassa, presença de outros íons em solução e concentração inicial do metal em solução afetam o processo (SOUZA, 2012; DITTERT, 2011). O pH da solução é o parâmetro operacional mais importante no processo de biossorção. Ele afeta a especiação física e química dos metais em solução e o comportamento dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície dos biossorbentes (FOMINA; GADD, 2014).

Segundo Ahalay, Ramachandra e Kanamadi (2003) as principais vantagens do método de biossorção incluem: (i) baixo custo, (ii) alta eficiência, (iii) minimização de lodos químicos e/ou biológicos, (iv) regeneração do biossorbente e (v) possibilidade de recuperação do metal.

Os materiais biológicos empregados como biossorbentes para a remoção de íons metálicos são ricos em ligantes orgânicos (grupos funcionais), como grupos hidroxilo, carboxílico, sulfato, fosfato e amina, que desempenham um papel dominante na remoção de diferentes metais de transição. Cada um destes grupos pode contribuir para a biossorção de um dado metal, dependendo das condições operacionais (CECHINEL, 2017).

Diferentes tipos de biomassa foram explorados como biossorbentes para a remoção de metais tóxicos, incluindo algas (CECHINEL et al., 2018; HACKBARTH et al., 2016; POZDNIAKOVA et al., 2016), bactérias (MATHEW; KRISHNAMURTHY, 2018), líquens (ULUOZLU; SARI; TUZEN, 2010), musgos (SARI et al., 2009), fungos (HASSAN et al., 2018) e subprodutos agroindustriais (ACHEAMPONG et al., 2013; NGUYEN et al., 2013; SEGOVIA-SANDOVAL et al., 2018). As algas têm recebido grande atenção no processo de descontaminação da água pelo processo de biossorção. A biomassa de algas, vivas ou mortas, pode ser usada em um sistema para a remoção de metais. A biomassa não viva é mais prática e favorável devido ao fato de que as células vivas da biomassa precisam de nutrientes mínimos e determinadas condições ambientais, enquanto a biomassa morta não. Além disso, a biomassa morta não é afetada pela toxicidade dos íons metálicos, e pode sofrer diferentes pré-tratamentos químicos e físicos

para aumentar sua capacidade de adsorção (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015).

A parede celular das algas consiste em diferentes componentes, como polissacarídeos, proteínas e lipídios. Além destes componentes, contém vários grupos funcionais, que desempenham um papel fundamental na bioadsorção de metais a partir de soluções aquosas (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015).

Em relação às macroalgas, as paredes celulares das algas marrons são compostas principalmente por celulose, ácido algínico, polímeros complexados com metais leves, como sódio, potássio, magnésio, cálcio e polissacarídeos. Os grupos ativos predominantes são alginatos e sulfato. As algas vermelhas contêm celulose na parede celular, mas suas capacidades de bioadsorção podem ser atribuídas principalmente à presença de polissacarídeos sulfatados feitos de galactanos (ROMERA et al., 2007).

Como o ferro não é um metal extremamente tóxico, os estudos para sua remoção pelo processo de bioadsorção é quase nulo. Os estudos existentes estão relacionados à remoção de ferro e manganês de águas subterrâneas.

Ahalya, Kanamadi e Ramachandra (2006) estudaram a influência a bioadsorção de Fe^{3+} utilizando a casca de *Cicer arietinum* como bioadsorvente. Nos ensaios em batelada ele pode observar que a bioadsorção do ferro é dependente do tempo de contato, pH, concentração do bioadsorvente e concentração inicial do metal. Além disso, os ensaios de dessorção mostraram que é possível recuperar o ferro.

As propriedades de bioadsorção da casca de tomate verde para remoção de ferro e manganês de sistemas aquosos simples e binários foram investigadas por García-Mendieta, Olguín e Solache-Ríos (2012). O tratamento com formaldeído realizado, melhorou ligeiramente a remoção de ferro e manganês. Além disso, eles observaram que ferro e manganês não competiram pelos sítios ativos da biomassa, sendo que a remoção, de ambos os metais, não diminui ao se comparar os sistemas binários com os sistemas simples.

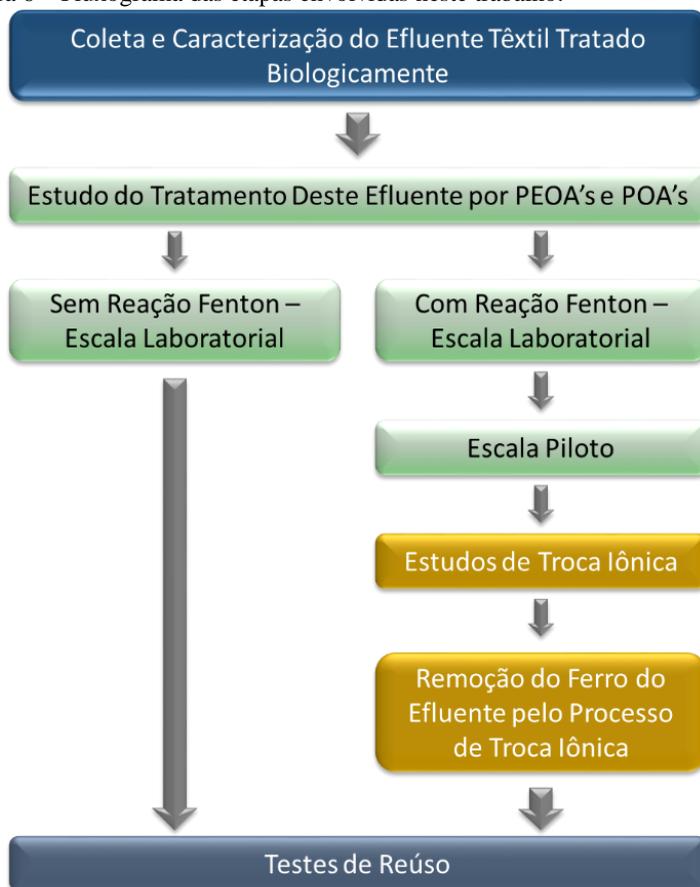
Abdel-Ghani et al. (2009) mostrou que para o processo de bioadsorção de uma solução de Zn (II) e Fe (III), usando *Typha domingensis* como bioadsorvente, o fator com maior impacto entre os estudados (pH, temperatura e concentração de biomassa) é o pH.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos, bem como a descrição da metodologia empregada no desenvolvimento do presente estudo.

Os ensaios experimentais realizados neste trabalho podem ser segmentados em três partes: (i) estudo do polimento de um efluente têxtil biologicamente tratado por POAs e PEOAs, (ii) estudo da troca iônica do ferro, utilizando macroalgas marinhas como biossorbentes e (iii) estudo da possibilidade do reúso do efluente após o tratamento proposto. Estas etapas foram realizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 6.

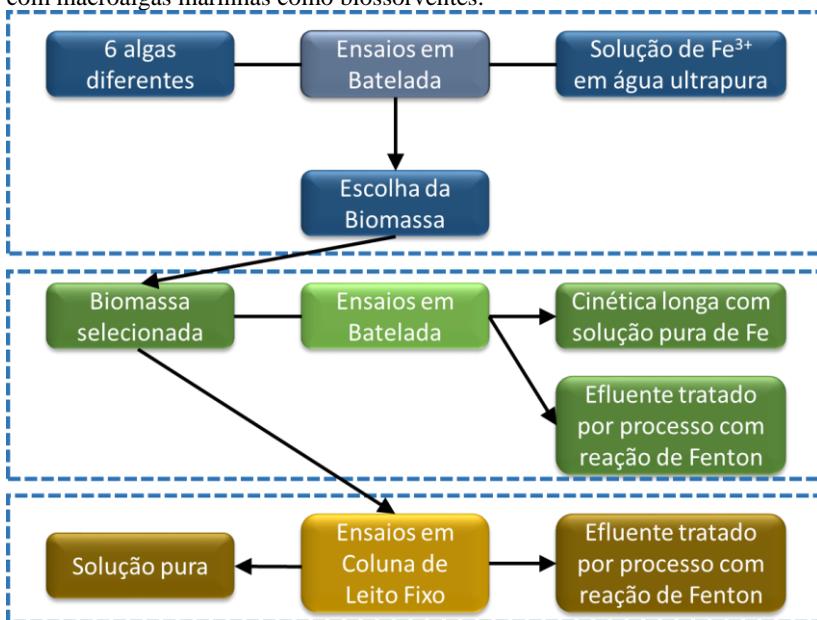
Figura 6 – Fluxograma das etapas envolvidas neste trabalho.



Primeiramente, o efluente têxtil foi coletado após o tratamento biológico em uma estação de tratamento. Então, foram avaliados diferentes processos, POAs e PEOAs, como etapa de polimento, a fim de se obter um efluente que atendesse os limites de descarga e/ou os requisitos para reúso. Ao processo oxidativo baseado na reação de Fenton, é necessário fazer a retirada do ferro presente em solução para atender os requisitos de reúso. Desta forma, após o processo oxidativo baseado na reação de Fenton, acrescentou-se mais uma etapa, a troca iônica com algas marinhas como bioissorvente.

Os estudos de troca iônica seguiram o fluxograma apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma das etapas envolvidas no estudo da troca iônica do ferro com macroalgas marinhas como bioissorventes.



Primeiramente foram realizados experimentos em batelada com solução pura de ferro para se escolher o melhor bioissorvente entre as seis diferentes algas marinhas utilizadas neste trabalho. Então com o bioissorvente selecionado foram realizados em batelada: (i) uma cinética longa, com solução pura de ferro, com o objetivo de se discutir melhor os mecanismos envolvidos na troca iônica do ferro e (ii) ensaios cinéticos e

de equilíbrio com o efluente proveniente do processo oxidativo baseado na reação de Fenton. Posteriormente, foram realizados ensaios em coluna de leito fixo com: (i) solução pura de ferro – para se avaliar o mecanismo de troca iônica em sistema contínuo – e (ii) efluente – para se remover o ferro em solução após o processo oxidativo com reação de Fenton e assim adequar o efluente para os testes de reúso.

O procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e no Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) localizado no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto em Portugal. Isso foi possível por meio do projeto n.º A122/2013 da CAPES.

Os testes de reúso foram realizados no CITEVE (Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário) em Vila Nova de Famalicão, Portugal.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Efluente têxtil

O efluente têxtil utilizado neste trabalho é proveniente de uma estação de tratamento localizada no norte de Portugal que trata o efluente oriundo de diversas indústrias têxteis da região.

Esta estação é composta pelas seguintes unidades de tratamento: (i) tanques de equalização; (ii) reatores de lodo ativado; (iii) tanques de sedimentação; (iv) colunas de filtração e (v) sistema de ozonização.

Ao efluente têxtil é acrescentado esgoto doméstico, 30% do volume total, a fim de se obter melhores resultados na etapa de processo biológico. Antes de ser diluído com o esgoto doméstico, o efluente têxtil passa por uma etapa de neutralização, realizada normalmente pela injeção de gás carbônico (CO₂).

O efluente, objeto de estudo, foi coletado na saída das colunas de filtração.

3.1.2 Trocador catiônico

Foram testadas, neste trabalho, diferentes macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais para o ferro.

As algas vermelhas *Gracilaria cervicornis* e *Gracilaria caudata* foram coletadas no litoral nordeste do Brasil. Já as algas marrons

Ascophyllum nodosum, *Fucus spiralis*, *Laminaria hyperborea* e *Pelvetia canaliculata* foram coletadas na costa norte de Portugal.

Após a coleta, as algas foram selecionadas a fim de remover impurezas maiores e outras algas colhidas conjuntamente e, em seguida, foram lavadas com água corrente e depois com água destilada para remover impurezas menores (excesso de areia, sais, restos de conchas ou outros detritos em geral que se depositam na alga). Após a etapa de limpeza, as algas foram secas primeiramente ao sol e em seguida em estufa a 45 °C (WTF Binder para as algas portuguesas e Marconi MA 035 para as algas brasileiras). As biomassas secas foram trituradas em moinho (Retsch ZM 100 para as algas portuguesas e Tecnal TE-648 para as algas brasileiras) para obter partículas com comprimento entre 0,5 e 1 cm e armazenadas até a sua utilização.

As algas sem nenhum tratamento posterior foram denominadas de algas brutas.

As Figura 8 e Figura 9 apresentam as algas marrons e as algas vermelhas, respectivamente, após a preparação descrita anteriormente.

Figura 8 – Algas marrons após preparação: (a) *Ascophyllum nodosum*; (b) *Fucus spiralis*; (c) *Laminaria hyperborea*; (d) *Pelvetia canaliculata*.

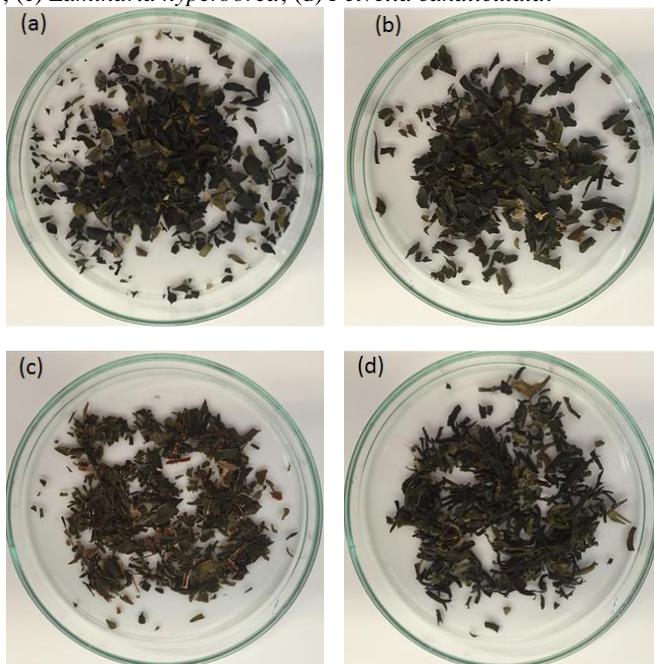
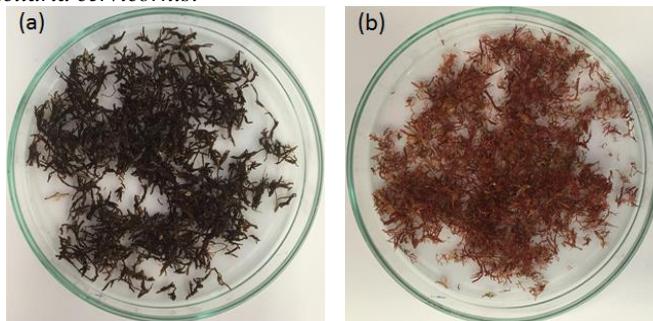


Figura 9 – Algas vermelhas após preparação: (a) *Gracilaria caudata*; (b) *Gracilaria cervicornis*.



3.1.2.1 Trocador catiônico protonado

A alga bruta foi convertida para a forma protonada por imersão em uma solução 0,2 M de HNO_3 , na proporção de 1 L de solução ácida para cada 10 g de alga.

Foram realizados dois ciclos de 3 h sob agitação constante (210 rpm, Ika RW20), sendo que cada ciclo foi realizado com uma nova solução ácida. Este processo substitui as espécies iônicas naturais por prótons.

Após o tratamento com as soluções ácidas, a alga passou por várias lavagens com água destilada até que a solução alcançasse pH entre 4 e 5. Por fim, a alga foi seca em estufa a 45 °C por 24 h e armazenada até utilização.

As algas que foram submetidas a este tratamento foram denominadas de algas protonadas.

3.1.3 Reagentes químicos

Nas reações dos POAs e PEOAs, dependendo do processo aplicado, foram utilizados peróxido de hidrogênio 50% (m/v) (Quimitécnica) e $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) (Panreac).

Já nos ensaios de troca iônica com soluções puras de ferro, estas foram preparadas dissolvendo-se $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) (Merck/ Vetec) em água ultrapura nos ensaios em batelada e em água destilada nos ensaios em contínuo. Estes testes foram realizados com uma solução de Fe^{3+} , pois é nesta forma que o ferro se encontra em solução após o processo Fenton.

Os principais demais reagentes utilizados neste trabalho estão descritos, conforme a sua aplicação, na Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 12 – Reagentes

Reagente	Grau de Pureza (%)	Marca	Procedimento
Ácido nítrico	65	Sigma-Aldrich	Digestão da Biomassa
Ácido clorídrico	33	JGMS	
Ácido clorídrico	33	JGMS	
Cloreto de sódio	> 99,5	Merck	Titulação
Hidróxido de sódio	P.A.	Merck	Potenciométrica
Hidrogenofalato de potássio	> 99	Panreac	
Ácido nítrico	65	Sigma-Aldrich	Protonação da Biomassa
Ácido clorídrico	33	Química moderna	Eluição da Coluna
1,10-fenantrolina monohidratada	P.A.	Panreac/ Synth	
Acetato de amônio	P.A.	Fischer/ Synth	Determinação espectrofotométrica do Fe
Ácido acético glacial	P.A.	Fischer/ Nuclear Synth	
Ácido ascórbico	P.A.		
Metavanadato de amônio	P.A.	Merck/ Dinâmica	Determinação espectrofotométrica do H ₂ O ₂
Ácido sulfúrico	96	Pronalab/ Química Moderna	
Cloreto de sódio	P.A.	Synth	EAA
Cloreto de potássio	P.A.	Vetec	Minimizar interferências
Óxido de lantânio III	P.A.	Alfa Aesar/ Vetec	
Tampão pH 1,0	-	Chem-Lab	
Tampão pH 1,68	-	SpecSol	
Tampão pH 4,0	-	Chem-Lab/ Dinâmica	Calibração do pHmetro
Tampão pH 7,0	-	Chem-Lab/ Lafan	
Tampão pH 10,0	-	Chem-Lab/ Dinâmica	

Ácido sulfúrico	96	Pronalab	Ajuste de pH
Hidróxido de sódio	P.A.	Merck	
Padrão de Sódio - NaNO ₃	-	Sigma/ Merck	
Padrão de Magnésio - Mg(NO ₃) ₂	-	Sigma/ Merck	
Padrão de Cálcio - Ca(NO ₃) ₂	-	Sigma/ Merck	
Padrão de Potássio - KNO ₃	-	Sigma/ Merck	Preparação dos
Padrão de Cobre - Cu(NO ₃) ₂	-	Merck	padrões para a
Padrão de Níquel - Ni(NO ₃) ₂	-	Merck	elaboração das curvas
Padrão de Zinco - Zi(NO ₃) ₂	-	Merck	de calibração do
Padrão de Cádmio - Cd(NO ₃) ₂	-	Merck	Absorção Atômica
Padrão de Ferro - Fe(NO ₃) ₃	-	Sigma/ Merck	
Padrão de Chumbo - Pb(NO ₃) ₂	-	Merck	
Padrão de Alumínio - Al(NO ₃) ₃	-	Merck	
Padrão de Cromo - Cr(NO ₃) ₃	-	Merck	

Tabela 13 – Produtos químicos utilizados nos testes de reúso.

Produto químico	Nome comercial	Fornecedor	Processo têxtil		
			Purga	Alveamento	Tingimento
Agente umectante	Diadavin UN	Tanatex Chemicals	X	X	2
Estabilizador de peróxido de hidrogênio	Tannex GEO	Tanatex Chemicals	X		
Agente dispersante	Tanaterge Pura	Tanatex Chemicals			X
Carbonato de sódio	-	João Manuel Lopes De Barros, Ltda.	X	X	X

Cloreto de sódio	-	João Manuel Lopes De Barros, Ltda.	X	X
Catalase	-	Sigma-Aldrich	X	
Hidróxido de sódio	-	João Manuel Lopes De Barros, Ltda.	X	
Ácido acético	-	João Manuel Lopes De Barros, Ltda.	X	
Peróxido de hidrogênio 50% (w/v)	-	João Manuel Lopes De Barros, Ltda.	X	
Corante reativo azul	- Remazol Blue R sp	DyStar		X
Corante reativo-amarelo	Remazol Brilliant Yellow 4GL	DyStar		X
Corante reativo vermelho	Remazol Red RR	DyStar		X
Corante reativo azul	Remazol Brilliant Blue R spec	DyStar		X

A água acidificada utilizada na diluição de amostras a serem analisadas no EAA foi preparada diluindo-se 1,5 mL de ácido nítrico para cada litro de água ultrapura.

Todo o material de vidro e de polietileno usado nos experimentos de troca iônica foi limpo de acordo com o seguinte procedimento: enxaguado com água da torneira, mergulhado em HNO₃ a 20%, por no mínimo 4 horas, enxaguado com água destilada e depois com água ultrapura e seco na estufa a 40°C.

A água ultrapura foi obtida por um sistema Millipore® Direct-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C).

3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS

Unidades experimentais pré-existentes foram utilizadas e outras foram montadas para desenvolver os experimentos deste trabalho. Estas unidades estão detalhadamente descritas nos itens abaixo.

3.2.1 Sistema para aplicação de POAs e PEOAs em escala laboratorial

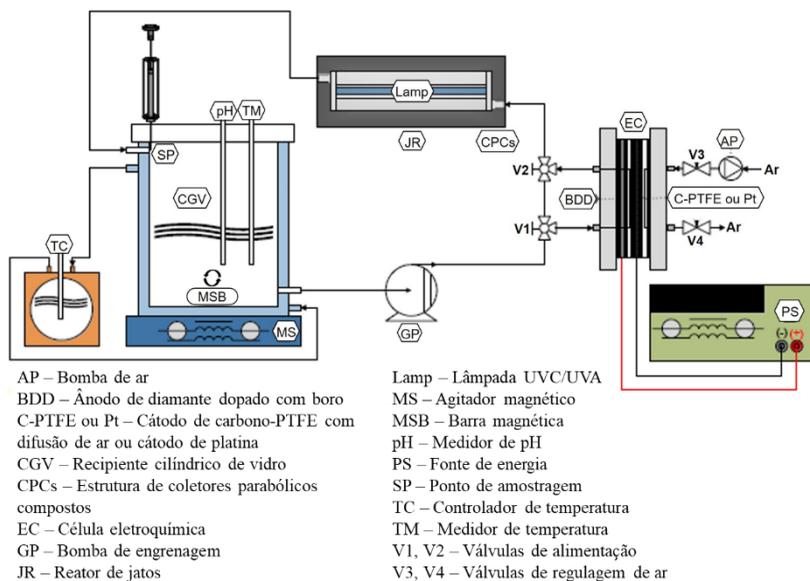
O estudo do polimento do efluente têxtil por POAs e PEOAs se desenvolveu por meio de experimentos realizados em uma instalação em escala laboratorial, cuja representação esquemática é apresentada na Figura 10 e ilustrada na Figura 11.

O sistema tem cerca de 2 L de capacidade oriunda de um recipiente cilíndrico de vidro com 1,5 L e um fotorreator de jatos com 0,525 L. O recipiente de vidro cilíndrico possui uma camisa de arrefecimento acoplada a um banho termostático refrigerado (Julabo, modelo F12-ED) para regular a temperatura durante o experimento. Todas as unidades do sistema foram conectadas por tubos de PTFE. A solução fluía continuamente em toda a planta usando uma bomba de engrenagem (Ismatec, modelo BVP-Z) a uma vazão de 40 L/h. Esta vazão em combinação com a agitação magnética no recipiente de vidro (Velp Científica, modelo T.ARE) assegurou a homogeneização do sistema.

O fotorreator de jatos é composto por um tubo de borossilicato (Schott-Duran tipo 3.3, Alemanha, *cut-off* a 280 nm, diâmetro interno de 65,6 mm, comprimento de 177 mm e espessura de 1,8 mm) conectado a um tubo de quartzo interno concêntrico com diâmetro externo de 23,0 mm e 1,0 mm de espessura. Este tubo de quartzo interno tem como função o armazenamento de uma lâmpada para os processos nos quais se faz necessário o uso de radiação. O fotorreator de jatos foi alocado no foco

de dois refletores de aço inoxidável, formando uma estrutura de coletores parabólicos, chamada de duplo CPC (Figura 11 (b) e (c)). Estes refletores permitiram a iluminação ao longo do perímetro total do reator tubular e a minimização das perdas de radiação. Duas tampas de polipropileno, cada uma com uma entrada/saída colocadas em paralelo com o fluxo de fluido e conectadas a um distribuidor/coletor com doze pontos de saída/entrada equidistantes, garantiram uma melhor distribuição da corrente de alimentação em todo o fotoreactor (Figura 12).

Figura 10 – Representação esquemática do sistema em escala laboratorial para aplicação de POAs e PEOAs.



Para os PEOAs, foi incluído no sistema um reator eletroquímico filtro prensa de um compartimento (MicroFlowCell, Electrocell). Este reator pode ser equipado com um ânodo comum e um cátodo comum ou com difusão de gás. Neste trabalho utilizou-se um ânodo de diamante dopado com boro (BDD) e o cátodo de platina (Pt) para o processo de oxidação anódica e o cátodo de carbono-PTFE com difusão de ar para os processos de oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OA-H₂O₂), OA-H₂O₂ com radiação UVC (OA-H₂O₂/UVC), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF). Todos os eletrodos têm uma área ativa de 10 cm² e foram fornecidos pela Electrocell. O eletrodo

BDD é constituído por uma folha condutora de nióbio, com 2 mm de espessura, revestida com uma película fina de BDD, de aproximadamente 5 μm . Já o eletrodo de Pt é composto por uma chapa condutora de titânio, com 2 mm de espessura, revestida com uma camada de 2,5 μm de platina pura. O eletrodo de carbono-PTFE com difusão de ar foi comprimido em uma estrutura de titânio de 2 mm de espessura, que atuou como conector elétrico.

Figura 11 – Fotos da (a) configuração experimental em escala laboratorial, (b) do fotoreator preenchido com efluente e sem lâmpada e (c) do fotoreator com lâmpada UVA.

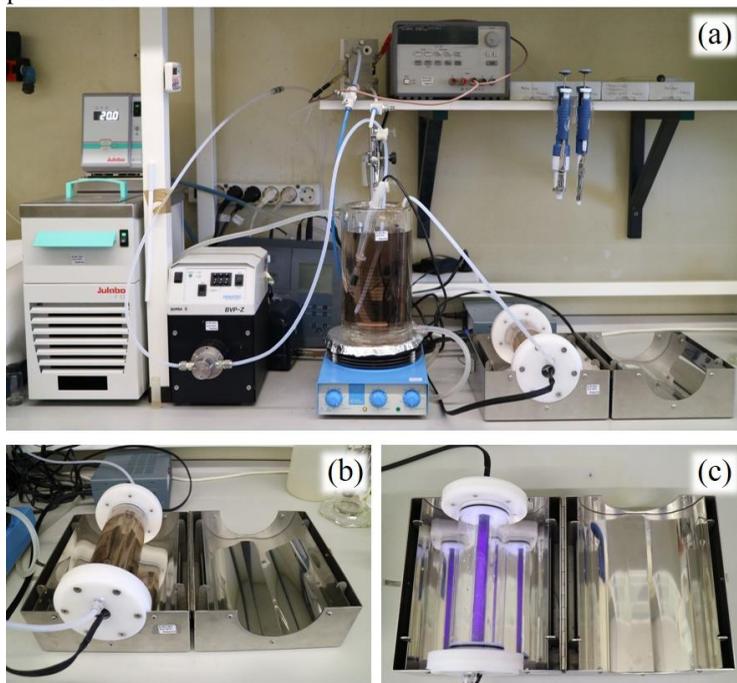
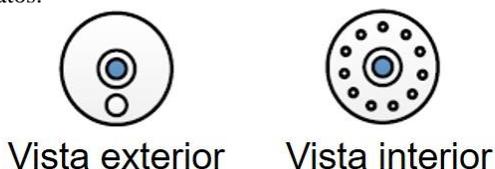


Figura 12 – Vistas (a) exterior e (b) interior das tampas de polipropileno do fotoreator de jatos.



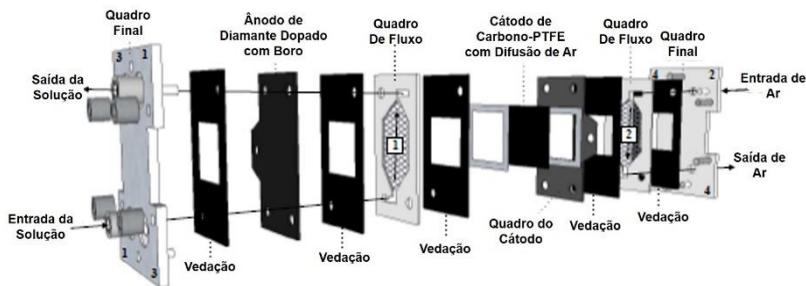
Um quadro de escoamento de PTFE de 2 mm de espessura, equipado com uma janela central preenchida com uma malha de turbulência de polipropileno, foi colocado entre os dois eletrodos, separados 4 mm, para a circulação da solução. Uma moldura idêntica foi colocada em contato com a face externa do cátodo para ser alimentada com ar comprimido a uma vazão de 5 L/min fornecida por uma bomba de ar (Aqua Medic, modelo Mistral 2000).

Os componentes do reator eletroquímico foram divididos por juntas de borracha de monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM) curadas com peróxido de 1 mm de espessura para evitar vazamentos.

Uma fonte de alimentação Agilent E3634A 200W (7 A, 25 V ou 4 A, 50 V) foi responsável por fornecer uma densidade de corrente constante. O potencial aplicado da célula foi exibido continuamente.

A Figura 13 mostra uma representação esquemática do reator eletroquímico filtro-prensa para a configuração com o ânodo BDD e o cátodo carbono-PTFE com difusão de ar. Porém, para o processo de oxidação anódica, o sistema composto pelo quadro do cátodo e o cátodo de carbono-PTFE com difusão de ar é substituído pelo cátodo de Pt. Uma vez que não se faz uso do ar no processo de oxidação anódica, o quadro de fluxo 2 é retirado na montagem da célula eletroquímica e a bomba de ar não é utilizada.

Figura 13 – Representação esquemática do reator eletroquímico de filtro prensa MicroFlowCell – configuração com cátodo de carbono-PTFE com difusão de ar.

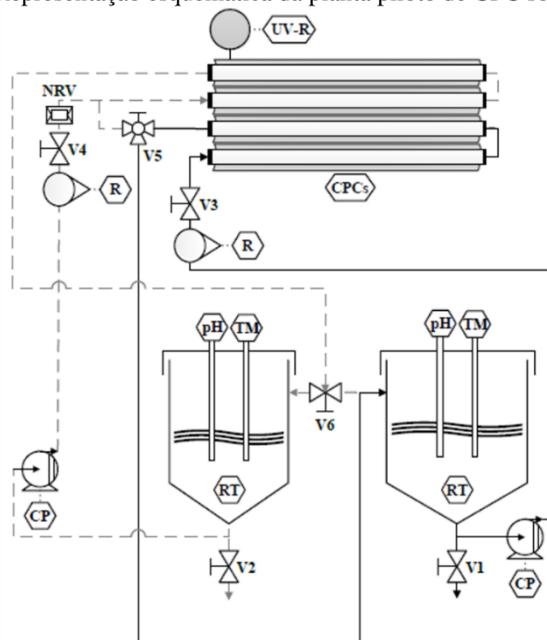


Neste trabalho duas lâmpadas foram utilizadas: UVA e UVC. A lâmpada UVA era uma lâmpada fluorescente de luz negra azul Philips, de 6 W, modelo TL 6W/08. Já a lâmpada UVC era uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão Philips UVC, de 6 W, modelo TUV G6T5.

3.2.2 Sistema para aplicação de POAs em escala piloto

Após se otimizar os parâmetros concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio para o tratamento do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton em escala laboratorial, realizou-se experimentos em escala piloto, nas condições otimizadas, a fim de se obter o volume de efluente tratado necessário para a etapa de retirada do ferro por meio da troca iônica em regime contínuo. Os experimentos foram conduzidos em uma planta piloto de CPCs (Coletores Parabólicos Compostos) solar que se encontra instalada no telhado do Departamento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), em Portugal (latitude: 41° 10' 41.2'' N; longitude: 8° 35' 49.2'' E), cuja representação esquemática esta apresentada na Figura 14 e ilustrada na Figura 15.

Figura 14 - Representação esquemática da planta piloto de CPC solar.



- | | |
|--|--|
| CP – Bomba centrífuga | TM – Medidor de temperatura |
| CPCs – Coletores parabólicos compostos | UV-R – Radiômetro UV |
| NRV – Válvula de retenção | V1, V2 – Válvulas de recirculação/descarga |
| pH – pHmetro | V3, V4 – Válvulas de controle da vazão |
| R – Rotâmetro | V5 – Válvula de configuração dos CPCs |
| RT – Tanque de recirculação | V6 – Válvula de alimentação do RT |

A estrutura composta por CPCs é constituída por 4 tubos de borossilicato (Schott-Duran tipo 3,3, Alemanha, *cut-off* a 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 1500 mm e espessura de 1,8 mm), sendo cada um alocado no foco de um refletor de alumínio anodizado, sendo este refletor formado por duas parábolas. Estes tubos estão ligados em série por tubulações e junções de polipropileno e apoiados por uma estrutura de alumínio orientada para o sul e inclinada a 41° (latitude local). A intensidade da radiação solar UV é mensurada por um radiômetro UV global (Kipp & Zonen B.V., modelo CUV5) colocado no mesmo ângulo de 41° .

Figura 15 - Vistas da planta piloto CPC solar.



Conforme pode se observar na Figura 14, a planta piloto contém dois tanques, internamente cônicos, de recirculação (10 L e 25 L), duas bombas centrífugas (35 L/min), dois rotômetros e seis válvulas de polipropileno.

Este sistema pode ser utilizado de duas formas: utilizando a área total dos CPC – 0,91 m² de área irradiada – ou a metade da área do CPC individualmente – 0,455 m² de área irradiada –, o que possibilita a realização de dois experimentos diferentes ao mesmo tempo e nas mesmas condições de radiação solar.

O monitoramento do pH e da temperatura do sistema foi feito com o auxílio de um medidor de pH portátil.

3.2.3 Configuração experimental para os ensaios de troca iônica em batelada

O sistema de batelada usado nos experimentos cinéticos e de equilíbrio é composto de um número de frascos Erlenmeyer de 100 mL, aos quais foram adicionados um volume máximo de trabalho de 50 mL de solução e uma quantidade predeterminada de biomassa.

Nos ensaios realizados em Portugal, os frascos foram colocados em um agitador orbital (sistema digital VWR Advanced) dentro de um gabinete termostático (Lovibond) para garantir uma temperatura constante e boa homogeneização. Já nos ensaios realizados no Brasil, os frascos foram dispostos em uma incubadora refrigerada com agitação (TE-424, Tecnal).

3.2.4 Configuração experimental para os ensaios de troca iônica em sistema contínuo

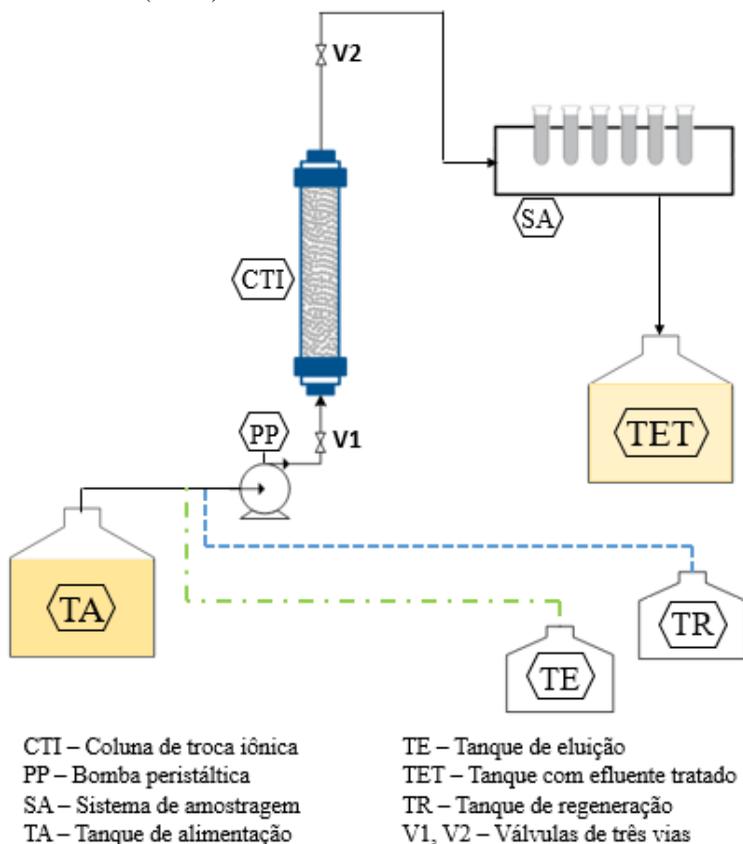
Neste trabalho foram realizados dois estudos de troca iônica em sistema contínuo: um estudo com solução pura de ferro realizado no LABMASSA (Brasil), cuja representação esquemática do sistema montado é apresentada na Figura 16 e um estudo com o efluente tratado pelo processo foto-Fenton realizado no LSRE (Portugal), cuja representação esquemática está apresentada na Figura 17.

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de vidro de borossilicato (Kimble & Chase - Chromaflex) com 2,5 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. A coluna é equipada com dois filtros, localizados na parte superior e na parte inferior da coluna, evitando a perda da biomassa na corrente de saída e colmatação da tubulação de alimentação. Na parte superior há um adaptador que permite a regulação do comprimento do leito que se quer utilizar.

Os tubos das extremidades superior e inferior da coluna possuem válvulas de três vias que possibilitam o direcionamento do fluxo, bem

como a eliminação de bolhas de ar que eventualmente se formam dentro das tubulações.

Figura 16 – Representação esquemática da configuração experimental da coluna de troca iônica em escala laboratorial para tratamento de solução pura realizada no LABMASSA (Brasil).

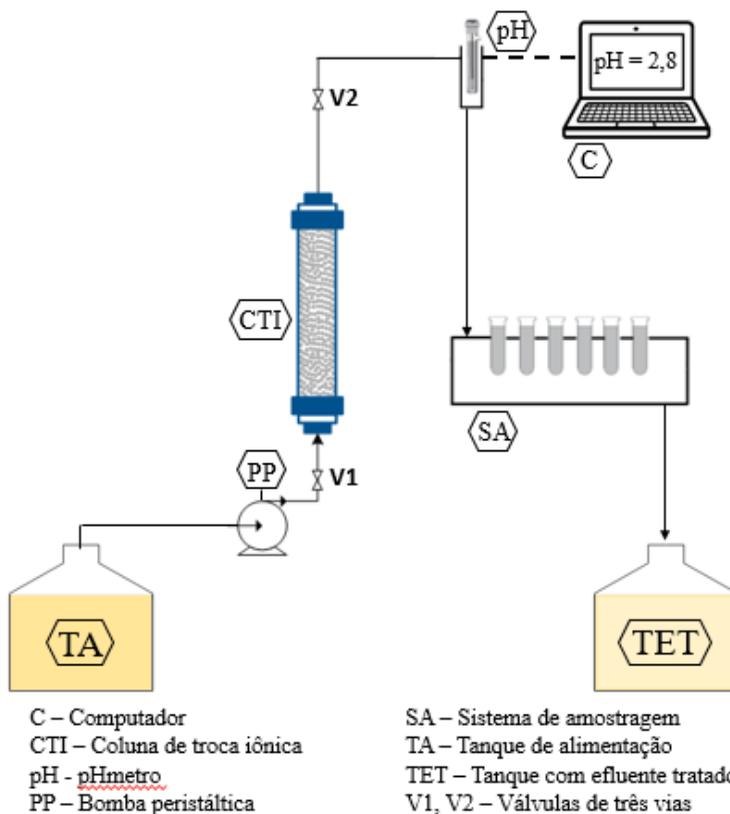


No sistema montado em Portugal, a alimentação da coluna com o efluente foi feita com uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 2; tubo Tygon® com 3,17 mm de diâmetro interno e uma parede de 0,86 mm) ligada à válvula inferior da coluna, de forma a se manter um fluxo ascendente. A coleta das amostras foi feita com auxílio de um amostrador automático (Eldex Universal) que permitia a obtenção das amostras em intervalos de tempo pré-definidos. O monitoramento do pH foi feito de

forma contínua com pHmetro (Hanna HI504) conectado a um programa no ambiente LabView (NI Corporation).

Já no sistema montado no Brasil, a solução de Fe^{3+} foi bombeada através da coluna, na direção ascendente, com uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3; tubo Tygon® com 3,17 mm de diâmetro interno e uma parede de 0,86 mm). As amostras foram coletadas regularmente na saída da coluna, de forma manual e por um coletor de frações programável (Gilson FC 204) em intervalos de tempo pré-definidos. O monitoramento do pH das amostras coletadas foi feito de forma não contínua com pHmetro (AZ 86505).

Figura 17 – Representação esquemática da configuração experimental da coluna de troca iônica em escala laboratorial para tratamento do efluente realizada no LRSE (Portugal).



3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos deste trabalho podem ser segmentados em quatro partes: (i) tratamento de efluente têxtil por reações POAs e PEOAs, (ii) caracterização das biomassas a serem estudadas, (iii) testes, em batelada e em contínuo, de troca iônica do ferro e (iv) testes de reúso do efluente tratado em diferentes processos têxteis.

3.3.1 Polimento do efluente têxtil biologicamente tratado por POAs e PEOAs

3.3.1.1 Aplicação de POAs e PEOAs, na ausência da reação Fenton, em escala laboratorial

Ao iniciar os experimentos, o banho termostatizado foi ligado em um ponto de ajuste de temperatura que permitia preservar a solução interna a 20 °C, temperatura aproximada do efluente no momento da coleta. O efluente, 2,035 L, foi inserido no sistema pelo recipiente cilíndrico de vidro e ficou recirculando por 10 min, no escuro, até que o efluente se estabilizasse na temperatura de 20 °C e estivesse completamente homogêneo no sistema. Neste ponto foi retirada uma amostra inicial de controle de 35 mL.

O início do processo se deu na adição de peróxido de hidrogênio (50-500 mg/L) para os processos de H₂O₂ e H₂O₂/UVC, sendo que este último teve a lâmpada acesa no mesmo instante da adição do peróxido de hidrogênio.

Já nos PEOAs (OA, OA-H₂O₂, OA-H₂O₂/UVC), o processo teve início quando se forneceu uma densidade de corrente constante. Para o processo OA-H₂O₂/UVC, a lâmpada foi acesa simultaneamente.

Durante as reações, o pH foi não ajustado, permanecendo sempre em torno de 7,5, e a temperatura do banho termostático foi ajustada a fim de manter a temperatura da solução em 20 °C.

Para todos os processos, amostras de 35 mL foram coletadas em intervalos de tempo determinados para avaliar o processo durante os 90 minutos de reação. Avaliou-se a concentração de peróxido, a cor em termos de Pt-Co e DFZ nos comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm, além do carbono orgânico dissolvido (COD).

Após cada reação realizada, o sistema foi limpo pela recirculação de água destilada.

O consumo específico de energia por unidade de volume (EC, kWh/m³) e por unidade de massa COD (EC_{COD}, kWh/(kg COD)) foram

calculados pelas Equações (24) e (25), respectivamente (FLOX et al., 2007):

$$EC = \frac{E_{\text{cell}} I t}{V_s} \quad (24)$$

$$EC_{\text{DOC}} = \frac{1000 E_{\text{cell}} I t}{V_s \Delta(\text{COD})_{\text{exp}}} \quad (25)$$

sendo que E_{cell} é a tensão média da célula (V), I é a corrente aplicada (A), t é o tempo de eletrólise (h), V_s é o volume da solução (L), 1000 é um fator de conversão (mg/g) e $\Delta(\text{COD})_{\text{exp}}$ é o decaimento experimental da concentração COD (mg/L).

3.3.1.1.1 Actinometria

Medidas de actinometria foram utilizadas para determinar a potência de radiação que atinge o reator de jatos do sistema em escala laboratorial de capacidade de 2,2 L, quando empregado radiação UVC.

Para isto, como o peróxido de hidrogênio pode absorver radiação UVC ($\lambda < 280$ nm), ele foi selecionado como actinômetro e o ensaio foi realizado com concentrações de 50 até 4000 mg/L de H_2O_2 em água pura, com pH de 7. Um volume de 2 L desta solução foi adicionado ao sistema e recirculado por 10 min no escuro. Depois disso, a radiação foi fornecida e as amostras foram coletadas em intervalos de tempo definidos para determinar a concentração de H_2O_2 durante 60 min.

Um modelo cinético de ordem zero foi ajustado aos dados de tempo (s) de irradiação versus concentração de H_2O_2 (mol/L) para obter a constante cinética de ordem zero ($d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$, em mol/L.s). O fluxo de fótons em Einstein/s, chamado F_0 para fins de cálculo, foi então calculado a partir da Equação (26):

$$F_0 = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \times \frac{1}{\phi} \times V \quad (26)$$

sendo que ϕ é 1,11 mol/Einstein, correspondendo ao rendimento quântico do peróxido de hidrogênio de 205 a 280 nm (GOLDSTEIN et al., 2007), e V é o volume da solução (L).

Posteriormente o fluxo de fótons é convertido para J/s pela Equação (27):

$$F_0 (\text{Einstein/s}) = F_0 (\text{J/s}) \times E \times N_A \quad (27)$$

sendo que E é a energia (J) calculada a partir da equação de Plank para 254 nm e N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

3.3.1.2 Aplicação de POAs e PEOAs, com reação Fenton, em escala laboratorial

Ao iniciar os experimentos, o banho termostatzado foi ligado em um ponto de ajuste de temperatura que permitia preservar a solução interna a 20 °C. Um volume de 2,12 L de efluente foi adicionado ao recipiente cilíndrico de vidro e foi homogeneizado por recirculação durante 10 min no escuro, sendo recolhida então uma amostra de controle de 40 mL. O pH foi então ajustado para 2,8, seguido por mais 10 min de recirculação no escuro para homogeneização da solução. Após este tempo, uma segunda amostra de controle de 40 mL foi coletada. Depois, adicionou-se $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obter o teor de ferro dissolvido inicial requerido e a solução foi homogeneizada durante mais 10 min no escuro e depois foi recolhida uma terceira amostra de controle de 40 mL.

A reação foi iniciada por: (i) fornecimento de uma densidade de corrente constante no processo EF, (ii) fornecimento de uma densidade de corrente constante simultaneamente com a ativação da lâmpada no processo PEF, (iii) adição de 250 mg/L de H_2O_2 nos processos Fenton, e (iv) a adição de 250 mg/L de H_2O_2 simultaneamente com a ativação da lâmpada em ensaios de PF. Durante as reações, nenhum ajuste de pH ou adição de reagente foi realizado.

Para todos os processos, amostras de 40 mL foram coletadas em intervalos de tempo diferentes para avaliar o processo de degradação nos 90 min de reação. Avaliou-se a concentração de peróxido, a concentração de ferro dissolvido total, a cor em termos de Pt-Co e DFZ nos comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm, além do carbono orgânico dissolvido (COD).

Após cada reação realizada, o sistema foi limpo com a recirculação de uma solução ácida e depois com a recirculação de água destilada.

3.3.1.3 Aplicação do processo foto-Fenton em escala piloto

Para a execução do tratamento do efluente têxtil pelo processo foto-Fenton em escala piloto, primeiramente foi feita uma limpeza do sistema com água corrente e então retirada toda a água do sistema. Então tapou-se os CPCs com uma lona preta para que a o efluente não recebesse a radiação solar na preparação do processo.

Adicionou-se então 25 L de efluente no tanque e procedeu-se a recirculação deste efluente no sistema para a completa homogeneização. O ajuste do pH foi realizado, aos poucos, até alcançar o valor de 2,8. Depois, adicionou-se $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obter o 10 mg/L de ferro dissolvido inicial e a solução foi homogeneizada por mais 10 min no escuro. Para dar início à reação foi adicionado a quantidade de peróxido de hidrogênio necessária para se obter uma concentração de 80 mg/L e foi retirada a lona que cobria os CPCs.

A reação ocorreu até a extinção do peróxido de hidrogênio, quando então o efluente foi coletado e guardado para o processo posterior de troca iônica em sistema contínuo.

Outra reação, da mesma forma descrita acima, foi realizada para se obter um volume maior de efluente tratado para o ensaio de troca iônica.

3.3.2 Caracterização das biomassas

3.3.2.1 Digestão das biomassas

Para determinar a quantidade de metais alcalinos (Na^+ e K^+), metais alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e de ferro presente nas algas brutas, foi realizada a digestão destas biomassas.

Para isto, 0,5 g da amostra de biomassa foi adicionada aos tubos digestores contendo 5,0 mL de água ultrapura, 4,0 mL de HNO_3 e 12,0 mL de HCl . Os tubos digestores, com os condensadores acoplados, foram colocados no digestor (VELP Científica, DK6), e então a temperatura foi elevada a 150 °C e mantida por 2 h. Em seguida, as amostras foram deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente. As amostras digeridas foram então filtradas através de filtros de fibra de vidro (VWR, 1,2 μm) em um sistema de filtração a vácuo e seu volume foi ajustado para 50 mL, em balões volumétricos, com adição de água ultrapura. Os testes foram realizados em duplicata.

As concentrações dos metais nas amostras digeridas foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

3.3.2.2 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada por meio de um sistema de titulação automática (Metrohm, 702 SM Titrimo). Este titulador é constituído por uma célula termostaticada, três buretas e um módulo agitador (Metrohm, 728 Stirrer) (Figura 18). O eletrodo de pH (Metrohm

6.0255.100) foi calibrado com soluções tampão de pH 1,00, 4,01, 7,00 e 9,00.

Para cada titulação, 0,25 g de alga foi adicionada em 50 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L e, então, essa suspensão foi levada para a célula de titulação termostática a 25 °C. Em seguida, a suspensão foi acidificada até pH 2,0 com HCl 0,1 mol/L e agitada por 5 horas para equilibrar e estabilizar o pH da superfície da biomassa e da solução. Após esse tempo, o pH foi conferido e ajustado para 1,98.

Figura 18 – Titulador automático com módulo de agitação.



Uma vez que as soluções de base são facilmente contaminadas com CO₂, N₂ foi borbulhado durante 20 min na célula para remover o CO₂ da solução.

A titulação foi efetuada com adições de 0,02 mL de uma solução 0,1 mol/L de NaOH à célula, até pH 10,5, enquanto a suspensão foi agitada sob atmosfera de nitrogênio. Foi considerado o equilíbrio, entre cada uma das adições, quando o *drift* apresentava valor inferior a 0,5 mV/min ou quando o intervalo entre as adições de NaOH transpõe 30 min.

Os dados de volume de base adicionado e de pH foram obtidos em modo contínuo.

A solução de NaOH utilizada foi padronizada através da titulação de uma solução de hidrogenofalato de potássio com concentração

conhecida. Por sua vez, a solução de HCl foi padronizada por titulação com a solução de NaOH.

Para a quantificação dos grupos funcionais, foi utilizado um modelo heterogêneo adaptado de Vilar et al. (2009). Considerando três grupos funcionais predominantes e assumindo uma distribuição quase gaussiana das constantes de afinidade, como sugerido por Sips (1948), a carga superficial da biomassa (Q_H), em mmol/g, pode ser obtida pela Equação (28):

$$Q_H = \frac{Q_{max,1}}{1 + (K'_{H,1}C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{max,2}}{1 + (K'_{H,2}C_H)^{m_{H,2}}} + \frac{Q_{max,3}}{1 + (K'_{H,3}C_H)^{m_{H,3}}} \quad (28)$$

sendo que $Q_{max,i}$ é a concentração máxima de cada grupo funcional (mmol/g; $i = 1$ para grupos ácidos com pK_a entre 1 e 3, $i = 2$ para grupos ácidos com pK_a entre 3 e 5 e $i = 3$ para grupos básicos com $pK_a > 5$); $K'_{H,i}$ corresponde valor médio da distribuição de afinidades do próton (L/mol), que determina a posição das distribuições de afinidade ao longo do eixo $\log K_{H,i}^{int}$ ($K_{H,i}^{int}$ é a constante de afinidade de prótons intrínseca em cada sítio de ligação i); C_H é a concentração de prótons em solução (mol/L); e m_H é uma medida da heterogeneidade global, em que se inclui a heterogeneidade química e as repulsões eletrostáticas e pode ter valores entre 0 e 1, que representam uma largura infinita e uma largura nula, respectivamente.

3.3.3 Ensaios de troca iônica em batelada

Os estudos de troca iônica em batelada com solução pura de ferro foram realizados para as algas vermelhas *Gracilaria cervicornis* e *Gracilaria caudata*, e para as algas marrons *Ascophyllum nodosum*, *Fucus spiralis*, *Laminaria hyperborea* e *Pelvetia canaliculata*, todas em sua forma protonada.

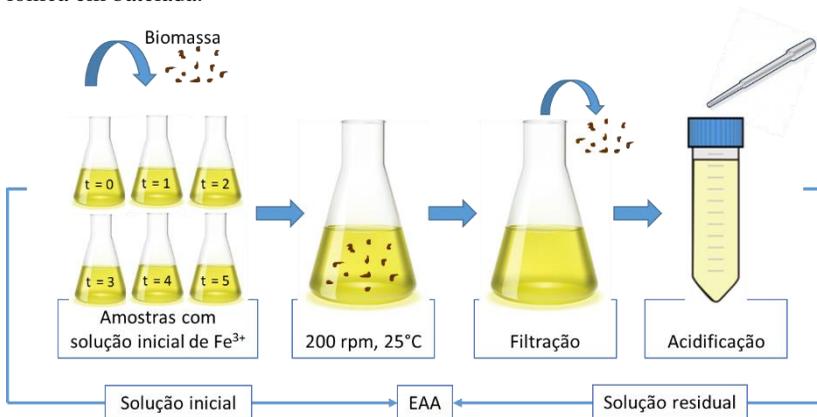
Já nos experimentos realizados com o efluente final do processo foto-Fenton, foi utilizada a alga, em sua forma protonada, que mostrou os melhores resultados em relação à afinidade com o ferro e à capacidade de troca iônica, a alga marrom *Laminaria hyperborea*.

3.3.3.1 Cinética de troca iônica

Para os ensaios cinéticos com solução pura foi preparada uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água ultrapura, cujo pH foi ajustado para 2,8, sendo que durante o experimento não foi realizado nenhum ajuste de pH.

Em vários Erlenmeyers, uma concentração conhecida de biomassa (1 g/L) é colocada em contato com a solução de Fe^{3+} com uma concentração inicial (C_0) de aproximadamente 5 mg/L, sob as condições de 25 °C e 200 rpm. As amostras foram então coletadas (cada frasco de Erlenmeyer corresponde a uma amostra) em intervalos de tempo predeterminados até 24 h, filtradas através de filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm (Specanalítica) e o pH final foi medido. Em seguida, as amostras foram acidificadas com HNO_3 concentrado e a concentração residual de ferro foi quantificada por EAA. Uma representação esquemática do processo descrito é apresentada na Figura 19.

Figura 19 – Representação esquemática do experimento de cinética de troca iônica em batelada.



Os testes cinéticos com o efluente foram realizados do mesmo modo que os ensaios cinéticos descritos acima, utilizando-se apenas o efluente no lugar da solução pura.

A fim de analisar mais detalhadamente o mecanismo de troca iônica entre a alga e íons de ferro, um teste cinético de longo prazo usando solução pura ($C_0 = 20 \text{ mg Fe/L}$ e pH 2,8) foi realizado. Foi utilizada a alga *Laminaria hyperborea* em duas diferentes doses: 0,25 e 1,0 g/L. As amostras foram coletadas com intervalo de dois dias até o décimo oitavo

dia e, em seguida, uma última amostra foi coletada no trigésimo terceiro dia.

Vilar et al. (2012) formularam um modelo matemático para descrever a cinética no sistema em batelada, usando a aproximação LDF. O balanço de massa para cada íon no reator batelada é dado pela Equação (29).

$$V \frac{dCb_j}{dt} + W \frac{d\langle q_j \rangle}{dt} = 0 \quad (29)$$

sendo que V é o volume da fase líquida no reator, Cb_j é a concentração do metal j na fase fluida, W é a massa de alga e $\langle q_j \rangle$ é a concentração média do metal j na fase sólida. Considerando a concentração média de espécies metálicas no interior da partícula, obtêm-se a Equação (30).

$$\frac{d\langle q_j \rangle}{dt} = k_{p,j} \times a_p [q_j^* - \langle q_j \rangle] \quad (30)$$

E considerando um perfil parabólico dentro da partícula, tem-se a Equação (31):

$$k_{p,j} \times a_p = \frac{D_{h,j}}{3R^2} = \frac{3}{\tau_{d,j}} \quad (31)$$

sendo que $k_{p,j}$, a_p , $D_{h,j}$, R e $\tau_{d,j}$ são, respectivamente, o coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies j (cm/s), a área específica da partícula (1/cm), a difusividade homogênea do metal i no bioissorvente (cm²/s), a metade da espessura da partícula de biomassa (cm) e a constante de tempo para a difusão de espécies i na partícula (s). Já q_j^* é a concentração de equilíbrio na fase sólida (mmol/g).

Quando a isoterma de equilíbrio apresentou uma forma linear, a Equação (30) foi resolvida e os parâmetros obtidos ajustando o modelo aos resultados experimentais, minimizando a soma do quadrado dos resíduos no Microsoft Excel (2010) com o auxílio da ferramenta *Solver*.

Já quando a isoterma de equilíbrio obtida foi Langmuir, devido à complexidade deste caso, o sistema de equações juntamente com as condições iniciais foram resolvidas em MATLAB usando a função interna ode45 e o parâmetro $k_{p,j} \times a_p$ foi estimado pela função interna fmincon que é utilizada para otimização não linear.

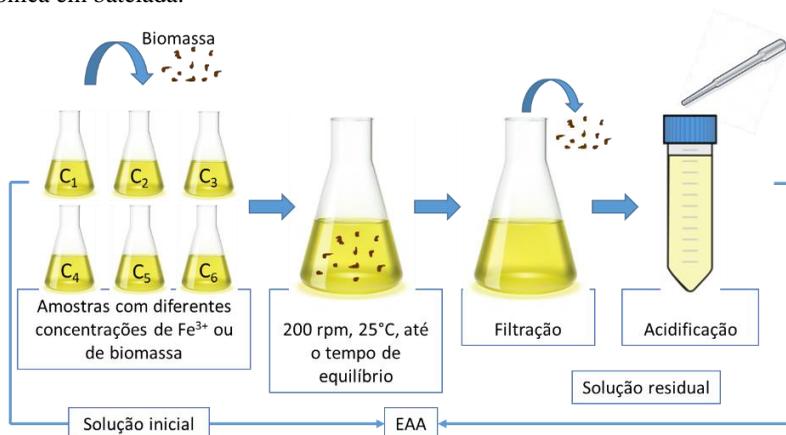
3.3.3.2 Equilíbrio de troca iônica

Para os ensaios de equilíbrio com solução pura usou-se soluções de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água ultrapura, cujo pH foi ajustado para 2,8, sendo que durante o experimento não foi realizado nenhum ajuste de pH.

Em Erlenmeyers foram colocados em contato a solução de ferro e a biomassa, sob as condições de 25 °C e 200 rpm. Os dados foram obtidos, em duplicata, através de dois testes diferentes: variando a C_0 de 2,5 a 20 mg/L com dose de alga fixada em 1,0 g/L e variando a dose de alga de 0,25 a 1,0 g/L com C_0 fixa em 20 mg/L. Depois que o sistema atingiu o equilíbrio, as amostras foram coletadas, filtradas através de filtros de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm (Specanalítica) e o pH final foi medido. As amostras foram então acidificadas com HNO_3 concentrado e tiveram suas concentrações residuais mensuradas por EAA. Uma representação esquemática do processo descrito é apresentada na Figura 20.

Para o ensaio de equilíbrio com o efluente, variou-se apenas a concentração da biomassa de 0,125 a 6,0 g/L.

Figura 20 - Representação esquemática do experimento de equilíbrio de troca iônica em batelada.



3.3.4 Ensaios de troca iônica em sistema contínuo

Para os ensaios de troca iônica em sistema contínuo foi utilizada a alga *Laminaria hyperborea*, em sua forma protonada. O empacotamento da coluna foi realizado com a alga hidratada. Para isto, uma massa

conhecida de alga seca foi imersa em água destilada a pH 2,8 e submetida ao vácuo por 3 h para a remoção do ar presente dentro das partículas. Esta alga hidratada foi então introduzida cuidadosamente na coluna, de forma a não permitir a formação de bolhas no leito e permitir a remoção das bolhas formadas.

Após esta fase inicial, água destilada (pH 2,8) foi bombeada pela coluna para que fosse feito o ajuste da vazão. E então a alimentação procedeu-se a alimentação desejada.

O ensaio com o efluente já tratado pelo processo com reação de Fenton foi realizado empacotando-se a coluna com 27,2 g de alga, obtendo-se uma altura de leito de 26,5 cm. O caudal utilizado foi de 2,5 mL/min. Para retirar o ferro do efluente foi necessário passar o efluente por duas colunas, o residual da primeira coluna foi utilizado como alimentação para a segunda coluna. A segunda coluna foi similar a primeira, com a mesma quantidade de biomassa e mesmo empacotamento.

Já o ensaio com solução pura de ferro (Fe^{3+}) foi realizado em uma coluna empacotada com 23 g de alga e uma altura de leito de 19,5 cm. A alimentação foi realizada com uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada, com uma concentração de aproximadamente 2,8 mg Fe^{3+}/L , a uma vazão de 10 mL/min. O primeiro ciclo desta coluna foi interrompido após se obter na saída da coluna a mesma concentração da alimentação. Em seguida, procedeu-se a eluição da coluna em contrafluxo (fluxo descendente) com uma solução de HCl 1,0 M e vazão de 10 mL/min. A etapa de eluição foi realizada até a concentração de saída ser aproximadamente zero. Então, a coluna foi regenerada ao se passar água destilada pela coluna, em fluxo ascendente, até o pH de saída ser aproximadamente 2,8. Após a etapa de regeneração, um novo ciclo de saturação com a solução de ferro foi realizado até a concentração de saída da coluna atingir a concentração de alimentação.

A vazão de alimentação das colunas foi controlada periodicamente com uma proveta e um cronômetro durante todo o período de ensaio.

3.3.5 Testes de reúso

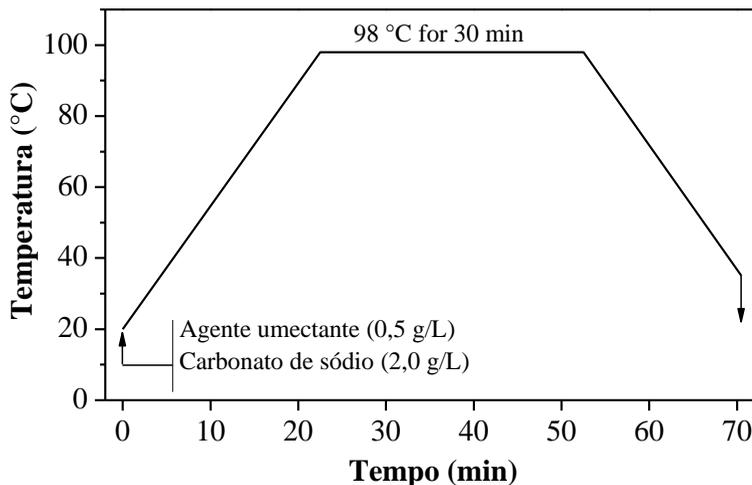
Os testes de reúso foram realizados no Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e Vestuário (CITEVE) em Vila Nova de Famalicão, Portugal e englobam os processos de lavagem, branqueamento e tingimento que foram realizados em um equipamento Mathis Labomat BFA (Werner Mathis AG), de acordo com os procedimentos apresentados na Figura 21, Figura 22 e Figura 23.

Os substratos têxteis utilizados nos ensaios de reúso foram malhas 100 % algodão nos processos de purga alcalina e alveijamento e tecido plano 100 % algodão no processo de tingimento. Para o processo de purga alcalina foi utilizada a malha na forma crua, enquanto que para o processo de tingimento o substrato têxtil se encontrava já pré-alvejado. Para o processo de alveijamento, a malha crua foi tratada anteriormente pelo processo de purga alcalina.

As amostras utilizadas em um mesmo processo são oriundas de um mesmo lote, de modo a garantir a padronização dos corpos de prova quanto ao tipo de fio, gramatura, cor e hidrofiliidade.

Os reagentes usados nos ensaios de reúso são de grau técnico e foram apresentados na Tabela 13. Os tipos de corantes e suas concentrações aplicados no tingimento, bem como as concentrações de cloreto de sódio e carbonato de sódio estão apresentadas na Tabela 14.

Figura 21 – Esquema do processo experimental de purga.



A fim de se avaliar a possibilidade de reúso do efluente têxtil, foi utilizado como banho, na razão de banho de 1:10 (kg:L): (i) o efluente têxtil bruto (somente tratado pelo processo biológico na estação de tratamento); (ii) o efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC ($[H_2O_2]_0$ de 200 mg/L) após 20 min de reação (tempo após à obtenção do limite de descarte de 75 mg Pt-Co/L), (iii) após 30 min e (iv) após 45 min de reação; e (v) o efluente tratado por PF solar ($[H_2O_2]_0$ de 80 mg/L e $[Fe^{2+}]_0$ de 10 mg/L) seguido pelo processo contínuo de troca catiônica (um sistema de coluna de leito fixo em série com *Laminaria hyperborea*

protonada). Considerou-se como padrão, as amostras que foram processadas com água padrão do CITEVE.

Figura 22 – Esquema do processo experimental de alveamento.

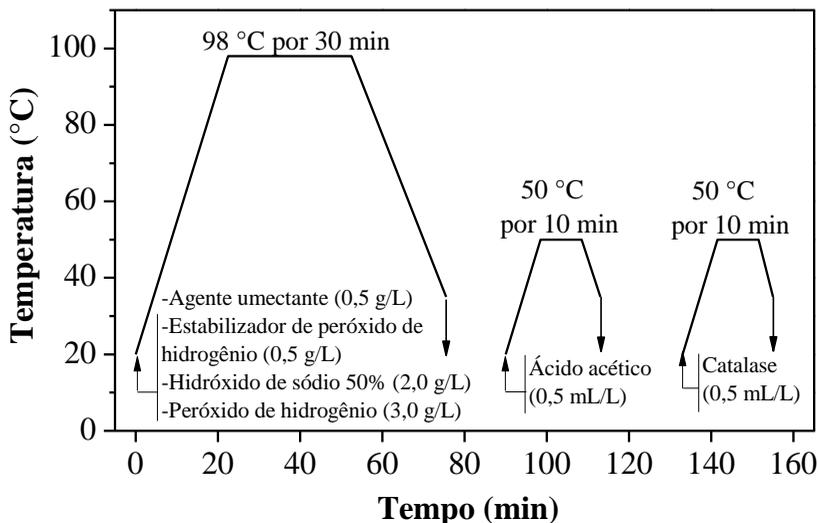
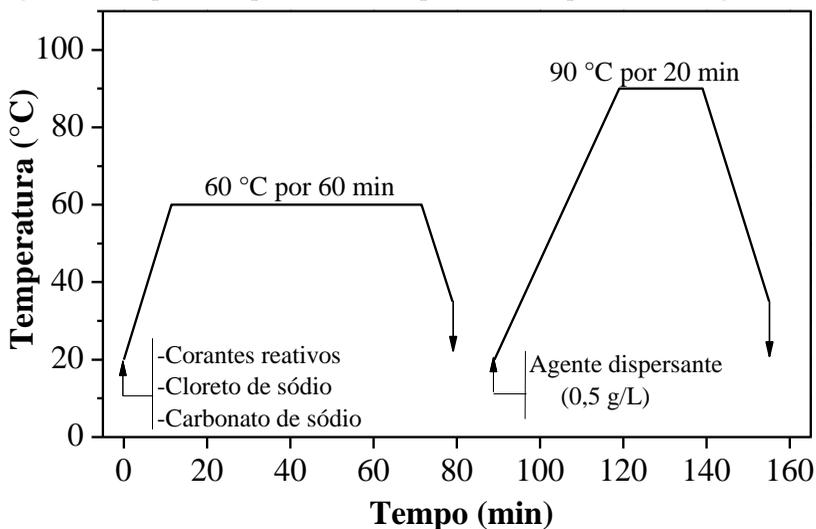


Figura 23 – Esquema do procedimento experimental do processo de tingimento.



Os efluentes tratados com o processo H_2O_2/UVC apresentam um conteúdo residual de peróxido de hidrogênio, sendo este contabilizado e considerado no cálculo da adição deste reagente no processo de alvejamento. Já para o processo de tingimento o peróxido de hidrogênio foi removido pela adição da catalase (0,5 g/L) antes de sua aplicação.

O efluente tratado pelo processo PF seguido pela troca iônica não apresenta residual de peróxido de hidrogênio.

Tabela 14 - Reagentes utilizados no processo de tingimento.

Reagentes	Especificação	Concentração
	Remazol Brilliant Blue R	0,3
Corantes reativos (%)	Remazol Brilliant Yellow 4GL	0,23
	Remazol Red	0,15
Cloreto de sódio (g/L)	-	20
Carbonato de sódio (g/L)	-	2,5

O desempenho do reúso no processo de purga foi avaliado em termos de hidrofiliidade e desvio de cor em relação ao padrão, enquanto que o processo de alvejamento foi avaliado em termos de hidrofiliidade e grau de branco, e o desempenho dos tingimentos foi avaliado em termos de desvio de cor em relação ao padrão.

3.3.4.1 Hidrofiliidade

O teste de hidrofiliidade realizado é adaptado da norma NBR 13.000 (ABNT, 1993).

O método consiste em determinar o tempo necessário que uma gota de água destilada (20 ± 2 °C) leva para ser absorvida pelo tecido. Para isto, fixa-se o tecido em um bastidor de bordado e posiciona-se uma bureta a 40 mm da superfície do tecido. O tempo de formação da gota deve ser de 5 s. O cronômetro foi acionado no momento em que a gota tocou a malha e cessado quando a água foi absorvida. O resultado foi a média de 5 ensaios consecutivos, em diferentes áreas da malha, tanto no centro como nas laterais.

3.3.4.2 Grau de branco

O grau de branco, ou grau de alvura, foi determinado nos corpos de prova submetidos ao processo de purga alcalina e alvejamento, usando um espectrofotômetro de re-emissão com lâmpada padrão, modelo

CM3600d, marca Minolta, usando cerâmica branca como padrão de calibração.

O grau de branco de cada amostra foi medido três vezes em diferentes partes da superfície do tecido.

3.3.4.3 Desvio de cor

O desempenho do tingimento foi avaliado em termos de diferença de cor em relação a um padrão (ΔE^*) (amostra tingida com água da torneira). O ΔE^* é um valor único que leva em conta as diferenças entre L^* , a^* e b^* de uma amostra e um padrão previamente estabelecido de acordo com a Equação (32):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (32)$$

A coordenada L^* se refere à luminância, assumindo valores de 0 (preto) a 100 (branco). A coordenada a^* se estende do verde (-120*) ao vermelho (+120*). A coordenada b^* se estende do azul (-120*) ao amarelo (+120*). As medições de cor foram realizadas num espectrofotômetro Konica Minolta (modelo CM 3600A). O valor de cor aplicado foi a média de três medidas em diferentes partes da superfície do tecido.

3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

3.4.1 Determinação da temperatura, do pH e da condutividade

A temperatura, a condutividade e o pH do efluente foram determinados no local de coleta através do analisador multiparâmetro Hanna HI 9828 pH/ORP/EC/OD.

Já as medidas de pH realizadas nos testes de biossorção foram realizadas com o pHmetro Hanna Instruments 4522, nos testes em Portugal, e com o pHmetro AZ 86505, nos testes no Brasil.

3.4.2 Espectrofotometria UV/Vis

A técnica de espectrofotometria UV/VIS foi utilizada para obter o espectro de absorção UV/VIS do efluente têxtil e para determinar a concentração do peróxido de hidrogênio e dos íons Fe (II) e Fe (total). Estas análises foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro

VWR UV-6300PC em Portugal. No Brasil também foram realizadas análises dos íons de ferro com o auxílio do espectrofotômetro visível Pró-Análise V-1200.

3.4.2.1 Concentração do peróxido de hidrogênio

A avaliação da concentração de H_2O_2 durante os processos oxidativos avançados foi realizada pelo método de metavanadato (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Este método baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido de hidrogênio reage com o metavanadato em meio ácido. O conteúdo de H_2O_2 é, assim, quantificado com base na absorbância detectada por espectrofotometria a 450 nm.

3.4.2.2 Concentração do Fe^{2+} e de Fe^{Total}

A concentração de ferro dissolvido foi determinada pelo método colorimétrico com 1,10-fenantrolina (ISO ISO 6332, 1988). Este método baseia-se na complexação do íon Fe^{2+} com este composto, originando um complexo colorido que é detectado através da medição da absorbância a 510 nm. Para a determinação do ferro total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) é realizada uma redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+} com adição de ácido ascórbico.

No caso de amostras com cor, realiza-se uma leitura prévia da absorbância da amostra em “branco” a 510 nm, ou seja, sem a adição de 1,10-fenantrolina.

3.4.2.3 Determinação da cor

Dois métodos distintos foram utilizados para a medição de cor: (i) o método de platina-cobalto (Pt-Co); (ii) o método de coeficiente de cor (DFZ).

No método Pt-Co a determinação da cor é realizada ao se obter o valor da absorbância da amostra no comprimento de onda de 400 nm. Este valor então é utilizado para se obter a cor, em mg/L de Pt-Co, através da interpolação com a curva de calibração (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005).

Já o método DFZ, segue a norma alemã DIN ISO DIN EN ISO 7887, 2012, na qual se realizam as medidas de absorbância em três diferentes comprimentos de onda – 436, 525 e 620 nm – e o coeficiente de absorção é determinado de acordo com a Equação (33).

$$DFZ_y = 100 \times \left(\frac{E_y}{d} \right) \quad (33)$$

onde, E_y é a absorvância no comprimento de onda y e d é o caminho ótico em cm.

3.4.2.4 Determinação da absorvância específica de luz ultravioleta

A absorvância UV específica ($SUVA_{254}$) é estabelecida pela medida da absorvância no comprimento de onda de 254 nm da amostra filtrada e pela sua concentração de carbono orgânico dissolvido, como expresso pela Equação (34).

$$SUVA_{254} = \frac{UV_{254 \text{ nm}} \times 100}{COD} \quad (34)$$

sendo $SUVA_{254}$ obtida em L/mg.m; $UV_{254 \text{ nm}}$ – a absorvância em 254 nm expressa em cm^{-1} ; COD – carbono orgânico dissolvido expresso em mg/L; 100 – fator de conversão de cm para m.

3.4.3 Espectroscopia de absorção atômica

A concentração dos íons metálicos analisados neste trabalho foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com chama (EAA) (GBC 932 Plus, Perkin Elmer, nos trabalhos realizados em Portugal e AA-6300, Shimadzu, nos trabalhos realizados no Brasil). Para isto, foram utilizadas curvas de calibração elaboradas com as soluções padrões apresentadas na Tabela 12.

Para as análises, as amostras foram filtradas com filtro de membrana de acetato de celulose (0,45 μm , Specanalitica). Todas as análises foram realizadas conforme as condições operacionais expostas na Tabela 15. Para comprimentos de onda inferiores a 350 nm foi utilizada a correção de fundo com lâmpada de Deutério.

Para minimizar as interferências de ionização, foram adicionadas diferentes supressores nas amostras. Nas análises dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , foi adicionado La_2O_3 (5,86% m/v) à amostra a ser analisada (1 mL La_2O_3 para 10 mL de solução). Já nas análises dos íons K^+ e Na^+ , foram adicionados NaCl (0,50% m/v) e KCl (0,38% m/v), respectivamente, às soluções a serem analisadas.

Tabela 15 - Condições operacionais do EAA usadas para a análise dos metais.

Espectrofotômetro Perkin Elmer GBC-932 Plus					
Metal	Comprimento de onda (nm)	Intensidade de corrente (mA)	Largura da fenda (nm)	Tipo de chama	Limite de detecção (mg/L)
Na	330,2	5,0	0,5	Ar- C ₂ H ₂	0,02
K	769,9	5,0	0,5	Ar- C ₂ H ₂	0,02
Ca	422,7	5,0	0,5	Ar- C ₂ H ₂	3
Mg	202,6	3,0	1,0	Ar- C ₂ H ₂	0,3
Cu	324,7	3,0	0,5	Ar- C ₂ H ₂	0,06
Ni	232,0	4,0	0,2	Ar- C ₂ H ₂	0,2
Zn	213,9	5,0	0,5	Ar- C ₂ H ₂	0,07
Cd	228,8	3,0	0,5	Ar- C ₂ H ₂	0,05
Pb	217,0	5,0	1,0	Ar- C ₂ H ₂	0,2
Fe	248,3	5,0	0,2	Ar- C ₂ H ₂	0,05
Mn	279,8	5,0	0,2	Ar- C ₂ H ₂	0,4
Cr	357,9	5,0	0,7	N ₂ O- C ₂ H ₂	0,1
Al	396,2	5,0	0,5	N ₂ O- C ₂ H ₂	0,1

Espectrofotômetro Shimadzu AA-6300					
Metal	Comprimento de onda (nm)	Intensidade de corrente (mA)	Largura da fenda (nm)	Tipo de chama	Limite de detecção (mg/L)
Na	330,2	10	0,2	Ar- C ₂ H ₂	1
K	766,5	8	0,7	Ar- C ₂ H ₂	0,07
Ca	422,7	10	0,7	Ar- C ₂ H ₂	0,6
Mg	285,2	8	0,7	Ar- C ₂ H ₂	0,04
Fe	248,3	12	0,2	Ar- C ₂ H ₂	0,04

A resposta do instrumento foi verificada periodicamente, utilizando as soluções padrão.

3.4.4 Carbono orgânico dissolvido e nitrogênio total dissolvido

O carbono orgânico dissolvido (COD) é obtido pela diferença entre o carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI). Estes dois parâmetros foram obtidos por Espectrofotometria Não Dispersiva de Infravermelho (Non-Dispersive Infrared - NDIR) em um analisador de TC-TOC-TN equipado com amostrador ASI-V automático (Shimadzu, modelo TOC-VCSN). O CT foi determinado pela combustão catalítica a 680 °C enquanto que CI foi mensurado pela acidificação. A calibração foi feita por soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (carbono total) e uma mistura de bicarbonato de sódio/carbonato de sódio (carbono inorgânico).

O nitrogênio total dissolvido (NT) foi medido no mesmo analisador acoplado com uma unidade de TMN-1 (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) por decomposição térmica, sendo a calibração realizada com soluções padrão de nitrato de potássio.

As amostras foram filtradas antes das análises com filtros de Nylon 0,45 µm (Whatman).

3.4.5 Fósforo total

O fósforo total foi determinado fotometricamente de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* – método 4500 P E (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005), usando os kits Spectroquant® da Merck (ref: 114543), um termorreator WTW CR4200 e um espectrofotômetro Merck Spectroquant® Pharo 100.

3.4.6 Íons inorgânicos

Íons inorgânicos foram mensurados por cromatografia iônica.

Os ânions cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}) foram determinados pela injeção de 10 µL das amostras em um Dionex ICS-2100 LC equipado com uma coluna IonPac® AS11-HC 250 mm × 4 mm a 30 °C e um supressor auto-regenerador de ânions (ASRS® 300, 4 mm) sob eluição isocrática de NaOH 30 mM a uma vazão de 1,5 mL/min.

Já os cátions sódio (Na^+), amônio (NH_4^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) foram quantificados pela injeção de 25 L das amostras em um Dionex DX-120 LC equipado com uma coluna IonPac® CS12A 250 mm × 4 mm à temperatura ambiente e um supressor auto-regenerador de cátions (CSRS® Ultra II, 4 mm) sob eluição isocrática de ácido metanossulfônico 20 mM a uma vazão de 1,0 mL/min.

3.4.7 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO foi mensurada fotometricamente de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* – metodologia 5220 D (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005), pela oxidação com dicromato de potássio, usando os kits Spectroquant® da Merck (ref: 114541), um termorreator WTW CR4200 e um espectrofotômetro Merck Spectroquant® Pharo 100.

Já a determinação da DBO₅ foi realizada de acordo com os *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*, método 5210 B, utilizando um sistema manométrico OXITOP® (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005).

3.4.8 Determinação da alcalinidade

A alcalinidade foi avaliada por titulação com ácido sulfúrico até pH 4,5, conforme o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* – método 2320D (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005).

Para o ensaio foi montado um sistema que consistia de um becker contendo 100 mL de amostra sob agitação magnética, um medidor de pH, cujo eletrodo se encontrava imerso na amostra, e uma bureta contendo solução de H₂SO₄ previamente padronizada.

Adicionou-se a solução de ácido sulfúrico até a amostra atingir pH 4,5. Com o volume de ácido necessário para atingir este pH conhecido, pode-se determinar a alcalinidade total pela Equação (35).

$$\text{Alcalinidade} = \frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4} \times 50.000}{V_{amostra}} \quad (35)$$

sendo que a alcalinidade é dada em mg/L, $M_{H_2SO_4}$ é a molaridade do ácido sulfúrico, $V_{H_2SO_4}$ é o volume de ácido gasto e $V_{amostra}$ é o volume de amostra utilizado.

A solução de NaOH utilizada para a padronização do ácido sulfúrico foi previamente padronizada com uma solução de biftalato de potássio.

3.4.9 Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV)

Os sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos voláteis foram determinados de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* – método 2540 B e método 2540 E, respectivamente (CLESCERI; GREENBERG; EATON, 2005).

Para o procedimento, os filtros de fibra de vidro (1,5 µm) foram identificados e preparados por meio da filtração de 20 mL de água destilada, seguida de calcinação em mufla (Nabertherm LE 14/11) a 550 °C por 2 horas e arrefecimento em dessecador. Após estas etapas, os filtros foram pesados (M_0) e então utilizados para a filtração de uma quantidade de amostra suficiente para se obter uma massa residual entre 2,5 e 200 mg. Depois da filtração, os filtros foram secos em estufa a 105 °C até que a massa fosse constante e então arrefecidos em dessecador para posterior pesagem (M_1). Após isto, os filtros foram submetidos à calcinação em mufla a 550 °C até que a massa fosse constante e então arrefecidos em dessecador para pesagem final (M_2).

O cálculo para a determinação do teor dos sólidos suspensos totais e dos sólidos suspensos voláteis foram realizados utilizando a Equação (36) e a Equação (37), respectivamente.

$$SST = \frac{M_1 - M_0}{V} \quad (36)$$

$$SSV = \frac{M_2 - M_0}{V} \quad (37)$$

sendo que o teor de SST e SSV é dado em mg/L e V é o volume de amostra filtrada.

3.5 MODELAGEM DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS POAS/PEOAS

Um modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi ajustado aos dados de descoloração e decaimento do COD como um modelo matemático simples para comparar quantitativamente a eficiência dos processos sob condições distintas. O modelo cinético foi ajustado por um método de regressão não-linear usando o software Fig. P para Windows da Biosoft.

As constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k_X , em min^{-1}) foram calculadas a partir da Equação (38):

$$X_t = X_0 \times e^{-k_X \times t} \quad (38)$$

sendo X_t e X_0 os valores de um determinado parâmetro após o tempo t e no tempo 0, respectivamente.

X assumiu vários parâmetros: absorvância a 400 nm, correspondente a decaimento de cor de acordo com a escala de cores Pt-Co (k_{Pt-Co}), absorvância a 436 nm, correspondente a decaimento de cor de acordo com DFZ ($k_{DFZ\ 436\ nm}$), absorvância a 525 nm para decair de cor de acordo com DFZ ($k_{DFZ\ 525\ nm}$), absorvância a 620 nm correspondendo a decaimento de cor de acordo com DFZ ($k_{DFZ\ 620\ nm}$), e COD conteúdo, correspondente à avaliação da remoção do COD (k_{COD}).

O ajuste foi realizado minimizando a soma dos desvios quadrados entre os valores experimentais e os previstos. A qualidade do ajuste foi avaliada calculando-se os desvios padrão relativos, o coeficiente de determinação (R^2) e a variação residual (S^2_R).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

O efluente objeto de estudo neste trabalho é um efluente têxtil tratado biologicamente e que foi coletado após as colunas de filtração posteriores ao tratamento biológico, não apresentando assim suspensão aparente. As principais características físico-químicas deste efluente são apresentadas na Tabela 16.

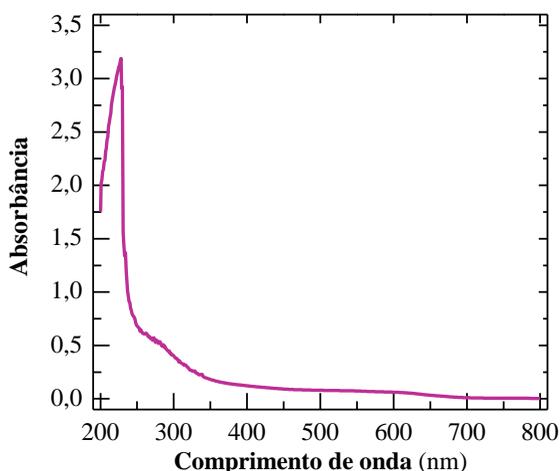
Tabela 16 – Características do efluente têxtil biologicamente tratado.

Parâmetros		Unidade	
Temperatura		°C	25,85
pH		Escala Sorënsen	7,9
Condutividade		mS/cm	2,27
Alcalinidade		mg CaCO ₃ /L	293
Potencial Redox		mV	- 19,4
Turbidez		NTU	0,85
DQO		mg O ₂ /L	65
COD		mg C/L	26
Absorbância a 254 nm			0,66
SUVA ₂₅₄		L/mg.m	2,6
Cor	DFZ _{436 nm}	m ⁻¹	8,8
	DFZ _{525 nm}	m ⁻¹	6,6
	DFZ _{620 nm}	m ⁻¹	4,6
	Escala Pt-Co	mg/L	135
SSV		mg SSV/L	3,4 ± 0,1
SST		mg SST/L	3,65 ± 0,05
Nitrogênio Dissolvido Total		mg N/L	14
Nitrato		mg N-NO ₃ /L	9,3
Nitrito		mg N-NO ₂ /L	<0,04
Amônia		mg N-NH ₄ ⁺ /L	<0,04
Fósforo Dissolvido Total		mg P/L	3,6
Cloreto		mg Cl ⁻ /L	506
Fosfato		mg P-PO ₄ ³⁻ /L	1,3
Sulfato		mg SO ₄ ²⁻ /L	112

Sódio	mg Na ⁺ /L	466
Potássio	mg K ⁺ /L	41
Magnésio	mg Mg ²⁺ /L	10
Cálcio	mg Ca ²⁺ /L	30
Cd	mg Cd/L	< L.D.
Cu	mg Cu/L	< L.D.
Cr	mg Cr/L	< L.D.
Fe	mg Fe/L	< L.D.
Ni	mg Ni/L	< L.D.
Zn	mg Zn/L	0,2
Pb	mg Pb/L	< L.D.
Al	mg Al/L	< L.D.
Mn	mg Mn/L	< L.D.

O efluente apresenta um pH quase neutro, $\approx 7,9$, e uma baixa carga orgânica (DQO = 65 mg O₂/L e COD = 26 mg C/L). Além disso, apresenta uma cor castanha amarelada clara, cujo espectro de absorção no UV-Vis é apresentado na Figura 24. Esta cor é equivalente a 135 mg Pt-Co/L, 8,8 m⁻¹ para DFZ_{436 nm}, 6,6 m⁻¹ para DFZ_{525 nm} e 4,6 m⁻¹ para DFZ_{620 nm}.

Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis do efluente têxtil biologicamente tratado.



A cor pode ser atribuída à presença de compostos orgânicos recalitrantes coloridos, uma vez que a água residuária têxtil foi previamente submetida ao tratamento biológico. Apesar da ineficácia do tratamento biológico para remoção orgânica completa, ele foi eficiente ao eliminar os compostos orgânicos biodegradáveis do efluente têxtil, uma vez que não foi detectado um valor para a DBO₅.

Conforme a legislação brasileira para descarte de água residuária em corpos hídricos, o efluente biologicamente tratado está em desacordo em um único parâmetro, a cor. Apesar de não haver especificações de limites máximos permitidos para a cor, estabelece-se que o lançamento do efluente não deverá alterar a característica original do corpo hídrico receptor. Assim, para os corpos de água das classes 2 e 3, tem-se o limite máximo de 75 mg Pt-Co/L.

O efluente também não atende aos parâmetros de cor da legislação alemã (7 m⁻¹ para DFZ_{436 nm}, 5 m⁻¹ para DFZ_{525 nm} e 3 m⁻¹ para DFZ_{620 nm}), norma comumente encontrada em estudos de degradação de cor em efluentes, por avaliar a cor em três diferentes comprimentos de onda.

No que diz respeito aos requisitos de reúso para a indústria têxtil (Tabela 6), o efluente tratado biologicamente excedeu as exigências de cor para as águas de alta, moderada e baixa qualidade, uma vez que se requer um efluente visivelmente incolor. Enquanto a cor foi o único parâmetro que foi excedido para atender às exigências de água de qualidade moderada e baixa, o cenário é diferente em termos dos requisitos de água de alta qualidade. Além da necessidade de remoção de cor, a DQO deve ser reduzida de 65 para 20-50 mg O₂/L e o pH deve ser reduzido de 7,9 para 7,5 para atingir os padrões de reutilização de água de alta qualidade. A concentração de cloreto do efluente se apresenta muito próxima da concentração requerida para água de alta qualidade (500 versus 506 mg/L). Os limites de detecção para cobre, cromo, alumínio e manganês foram superiores aos padrões de água de alta qualidade, sendo impossível avaliar a adequação da água residuária têxtil para alcançar os requisitos de reúso em termos da concentração desses metais.

4.2 POLIMENTO DO ELUENTE TÊXTIL BIOLOGICAMENTE TRATADO POR POAS/PEOAS

O tratamento do efluente têxtil, objeto de estudo neste trabalho, será analisado em duas categorias diferentes: (i) POAs e PEOAs que não fazem uso da reação de Fenton e (ii) POAs e PEOAs que fazem uso da reação de Fenton. Essa separação foi realizada pois, como se objetiva

avaliar o reúso do efluente tratado e este não pode conter ferro em solução, o efluente que for tratado por um processo que faz uso da reação de Fenton terá que passar por mais uma etapa para a retirada deste metal, o processo de troca iônica em regime contínuo.

Assim, será selecionado um tratamento que não faz uso da reação de Fenton e um que faça uso desta reação para a etapa dos experimentos de reúso.

Segundo Moreira et al. (2017), a condutividade da solução é um parâmetro chave no tratamento de efluentes por PEOAs. Desta forma, fez-se um teste inicial de tratamento do efluente com a aplicação do processo de OA. Como os resultados foram bons, não se adicionou eletrólitos ao efluente. Também não se avaliou a influência da concentração de eletrólitos, pois uma concentração mais elevada deles em solução poderia atrapalhar nos testes de reúso.

O pH do efluente não foi alterado para o tratamento com POAs e PEOAs que não utilizam a reação de Fenton. Entretanto, para os processos que fazem uso desta reação, abaixou-se o pH para 2,8, valor tido como ótimo, como visto na revisão bibliográfica, independentemente do substrato alvo.

4.2.1 POAs/PEOAs sem reação de Fenton

O polimento do efluente têxtil já tratado previamente pelo processo biológico foi avaliado aplicando-se POAs/PEOAs que não fazem uso do processo Fenton no seu tratamento. Estes processos são o H_2O_2/UVC , a oxidação anódica (OA), a oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio (OA- H_2O_2) e a oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio com radiação UVC (OA- H_2O_2/UVC).

Os experimentos de branco, aplicando somente peróxido de hidrogênio ou somente radiação UVC, tiveram remoção de cor e mineralização nulas. Desta forma, os resultados destes testes não serão exibidos.

A avaliação dos parâmetros de concentração inicial de H_2O_2 e de densidade de corrente aplicada foi realizada com os processos de H_2O_2/UVC e OA- H_2O_2/UVC , respectivamente. Após a determinação destes parâmetros, os POAs e PEOAs que não fazem uso da reação de Fenton, aplicados neste trabalho, foram comparados em termos de remoção de cor e decaimento de COD (carbono orgânico dissolvido).

4.2.1.1 Actinometria para lâmpada UVC

Ensaio actinométrico, com H_2O_2 como actinômetro, foram realizados no sistema de escala laboratorial usando a lâmpada UVC de 6W (Philips TUV G6T5).

Tabela 17 – Fluxo de fótons no sistema em escala laboratorial determinado pela actinometria com H_2O_2 , usando várias concentrações do actinômetro. Condições: 2 L de solução, lâmpada UVC de 6 W, $\text{pH} \approx 7,0$, 20°C e vazão de 40 L/h.

Concentração de H_2O_2 (mg/L)	Fluxo de fótons (W)	
50	$0,147 \pm 0,004$	
100	$0,39 \pm 0,01$	
200	$0,64 \pm 0,01$	
250	$0,77 \pm 0,01$	
500	$1,28 \pm 0,03$	
1000	$1,48 \pm 0,03$	
1500	$1,50 \pm 0,07$	
2000	$1,86 \pm 0,09$	
2500	$1,87 \pm 0,09$	
4000	$1,9 \pm 0,1$	

Avaliou-se o fluxo de fótons aferido conforme variação da concentração de H_2O_2 de 50 até 4000 mg/L. Os resultados apresentados na Tabela 17 revelam que a potência de radiação cresce com o aumento da concentração do H_2O_2 até a concentração de 2000 mg/L, quando, mesmo aumentando a concentração de H_2O_2 , a potência de radiação se mantém constante.

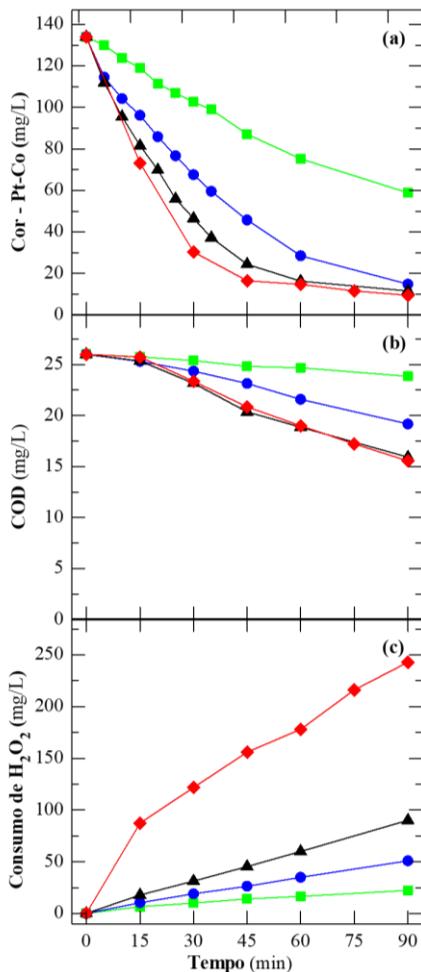
Para garantir a absorção completa dos fótons, a aplicação de uma concentração de 2500 mg/L de H_2O_2 foi considerada ideal para experimentos de actinometria. Desta forma, pode-se aferir um fluxo de fótons de $1,87 \pm 0,09$ W para o sistema de escala laboratorial usando a lâmpada UVC.

4.2.1.2 Influência da concentração de H_2O_2 no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$

A degradação da cor do efluente foi avaliada aplicando-se diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (50, 100, 200 e 500 mg/L). A Figura 25a revela que a descoloração, em termos de Pt-Co, se dá de forma

mais rápida conforme a concentração inicial de peróxido de hidrogênio aumenta. No entanto, de 200 para 500 mg/L de H_2O_2 , a melhoria na descoloração do efluente foi pequena, obtendo uma constante cinética (k_{Pt-Co}) somente 1,2 vezes maior (Tabela 18) e uma descoloração similar a partir dos 60 min de reação.

Figura 25 – Influência da concentração inicial de H_2O_2 na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD e (c) no consumo de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil pelo processo H_2O_2/UVC no sistema em escala laboratorial com $[H_2O_2]_0$ de 50 (■), 100 (●), 200 (▲) e 500 (◆) mg/L. Outras condições: lâmpada UVC de 6W, $pH \approx 7,5$, $20^\circ C$ e vazão de 40 L/h.



Ao aumentar-se o comprimento de onda a ser estudado, de 400 nm (Pt-Co) para 436, 525 e 620 nm, observa-se que as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem apresentam relações similares de acréscimo na eficiência, para todos os comprimentos de onda avaliados, conforme se incrementa a concentração de peróxido de hidrogênio. A constante obtida nas reações com 500 mg/L de H₂O₂ é cerca de 1,2 vezes maior que a obtida com 200 mg/L de H₂O₂, que é cerca de 1,5 vezes maior que a obtida com 100 mg/L de H₂O₂, que por sua vez é cerca de 2,2 vezes maior que a obtida nas reações com 50 mg/L de H₂O₂. No entanto, a cor foi mais facilmente removida nos comprimentos de onda maiores, ocasionando $k_{Pt-Co} < k_{DFZ\ 435\ nm} < k_{DFZ\ 525\ nm} < k_{DFZ\ 620\ nm}$, como pode ser observado na Tabela 18 e Tabela 19.

Tabela 18 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a descoloração do efluente, no parâmetro da legislação brasileira (k_{Pt-Co}), calculadas nas condições da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.

		Remoção da cor		
		k_{Pt-Co} ($10^{-3}\ min^{-1}$)	S^2_R (mg^2/L^2)	R^2
H₂O₂/UVC	50	9,2 ± 0,1	22	0,996
usando diferentes	100	23,6 ± 0,5	60	0,996
[H₂O₂]₀	200	34,8 ± 0,7	67	0,996
(mg/L)	500	43 ± 3	164	0,987
OA-H₂O₂/UVC	10	9,0 ± 0,5	266	0,960
usando diferentes	50	26 ± 1	305	0,982
densidades de	75	34 ± 1	147	0,992
corrente (mA/cm²)	100	43 ± 1	108	0,994
OA-H₂O₂				
usando uma densidade de		- ^a	- ^a	- ^a
corrente de				
75 mA/cm²				
OA				
usando uma densidade de		- ^a	- ^a	- ^a
corrente de 75 mA/cm²				

^a Sem ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais.

Tabela 19 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a degradação da cor, nos parâmetros da norma alemã DIN ISO: 7887/2012 ($k_{DFZ,436\text{ nm}}$, $k_{DFZ,525\text{ nm}}$, $k_{DFZ,620\text{ nm}}$), calculadas nas condições da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.

		Degradação da cor								
		$k_{DFZ,436\text{ nm}}$ (10^{-3} min^{-1})	S^2_R (m^{-2})	R^2	$k_{DFZ,525\text{ nm}}$ (10^{-3} min^{-1})	S^2_R (m^{-2})	R^2	$k_{DFZ,620\text{ nm}}$ (10^{-3} min^{-1})	S^2_R (m^{-2})	R^2
H₂O₂/UVC usando diferentes [H₂O₂]₀ (mg/L)	50	13,0 ± 0,1	0,05	0,999	19,7 ± 0,3	0,08	0,997	30,3 ± 0,5	0,06	0,997
	100	31,5 ± 0,6	0,2	0,997	44,5 ± 0,9	1	0,996	61 ± 2	0,1	0,994
	200	47,2 ± 0,9	0,2	0,997	67 ± 1	0,09	0,998	89 ± 2	0,06	0,997
	500	58 ± 3	0,4	0,994	78 ± 4	0,1	0,997	92 ± 3	0,03	0,998
OA-H₂O₂/UVC usando diferentes densidades de corrente (mA/cm²)	10	11,8 ± 0,6	1	0,965	14,9 ± 0,9	1	0,960	19 ± 1	0,7	0,960
	50	33 ± 2	1	0,983	41 ± 2	0,9	0,983	54 ± 2	0,3	0,990
	75	45 ± 1	0,6	0,992	55 ± 2	0,5	0,989	75 ± 3	0,2	0,994
	100	57 ± 2	0,5	0,994	68 ± 3	0,5	0,990	95 ± 3	0,1	0,995
OA-H₂O₂ usando uma densidade de corrente de 75 mA/cm²		- ^a	- ^a	- ^a	23 ± 1	2	0,927	41 ± 2	0,3	0,985
OA usando uma densidade de corrente de 75 mA/cm²		50 ± 4	4	0,932	70 ± 5	2	0,955	142 ± 9	0,3	0,985

^a Sem ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais.

Em termos de COD (Figura 25b), crescentes remoções foram atingidas com o aumento do teor de peróxido de hidrogênio até 200 mg/L, porém entre 200 e 500 mg/L de H₂O₂ a redução no COD foi bastante similar.

Tabela 20 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a remoção do COD (k_{COD}), calculadas nas condições da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, e a variação residual (S^2_{R}) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.

		Remoção do COD		
		k_{COD} (10^{-4} min^{-1})	S^2_{R} (mg^2/L^2)	R^2
H₂O₂/UVC	50	9,35 ± 0,03	0,05	0.985
usando diferentes	100	30,5 ± 0,2	1	0.964
[H₂O₂]₀	200	51,6 ± 0,3	3	0.965
(mg/L)	500	52,0 ± 0,3	5	0.952
OA-H₂O₂/UVC	10	6,79 ± 0,06	0,2	0.908
usando diferentes	50	41,6 ± 0,3	3	0.952
densidades de	75	44,5 ± 0,4	5	0.933
corrente (mA/cm²)	100	52,3 ± 0,4	4	0.956
OA-H₂O₂				
usando uma densidade de		– ^a	– ^a	– ^a
corrente de				
75 mA/cm²				
OA				
usando uma densidade de		43,3 ± 0,4	4	0,942
corrente de 75 mA/cm²				

^a Sem ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais.

Todos estes resultados sugerem um aumento pronunciado da geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com o aumento das concentrações iniciais de H₂O₂ até cerca de 200 mg/L, através da clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio ($-\text{O}-\text{O}-$) por radiação UVC (BAXENDALE; WILSON, 1957) de acordo com a Equação (39). A partir desta concentração de H₂O₂, a taxa de destruição dos radicais hidroxila em decorrência do peróxido de hidrogênio em excesso, via Equação (40) (SUN; PIGNATELLO, 1993), se tornou mais expressiva, chegando ao ponto de a concentração de radicais hidroxila não variar com o aumento da concentração de peróxido, uma vez que ao mesmo tempo que são formados estão sendo destruídos. O consumo crescente de H₂O₂ para maiores concentrações de H₂O₂, como mostrado na Figura 25c, corrobora a taxa crescente de destruição de $\bullet\text{OH}$ através da Equação (40).



Salim et al. (2016) também obtiveram aumento das remoções de cor até uma determinada concentração inicial de H_2O_2 (850 mg/L) para um dos efluentes têxteis em estudo. No entanto, o outro efluente avaliado apresentou taxas de remoção de cor crescentes com o aumento da concentração inicial de peróxido em toda a faixa analisada (129 – 1326 mg/L), não encontrando um valor ótimo para a concentração de H_2O_2 . Estes resultados dissimilares apontam para a necessidade de avaliar sempre a melhor concentração inicial de H_2O_2 para o processo H_2O_2 /UVC quando se utilizam diferentes águas residuárias.

No final das reações (90 min), foram encontradas quantidades residuais de H_2O_2 de 28, 67, 107 e 243 mg/L para as concentrações iniciais de H_2O_2 de 50, 100, 200 e 500 mg/L, respectivamente. Isto corresponde ao consumo de apenas 33 – 51% do teor inicial do oxidante. Para fins de descarga, o peróxido de hidrogênio deve ser removido devido à sua potencial toxicidade para organismos vivos (WATT; PROUDFOOT; VALE, 2004). Por outro lado, a presença de H_2O_2 pode ser benéfica para fins de reutilização, uma vez que este reagente é utilizado no processo de alvejamento.

4.2.1.3 Influência da densidade de corrente no processo OA- H_2O_2 /UVC

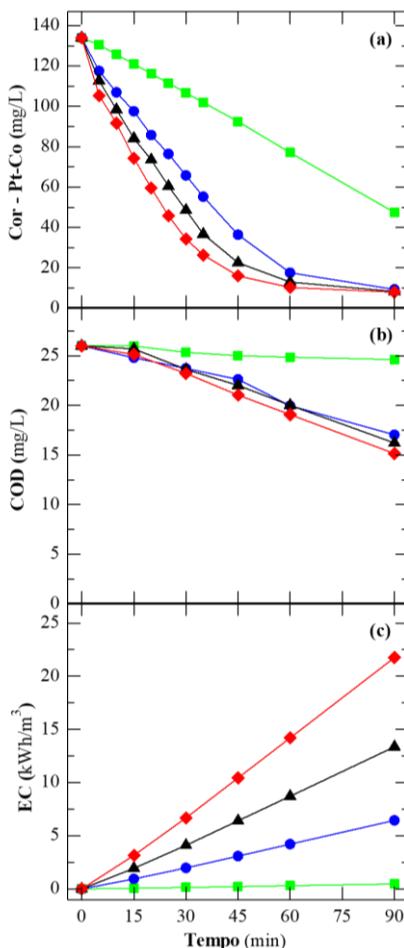
A influência da densidade de corrente aplicada foi avaliada variando-a de 10 a 100 mA/cm² no processo OA- H_2O_2 /UVC, observando-se a degradação da cor e a remoção de COD.

A Figura 26a mostra o aumento das remoções de cor, em termos de Pt-Co, para densidades de corrente crescentes, com um incremento muito maior na remoção de cor de 10 a 50 mA/cm² e incrementos menos pronunciados para densidades de corrente mais altas, de 50 para 75 mA/cm² e de 75 para 100 mA/cm². Esse comportamento também é observado nos valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem mostradas na Tabela 18. Uma sequência similar de eficiência foi atingida para DFZ em 436, 525 e 620 nm, sendo que quanto maior o comprimento de onda, mais rápida a taxa de degradação da cor (ver Tabela 19).

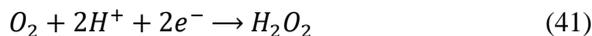
Em termos de COD (Figura 26b), a menor remoção foi alcançada com 10 mA/cm² e degradações semelhantes foram obtidas para 50, 75 e 100 mA/cm². O consumo de energia por unidade de volume para a

operação da célula eletroquímica aumentou juntamente com a densidade de corrente, como pode ser visto na Figura 26c. O comportamento foi semelhante em termos de consumo de energia por unidade de massa de COD, com valores de 338, 720, 1365 e 2012 kWh/(kg COD) para 10, 50, 75 e 100 mA/cm², respectivamente, após 90 min de reação.

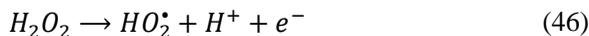
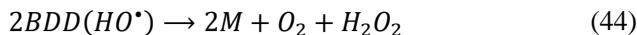
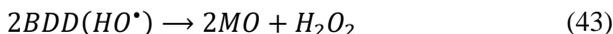
Figura 26 - Influência da densidade de corrente na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD e (c) no consumo de energia por unidade de volume em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil pelo processo OA-H₂O₂/UVC no sistema em escala laboratorial. Densidade de corrente: 10 (■), 50 (●), 75 (▲) e 100 (◆) mA/cm². Outras condições: lâmpada UVC de 6W, pH ≈ 7,5, 20 °C e vazão de 40 L/h.



Todos estes resultados sugerem o aumento da produção de espécies oxidativas com o aumento das densidades de corrente. Essas espécies oxidativas incluem: (i) H_2O_2 eletrogerado no cátodo pela redução do oxigênio injetado via Equação (41), (ii) $\bullet OH$ produzido pela clivagem do H_2O_2 de acordo com a Equação (39) e (iii) $\bullet OH$ fisissorvido na superfície do ânodo, denominado BDD($\bullet OH$), gerado a partir da evolução do oxigênio da oxidação da água via Equação (42) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).



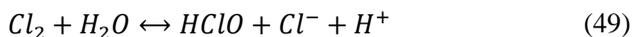
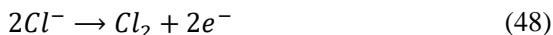
Porém, acima de 50 mA/cm², o menor incremento da degradação sugere que, simultaneamente ao aumento da produção de espécies oxidativas, há um aumento da taxa de reações parasitárias. As principais reações parasitárias provavelmente incluem: (i) a destruição do $\bullet OH$ com o H_2O_2 pela Equação (40), (ii) a dimerização do BDD($\bullet OH$) a H_2O_2 via Equação (43), (iii) a oxidação anódica do BDD($\bullet OH$) a oxigênio através da Equação (44), (iv) a dimerização do $\bullet OH$ a H_2O_2 através da Equação (45), e (v) a oxidação eletroquímica do H_2O_2 via as Equações (46) e (47) (MARSELLI et al., 2003; SIRÉS et al., 2014; SUN; PIGNATELLO, 1993).



4.2.1.4 Comparação entre os distintos POAs/PEOAs aplicados

Os processos OA- H_2O_2 e OA- H_2O_2 /UVC, nos quais o H_2O_2 é eletrogerado *in situ* via Equação (41), evita custos e riscos associados ao transporte e armazenamento do peróxido de hidrogênio quando comparado ao processo convencional H_2O_2 /UVC. Além disso, o processo OA- H_2O_2 /UVC conta com um adicional de $\bullet OH$, ou seja, BDD($\bullet OH$)

eletrogerado na superfície do ânodo a partir da evolução do oxigênio da oxidação da água via Equação (42), e também conta com poderosas espécies ativas de cloro eletrogeradas a partir da oxidação direta de íons cloreto no ânodo via Equações (48) - (50) (a água residuária têxtil deste trabalho exibe uma concentração de cloreto de cerca de 500 mg/L) (PANIZZA; CERISOLA, 2009).



O principal agente oxidante no processo de H₂O₂/UVC é o •OH produzido a partir da clivagem do H₂O₂ sob luz UVC via Equação (39), que também está disponível no processo de OA-H₂O₂/UVC. Comparando os processos de OA-H₂O₂ e OA, o BDD(•OH) e as espécies ativas de cloro são produzidos em ambos os processos e, além disso, o processo de OA-H₂O₂ conta com o poder oxidante do H₂O₂. No entanto, o BDD(•OH) e as espécies ativas de cloro são capazes de reagir com o H₂O₂ no processo de OA-H₂O₂ em oposição ao que ocorre na AO, não estando mais disponíveis ou existindo apenas em pequenas quantidades. Este fenômeno pode diminuir a eficiência do processo de OA- H₂O₂ em comparação com o processo de OA. Moreira et al. (2016) encontraram teores muito baixos de espécies ativas de cloro nos processos de OA-H₂O₂/UVC e OA-H₂O₂, em contraste com o que ocorreu no processo de OA.

Apesar de toda esta informação teórica, a eficiência dos vários POAs/PEOAs depende da disposição dos vários contaminantes orgânicos em solução para serem atacados pelo •OH no *bulk*, pelo BDD(•OH), pelas espécies ativas de cloro e pelo H₂O₂, além de depender da habilidade do H₂O₂ eletrogerado para capturar o BDD(•OH) e as espécies ativas de cloro nos processos OA-H₂O₂/UVC e OA-H₂O₂.

O processo H₂O₂/UVC com uma concentração inicial de H₂O₂ de 200 mg/L foi escolhido para fins de comparação, uma vez que um decaimento de cor quase máximo foi encontrado junto com uma remoção máxima de COD (ver Seção 4.2.1.2). O processo OA-H₂O₂/UVC usando uma densidade de corrente de 75 mA/cm² atingiu decaimentos de cor e COD muito semelhantes em comparação com o processo H₂O₂/UVC com 200 mg/L de H₂O₂. Portanto, os PEOAs aplicando esta densidade de corrente foram escolhidos para comparação.

De acordo com a Figura 27a, pode-se definir a seguinte ordem de eficiência para os vários processos em relação à remoção de cor em termos de Pt-Co até 30 min de reação: $OA > OA-H_2O_2/UVC \approx H_2O_2/UVC > OA-H_2O_2$. A partir de 30 min de reação, os processos de $OA-H_2O_2/UVC$ e de H_2O_2/UVC proporcionaram maior remoção de cor em termos de Pt-Co do que o processo de OA. Ao final do tratamento, foram realizadas remoções de cor de 94%, 91%, 83% e 61% para os processos de $OA-H_2O_2/UVC$, H_2O_2/UVC , OA e $OA-H_2O_2$, respectivamente.

Com o aumento dos comprimentos de onda, a cinética de remoção de cor tornou-se mais pronunciada para todos os processos, e a eficiência alcançada pelo processo de OA se aproximou dos obtidos para os processos de $OA-H_2O_2/UVC$ e H_2O_2/UVC (Figura 27b-d e Tabela 19). Isto indica uma maior prontidão para a degradação de compostos orgânicos coloridos com emissão em comprimentos de onda maiores.

Em termos de COD, a Figura 27e mostra que os processos de $OA-H_2O_2/UVC$, H_2O_2/UVC e OA alcançaram remoções similares e máximas de 39%, enquanto o processo de $OA-H_2O_2$ atingiu um degradação de COD de apenas 6%.

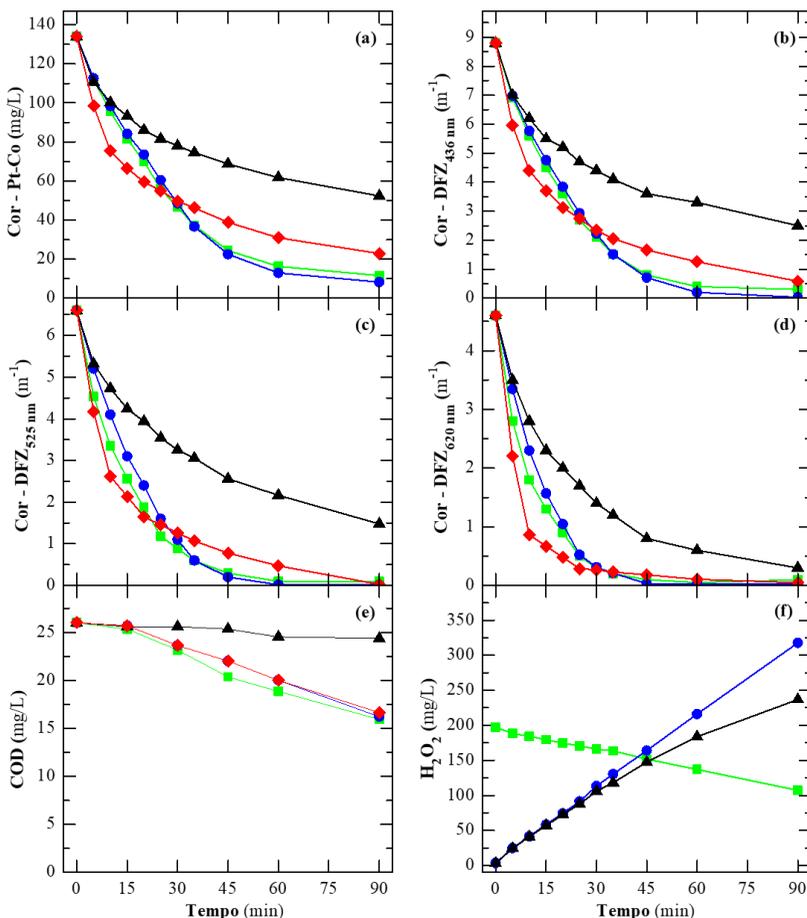
A capacidade quase similar dos processos $OA-H_2O_2/UVC$ e H_2O_2/UVC para remoção de cor e mineralização indica que o $\bullet OH$ produzido no *bulk* via Equação (39) teve um papel crucial no decaimento da cor e do COD, e também sugere que o H_2O_2 atuou como eliminador de BDD($\bullet OH$) e espécies ativas de cloro no processo de $OA-H_2O_2/UVC$, diminuindo sua eficiência. A baixa mineralização alcançada e a capacidade similar dos processos de $OA-H_2O_2/UVC$, H_2O_2/UVC e OA para mineralização sugerem a presença ou geração de compostos orgânicos que eram mais recalcitrantes que os compostos coloridos. O sequestro do BDD($\bullet OH$) e das espécies ativas de cloro pelo H_2O_2 também explica a menor capacidade do processo de $OA-H_2O_2$ para remoção de cor e mineralização em comparação com o processo de OA.

A superioridade do processo de OA sobre os processos de $OA-H_2O_2/UVC$ e H_2O_2/UVC para tempos de reação de até 25-30 min em termos de remoção de cor sugere um importante papel do BDD($\bullet OH$) e das espécies ativas de cloro na degradação de alguns compostos orgânicos com coloração presentes no começo do processo.

Observa-se que foram encontrados concentrações de H_2O_2 muito mais baixas no processo de $OA-H_2O_2/UVC$ até cerca de 15 min de reação em comparação com o processo H_2O_2/UVC (Figura 27f), o que pode ter resultado em uma menor taxa da Equação (39), simultaneamente com uma maior ação do BDD($\bullet OH$) e das espécies ativas de cloro no processo

de OA-H₂O₂/UVC durante este período, causando eficiências semelhantes para os processos OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC.

Figura 27 – Comparação entre os processos em termos de remoção de cor usando (a) a escala Pt-Co, (b) a escala DFZ em 436 nm, (c) a escala DFZ em 525 nm, (d) a escala DFZ em 620 nm, (e) de remoção do COD e (f) concentração de H₂O₂ em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil no sistema em escala laboratorial. Processo: H₂O₂/UVC (■), OA-H₂O₂/UVC (●), OA-H₂O₂ (▲) e OA (◆). Condições: [H₂O₂]₀ de 200 mg/L para H₂O₂/UVC, densidade de corrente de 75 mA/cm² para os PEOAs, lâmpada UVC de 6W, pH ≈ 7,5, 20 °C e vazão de 40 L/h.



Também é importante referir que, apesar da capacidade das espécies ativas de cloro de oxidarem os compostos orgânicos, elas podem ser oxidadas no ânodo BDD para formar íons clorato e perclorato, e também podem reagir com os compostos orgânicos para gerar derivados organoclorados prejudiciais (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

4.2.1.5 Descarga do efluente têxtil no meio ambiente

Para cumprir a legislação brasileira de descarte de efluentes, a cor do efluente deve ser reduzida de 134 para 75 mg Pt-Co/L. Este valor foi alcançado após 20 min dos processos de OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC, consumindo 2,6 kWh/m³ para a operação da célula eletroquímica no processo de OA-H₂O₂/UVC e 23 g/m³ de H₂O₂ no processo de H₂O₂/UVC. Em virtude da maior eficiência do processo de OA durante os primeiros 30 min de reação em comparação com os processos de OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC, o processo de OA necessitou apenas de 10 min para atingir uma cor inferior a 75 mg Pt-Co/L, consumindo 1,4 kWh/m³ de energia. O processo de OA-H₂O₂ levou 35 min para fornecer um efluente de acordo com o padrão de cor para descarga da legislação brasileira, com um consumo específico de energia de 4,9 kWh/m³.

Para cumprir os limites alemães de descarga, a cor deve ser reduzida de 8,8 a 7 m⁻¹ para DFZ_{436 nm}, de 6,6 a 5 m⁻¹ para DFZ_{525 nm} e de 4,6 a 3 m⁻¹ para DFZ_{620 nm}. Estes valores foram obtidos após 5-9 min de reação para todos os processos.

4.2.2 POAs/PEOAs com reação de Fenton

O polimento do efluente têxtil biologicamente tratado foi avaliado aplicando-se POAs/PEOAs que fazem uso do processo Fenton no seu tratamento. Entre estes processos estão o Fenton (F), o foto-Fenton (PF), o eletro-Fenton (EF) e o fotoeletro-Fenton com radiação UVA (PEF/UVA).

Avaliou-se a influência da concentração de ferro e da densidade de corrente aplicada no processo de PEF/UVA. Após a determinação destes parâmetros, os POAs e PEOAs com reação Fenton, aplicados neste trabalho, foram comparados em termos de remoção de cor e decaimento de COD.

Os gráficos que apresentam os resultados obtidos possuem pontos anteriores ao tempo zero. Estes são os pontos de controle obtidos após o ajuste do pH e a adição do ferro.

Um fato observado (Figura 28, Figura 29 e Figura 30) é que, na etapa preliminar de acidificação há uma redução na cor, similar em todos os processos e condições experimentais analisadas, sendo de $\approx 33\%$ para o método Pt-Co, $\approx 29\%$ para DFZ_{436 nm} e DFZ_{525 nm} e $\approx 37\%$ para DFZ_{620 nm}. Para o COD foi observado um decaimento de $\approx 37\%$. Isso pode ser causado por: (i) a dissociação de alguns corantes, o que leva a diferentes propriedades de absorção em função do pH; ou/e (ii) a precipitação de alguns corantes, o que significa que as moléculas de corante, antes solúveis em água moderadamente alcalina, tornam-se insolúveis em meio de pH ácido (SOARES et al., 2016).

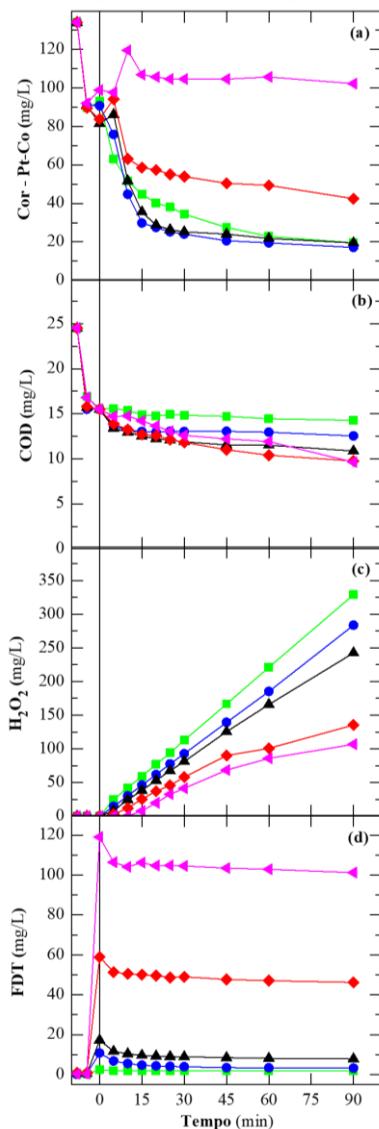
4.2.2.1 Influência da concentração de Fe²⁺ no processo PEF/UVA

A concentração de Fe²⁺ é uma variável chave para os processos baseados na reação de Fenton, uma vez que ela afeta a taxa da reação e, conseqüentemente, a produção de •OH (ESPINOZA et al., 2016; SANTOS et al., 2018). Seu efeito no tratamento do efluente foi avaliado no processo PEF-UVA ao variar-se a concentração inicial de Fe²⁺ (2 – 100 mg/L).

Figura 28a revela que a descoloração, em termos de Pt-Co, ocorre mais rapidamente quando se aumenta a concentração de 2 para 10mg/L de íons ferrosos. Entretanto ao se aumentar a concentração de 10 para 15 mg/L, não foi observada uma melhoria na descoloração do efluente. Esta tendência pode também ser deduzida a partir dos valores de $k_{\text{Pt-Co}}$ obtidos a partir da análise cinética realizada para a descoloração do efluente, em termos de Pt-Co. A Tabela 21 revela que o valor de $k_{\text{Pt-Co}}$ em 10 mg/L de Fe²⁺ foi de 0,052 min⁻¹, 1,33 vezes maior do que o valor encontrado para 2 mg/L e 1,18 vezes maior que o obtido para 15 mg/L.

Ao aumentar-se o comprimento de onda a ser estudado, de 400 nm (Pt-Co) para 436, 525 e 620 nm, observa-se que as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (Tabela 22) apresentam relações similares de acréscimo, de 2 para 10 mg/L, e de decréscimo, de 10 para 15 mg/L, na eficiência, para todos os comprimentos de onda avaliados, conforme se incrementa a concentração de íons ferrosos. Outro fato que se pode observar é que a cor é mais facilmente removida conforme se aumenta o comprimento de onda, fato também observado nos processos que não fazem uso da reação de Fenton.

Figura 28 – Influência da concentração de ferro inicial na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD, (c) na concentração de H_2O_2 e (f) na concentração de FDT em função do tempo no tratamento do efluente têxtil pelo processo PEF/UVA no sistema em escala laboratorial. Concentração inicial de ferro: 2 (■), 10 (●), 15 (▲) e 50 (◆) mg/L. Outras condições: densidade de corrente de 75 mA/cm², lâmpada UVA de 6W, pH ≈ 2,8, 20 °C e vazão de 40 L/h.



Em termos de COD (Figura 28b e Tabela 23) pode-se observar que houve uma degradação muito maior ao se aplicar uma concentração inicial de 10 mg/L de Fe^{2+} , comparando-se com o processo que ocorreu com 2 mg/L. Entretanto, ao aumentar-se ainda mais a concentração de íons ferrosos, a degradação não apresentou melhoras muito significativas.

Estes resultados apontam um aumento na geração de $\bullet OH$ com o aumento da concentração do catalisador de 2 para 10 mg/L, de acordo com a Equação (51) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; SIRÉS et al., 2014).



Tabela 21 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a descoloração do efluente, no parâmetro da legislação brasileira (k_{Pt-Co}), calculadas nas condições da Figura 28, Figura 29 e Figura 30, e a variação residual (S^2_R) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.

		Remoção da cor		
		k_{Pt-Co} (10^{-3} min^{-1})	S^2_R (mg^2/L^2)	R^2
PEF/UVA usando diferentes $[Fe^{2+}]_0$ (mg/L)	2	38 ± 4	726	0,801
	10	52 ± 7	949	0,838
	15	41 ± 5	485	0,834
	50	13 ± 2	686	0,647
	100	$-^a$	$-^a$	$-^a$
PEF/UVA usando uma $[Fe^{2+}]_0$ de 10 mg/L e diferentes densidades de corrente (mA/cm^2)	50	33 ± 3	495	0,924
	100	42 ± 5	700	0,899
PF/UVA usando uma $[H_2O_2]_0$ de 250 mg/L e uma $[Fe^{2+}]_0$ de 10 mg/L		27 ± 2	356	0,944
F usando uma $[H_2O_2]_0$ de 250 mg/L e uma $[Fe^{2+}]_0$ de 10 mg/L		24 ± 2	260	0,908
EF usando uma densidade de corrente de 75 mA/cm^2 e uma $[Fe^{2+}]_0$ de 10 mg/L		36 ± 4	546	0,878

^a Sem ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais.

EF usando uma densidade de corrente de 75 mA/cm² e uma [Fe²⁺]₀ de 10 mg/L									
	6,8 ± 0,7	3	0,925	12,2 ± 0,7	0,3	0,986	13,2 ± 0,4	0,03	0,996
^a Sem ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais.									
Tabela 23 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para a remoção do COD (k_{COD}), calculadas nas condições da Figura 28, Figura 29 e Figura 30, e a variação residual (S^2_{R}) e o coeficiente de determinação (R^2) correspondentes.									
Remoção do COD									
			$k_{\text{COD}} (10^{-3} \text{ min}^{-1})$		$S^2_{\text{R}} (\text{mg}^2/\text{L}^2)$		R^2		
	2		0,99 ± 0,08		0,1		0,905		
	10		- ^a		- ^a		- ^a		
	15		- ^a		- ^a		- ^a		
	50		9,7 ± 0,9		3		0,775		
	100		10 ± 1		10		0,612		
	50		- ^a		- ^a		- ^a		
	100		- ^a		- ^a		- ^a		
PEF/UVA usando diferentes [Fe²⁺]₀ (mg/L)									
	PEF/UVA usando e uma [Fe²⁺]₀ de 10 mg/L e diferentes densidades de corrente (mA/cm²)								
	PF/UVA usando uma [H₂O₂]₀ de 250 mg/L e uma [Fe²⁺]₀ de 10 mg/L								
	F usando uma [H₂O₂]₀ de 250 mg/L e [Fe²⁺]₀ de 10 mg/L								
	EF usando uma densidade de corrente de 75 mA/cm² e uma [Fe²⁺]₀ de 10 mg/L								
^a Sem ajuste de um modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais.									

Esse aumento na geração dos radicais hidroxila pode estar relacionado não somente à concentração de Fe^{2+} inicialmente disponível, mas também à regeneração dos íons ferrosos pela: (i) fotólise de $FeOH^{2+}$ de acordo com a Equação (52) e (ii) redução catódica do Fe^{3+} pela Equação (53), que melhora a produção de $\bullet OH$ da reação de Fenton (MOREIRA et al., 2014).



No entanto, um aumento do teor de Fe^{2+} para valores maiores que 10 mg/L causou uma inibição gradual do processo, que pode estar relacionada com a perda de $\bullet OH$ pela reação com o excesso de Fe^{2+} adicionado segundo a Equação (54) (ALMEIDA et al., 2012).



Um teor elevado de ferro pode inclusive acarretar em um aumento de cor do efluente, uma vez que esse metal em solução apresenta uma cor amarela. Este fato fica bastante claro na Figura 28a, na qual o efluente apresentou valores mais elevados de cor após a adição de 100 mg/L de Fe^{2+} . Além de produzir compostos coloridos, uma alta concentração de Fe^{2+} diminui o efeito da radiação e, portanto, diminui a eficiência da degradação dos poluentes orgânicos (ESPINOZA et al., 2016).

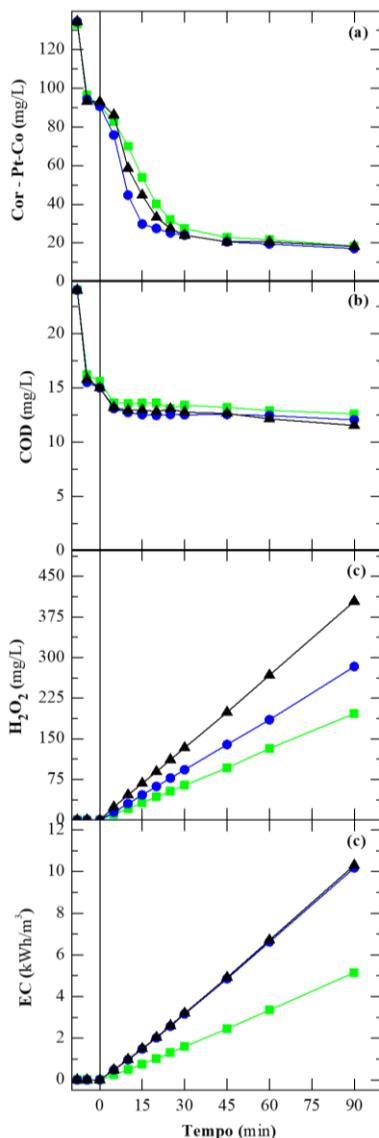
A Figura 28c mostra que o acúmulo de H_2O_2 é menor quanto maior for a concentração inicial de Fe^{2+} . Isso ocorre devido à existência de mais Fe^{2+} disponível para reagir com o H_2O_2 pela reação de Fenton.

No início do processo PEF/UVA, foi observado um rápido decaimento na concentração de ferro dissolvido (Figura 28d), o que pode ser atribuído à formação de complexos de ferro com a fração remanescente de matéria orgânica (MANENTI et al., 2014).

4.2.1.2 Influência da densidade de corrente no processo PEF/UVA

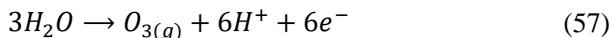
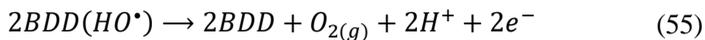
A influência da densidade de corrente aplicada foi avaliada variando-a de 50 a 100 mA/cm² no processo PEF/UVA com concentração inicial de 10 mg/L de Fe^{2+} , observando-se a degradação da cor e a remoção de COD.

Figura 29 – Influência da densidade de corrente na (a) remoção de cor (Pt-Co), (b) na remoção do COD, (c) na concentração de H_2O_2 e (d) no consumo de energia por unidade de volume em função do tempo no tratamento do efluente têxtil pelo processo PEF/UVA no sistema em escala laboratorial. Densidade de corrente: 50 (■), 75 (●) e 100 (▲) mA/cm². Outras condições: $[Fe^{2+}]_0 = 10$ mg/L; lâmpada UVA de 6W, pH $\approx 2,8$, 20 °C e vazão de 40 L/h.



A Figura 29a mostra o perfil de degradação de cor conforme a densidade de corrente aplicada. Percebe-se que a degradação aumenta ao se aumentar a densidade de corrente de 50 para 75 mA/cm². Isso está associado ao: (i) aumento da geração de radicais hidroxila no ânodo pela Equação (42); (ii) à maior produção de peróxido de hidrogênio no cátodo pela Equação (41), que produz radicais pela reação de Fenton, Equação (51), dentro da solução, aumentando a concentração de radicais capazes de destruir o poluente orgânico (ESPINOZA et al., 2016). A Figura 29c mostra exatamente quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. A regeneração do Fe²⁺ no cátodo pela Equação (53) também aumenta com o incremento da densidade de corrente, auxiliando na maior geração de radicais hidroxila pela reação de Fenton.

Entretanto, quando se aumenta a densidade de corrente de 75 para 100 mA/cm², observa-se uma perda de eficiência. Este comportamento indica que, juntamente à maior produção de radicais hidroxila, ocorre um aumento na proporção do consumo destes radicais por reações parasitárias, evitando assim o seu ataque aos compostos orgânicos (ALMEIDA et al., 2012). Exemplos dessas reações parasitárias podem ser: (i) a oxidação direta de BDD(•OH) a O₂ pela Equação (55), (ii) a dimerização do •OH a H₂O₂ através da Equação (45) e (iii) sua destruição com H₂O₂ pela reação (40) formando o radical oxidante hidroperoxila (HO₂•) mais fraco (MARSELLI et al., 2003). Além disso, a formação de BDD(•OH) também pode ser inibida pela maior geração de oxidantes mais fracos como o íon S₂O₈²⁻ da oxidação do íon SO₄²⁻ (presente no efluente) de acordo com a Equação (56) e O₃ pela reação (57) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).



Esse comportamento da influência da densidade de corrente na eficiência da descoloração também pode ser observado nos valores obtidos para as constantes cinéticas (Tabela 21 e Tabela 22).

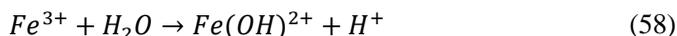
Em termos de COD (Figura 29b), as remoções alcançadas foram muito semelhantes. A variação da densidade de corrente estudada não foi suficiente para influenciar na degradação do COD.

O consumo de energia por unidade de volume para a operação da célula eletroquímica aumentou com o aumento da densidade de corrente aplicada de 50 para 75 mA/cm², porém não apresentou grande variação com o aumento da densidade de corrente de 75 para 100 mA/cm², como pode ser visto na Figura 29d.

4.2.2.3 Comparação entre os distintos POAs/PEOAs aplicados

As condições ótimas foram utilizadas para investigar as eficiências de descoloração e de mineralização nos processos Fenton (F), foto-Fenton com radiação UVA (PF/UVA), eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton com radiação UVA (PEF/UVA). Os resultados são mostrados na Figura 30. A concentração de 10 mg/L de íons ferrosos e a densidade de corrente de 75 mA/cm² foram definidas como condições ótimas, pois obtiveram os melhores resultados em relação à descoloração do efluente, principal objetivo procurado com a aplicação dos POAs/PEOAs como etapa de polimento. Para os processos F e PF foi aplicada uma concentração inicial de 250 mg/L de peróxido de hidrogênio.

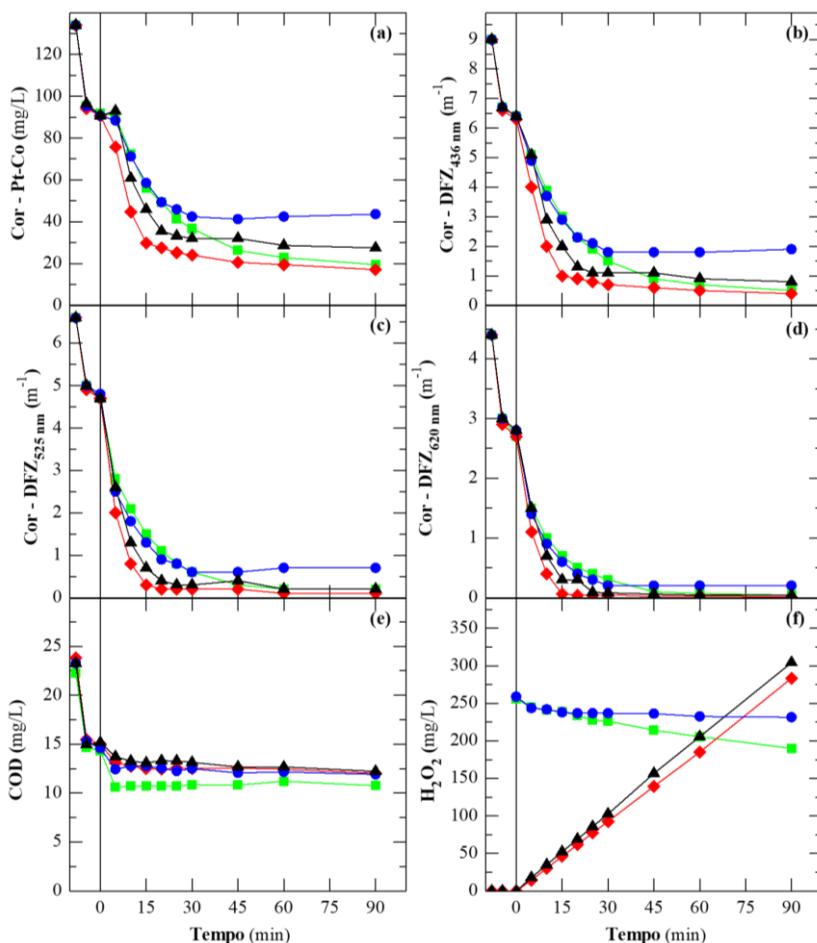
O processo Fenton possui como principal fonte de geração de radicais a reação entre o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos, conforme a Equação (51). A desvantagem deste processo é a baixa regeneração dos íons férricos a íons ferrosos. Esta desvantagem é suprimida quando se aplica radiação ao processo F, tendo-se o processo PF. A regeneração de Fe³⁺ para Fe²⁺ é promovida concomitantemente com a geração de radicais hidroxila adicionais, de acordo com as Equações (58) e (52).



A concentração de radicais disponíveis no processo PF é maior quando comparado ao processo F em decorrência da maior eficiência da reação de Fenton pela regeneração dos íons férricos a ferrosos e pela geração de radicais adicionais gerados nesta regeneração. Com uma concentração maior de radicais, esperasse que a degradação dos compostos orgânicos seja mais eficiente no processo PF que no processo F. Isso pode ser observado na Figura 30. Até 30 min de reação, a descoloração obtida pelos processos F e PF são bastante similares. Porém, após este tempo o processo F não apresenta mais degradação em termos de cor, enquanto que o processo PF continua a degradar os compostos

coloridos. Essa maior descoloração do efluente pelo processo PF coincide com o maior consumo de peróxido de hidrogênio deste processo como se pode observar na Figura 30f.

Figura 30 – Comparação entre os processos em termos de remoção de cor usando (a) a escala Pt-Co, (b) a escala DFZ em 436 nm, (c) a escala DFZ em 525 nm, (d) a escala DFZ em 620 nm, (e) de remoção do COD e (f) concentração de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento do efluente têxtil no sistema em escala laboratorial. Processo: PF/UVA (■), F (●), EF (▲) e PEF/UVA (◆). Condições: $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0$ de 250 mg/L para os POAs, densidade de corrente de 75 mA/cm² para os PEOAs, lâmpada UVA de 6W, pH $\approx 2,8$, 20 °C e vazão de 40 L/h.



O processo EF é um processo baseado na reação de Fenton, sendo o H_2O_2 eletrogerado no cátodo de acordo com a Equação (41). Entretanto, em vantagem ao processo F, ele conta com a regeneração dos íons férricos a ferrosos (Equação (53)) e com o BDD($\bullet\text{OH}$) formado no ânodo (Equação (42)). Já o processo PEF/UVA, em comparação ao processo EF, possui uma maior taxa de regeneração do Fe^{3+} a Fe^{2+} , em virtude do processo com radiação UVA (Equações (58) e (52)) e possui uma geração maior de radicais hidroxila resultante do processo de regeneração por radiação.

A Figura 30 mostra que a descoloração do efluente ocorre de forma mais rápida para os PEOAs do que para os POAs, o que aponta para um papel importante do BDD($\bullet\text{OH}$) na degradação dos compostos orgânicos coloridos, principalmente no início da reação e para comprimentos de onda de valores mais baixos. Entre os processos eletroquímicos, o PEF/UVA mostrou melhores resultados, uma vez que há mais geração de radicais hidroxila e uma maior taxa de regeneração do ferro. Essa maior taxa de regeneração pode ser observada no consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 30f). Como há uma concentração de íons ferrosos disponíveis para a reação de Fenton, há um maior consumo do peróxido de hidrogênio.

Após 45 min de reação, o processo PF apresentou melhores resultados de descoloração que o processo EF. Isso se deve a maior formação de radicais hidroxila em decorrência da regeneração do Fe^{3+} a Fe^{2+} com a radiação UVA, e ao maior consumo de peróxido de hidrogênio na reação de Fenton.

Com relação a degradação do COD, pode-se observar na Figura 30e que a maior diminuição ocorreu na etapa de acidificação. Após o início dos processos, a degradação foi muito pequena se similar para todos os processos. O que apresentou melhores resultados foi o processo PF, indicando que os radicais hidroxila em solução apresentaram um papel mais decisivo do que o BDD($\bullet\text{OH}$), o que aponta para uma dificuldade de transferência de massa dos compostos orgânicos não coloridos para a superfície do ânodo.

Em termos de descoloração a eficiência dos processos segue a seguinte ordem até 30 min de reação: PEF/UVA > EF > PF \approx F. Após 45 min de reação a ordem muda para: PEF/UVA > PF > EF > F.

4.2.2.4 Descarga do efluente têxtil no meio ambiente

A fim de se adequar o efluente para os limites de descarte da legislação brasileira, a cor do efluente deve ser reduzida para 75 mg Pt-

Co/L. Este valor foi alcançado após 5-10 min para todos os processos estudados que se baseiam na reação de Fenton, sendo que o tempo necessário para a obtenção deste valor segue a seguinte relação: PEF/UVA < EF < PF < F. Neste tempo requerido de tratamento, os processos F e PF consumiram, respectivamente, 17 e 15 g/m³ de H₂O₂, enquanto que os processos EF e PEF/UVA consumiram, respectivamente, 1,0 e 0,5 kWh/m³ para a operação da célula eletroquímica.

Para cumprir os limites alemães de descarga, a cor deve ser reduzida de 8,8 a 7 m⁻¹ para DFZ_{436 nm}, de 6,6 a 5 m⁻¹ para DFZ_{525 nm} e de 4,6 a 3 m⁻¹ para DFZ_{620 nm}. Estes valores foram obtidos já na etapa de acidificação para todos os processos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As algas marinhas foram caracterizadas, neste trabalho, em relação aos metais leves ligados aos seus grupos funcionais (digestão das biomassas) e à quantificação destes grupos funcionais (titulação potenciométrica).

As algas utilizadas neste trabalho também tiveram seus grupos funcionais caracterizados qualitativamente pela técnica FTIR em trabalhos já apresentados pelo grupo de pesquisa. Os resultados destas caracterizações foram apresentados em Cechinel et al. (2018) para as algas vermelhas e por Pozdniakova et al. (2016) para as algas marrons.

4.3.1 Digestão das biomassas

Segundo Davis, Volesky e Mucci (2003), as algas marinhas geralmente possuem metais leves como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ ligados aos grupos funcionais, em decorrência da presença natural destes íons na água do mar. A Tabela 24 apresenta a concentração destes metais presentes nas biomassas estudadas neste trabalho. Estes resultados foram obtidos pela digestão das biomassas, em seu estado bruto.

Ao se analisar a concentração total de metais leves nas algas, observa-se que as algas vermelhas apresentam um teor entre 0,9 e 1,10 mEq/g, enquanto que as algas marrons apresentaram um teor entre 2,1 e 2,5 mEq/g. Este fato é decorrente das diferenças entre estes dois tipos de algas. As algas marrons e vermelhas diferem não apenas pela presença de diferentes pigmentos, mas também pela composição da parede celular. As algas marrons (*Phaeophyta*) geralmente contêm três componentes: celulose, alginatos e polissacarídeos sulfatados, como o fucoidan (WANG; CHEN, 2009) e, conseqüentemente, os grupos

carboxílico e sulfônico são os sítios ativos predominantes nessa macroalga. As algas vermelhas (*Rhodophyta*) também contêm celulose, mas sua relação com a bioissorção está relacionada à presença de polissacarídeos sulfatados feitos de galactanos, como agar e carragenina (ROMERA et al., 2006).

Tabela 24 – Quantidade de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos presentes na superfície das algas marinhas.

Alga	Concentração (mEq/g)				Concentração total de metais leves (mEq/g)
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
<i>Ascophyllum nodosum</i>	0,641 ± 0,009	0,45 ± 0,09	0,62 ± 0,01	0,66 ± 0,01	2,4 ± 0,1
<i>Fucus spiralis</i>	0,35 ± 0,01	0,53 ± 0,05	0,652 ± 0,003	0,577 ± 0,006	2,1 ± 0,1
<i>Laminaria hyperborea</i>	0,085 ± 0,005	0,541 ± 0,001	1,4114 ± 0,0006	0,47 ± 0,02	2,51 ± 0,03
<i>Pelvetia canaliculata</i>	0,66 ± 0,04	0,4 ± 0,1	0,57 ± 0,04	0,83 ± 0,01	2,5 ± 0,2
<i>Gracilaria caudata</i>	0,0300 ± 0,0002	0,402 ± 0,002	0,1032 ± 0,0007	0,56 ± 0,03	1,10 ± 0,03
<i>Gracilaria cervicornis</i>	0,014 ± 0,005	0,0129 ± 0,0003	0,53 ± 0,02	0,32 ± 0,03	0,9 ± 0,1

Como já provado em outros trabalhos (CECHINEL et al., 2016; CECHINEL et al., 2018; HACKBARTH et al., 2014; HACKBARTH et al., 2015; MAZUR et al., 2017; MAZUR et al., 2018; POZDNIAKOVA et al., 2016), estes metais leves estão inicialmente ligados aos grupos funcionais presentes na biomassa marinha e são substituídos pelos íons metálicos em solução através do processo de troca catiônica. Desta forma, a concentração total de cálcio, sódio, potássio e magnésio é um dado importante, uma vez que é um indicativo da capacidade de troca iônica destas algas. Assim, os resultados obtidos indicam que as algas marrons possuem maior capacidade de troca iônica que as algas vermelhas.

A quantidade individual de cada íon de metal leve, no entanto, varia entre algas da mesma espécie. Nas algas marrons, a quantidade presente de cada íon na biomassa é bastante similar, sem que nenhum metal leve se apresente numa concentração muito mais elevada que os

outros. A exceção é a alga *Laminaria hyperborea* que possui uma concentração de Ca^{2+} bastante alta, correspondendo a mais de 50% da concentração total de metais leves e sendo cerca de 17 vezes maior que a concentração encontrada de Na^+ .

Já, entre as algas vermelhas, o que se sobressai é a diferença de percentual entre os metais alcalinos e os metais alcalinos terrosos na alga *Gracilaria cervicornis*, uma vez que Ca^{2+} e Mg^{2+} equivalem a 97% da concentração total dos íons.

Essa diferença está associada à concentração desses íons no ambiente marinho e à afinidade dos grupos funcionais presentes em cada macroalga para os metais leves.

Outro metal analisado na digestão foi o ferro (Tabela 25), uma vez que este é o material de interesse deste trabalho. Nota-se que a concentração é muito baixa, apresentando valores entre 0,00126 e 0,0087 mmol/g e assim não sendo significativa para o processo de troca iônica. Entretanto, as algas que apresentaram os maiores valores foram a *Laminaria hyperborea* e a *Gracilaria cervicornis*, o que aponta para uma maior afinidade destas algas pelo ferro, em comparação com às outras algas estudadas.

Tabela 25 – Concentração total de ferro presente nas algas estudadas.

Alga	Concentração total de Fe ($\times 10^3$ mmol/g)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	1,26 \pm 0,04
<i>Fucus spiralis</i>	2,1 \pm 0,4
<i>Laminaria hyperborea</i>	5,10 \pm 0,08
<i>Pelvetia canaliculata</i>	1,5 \pm 0,8
<i>Gracilaria caudata</i>	5,4 \pm 0,4
<i>Gracilaria cervicornis</i>	8,7 \pm 0,8

4.3.3 Titulação potenciométrica

A quantificação dos grupos funcionais presentes nas macroalgas foi realizada utilizando um modelo heterogêneo adaptado de Vilar et al. (2009), considerando a presença predominante de três grupos funcionais na composição da estrutura celular da biomassa.

Levando em conta que a superfície das macroalgas marrons é polifuncional, cada sítio ativo de um determinado grupo funcional reagirá com os íons hidrogênio com diferentes graus de afinidade. Neste contexto, as curvas de ligação de prótons determinadas pela titulação potenciométrica permitem avaliar a capacidade de troca iônica, pela

quantificação dos sítios ativos presentes na superfície do biossorbente (MAZUR et al., 2018).

A Figura 31 e a Figura 32 mostram as curvas de titulação potenciométrica para as algas marrons e para as algas vermelhas, respectivamente, nas quais os dados experimentais, Q_H versus pH, foram ajustados com sucesso pelo modelo de distribuição contínua que apresenta três grupos funcionais predominantes. Os valores dos parâmetros do modelo de distribuição contínua são apresentados na Tabela 26 (algas marrons) e na Tabela 27 (algas vermelhas).

Figura 31 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas marrons (a) *Ascophyllum nodosum*, (b) *Fucus spiralis*, (c) *Laminaria hyperborea* e (d) *Pelvetia canaliculata*: Δ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips.

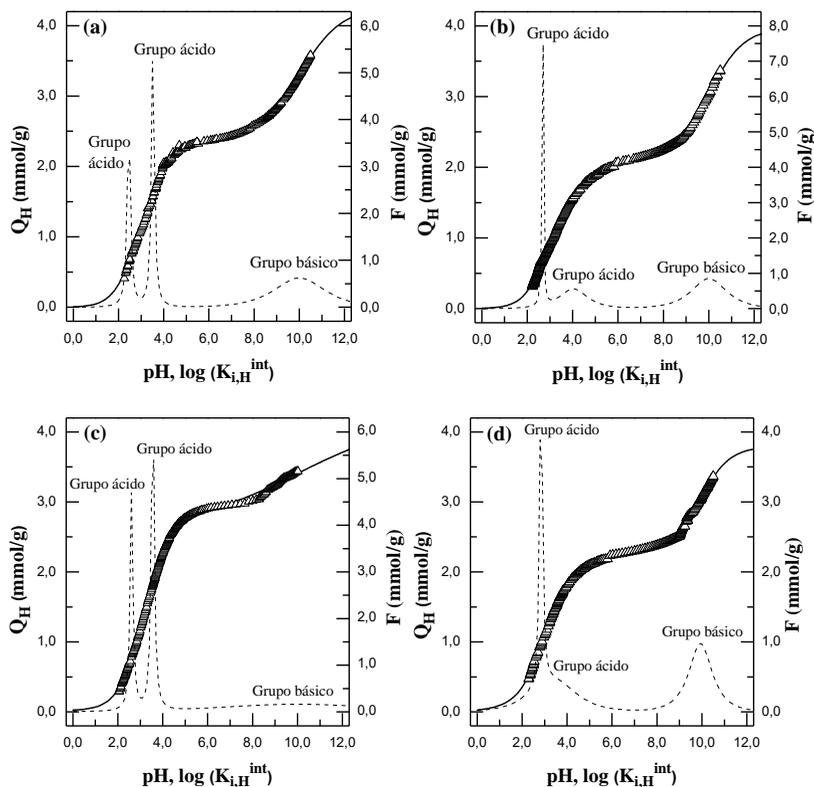


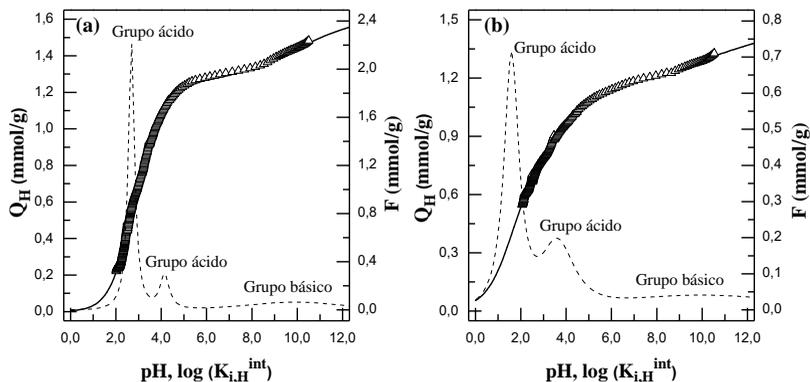
Tabela 26 - Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as macroalgas marrons estudadas (Força iônica = 0.1 M).

	<i>Ascophyllum nodosum</i>	<i>Fucus spiralis</i>	<i>Laminaria hyperborea</i>	<i>Pelvetia canaliculata</i>
$Q_{\max,1}$ (mmol/g)	1,0 ± 0,4	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,4	1,1 ± 0,3
$Q_{\max,2}$ (mmol/g)	1,3 ± 0,4	1,0 ± 0,2	1,6 ± 0,4	1,3 ± 0,3
$Q_{\max,3}$ (mmol/g)	1,93 ± 0,06	1,87 ± 0,08	1,5 ± 0,6	1,45 ± 0,04
$pK'_{H,1}$	2,5 ± 0,2	2,68 ± 0,04	2,6 ± 0,2	2,84 ± 0,03
$pK'_{H,2}$	3,5 ± 0,1	4,0 ± 0,2	3,6 ± 0,1	3,4 ± 0,3
$pK'_{H,3}$	10,00 ± 0,05	10,00 ± 0,05	10 ± 1	9,94 ± 0,03
$m_{H,1}$	1,0 ± 0,2	0,98 ± 0,06	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2
$m_{H,2}$	0,95 ± 0,04	0,63 ± 0,05	0,95 ± 0,06	0,49 ± 0,03
$m_{H,3}$	0,46 ± 0,01	0,57 ± 0,02	0,18 ± 0,06	0,67 ± 0,02
R^2	0,9995	0,9994	0,9992	0,9995
S_R^2 (mmol/g) ²	1,92×10 ⁻⁴	1,77×10 ⁻⁴	3,43×10 ⁻⁴	1,67×10 ⁻⁴

As algas marrons apresentaram três grupos funcionais predominantes: (i) o primeiro com constante de dissociação (pK_a) entre 2,4 e 2,9, associado a grupos sulfônicos (SHENG et al., 2004); (ii) o segundo com pK_a entre 3,4 e 4,0, associado aos grupos carboxílicos (DERUITER, 2005); e (iii) o terceiro com pK_a aproximadamente 10, associado aos grupos hidroxila (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

Já as algas vermelhas, como apresentado em um trabalho anterior (CECHINEL et al., 2018), apresentaram alguns valores de pK_a diferentes das algas marrons. A alga *Gracilaria cervicornis* possui um grupo ácido com menor pK_a , 1,6, o que sugere que os grupos ácidos são constituídos, principalmente, de grupos sulfatados, o que estaria de acordo com a constituição dos polissacarídeos presentes nas algas vermelhas. O potencial de biossorção destas macroalgas é atribuído à presença de polissacarídeos como carrageninas e ágar, sendo as carrageninas um galactano altamente sulfatados (20 - 38 %) (BARNES; BARNES, 2005). Já a alga *Gracilaria caudata* apresenta um valor de pK_a um pouco mais elevado, 4,1, que sugere a influência dos grupos amino (pK_a em torno de 6,5 (YAN; ZHANG, 2014)) e/ou carboxílico no montante de grupos ácidos.

Figura 32 – Dados experimentais e curvas do modelo para titulação potenciométrica e função de distribuição de afinidade para íons de hidrogênio para as macroalgas vermelhas (a) *Gracilaria caudata* e (b) *Gracilaria cervicornis*: Δ dados experimentais (força iônica = 0,1 M); — modelo contínuo; - - - distribuição de Sips.



Fonte: CECHINEL et al., 2018.

Tabela 27 - Parâmetros do modelo de distribuição contínua para as macroalgas vermelhas estudadas (Força iônica = 0.1 M).

	<i>Gracilaria caudata</i>	<i>Gracilaria cervicornis</i>
$Q_{\max,1}$ (mmol/g)	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
$Q_{\max,2}$ (mmol/g)	$0,2 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$
$Q_{\max,3}$ (mmol/g)	$0,4 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,5$
$pK'_{H,1}$	$2,69 \pm 0,06$	$1,6 \pm 0,1$
$pK'_{H,2}$	$4,1 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,3$
$pK'_{H,3}$	10 ± 2	10 ± 2
$m_{H,1}$	$0,89 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,1$
$m_{H,2}$	$0,8 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$
$m_{H,3}$	$0,3 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$
R^2	0,998	0,999
S_R^2 (mmol/g) ²	$2,6 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$

Fonte: CECHINEL et al., 2018.

A heterogeneidade é representada pela largura da distribuição (m_H). Desta forma, pode-se observar que os grupos básicos presentes em todas as algas apresentaram maior heterogeneidade de grupos funcionais quando comparados aos grupos ácidos ($m_{H,3}$ entre 0,2 e 0,7), sendo que

somente um grupo ácido da alga *Pelvetia canaliculata* apresentou uma heterogeneidade menor que 0,5. Já grupos com maior homogeneidade foram observados nas algas *Laminaria hyperborea* e *Ascophyllum nodosum* ($m_{H,1}$ e $m_{H,2}$ em torno de 1,0).

Como o pH do meio no processo de troca iônica é ácido, são os dois primeiros grupos que atuam no processo de troca de cátions e observa-se que a concentração da soma desses dois grupos funcionais ácidos ($Q_{\max,1}$ e $Q_{\max,2}$) está muito próximo da concentração de metais leves (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) presentes em cada uma das macroalgas, apresentadas na Tabela 24.

4.4 ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA COM SOLUÇÃO PURA EM SISTEMA BATELADA

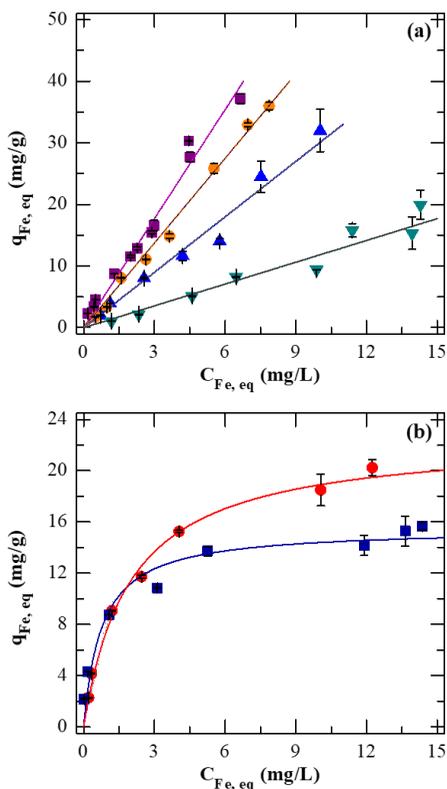
A fim de se avaliar qual, entre as algas estudadas, seria a mais adequada para a aplicação em um processo de troca iônica com efluente contendo ferro, foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio com solução pura de ferro. Escolheu-se trabalhar com as algas na forma protonada pois, como um dos objetivos é retirar o ferro do efluente tratado para reutilizá-lo dentro do processo têxtil, não é recomendado aplicar o processo de troca iônica com a alga bruta, uma vez que ela liberaria matéria orgânica para o efluente.

As algas marinhas vermelhas e marrons, na sua forma protonada, apresentaram perfis bastante distintos de equilíbrio de troca iônica, como pode ser observado na Figura 33. O modelo clássico de Langmuir (LANGMUIR, 1918) foi utilizado para descrever satisfatoriamente o equilíbrio da concentração de íons ferro entre a fase líquida e a fase sólida (Figura 33b) para as algas vermelhas *Gracilaria caudata* e *Gracilaria cervicornis*. Quanto às algas marrons, os dados de equilíbrio foram satisfatoriamente ajustados utilizando uma relação linear simples entre a concentração de equilíbrio do ferro na fase sólida e na fase líquida (Figura 33a). Este modelo é aplicável uma vez que a concentração inicial de ferro é baixa ($C_0 \leq 20$ mg/L) e os dados de equilíbrio estão na faixa linear inicialmente observada nas curvas isotérmicas dos modelos de equilíbrio (POZDNIAKOVA et al., 2016; MAZUR et al., 2018).

A diferença no ajuste de equilíbrio entre as algas vermelhas e marrons deve-se ao número de grupos funcionais presentes em cada espécie. Como mostrado na Seção 4.3, as algas vermelhas apresentam menos da metade dos grupos funcionais ácidos por grama de biomassa,

quando comparadas às algas marrons, fazendo com que o equilíbrio seja alcançado com concentrações mais baixas.

Figura 33 - Dados experimentais de equilíbrio (símbolos) e modelos ajustados (linhas) do ferro durante o processo de troca iônica (C_0 de 2,5 a 20 mg/L e dose de alga = 1 g/L; dose de alga de 0,25 a 1,0 g/L e $C_0 = 20$ mg/L; pH 2,8) para as algas (a) marrons e (b) vermelhas protonadas: ▲ - *Ascophyllum nodosum*; ▼ - *Fucus spiralis*; ■ - *Laminaria hyperborea*; ● - *Pelvetia canaliculata*; ● - *Gracilaria cervicornis*; ■ - *Gracilaria caudata*.



Os parâmetros estimados pelos modelos, listados na Tabela 28, fornecem informações importantes sobre a afinidade do íon metálico pela resina natural, mesmo que os modelos aplicados sejam bastante simples e não descrevam fielmente o mecanismo de troca iônica. Entre as algas marrons, a alga *Laminaria hyperborea* apresentou a maior afinidade pelos íons ferro, seguida pelas algas *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum*

nodosum e *Fucus spiralis*, como se pode observar pelos valores obtidos para o parâmetro K do ajuste linear. Já para as algas vermelhas, a *Gracilaria cervicornis* apresentou a maior capacidade de remoção de ferro, de acordo com o ajuste de equilíbrio de Langmuir. E, comparando todas as algas estudadas, a alga que apresentou maior capacidade de remoção de Fe foi a *Laminaria hyperborea* ($q_{eq} = 37,2$ mg Fe/g).

Tabela 28 - Parâmetros do ajuste linear e modelo de equilíbrio de Langmuir para os dados experimentais de equilíbrio.

Parâmetros do ajuste linear			
Alga	K (L/g)	R^2	
<i>Ascophyllum nodosum</i>	$3,0 \pm 0,1$	0,989	
<i>Fucus spiralis</i>	$1,18 \pm 0,05$	0,984	
<i>Laminaria hyperborea</i>	$5,9 \pm 0,2$	0,992	
<i>Pelvetia canaliculata</i>	$4,58 \pm 0,08$	0,997	
Parâmetros do modelo de equilíbrio de Langmuir			
Alga	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
<i>Gracilaria caudata</i>	$15,5 \pm 0,8$	$1,3 \pm 0,4$	0,94
<i>Gracilaria cervicornis</i>	$22,6 \pm 0,8$	$0,51 \pm 0,06$	0,99

No que diz respeito aos perfis cinéticos (Figura 34), observou-se que o equilíbrio é obtido muito mais rápido para algas vermelhas (em menos de 100 minutos), quando comparado com as algas marrons. A exceção é a *Laminaria hyperborea*, que atinge o equilíbrio em tempo similar ao obtido com às algas vermelhas. A capacidade de remoção de ferro obtida no equilíbrio foi de 2,5 mg/g para a *Fucus spiralis*, 3,1 mg/g para a *Ascophyllum nodosum*, 3,3 mg/g para a *Pelvetia canaliculata*, 4,0 mg/g para a *Laminaria hyperborea* e 4,2 mg/g para a *Gracilaria caudata* e a *Gracilaria cervicornis*. Estes resultados demonstram que tanto as algas vermelhas quanto a alga marrom *Laminaria hyperborea* apresentam maior afinidade pelo íon Fe do que as outras algas.

O modelo de transferência de massa utilizado, que considera a resistência de transferência de massa interna na partícula descrita por um modelo de força motriz linear (MAZUR et al., 2018), foi capaz de prever satisfatoriamente o perfil de concentração experimental do íon ferro em fase líquida, especialmente para as algas de maior afinidade. Os coeficientes de difusão homogênea dentro da partícula para as espécies de ferro obtidos, para todas as macroalgas, indicam que a estrutura celular das macroalgas dificulta a transferência dos íons para os sítios de ligação, uma vez que os valores de D_h obtidos, Tabela 29, são muito menores que

os coeficientes de difusão iônica em solução aquosa para espécies de ferro ($D_m = 7,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para Fe^{2+} e $D_m = 6,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para Fe^{3+} (MARCUS, 2015)).

Com base nos resultados previamente descritos, a alga marrom *Laminaria hyperborea* foi escolhida para ser utilizada nos experimentos posteriores com solução pura de ferro e com o efluente.

Um destes experimentos é um ensaio cinético com maior tempo de duração que foi realizado com o objetivo de compreender mais detalhadamente o mecanismo de troca iônica entre a alga e os íons de ferro.

Figura 34 - Dados experimentais cinéticos (símbolos) e modelo ajustado (linhas) para troca iônica do ferro ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$ e dose de alga = 1 g/L ; pH 2,8) em macroalgas (a) marrons e (b) vermelhas protonadas: ▲ - *Ascophyllum nodosum*; ▼ - *Fucus spiralis*; ■ - *Laminaria hyperborea*; ● - *Pelvetia canaliculata*; ● - *Gracilaria cervicornis*; ■ - *Gracilaria caudata*.

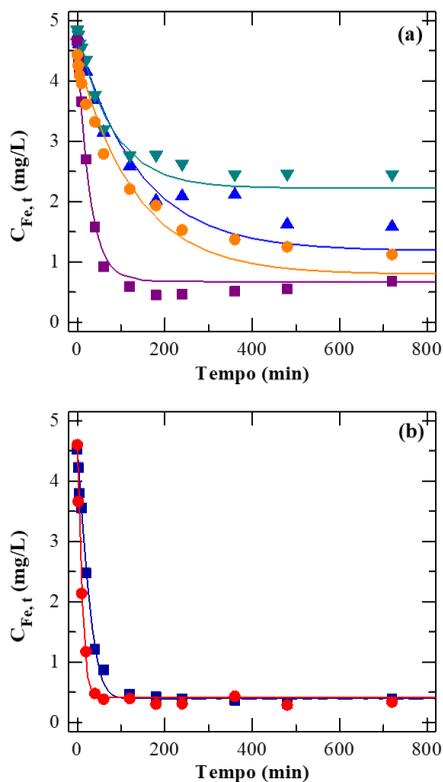
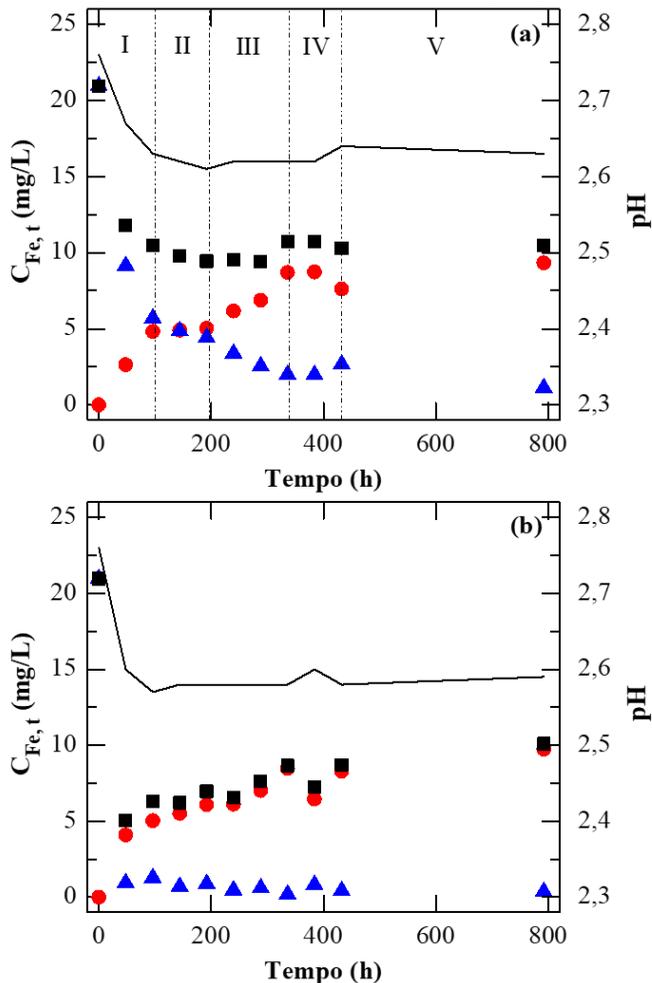


Tabela 29 - Parâmetros estimados para o modelo de transferência de massa ($V = 0,05$ L e $W = 0,05$ g).

Algae	R_p (mm)	$k_p a_p$ (1/min)	S_R^2 (mg/L) ²	τ_d (min)	D_h (cm ² /s)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	0.25	1.1×10^{-1}	1.1×10^{-1}	28	3.7×10^{-7}
<i>Fucus spiralis</i>	0.15	3.4×10^{-1}	2.8×10^{-2}	9	4.2×10^{-7}
<i>Laminaria hyperborea</i>	0.15	3.1×10^{-1}	2.1×10^{-2}	10	3.8×10^{-7}
<i>Pelvetia canaliculata</i>	0.20	8.1×10^{-2}	7.8×10^{-2}	37	1.8×10^{-7}
<i>Gracilaria caudata</i>	0.23	9.1×10^{-3}	3.8×10^{-4}	168	2.8×10^{-8}
<i>Gracilaria cervicornis</i>	0.23	1.8×10^{-2}	5.3×10^{-4}	330	5.5×10^{-8}

A Figura 35a apresenta a evolução da concentração das diferentes espécies de ferro em solução em função do tempo para uma razão de biomassa de 0,25 g/L. É possível observar que a concentração de ferro total reduz em aproximadamente 50 % na fase inicial da cinética (I) e se mantém praticamente constante ao longo do tempo, com pequenas variações. Já com relação às espécies de ferro encontradas em solução há bastante variação. A solução mãe deste ensaio apresentava exclusivamente Fe^{3+} , porém, já nos tempos iniciais da cinética, observa-se a presença de íons Fe^{2+} . A presença do Fe^{2+} se deve à redução do metal pela biomassa, que possui grupos funcionais doadores de elétrons que se oxidam no processo. Este comportamento oxidativo da matéria orgânica, reduzindo íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , já foi relatado na literatura por Theis e Singer (1994) e Chen et al. (2003). Também já foi reportado que as algas marinhas podem operar como doadores de elétrons naturais via oxidação da matéria orgânica para redução de íons metálicos, como cromo (DITTERT et al., 2014; HACKBARTH et al., 2016). A biomassa é doadora de elétrons, principalmente devido à oxidação dos grupos tiol e fenólicos, conforme relatado por Dupont e Guillon (2003) e Elangovan, Philip e Chandraraj (2008). No caso das algas marinhas, os íons de Fe^{3+} na fase aquosa podem ligar-se aos grupos carboxílicos (*alginate acid*) e sulfônicos (*fucoidan*) presentes na biomassa, que se destacam por serem antioxidantes com elevado poder de redução, podendo também atuar como doadores de elétrons (KIM et al., 1996; KUDA; IKEMORI, 2009; LIM et al., 2014).

Figura 35 – Cinética de troca iônica do Fe usando a alga *Laminaria hyperborea* na forma protonada: evolução da concentração em solução ao longo do tempo para Fe total (■), Fe^{3+} (▲), Fe^{2+} (●) e pH (—) com relação de biomassa de (a) 0,25 g/L e (b) 1,0 g/L. Outras condições: $[\text{Fe}^{3+}]_0$ de 20 mg/L, pH de 2,8.



É importante ressaltar, contudo, que a superfície da biomassa é heterogênea e os diferentes grupos funcionais ali presentes terão diferentes graus de oxidação, ou seja, alguns grupos funcionais doarão elétrons para o Fe^{3+} com maior facilidade do que outros, resultando em distintas velocidades de redução do Fe^{3+} . Conforme ocorre a redução do

ferro, o sistema procura um novo equilíbrio entre os íons presentes em solução e os presentes na biomassa, havendo liberação do Fe^{2+} para o meio, proveniente do processo de redução do íon Fe^{3+} . Esse comportamento faz com que a curva cinética apresente variações nas concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ferro Total, podendo ser identificadas 5 etapas durante este processo, conforme descrito a seguir:

- *Etapa I* – compreendida entre o início do processo até aproximadamente 100 horas. O meio aquoso é inicialmente constituído de uma solução pura de Fe^{3+} a pH 2.8. Nesta etapa há abundância de grupos funcionais protonados para a ligação com os íons férricos. Observa-se uma simultânea redução do pH da solução e da concentração de Fe total e Fe^{3+} em solução, oriunda do processo de troca dos íons H^+ presentes na biomassa com os íons Fe^{3+} em solução. Também é observado o início do processo de redução dos íons férricos a ferrosos, resultante da oxidação dos grupos funcionais que são facilmente oxidáveis. A redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} também é favorecida pela redução do pH do meio (CHILDS, 1981).
- *Etapa II* - compreendida entre 100 e 200 horas, aproximadamente. A concentração de Fe total reduz pouco, tal qual a concentração de Fe^{3+} e o valor do pH do meio. A concentração de Fe^{2+} , contudo, permanece constante. Assim, esta etapa sugere que não há mais grupos funcionais facilmente oxidáveis disponíveis e por isso não há redução dos íons férricos a ferrosos. No entanto, ainda há grupos de difícil oxidação disponíveis para troca iônica, sendo esta troca feita entre os íons Fe^{3+} e H^+ , o que ocasiona uma queda no pH e na concentração de Fe^{3+} e ferro total.
- *Etapa III* - compreendida entre 200 e 340 horas, aproximadamente. Percebe-se que a concentração de Fe^{2+} volta a aumentar ao mesmo tempo que a concentração de Fe^{3+} novamente diminui. Esta etapa indica o início da liberação do Fe^{2+} reduzido pelos grupos com maior dificuldade em doar elétrons, ou grupos de difícil oxidação. Há também uma pequena elevação na concentração de ferro total, que pode ser justificada pela mudança de concentração de Fe^{2+} no meio, o que acaba provocando também uma alteração nas constantes de afinidade. Como a alga possui maior afinidade com íons trivalentes, quando há uma maior concentração de íons divalentes (COSTA; DA SILVA; VIEIRA, 2018), a sua afinidade com o ferro diminui,

aumentando um pouco a concentração de ferro total em solução. Os sítios livres após a liberação dos íons de Fe^{2+} são agora ocupados por íons de Fe^{3+} em solução, e por isso a sua concentração volta a diminuir. Nesta etapa o pH pouco se altera, evidenciando eu as trocas com os íons H^+ se encontram em equilíbrio.

- *Etapa VI* - compreendida entre 340 e 430 horas, aproximadamente. Período de equilíbrio, no qual (i) os grupos oxidáveis não possuem mais elétrons para doar, não reduzindo assim os íons férricos a ferrosos ou (ii) o sistema entra em equilíbrio com relação às concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} , inibindo o processo de redução do ferro. Ao final deste período, verifica-se que a concentração de Fe^{3+} em solução apresenta um leve aumento, enquanto que ocorre um leve decréscimo na concentração de Fe^{2+} e um aumento do pH. É provável que a baixa concentração de Fe^{3+} no sistema em batelada tenha afetado o equilíbrio de troca iônica e, conseqüentemente, as suas constantes de afinidade. Desta forma, ocorre novas trocas entre os íons Fe^{2+} e H^+ presentes na biomassa com os íons Fe^{3+} em solução.
- *Etapa V* – Compreendida a partir de 430 horas. Embora haja a presença de uma sutil diminuição da concentração de Fe^{3+} e aumento da concentração de Fe^{2+} no meio quando se compara os dois últimos pontos analisados (intervalo de tempo de 360 horas), é possível admitir que o sistema atinge o equilíbrio.

Ao se analisar o mesmo experimento realizado com uma concentração maior de biomassa (razão de alga = 1 g/L), observa-se um comportamento diferente (Figura 35b). Como a concentração de alga no meio é muito maior, há abundância de biomassa doadora de elétrons e, por este motivo, quase todo o ferro presente em solução é adsorvido e/ou reduzido rapidamente e as etapas descritas na Figura 35a não ocorrem, uma vez que não é necessário acessar os grupos de difícil oxidação.

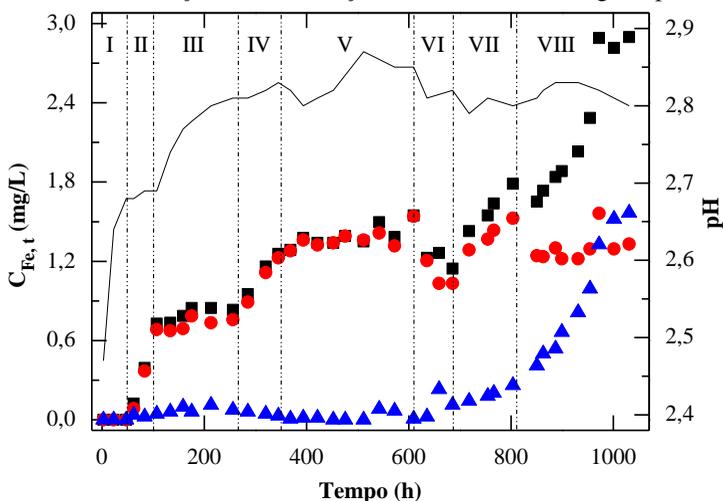
4.5 ESTUDOS DE TROCA IÔNICA COM SOLUÇÃO PURA EM SISTEMA CONTÍNUO

A fim de se simular uma aplicação mais próxima da realidade e analisar os mecanismos que ocorrem durante o processo, realizou-se um experimento em coluna de leito fixo com a alga *Laminaria hyperborea* em sua forma protonada como resina natural. A alimentação foi realizada

com uma solução de Fe^{3+} na concentração de aproximadamente 3,0 mg/L e pH de 2,8, condições similares às encontradas no efluente após o tratamento com processo foto-Fenton.

A Figura 36 apresenta o primeiro ciclo de troca iônica em coluna de leito fixo. É possível verificar que o comportamento da curva de ruptura em termos de Fe^{3+} segue o perfil de “S” esperado de uma curva de ruptura convencional.

Figura 36 - Curva de ruptura de troca iônica dos íons ferro pela macroalga *Laminaria hyperborea*: evolução da concentração em solução ao longo do tempo de Fe total (■), Fe^{3+} (▲), Fe^{2+} (●) e pH (—). Condições: 1º ciclo em coluna de leito fixo com alimentação de uma solução de Fe^{3+} com $C \approx 3$ mg/L e pH de 2,8.



Entretanto, tal qual ocorrido na cinética longa em batelada, percebe-se que o comportamento do perfil de concentração de Fe^{2+} e de ferro total ao longo do tempo é bem particular, podendo ser identificadas 7 etapas durante este processo, conforme descrito a seguir:

- *Etapa I*: do início da alimentação na coluna até aproximadamente 50 horas (480 BV). A coluna é alimentada com uma solução pura de Fe^{3+} a pH 2,8. Todo íon de ferro que está entrando na coluna é capturado pelos grupos funcionais que estão inicialmente disponíveis e protonados. O pH de saída da coluna nesta primeira etapa é menor do que o pH da alimentação, o que indica a troca dos íons Fe^{3+} com o íon H^+ . Nesta primeira etapa, apenas uma parte dos grupos funcionais fica ocupada pelos íons de Fe^{3+} . Conforme relatado por Mazur et al. (2018), quando uma solução

com íons metálicos é submetida ao escoamento em uma coluna de leito fixo empacotada com uma resina, a maioria dos íons metálicos será adsorvida nas proximidades da entrada do leito e, como a alimentação é contínua, a resina perto da entrada é quase saturada e a próxima camada do leito é exposta à solução nova, iniciando uma nova zona onde ocorre a troca iônica, a chamada zona de transferência de massa (MTZ). A solução agora sem íons se move através da próxima parte da coluna contendo a resina fresca que não se altera.

- *Etapa II:* ocorre entre 50 e 100 horas (480 – 960 BV). Inicia-se a saída de íons ferro da coluna, exclusivamente de Fe^{2+} , resultantes do processo de redução dos íons Fe^{3+} que foram retidos pela coluna durante a Etapa I. Essa liberação do Fe^{2+} da alga para a solução ocorre em decorrência da diferença de concentração desta espécie de ferro entre a biomassa e a solução que não possui este íon. Por ser um sistema contínuo, nesta etapa o leito da coluna possui grupos funcionais que ainda não foram ocupados (na zona mais próxima à saída da coluna), os grupos dificilmente oxidáveis ocupados por Fe(III) e os grupos facilmente oxidáveis que liberam Fe(II) para o meio. Embora existam grupos ainda não ocupados, os íons de Fe(II) não são completamente retidos na coluna, já que a biomassa tem maior afinidade com o Fe(III) presente em solução. O comportamento contínuo do pH da solução nesta etapa indica que ao mesmo tempo em que os íons H^+ estão sendo trocados por íons de ferro em grupos funcionais protonados, há uma troca entre os íons ferrosos que estão sendo liberados em solução por íons H^+ em decorrência da sua grande concentração em solução. Importante destacar que ainda há grupos protonados disponíveis removendo Fe^{3+} e a liberação de Fe^{2+} ocorre devido ao fato de haver grupos funcionais que se oxidam com maior facilidade. Desta forma, pode-se propor que o processo de oxidação da biomassa se dá antes de uma completa saturação de todos os grupos funcionais disponíveis para troca iônica com o Fe^{3+} , e que está em concordância com as MTZ propostas por MAZUR et al., 2018.
- *Etapa III:* ocorre entre 100 e 270 horas (960 – 2600 BV). O sistema entra em regime permanente, onde a taxa de remoção de Fe^{3+} está em equilíbrio com a taxa de oxidação dos grupos funcionais e consequente liberação de Fe^{2+} para o meio. Este equilíbrio ocorre até o que a concentração de íons ferrosos na

biomassa seja grande o suficiente para que o sistema libere uma concentração elevada destes íons, na busca de um novo equilíbrio.

- *Etapa IV:* ocorre entre 270 e 350 horas (2600 – 3355 BV). Observa-se um segundo pico de liberação de Fe^{2+} , que corresponde à somatória dos íons de ferro reduzidos nos grupos de fácil oxidação e de difícil oxidação. Desta forma, novos grupos estão disponíveis para o processo de remoção de Fe^{3+} e subsequente redução do íon.
- *Etapa V:* ocorre entre 350 e 610 horas (3355 – 5850 BV). O sistema entra novamente em equilíbrio.
- *Etapa VI:* ocorre entre 610 e 690 horas (5850 – 6615 BV). Observa-se uma diminuição da concentração de ferro na saída da coluna, que está relacionada com a velocidade da reação de oxidação dos grupos com maior dificuldade de doação de elétrons. O que ocorre nesta etapa da curva de ruptura é que todo íon de Fe^{3+} que entra na coluna pode ser capturado pelos grupos facilmente oxidáveis e dificilmente oxidáveis. Embora a concentração de ferro liberada na coluna apresente um declínio, ainda há Fe^{2+} sendo liberado pelos grupos de fácil oxidação. Este declínio está associado à taxa de reação lenta dos grupos de difícil oxidação e ocorrerá até que estes grupos sejam novamente oxidados.
- *Etapa VII:* ocorre entre 690 e 810 horas (6615 – 7765 BV). Observa-se um terceiro pico de liberação de Fe^{2+} , análogo ao ocorrido na Etapa IV.
- *Etapa VIII:* ocorre pós 810 horas. Observa-se que a concentração de íons de Fe^{3+} na saída da coluna aumenta gradativamente, o que sugere uma menor concentração de grupos oxidáveis disponíveis para o processo de redução. Como consequência, a concentração de Fe total na saída da coluna também aumenta. Este comportamento sugere que a biomassa está entrando em processo de esgotamento.

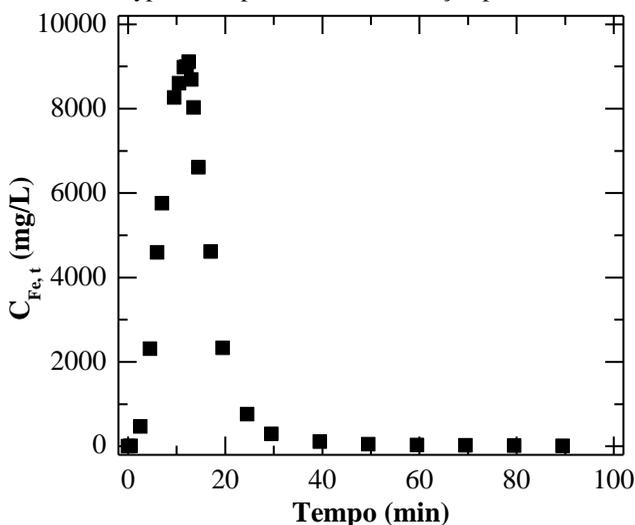
Conforme Hackbarth et al. (2016), o processo de oxidação da biomassa e redução de íons metálicos gera novos sítios de ligação para a troca catiônica. Isto foi observado no processo de troca iônica em sistema contínuo, uma vez o tempo de duração do experimento foi quase duas vezes maior que o tempo teórico calculado, o que indica um aumento na capacidade de troca iônica do leito.

Considerando como ponto de ruptura da coluna o tempo em que a concentração total de Fe na saída da coluna é diferente de zero (tempo (t_{bp}) e concentração (C_{bp}) de ruptura), podemos obter através do balanço de massa que a capacidade útil foi de 42,4 mg Fe/g. O ciclo de serviço, até o ponto de ruptura, foi de 455 volumes de leito (BV), tratando 28,5 L de solução pura (1,2 L/g de resina natural).

Como esta coluna envolve, além do processo de troca iônica, o processo de oxidação da biomassa e redução dos íons metálicos, a modelagem deste sistema se torna muito complexa e assim não foi realizada, a fim de comparar os valores teóricos com os experimentais.

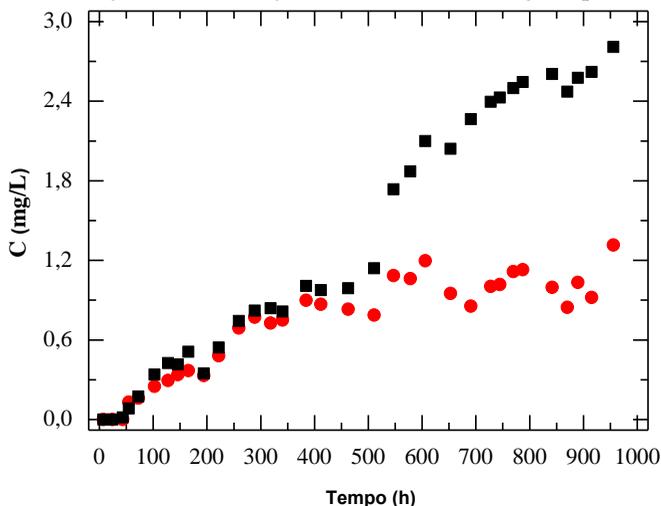
A eluição desta coluna foi realizada com uma solução 1,0 M de ácido clorídrico e depois ela foi restaurada com a alimentação de água destilada até que o pH fosse maior que 4. A eluição (Figura 37) teve uma eficiência de 90% com 3 BV (17 min). O pico de concentração foi obtido com 2 BV, com concentração de Fe maior que 9 g/L. A razão entre o volume de efluente tratado e o volume de eluente percolado pela coluna foi de 165.

Figura 37 – Curva de ruptura de eluição usando HCl 1,0 M após a saturação da alga *Laminaria hyperborea* protonada com solução pura de ferro.



Após a eluição foi realizado um novo ciclo de troca iônica em coluna de leito fixo, apresentado na Figura 38.

Figura 38 - Curva de ruptura de troca iônica dos íons ferro, segundo ciclo, pela macroalga *Laminaria hyperborea*: evolução da concentração em solução ao longo do tempo de Fe total (■) e Fe^{2+} (●). Condições: 2º ciclo em coluna de leito fixo com alimentação de uma solução de Fe^{3+} com $C \approx 3 \text{ mg/L}$ e pH de 2,8.



Pode-se observar que ela apresenta um comportamento semelhante ao observado no primeiro ciclo, com variações pois a quantidade de grupos funcionais oxidáveis diminui, o que pode ser comprovado pelo maior distanciamento entre a curva de íons ferrosos e a curva de ferro total. A criação de grupos funcionais não pode ser verificada, pois, como se trata de um experimento com mais de três meses de duração, houve o aparecimento de fungos na coluna que interferem no processo de troca iônica. Esse fungo começou a aparecer por volta de 700 h de experimento e este foi interrompido com um pouco menos de 1000 h em decorrência do entupimento da coluna. Desta forma, o segundo ciclo da coluna só pode ser analisado de forma qualitativa.

4.6 ESTUDOS DE TROCA IÔNICA COM EFLUENTE

Os POAs/PEOAs que utilizam a reação de Fenton possuem, ao final do processo, uma concentração de ferro que impossibilita o reúso deste efluente tratado. O efluente só pode ser aplicado como banho para o processo têxtil com concentrações menores que 0,1 mg/L de ferro. Assim, uma etapa posterior a esses processos oxidativos deve ser

realizada para a remoção deste ferro. Neste trabalho será avaliado a o processo de troca iônica com a alga como trocador catiônico natural.

Pelos resultados obtidos com os ensaios de troca iônica com solução pura, determinou-se que a alga que apresentou melhores resultados de afinidade e capacidade de remoção do ferro foi a *Laminaria hyperborea*. Esta alga foi então utilizada nos experimentos com o efluente contendo ferro.

Como era necessário um volume elevado de efluente para ser utilizado tanto nos ensaios em batelada como nos ensaios em contínuo, foi realizada duas reações do processo foto-Fenton solar na instalação piloto descrita na seção 3.2.2, seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.1.3. A reação ocorreu até a extinção do peróxido de hidrogênio, cuja concentração inicial foi calculada com base no consumo deste reagente no processo PF/UVA em escala laboratorial. O efluente final das duas reações foi misturado e, como apresentava pequenos particulados, foi deixado em repouso para a precipitação. O sobrenadante foi separado e caracterizado (Tabela 30) para posterior aplicação nos ensaios de troca iônica.

A concentração de ferro foi obtida pela digestão do sobrenadante, uma vez que foi observado que os primeiros pontos do experimento cinético apresentavam valores mais elevados para a concentração do ferro do que os valores obtidos no efluente sem a digestão deste. Isto aponta que, a interação da alga com o efluente, acaba por solubilizar ferro que antes se encontrava insolúvel ou por interagir com complexos formados entre o ferro e a matéria orgânica, liberando o ferro.

Ensaio cinéticos (Figura 40) e de equilíbrio (Figura 39) em batelada foram realizados com o efluente. Este, como se pode observar na Tabela 30, contém elevadas concentrações de íons leves, em especial o sódio ($C_{Na} = 465,41$ mg/L), pH ácido e concentração residual de ferro de aproximadamente 3 mg/L, o que impossibilita o seu reúso no processamento têxtil.

Efluentes reais são matrizes complexas, com a presença de diferentes íons metálicos e ligantes orgânicos e inorgânicos. A presença de outros contaminantes pode propiciar a redução ou inibição na capacidade de remoção devido à interação dos íons metálicos com material orgânico e inorgânico presente no efluente, gerando complexos com afinidade nula ou muito menor para os grupos funcionais (MAZUR et al., 2018). Além disso, em situações onde a força iônica do efluente é elevada, pode haver a competição pelos sítios de ligação disponíveis e a formação de complexos. Por este motivo, a modelagem do sistema de equilíbrio se mostrou inaplicável, visto que não foi possível identificar

todos os mecanismos envolvidos na remoção do ferro presentes neste experimento.

Tabela 30 - Principais características físico-químicas do efluente têxtil tratado pelo processo foto-Fenton solar (até a exaustão de peróxido, com $[H_2O_2]_0$ de 80 mg/L e $[Fe^{2+}]_0$ de 10 mg/L, pH 2,8).

Parâmetros (unidade)	Efluente após tratamento pelo processo foto-Fenton solar em escala piloto
Cor (aspecto visual)	Transparente
Cor – Pt-Co (mg/L)	13
Cor – DFZ_{436 nm} (m⁻¹)	0,12
Cor – DFZ_{525 nm} (m⁻¹)	0
Cor – DFZ_{620 nm} (m⁻¹)	0
pH	2,8
Carbono orgânico dissolvido – COD (mg/L)	9,78
Demanda química de oxigênio – DQO (mg O₂/L)	27,5
Absorbância em 254 nm (AU)	0,226
SUVA₂₅₄ (L/mg.m)	2,31
Sólidos suspensos totais (mg/L)	27 ^a
Sólidos voláteis totais (mg/L)	4,7 ^a
Nitrôgenio total (mg/L)	13,47
Amônia – N-NH₄⁺ (mg/L)	<0,16
Nitrito – N-NO₂⁻ (mg/L)	<0,04
Nitrato – N-NO₃⁻ (mg/L)	52,17
Sulfato – SO₄²⁻ (mg/L)	607,46
Cloreto – Cl⁻ (mg/L)	534,30
Fosfato – P-PO₄³⁻ (mg/L)	1,32
Cálcio – Ca²⁺ (mg/L)	5,92
Potássio – K⁺ (mg/L)	39,37
Magnésio – Mg²⁺ (mg/L)	4,87
Sódio – Na⁺ (mg/L)	465,41
Ferro total– Fe (mg/L)	3,44

^a Valores obtidos antes do processo de precipitação.

Com relação à quantidade de biomassa (Figura 39), observa-se que a capacidade de remoção reduz drasticamente com o aumento da biomassa e que para concentrações acima de 1 g/L, o aumento da biomassa não é significativo para ser aplicável.

A cinética de troca iônica do ferro presente no efluente (Figura 40) apresentou um pouco diferente do apresentado na Figura 34a, com o equilíbrio sendo obtido após os 400 min. Esta diferença já era esperada,

visto que a presença de outros íons na matriz aquosa influencia também na troca iônica.

Figura 39 – Influência da concentração de biomassa na remoção do ferro total presente no efluente após o processo PF solar. Condições: alga *Laminaria hyperborea* protonada, C_0 de 3,44 mg/L e dose de alga de 0,125 a 6,0 g/L, pH 2,8.

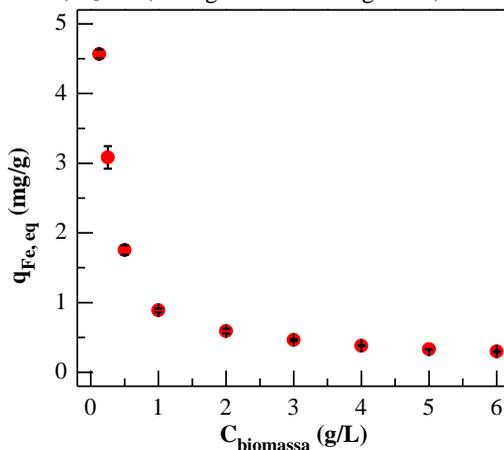
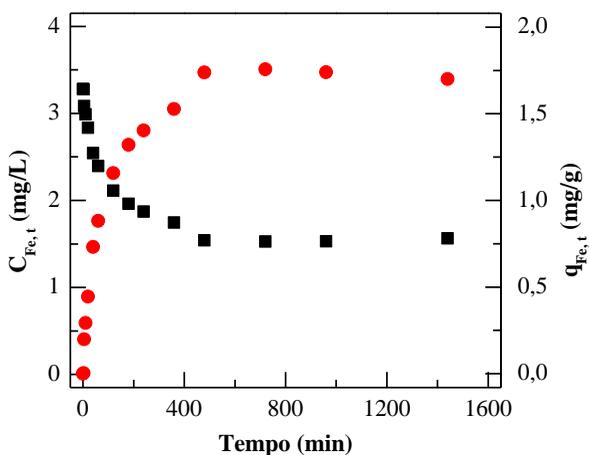


Figura 40 – Dados experimentais cinéticos para a troca iônica do ferro presente no efluente após o processo PF solar: capacidade de remoção do ferro (■) e concentração do ferro na fase líquida (●). Condições: alga *Laminaria hyperborea* protonada, C_0 de 3,44 mg/L e dose de alga de 1,0 g/L, pH 2,8.



Quando se realizou o processo de troca catiônica de ferro em coluna de leito fixo com o efluente, observou-se que a presença expressiva de metais leves, principalmente Na^+ , com concentração 100 vezes maior que a dos íons de ferro, ocasionou a retenção preferencial do sódio pelos grupos funcionais em detrimento dos íons de ferro, que deixaram a coluna logo nos primeiros volumes percolados. Diante desta dificuldade operacional, foi implementado um esquema de tratamento de efluentes com duas colunas em série (empacotadas com a alga *Laminaria hyperborea* protonada e com uma vazão de alimentação de 2,5 mL/min), sendo a segunda coluna idêntica à primeira em tamanho, altura de leito e massa de resina natural. Assim, os metais leves em maior concentração foram retidos na primeira coluna e não influenciaram na remoção dos íons Fe pela segunda coluna. O sistema de tratamento de efluentes de duas colunas operou até 20 L de efluente livre de Fe, que foram utilizados no próximo estágio de reúso de água no processamento têxtil.

A necessidade de um sistema de colunas em série para tratar um efluente com alta concentração de metais leves também foi constatada por Cechinel et al. (2018). A caracterização do efluente após o tratamento está apresentada na Tabela 31.

4.7 AVALIAÇÃO DO REÚSO DENTRO DO PROCESSO TÊXTIL

Para atender aos requisitos de reúso da Tabela 6, o efluente após o tratamento deve ser incolor para todos os tipos de águas de reúso. Este requisito foi obtido, entre os processos sem reação de Fenton, após 45 min dos processos de OA- H_2O_2 /UVC e H_2O_2 /UVC, após 90 min do processo OA e após mais que 90 min do processo de OA- H_2O_2 (dados não apresentados). Já entre os processos que fizeram uso da reação de Fenton, o efluente se tornou incolor após 45 min do processo de PEF/UVA, após 60 min do processo de PF/UVA e após mais que 90 min para os processos de EF e F (dados não apresentados). Vale ressaltar que o ferro presente em solução, nos processos com reação de Fenton, afeta na cor do efluente.

Os tempos de reação necessários para atingir os valores de DQO de acordo com os padrões de qualidade alta ou geral de água para o reúso foram menores que os necessários para atender aos requisitos de cor.

Com relação à eficiência similar dos processos de OA- H_2O_2 /UVC e H_2O_2 /UVC e os custos mais altos para a execução do processo de OA- H_2O_2 /UVC, o processo H_2O_2 /UVC foi escolhido para experimentos de reúso.

Já entre os processos com utilização da reação de Fenton foi selecionado o processo PF solar. Esta escolha foi feita pela necessidade

de se tratar um volume maior de efluente, em escala piloto, para a posterior etapa de remoção de ferro pelo processo de troca iônica em regime contínuo. Apesar de a eficiência do processo de PEF/UVA ser maior na remoção de cor do que do processo de PF/UVA, este último alcançou valores de remoção de cor similares ao final dos 90 min de reação e maior degradação do DOC. Além disso, como o efluente irá passar pela etapa de troca iônica que faz uso de algas como trocadores catiônicos naturais, é necessário que o efluente não possua peróxido de hidrogênio. Se fosse selecionado o tratamento por PEF/UVA, mais uma etapa com catalase para a neutralização do peróxido seria imperativa. Em termos de custo, o processo PF solar é mais vantajoso que o PEF/UVA.

Os efluentes polidos pelo processo H_2O_2/UVC ou pelo processo PF seguido pela troca iônica em sistema contínuo foram avaliados como base para o banho dos processos de purga alcalina, alvejamento e tingimento.

A fim de se analisar a influência do grau de tratamento da água residuária no resultado do reúso, foram utilizados efluentes polidos com diferentes tempos de reação H_2O_2/UVC – aproximadamente 20, 30 e 45 min –, além do efluente em seu estado bruto, somente tratado pelo processo biológico. O padrão, para termos de comparação, foi obtido compondo-se o banho dos processos com água da torneira da instalação do CITEVE.

A caracterização destes banhos utilizados nos experimentos de reúso está exposta na Tabela 31. No que diz respeito aos requisitos para águas de reutilização moderadas e de baixa qualidade (Tabela 6

Tabela 6), a amostra de 45 min do processo de H_2O_2/UVC e a amostra obtida após a coluna de troca iônica cumpriram todos os requisitos (ou apresentaram características ainda melhores) e as amostras de 20 e 30 min excederam apenas as exigências de cor. Entretanto o cenário é diferente para as águas de qualidade geral e alta (Tabela 6), uma vez que nenhuma das amostras satisfaz todos os requisitos. Para água de alta qualidade, todas as amostras excederam as exigências de cloreto, e as cores e DQO foram excedidas para as amostras de 20 e 30 min de reação H_2O_2/UVC . Para a qualidade geral da água, todas as amostras excederam os requisitos de absorvência e condutividade. As características da água da torneira usada como padrão nos ensaios de reutilização estavam em conformidade com todos os requisitos de reutilização da Tabela 6. Note que os limites de detecção para cobre, cromo, alumínio, ferro e manganês foram maiores que os valores requeridos de qualidade alta e geral para o reúso da água, não sendo possível avaliar a adequação dos efluentes têxteis tratados para atender a esses requisitos.

Tabela 31 – Principais características físico-químicas dos banhos aplicados nos testes de reúso.

Parâmetros (unidade)	Banhos aplicados nos testes de reúso				Água de torneira
	Efluente bruto	20 min H ₂ O ₂ /UVC	30 min H ₂ O ₂ /UVC	45 min H ₂ O ₂ /UVC	
Cor (aspecto visual)	Castanho claro	Amarelo bem claro	Amarelo bem claro	Incolor	Incolor
Cor – Pt-Co (mg/L)	134	62	41	22	9
Cor – DF_{Z436 nm} (m⁻¹)	8,8	3,2	1,8	0,8	0,05
Cor – DF_{Z525 nm} (m⁻¹)	6,6	1,8	0,8	0,4	0
Cor – DF_{Z620 nm} (m⁻¹)	4,6	0,9	0,4	0,2	0
pH	7,9	7,5	7,5	7,5	7,5
Carbono orgânico dissolvido – COD (mg/L)	26	24	23	20	11
Sólidos suspensos totais (mg/L)	3,6	2,0	1,9	2,2	n.a.
Sólidos voláteis totais (mg/L)	3,4	1,6	1,6	1,8	n.a.
Nitrogênio total (mg/L)	21	19	19	19	n.a.
Amônia – N-NH₄⁺ (mg/L)	<0,04 ^a	<0,04 ^a	<0,04 ^a	<0,04 ^a	<0,04 ^a
Nitrato – N-NO₃⁻ (mg/L)	<0,04 ^a	<0,04 ^a	<0,04 ^a	<0,04 ^a	<0,04 ^a
Nitrato – N-NO₂⁻ (mg/L)	9,3	10	10	12	52,17
Sulfato – SO₄²⁻ (mg/L)	112	119	122	130	602
Cloreto – Cl⁻ (mg/L)	506	512	512	517	530
Cobre total – Cu (mg/L)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Ferro total – Fe (mg/L)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Zinco total – Zn (mg/L)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Peróxido de hidrogênio – H₂O₂ (mg/L)	n.d.	160	154	140	n.d.

Entretanto, cada processo requer condições especiais e por isso é tão importante se fazer os testes de reúso para cada caso que se quer aplicar.

A maioria dos trabalhos sobre a reutilização de águas residuárias no processo têxtil estudou a aplicação do efluente nos processos de tingimento (BUSCIO et al., 2015; GÜYER; NADEEM; DIZGE, 2016; HU et al., 2016; NEGUEROLES et al., 2017; RIBEIRO et al., 2017). Poucos estudos focaram no uso de águas residuárias recicladas em processos de alvejamento (SALIM et al., 2016; YUZER et al., 2015) e, nenhum foi encontrado sobre a aplicação de águas residuárias têxteis recicladas em processos de purga.

4.7.1 Purga alcalina

O processo de purga tem como principal objetivo conferir hidrofiliabilidade ao substrato têxtil ao atuar na remoção de impurezas não celulósicas presentes no algodão cru. Durante este processo também são removidos alguns pigmentos naturais que estão adsorvidos nas impurezas não celulósicas (SILVA et al., 2017). Desta forma, a eficiência do processo de purga pode ser avaliada pela hidrofiliabilidade (Figura 41) e pelo desvio de cor das amostras de tecido (Tabela 32).

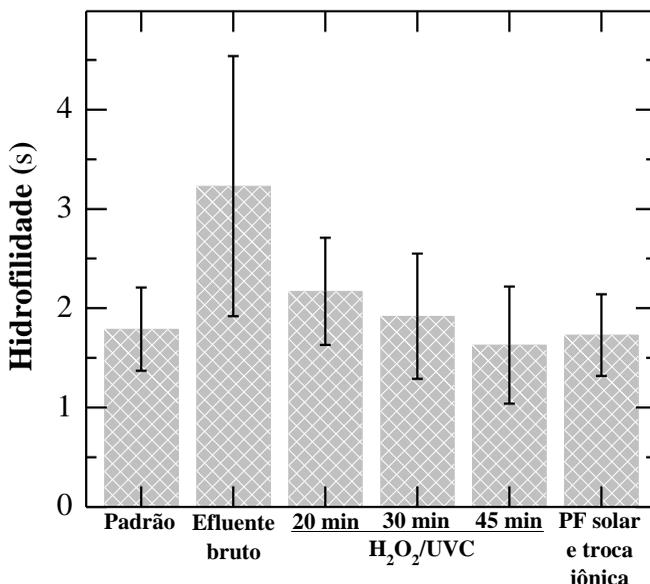
Tabela 32 – Diferença total de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* para o processo de purga de acordo com o banho de reúso utilizado.

	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Efluente bruto	1,98	-1,78	0,38	-0,79
20 min de processo H₂O₂/UVC	1,57	1,55	-0,18	0,18
30 min de processo H₂O₂/UVC	1,60	1,56	-0,24	0,27
45 min de processo H₂O₂/UVC	1,54	1,52	-0,16	0,17
PF solar e troca iônica	1,32	1,30	-0,15	0,19

A hidrofiliabilidade é medida em relação ao tempo que o tecido demora para absorver uma gota de água. Assim, quanto menor for o tempo de absorção, melhor a hidrofiliabilidade do substrato têxtil. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 41. Pode-se observar que todos os testes de reúso com o efluente tratado apresentaram hidrofiliabilidades similares à da amostra padrão. Comparando-se somente os ensaios de reúso realizados com o efluente tratado pelo processo H₂O₂/UVC com diferentes tempos de tratamento, pode-se notar uma tendência de melhores resultados de hidrofiliabilidade, quanto maior for o tempo de tratamento do efluente, ou seja, quanto maior for a qualidade deste efluente tratado.

Já a hidrofildade obtida no reúso do efluente bruto foi a mais elevada, resposta ao tratamento com banho com maior quantidade de impurezas. Esta amostra apresenta também um desvio padrão elevado, o que configura um tecido tratado heterogeneamente.

Figura 41 – Hidrofildade obtida no processo de purga com o banho sendo composto por: efluente bruto; efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVc com 20, 30 e 45 min de reação e efluente tratado pelo processo PF solar seguido pela remoção do ferro com troca iônica. O padrão corresponde ao banho composto pela água do CITEVE.



A Tabela 32 mostra que a aplicação dos tratamentos avaliados reduziu o ΔE^* de aproximadamente 2, efluente bruto, para valores entre 1,3 e 1,6. ΔE^* de 1,0 é o menor valor que o olho humano pode identificar (SALIM et al., 2016), por isso é usado como um dos principais parâmetros na indústria têxtil. No entanto, alguns ΔE^* superiores a 1,0 são perfeitamente aceitáveis, talvez até mesmo imperceptíveis. Além disso, a luminância do tecido, dada pela coordenada ΔL^* , é o parâmetro mais importante para o processo de lavagem. A Tabela 32 mostra que os ΔL^* , obtidos no reúso dos efluentes tratados obtiveram valores positivos, indicando de tecidos mais claros em comparação com o padrão. Já o ΔL^* para o reúso do efluente bruto apresentou valores negativos, ou seja, um tecido mais escuro. Estes resultados validam o uso das águas residuárias

têxteis para o processo de purga, sendo que, entre os diferentes tempos de reação H_2O_2/UVC , o tratamento com 45 min apresentou melhores resultados.

4.7.1 Alveamento

O branqueamento do tecido de algodão é realizado pela aplicação de peróxido de hidrogênio em temperaturas elevadas no processo conhecido como alveamento. Este processo visa a retirada de impurezas naturais da fibra de algodão que não foram removidas no processo de purga, anterior ao alveamento, e que conferem uma cor amarelada ao substrato têxtil. Esta remoção de impurezas também acarreta uma melhor hidrofiliabilidade ao tecido.

Todos os testes de reúso foram realizados com amostras de tecido cru tratadas pelo processo de purga com água fresca, de maneira a garantir uma uniformidade no substrato utilizado e possibilitar a avaliação dos desvios em relação ao padrão como uma resposta exclusiva aos diferentes reúsos avaliados no processo de alveamento.

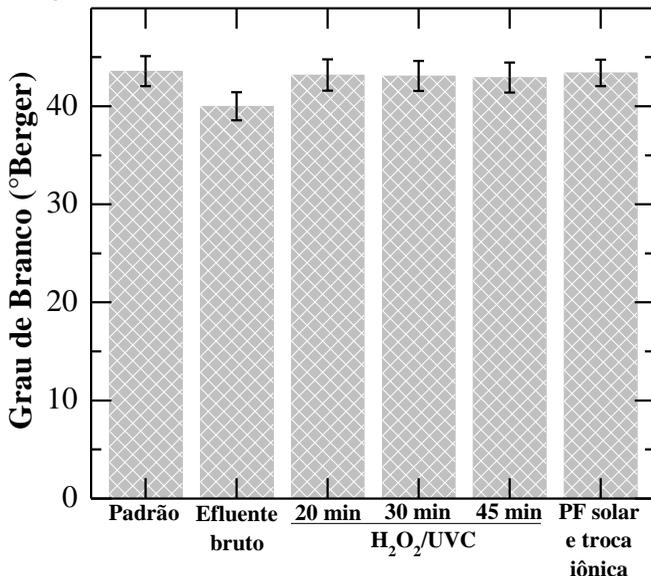
O processo de purga já confere ao tecido uma boa hidrofiliabilidade, cerca de 1,8 segundos, sendo esta aprimorada pelo processo de alveamento que torna a absorção de água pelo tecido instantânea, tanto para o processo padrão como para os reúsos avaliados.

Já o grau de branco, em °Berger, obtido no processo padrão e nos testes de reúso é apresentado na Figura 42. O pior resultado é para o reúso com o efluente não tratado, decorrente da atuação de parte do peróxido de hidrogênio no ataque de impurezas do efluente, o que diminui o peróxido de hidrogênio disponível para o ataque das impurezas presentes no substrato têxtil.

Nos outros testes de reúso, o grau de branco alcançado é semelhante ao obtido no processo padrão, o que indica que as impurezas ainda presentes nos efluentes tratados não interferem muito na concentração de peróxido de hidrogênio que irá atacar as impurezas do tecido.

Os resultados obtidos com relação à hidrofiliabilidade e grau de branco validam todos os efluentes analisados, com exceção do efluente bruto, para o reúso na etapa de alveamento.

Figura 42 – Grau de branco obtido no processo de alvejamento com o banho sendo composto por: efluente bruto; efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC com 20, 30 e 45 min de reação e efluente tratado pelo processo PF solar seguido pela remoção do ferro com troca iônica. O padrão corresponde ao banho composto pela água do CITEVE.

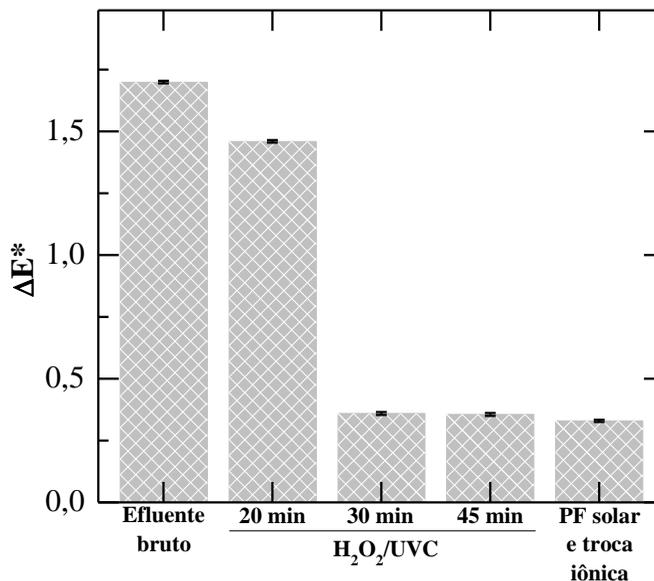


4.7.1 Tingimento

O tingimento é o processo que confere cor aos tecidos através da fixação de corantes nas fibras têxteis. Esta etapa ocorre, convencionalmente, após as etapas de purga e alvejamento do substrato têxtil. Assim, para os testes de reúso no processo de tingimento foram utilizados tecidos pré-alvejados.

A performance dos tingimentos foi avaliada pelo desvio de cor dos tecidos tingidos com reúso em comparação ao tingimento padrão. Os valores obtidos estão apresentados na Figura 43. Em termos de controle de qualidade, a indústria têxtil costuma reprocessar tecidos tingidos que apresentem ΔE^* com valores superiores a 1. Desta forma para o reúso do efluente sem tratamento e do efluente com 20 min de tratamento H_2O_2/UVC são reprovados. Já os outros reúsos apresentaram ΔE^* menor que 1 e por isso passam pelo controle de qualidade.

Figura 43 – Diferença de cor obtida no processo de tingimento com o banho sendo composto por: efluente bruto; efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC com 20, 30 e 45 min de reação e efluente tratado pelo processo PF solar seguido pela remoção do ferro com troca iônica. O padrão corresponde ao banho composto pela água do CITEVE.



Desta forma, os resultados obtidos validam os efluentes tratados por 30 e 45 min pelo processo H_2O_2/UVC e o efluente tratado pelo processo PF solar seguido pelo processo de troca iônica para o reúso na etapa de tingimento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou o estudo da aplicação de POAs e PEOAs como etapa de polimento para um efluente têxtil biologicamente tratado, buscando a adequação deste aos parâmetros para descarte no meio ambiente e aos parâmetros para reúso dentro do processo têxtil. Nos processos baseados na reação de Fenton, o ferro presente em solução ao final do tratamento deve ser removido para fins de reúso. Assim, este trabalho também estudou o processo de troca iônica do ferro com macroalgas como trocadores catiônicos naturais para a remoção do ferro presente no efluente após o tratamento com processo baseado na reação de Fenton.

Para melhor compreensão, as considerações finais deste trabalho serão segmentadas em quatro partes: (i) estudo do polimento do efluente têxtil com POAs/PEOAs sem reação de Fenton, (ii) estudo do polimento do efluente têxtil com POAs/PEOAs baseados na reação de Fenton, (ii) estudo da troca iônica do ferro com macroalgas marinhas e (iv) estudo do reúso dos efluentes tratados no processo têxtil.

1. Estudo do polimento do efluente têxtil com POAs/PEOAs sem reação de Fenton

- O uso de concentrações crescentes de H_2O_2 no processo H_2O_2 /UVC levou ao aumento das remoções de cor e COD até a aplicação de 200 mg/L de H_2O_2 . Acima desta concentração, não houve um aumento expressivo das degradações pois o peróxido de hidrogênio em excesso aumentou a taxa de destruição dos radicais hidroxila.
- O aumento das densidades de corrente no processo OA- H_2O_2 /UVC levou ao aumento das remoções de cor e COD até a aplicação de 50 mA/cm², em virtude do aumento da eletrogeração do peróxido de hidrogênio e do BDD(*OH). Acima de 50 mA/cm², os incrementos nas degradações foram menos pronunciados devido a maior taxa de reações parasitárias.
- Os vários POAs/PEOAs podem ser organizados na seguinte ordem de eficiência quanto à remoção de cor, nos diferentes comprimentos de onda analisados, até 25-30 min de reação: OA > OA- H_2O_2 /UVC \approx H_2O_2 /UVC > OA- H_2O_2 , usando uma concentração de H_2O_2 de 200 mg/L para o processo H_2O_2 /UVC e uma densidade de corrente de 75 mA/cm² para os PEOAs. Após

25-30 min de reação, os processos OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC proporcionaram maior descoloração que o processo OA.

- Com relação à mineralização, os processos OA, OA- H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC obtiveram um comportamento similar, enquanto uma cinética de mineralização muito menor foi alcançada para o processo OA- H₂O₂.
- Foram alcançadas remoções completas de cores, em oposição a uma mineralização máxima de 39%.
- Os limites de descarga de cor, conforme a norma alemã, foram obtidos após 5-9 min de reação para todos os POAs/PEOAs, enquanto o padrão de cor brasileiro foi alcançado após 10 min de reação para o processo OA, 20 min para os processos OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC e 35 min para o processo OA-H₂O₂.

2. Estudo do polimento do efluente têxtil com POAs/PEOAs com reação de Fenton

- Na etapa preliminar de acidificação ocorreu uma redução na cor, similar em todos os processos e condições experimentais analisadas, sendo de $\approx 33\%$ para o método Pt-Co, $\approx 29\%$ para DFZ 436 nm e DFZ 525 nm e $\approx 37\%$ para DFZ 620 nm. Para o COD, foi observado um decaimento de $\approx 37\%$.
- O uso de concentrações crescentes de Fe²⁺ no processo PEF/UVA levou ao aumento das remoções de cor e COD até a aplicação de 10 mg/L de Fe²⁺, em virtude de uma maior produção de radicais hidroxila. Acima desta concentração, houve uma inibição nas degradações pois o ferro em excesso reagiu com os radicais hidroxila.
- O aumento das densidades de corrente no processo PEF/UVA de 50 para 75 mA/cm² ocasionou um aumento na produção de radicais e, em consequência, levou ao aumento das remoções de cor e COD. Entretanto, ao aumentar a densidade de corrente para 100 mA/cm², houve um decréscimo na eficiência da degradação devido a maior taxa de reações parasitárias.
- A capacidade de descoloração dos vários processos com reação de Fenton até 30 min de reação pode ser organizada na seguinte sequência: PEF/UVA > EF > PF \approx F. Para tempos de tratamento acima de 40 min, o processo PF apresentou uma descoloração maior que a do processo F, sendo mais efetivo que o processo EF.

- Com relação à mineralização, o processo PF/UVA foi mais eficiente que os processos F, EF e PEF/UVA, sendo que estes apresentaram mineralizações semelhantes.
 - Foram alcançadas remoções completas de cores, em oposição a uma mineralização máxima de 52%.
 - Os limites de descarga de cor, conforme a norma alemã, foram obtidos após ainda na etapa de acidificação para todos os POAs/PEOAs. Já o padrão de cor brasileiro foi alcançado após 5-10 min para os processos PEF/UVA, EF, PF e F.
3. Estudo da troca iônica do ferro com macroalgas marinhas
- A caracterização das algas utilizadas neste trabalho apontou que as algas marrons possuem uma capacidade de troca iônica duas vezes maior que as algas vermelhas.
 - Devido a maior capacidade de troca iônica, as algas marrons apresentaram isotermas com perfil linear, enquanto que as algas vermelhas tiveram seus dados de equilíbrio ajustados com a isoterma de Langmuir.
 - De acordo com os valores da constante de equilíbrio, a afinidade dos íons de ferro com os grupos de ligação das algas marrons diminui na seguinte ordem: *Laminaria hyperborea* > *Pelvetia canaliculata* > *Ascophyllum nodosum* > *Fucus spiralis*.
 - As algas vermelhas possuem uma grande afinidade com o ferro, semelhante a encontrada pela alga marrom *Laminaria hyperborea*. Essas algas alcançaram o equilíbrio rapidamente, em menos de 100 min.
 - Em virtude da alta capacidade de troca iônica e pela afinidade com o ferro, a alga *Laminaria hyperborea* foi selecionada como, entre as algas estudadas, a melhor opção para a troca iônica do ferro.
 - O mecanismo de troca iônica do ferro é bastante complexo, sendo os íons férricos reduzidos a íons ferrosos pela oxidação de grupos funcionais presentes na superfície das algas.
 - O perfil da curva de ruptura para o experimento de troca iônica em leito fixo é muito diferente ao observado comumente na literatura, uma vez que envolve etapas com diferentes equilíbrios e a redução do ferro por grupos com diferentes graus de oxidação.
 - A capacidade de remoção do ferro em efluente foi menor do que em solução pura, sendo este resultado já esperado em decorrência

da complexidade da matriz do efluente e da alta concentração de metais presentes no efluente.

- Em decorrência da concentração destes metais leves, foi necessário fazer um sistema de colunas de leito fixo em série para a remoção do ferro do efluente.
4. Estudo do reúso dos efluentes tratados no processo têxtil
- Os resultados de hidrofiliidade e desvio de cor das amostras tratadas pelo processo de purga com o reúso do efluente validam o uso das águas residuárias têxteis tratadas pelo processo H_2O_2/UVC ou pelo processo PF solar seguido pelo processo de troca iônica. Entre os diferentes tempos de reação H_2O_2/UVC , o tratamento com 45 min apresentou melhores resultados.
 - Os resultados obtidos com relação à hidrofiliidade e grau de branco validam todos os efluentes analisados, com exceção do efluente bruto, para o reúso na etapa de alvejamento.
 - Os valores de desvio de cor obtidos para o processo de tingimento validam os efluentes tratados por 30 e 45 min pelo processo H_2O_2/UVC e o efluente tratado pelo processo PF solar seguido pelo processo de troca iônica para o reúso.

6 CONCLUSÕES

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar diferentes POAs e PEOAs para o polimento de um efluente têxtil biologicamente tratado com o intuito de adequá-lo para descarte no meio ambiente e/ou para reúso dentro do processo têxtil.

Entre os tratamentos que não fazem uso da reação de Fenton, os processos de OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC foram os que obtiveram os melhores resultados. A vantagem do processo OA-H₂O₂/UVC é a geração *in loco* do peróxido de hidrogênio, porém ele possui a desvantagem do consumo de energia. Já o processo H₂O₂/UVC possui a necessidade da adição do peróxido de hidrogênio, sendo necessário a compra e armazenamento deste insumo que requer uma segurança adequada. Entretanto, os dois processos requerem um consumo de energia para a alimentação das lâmpadas de radiação UVC.

Uma tentativa de diminuir os custos é a utilização da radiação solar. Para isto, uma das possibilidades é fazer uso de processos que se baseiam na reação de Fenton. Entre os processos avaliados desta classe, o PEF-UVA foi o que apresentou os melhores resultados, sendo que, ao final de 90 min de reação, o processo PF-UVA apresentou resultados muito similares. Novamente, o processo eletroquímico possui a vantagem da produção *in loco* do peróxido de hidrogênio e a desvantagem do consumo de energia, enquanto que o POA possui a desvantagem da compra e armazenamento do peróxido de hidrogênio.

Quando comparado os processos com e sem reação de Fenton, a descoloração foi obtida mais rapidamente nos processos baseados na reação de Fenton. Apesar de serem mais rápidos e serem passíveis de ocorrer sob radiação solar, os processos baseados na reação de Fenton possuem a desvantagem do ajuste de pH (acidificação no começo do processo e neutralização ao final deste) e a presença de ferro em solução. A concentração final de ferro obtida nos ensaios experimentais se apresenta dentro do limite de descarte da legislação brasileira, mas fora dos requisitos para reúso dentro do processo têxtil. Para a adequação ao reúso, neste trabalho foi avaliada uma etapa posterior para remoção do ferro pelo processo de troca iônica com macroalgas marinhas como trocador catiônico natural. A alga que apresentou melhores resultados foi a *Laminaria hyperborea*. Porém, como o efluente têxtil possui uma alta concentração de metais leves, a capacidade de remoção do ferro do efluente é muito menor que a apresentada nos ensaios com solução pura

de ferro e foi necessário montar um sistema de colunas em série para a remoção do ferro aos níveis requeridos para o reúso do efluente.

Com tudo o discutido, selecionou-se os processos H_2O_2/UVC e PF solar seguido de um sistema de colunas de troca iônica para a avaliação da possibilidade de reúso nos processos de purga alcalina, alvejamento e tingimento. Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos propostos para o tratamento do efluente foram satisfatórios em adequá-lo para o reúso dentro do processo têxtil.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no estudo desenvolvido neste trabalho, sugerem-se os seguintes tópicos para a elaboração de trabalhos futuros:

- Um estudo sobre a influência da estrutura de diferentes algas no processo de oxidação de grupos funcionais e redução de íons férricos a ferrosos.
- Modelagem do processo de troca iônica do ferro juntamente com o processo de redução.
- Um estudo sobre a influência da vazão na redução do ferro no processo de troca iônica em sistema contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT. Perfil do Setor. 2017. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> >. Acesso em: 30 maio 2017.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13000 - Material têxtil - Determinação da hidrofiliidade de tecido - Método de ensaio**. 1993.

ACHEAMPONG, M. A. et al. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 841-848, 2013.

AHALYA, N.; D. KANAMADI, R.; RAMACHANDRA, T. V. Biosorption of iron (III) from aqueous solutions using the husk of *Cicer arietinum*. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, p. 122-127, 2006.

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, 2007.

AL-GHOUTI, M. A. et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.

ALMEIDA, L. C. et al. Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 89, n. 6, p. 751-758, 2012.

ALY, A. S.; MOUSTAFA, A. B.; HEBEISH, A. Bio-technological treatment of cellulosic textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 7, p. 697-705, 2004.

ANACLETO, B. M.; CAVALCANTI, B. F.; SOUZA, J. S. Remoção da poluição ferruginosa de águas subterrâneas pelo processo eletrolítico. 2016. Disponível em: < <http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/viewFile/23825/15891> >. Acesso em: 18 junho 2016.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 77-86, 2015.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

AQUAFIT4USE. Public results: Water quality demands in paper, chemical, food and textile companies. 2010. Disponível em: < <http://www.aquafit4use.eu> >.

ARAÚJO, F. V. D. F. **Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ARAÚJO, M.; MELO E CASTRO, E. M. **Manual de engenharia têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. ISBN 9789723102192.

ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BAGAL, M.; GOGATE, P. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 1-14, 2013.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

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, n. 1, p. 159-166, 2004.

BARNES, H.; BARNES, M. **Oceanography and marine biology: An annual review**. CRC Press, 2005.

BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 344-356, 1957.

BHUIYAN, M. A. R. et al. Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3063-3071, 2016.

BLANCO, J. et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394-399, 2012.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BORRÀS, N. et al. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, p. 158-167, 2013.

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, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE). **Resolução N° 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, 2005b.

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. CONAMA (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE). **Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

BUSCIO, V. et al. Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 122-128, 2015.

CECHINEL, M. A. P. **Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais**. 2017. 192 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sanata Catarina, Florianópolis.

CECHINEL, M. A. P. et al. Application of ecofriendly cation exchangers (*Gracilaria caudata* and *Gracilaria cervicornis*) for metal ions separation and recovery from a synthetic petrochemical wastewater: Batch and fixed bed studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1928-1945, 2018.

CECHINEL, M. A. P. et al. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1-15, 2016.

CHAKRABORTY, J. N. Waste-water problem in textile industry. In: CHAKRABORTY, J. N. (Ed.). **Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles**. Nova Délhi: Woodhead Publishing India, 2010. cap. 32, p. 381-408. ISBN 978-1-84569-788-4.

CHEN, J. et al. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron. **Science of The Total Environment**, v. 307, n. 1, p. 167-178, 2003.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2015.

CHILDS, C. Field tests for ferrous iron and ferric-organic complexes (on exchange sites or in water-soluble forms) in soils. **Soil Research**, v. 19, n. 2, p. 175-180, 1981.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. **Environment International**, v. 36, n. 3, p. 299-307, 2010.

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

COSTA, C. S. D.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Investigation of the simultaneous biosorption of toxic metals through a mixture design application. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 890-899, 2018.

COSTA, N. D. M. **Tratamento de efluente de biodiesel pela integração dos processos de coagulação-floculação, UV-C e oxidação avançada**. 2018. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of Heavy Metals – an Overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003.

DERUITER, J. Carboxylic acid structure and chemistry: Part 1. 2005. Disponível em: < http://www.auburn.edu/~deruija/pda1_acids1.pdf >. Acesso em: 14 junho 2018.

DIN EN ISO 7887, GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION. **Water quality - Examination and determination of colour**. 2012.

DITTERT, I. M. **Remoção de espécies de cromo em águas contaminadas utilizando alga marinha como adsorvente**. 2011. 132 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DITTERT, I. M. et al. Integrated reduction/oxidation reactions and sorption processes for Cr(VI) removal from aqueous solutions using *Laminaria digitata* macro-algae. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 443-454, 2014.

DITTERT, I. M. et al. Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193-194, p. 348-357, 2012.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

DUPONT, L.; GUILLON, E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 18, p. 4235-4241, 2003.

DURANTE, L. V. et al. **Reúso de efluentes em torres de resfriamento**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis 2015.

ELANGOVAN, R.; PHILIP, L.; CHANDRARAJ, K. Biosorption of chromium species by aquatic weeds: Kinetics and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 100-112, 2008.

ESPINOZA, C. et al. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 24-33, 2016.

FAZAL, T. et al. Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3107-3126, 2018.

FIESC. Santa Catarina em Dados: 2012. 2013. Disponível em: < <http://www2.fiescnet.com.br/web/recursos/> >. Acesso em: 10/11/2015.

FIESP/CIESP. Conservação e reúso de água - Manual de orientações para o setor industrial. 2004. Disponível em: < <http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/conservacao-e-reuso-da-agua-2004/> >. Acesso em: 02 fevereiro 2018.

FIRJAN/SEBRAE. **Manual de Conservação e Reúso da Água na Indústria**. 1°. ed. Rio de Janeiro: ISBM, 2007.

FLORENZA, X. et al. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. **Electrochimica Acta**, v. 142, p. 276-288, 2014.

FLOX, C. et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1, p. 17-28, 2007.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3-14, 2014.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GARCÍA-MENDIETA, A.; OLGUÍN, M. T.; SOLACHE-RÍOS, M. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica* Lam) for iron, manganese and iron–manganese from aqueous systems. **Desalination**, v. 284, p. 167-174, 2012.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 36-43, 2012.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48-67, 2018.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 437-456, 2017.

GOLDSTEIN, S. et al. Photolysis of aqueous H₂O₂ : Quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 7486-7490, 2007.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. 2001. Disponível em: < <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/aguas.pdf> >. Acesso em: 24 março 2018.

GÜYER, G. T.; NADEEM, K.; DIZGE, N. Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 488-494, 2016.

HACKBARTH, F. V. et al. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 294-305, 2014.

HACKBARTH, F. V. et al. Ion-exchange breakthrough curves for single and multi-metal systems using marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 359-370, 2015.

HACKBARTH, F. V. et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 477-489, 2016.

HASSAN, S. H. A. et al. Potentiality of *Neopetalotriopsis clavisporea* ASU1 in biosorption of cadmium and zinc. **Chemosphere**, v. 202, p. 750-756, 2018.

HASSEMER, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. 2000. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HAYAT, H. et al. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149-153, 2015.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J. et al. Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 163-171, 2014.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HU, E. et al. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1055-1065, 2016.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5, p. 361-377, 1993.

HUANG, Y.-H. et al. 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, n. 1, p. 655-662, 2008.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806-819, 2018.

ISO 6332, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Water Quality - Determination of iron - Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline**. 1988.

JAGER, D. et al. Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 190, p. 405-416, 2018.

JEGATHEESAN, V. et al. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 202-212, 2016.

KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; PO, S.-T. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1287-1294, 2000.

KARTHIKEYAN, S. et al. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, v. 281, p. 438-445, 2011.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 207, p. 690-698, 2018.

KIM, Y. H. et al. Removal of copper using marine brown alga, *Undaria Pinnatifida* modified with oxime. **Biotechnology Techniques**, v. 10, n. 12, p. 923-928, 1996.

KIRK, O.; BORCHERT, T.; FUGLSANG, C. Industrial enzyme applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 13, p. 345-351, 2002.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, v. 16, n. 7, p. 291-300, 1998.

KUDA, T.; IKEMORI, T. Minerals, polysaccharides and antioxidant properties of aqueous solutions obtained from macroalgal beach-casts in the Noto Peninsula, Ishikawa, Japan. **Food Chemistry**, v. 112, n. 3, p. 575-581, 2009.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEÃO, M. M. D. **Controle ambiental na indústria têxtil: Acabamento de malhas**. 1. ed. Belo Horizonte: SEGRAC Editora e Gráfica, 2002. ISBN 9788588669048.

LESMANA, S. O. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 19-41, 2009.

LI, W. et al. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 403-412, 2012.

LIM, S. J. et al. Isolation and antioxidant capacity of fucoidan from selected Malaysian seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 280-288, 2014.

LIN, S. H.; CHEN, M. L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 868-876, 1997.

LÓPEZ-LÓPEZ, C. et al. Combined treatment of textile wastewater by coagulation–flocculation and advanced oxidation processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 30, p. 13987-13994, 2016.

MACHULEK, A. et al. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In: RASHED, M. N. (Ed.). **Organic pollutants - Monitoring, risk and treatment**. Rijeka: InTech, 2013. cap. 6, p. 141-166. ISBN 978-953-51-0948-8.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MANENTI, D. R. et al. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for

real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120-130, 2014.

MARCUCCI, M. et al. Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. **Desalination**, v. 149, n. 1, p. 137-143, 2002.

MARCUS, Y. **Ions in solution and their solvation**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

MARSELLI, B. et al. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3, p. 105-145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. In press, 2018.

MATHEW, B. B.; KRISHNAMURTHY, N. B. Screening and identification of bacteria isolated from industrial area groundwater to study lead sorption: Kinetics and statistical optimization of biosorption parameters. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, p. 313-327, 2018.

MAZUR, L. P. et al. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 215-253, 2018.

MAZUR, L. P. et al. Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. **Water Research**, v. 90, p. 354-368, 2016.

MAZUR, L. P. et al. Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae *Ascophyllum nodosum*: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 255-276, 2017.

MELO, M. O. B. C. et al. Inovações tecnológicas na cadeia produtiva têxtil: Análise e estudo de caso em indústria no nordeste do Brasil. **Revista Produção Online**, v. 7, p. 99-17, 2007.

MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C. UV-Hydrogen peroxide processes. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. (Ed.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment**. Udaipur: Academic Press, 2018. cap. 2, p. 13-48. ISBN 978-0-12-810499-6.

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.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

MOREIRA, F. C. et al. Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 492-505, 2014.

MOREIRA, F. C. et al. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 877-890, 2013.

MOREIRA, F. C. et al. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 105, p. 251-263, 2016.

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

NADEEM, K.; GUYER, G. T.; DIZGE, N. Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 29-39, 2017.

NAJA, G. M.; VOLESKY, B. Treatment of metal-bearing effluents: Removing and recovering. In: WANG, L. K. et al. (Ed.). **Handbook on heavy metals in the environment**. Boca Raton: Taylor & Francis and CRC Press, 2010. cap. 33, p. 247-291.

NANCHARAI, Y. V.; VENKATA MOHAN, S.; LENS, P. N. L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 102-114, 2015.

NEAMTU, M. et al. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, n. 1, p. 61-68, 2004.

NEGUEROLLES, P. G. et al. Treatment and reuse of textile wastewaters by mild solar photo-Fenton in the presence of humic-like substances. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12664-12672, 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.

NGUYEN, T. A. H. et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 574-585, 2013.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.

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, n. 1, p. 86-91, 2005.

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

NOVACK, A. M. **Avaliação da descoloração e da biodegradabilidade de efluentes têxteis pelo processo UVC/H₂O₂ como etapa de polimento ao tratamento biológico.** 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OLVERA-VARGAS, H. et al. Electro-oxidation of the dye azure B: kinetics, mechanism, and by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8379-86, 2014.

ORTS, F. et al. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 387-394, 2018.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6541-6569, 2009.

PEREIRA, G. S. Introdução à tecnologia têxtil: Curso têxtil em malharia e confecção. 2015. Disponível em: <https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/7/7d/Apostila_tecnologia.pdf>. Acesso em: 20/12/2015.

POZDNIAKOVA, T. A. et al. Brown macro-algae as natural cation exchangers for the treatment of zinc containing wastewaters generated in the galvanizing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 38-49, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. **Bioresource Technology Reports**, 2018.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIBEIRO, M. C. M. **Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados.** 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-

Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

RIBEIRO, M. C. M. et al. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6165-6175, 2017.

ROMERA, E. et al. Biosorption with algae: A statistical review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, p. 223-235, 2006.

ROMERA, E. et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3344-3353, 2007.

SALIM, M. M. F. F. et al. Photochemical UVC/H₂O₂ oxidation system as an effective method for the decolourisation of bio-treated textile wastewaters: towards onsite water reuse. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90631-90645, 2016.

SANTOS, A. J. et al. Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant. **Chemosphere**, v. 210, p. 1137-1144, 2018.

SANTOS, G. H. F. D. **Utilização da espectroscopia pixe na avaliação do mecanismo de biossorção dos íons Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ pela macrófita *Egeria densa***. 2012. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SARI, A. et al. Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2, p. 874-879, 2009.

SCHATZMANN, H. C. **Tratamento avançado de efluentes de frigorífico de aves e o reúso da água**. 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCHRANK, S. G. et al. Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 2, p. 125-129, 2007.

SEGOVIA-SANDOVAL, S. J. et al. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 45-53, 2018.

SEKOMO, C. B. et al. Heavy metal removal in duckweed and algae ponds as a polishing step for textile wastewater treatment. **Ecological Engineering**, v. 44, p. 102-110, 2012.

SENTHILKUMAR, S. et al. Electrochemical oxidation and aerobic biodegradation with isolated bacterial strains for dye wastewater: Combined and integrated approach. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 171-178, 2012.

SHAIKH, M. A. Water conservation in textile industry. **Pakistan Textile Journal**, v. 58, p. 48-51, 2009.

SHENG, P. X. et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.

SHOKOOHI, R. et al. Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activated sludge. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 6, p. 107-114, 2009.

SILVA, L. G. D. M. et al. Study and application of an enzymatic pool in bioscouring of cotton knit fabric. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1253-1260, 2017.

SILVEIRA, B. R. **Avaliação do uso de processos eletroquímicos oxidativos avançados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos refratários**. 2013. 115 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenheiro Ambiental) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation

technologies: A review. **Environment International**, v. 40, p. 212-229, 2012.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

SOARES, P. A. et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932-945, 2014.

SOARES, P. A. et al. 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.

SOLANO, A. M. S. **Estudo comparativo dos processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos de difícil degradação**. 2015. f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, F. B. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos por adsorção, biossorção e sistemas emulsionados**. 2012. 195 f. Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 304-310, 1993.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy metals toxicity and the environment. **EXS**, v. 101, p. 133-164, 2012.

THEIS, T. L.; SINGER, P. C. Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. **Environmental Science & Technology**, v. 8, n. 6, p. 569-573, 1974.

TISA, F.; ABDUL RAMAN, A. A.; DAUD, W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260-275, 2014.

TWARDOKUS, R. G. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

UEDA, A. C. **Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ULUOZLU, O. D.; SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*) biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 382-388, 2010.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2113-2121, 2010.

VAJNHANDL, S.; VALH, J. V. The status of water reuse in European textile sector. **Journal of Environmental Management**, v. 141, p. 29-35, 2014.

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.

VIGO, T. L. **Textile processing and properties: Preparation, dyeing, finishing, and performance**. Elsevier, 1994. ISBN 9780444882240.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283-296, 2015.

VILAR, V. J. P. et al. Copper removal by algal biomass: Biosorbents characterization and equilibrium modelling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2, p. 1113-1122, 2009.

VILAR, V. J. P. et al. Insights into trivalent chromium biosorption onto protonated brown algae *Pelvetia canaliculata*: Distribution of chromium ionic species on the binding sites. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 140-148, 2012.

- VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. Montreal: CRC Press, 1990.
- VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Quebec: BV Sorbex, 2003.
- VOLMAJER VALH, J. et al. Water in the textile industry. In: WILDERER, P. (Ed.). **Treatise on water science**. Oxford: Elsevier, 2011. cap. 4.20, p. 685-706. ISBN 978-0-444-53199-5.
- WANG, C.-T. et al. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. **Desalination**, v. 253, n. 1, p. 129-134, 2010.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195-226, 2009.
- WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016.
- WATT, B. E.; PROUDFOOT, A. T.; VALE, J. A. Hydrogen peroxide poisoning. **Toxicological Reviews**, v. 23, n. 1, p. 51-57, 2004.
- YAN, C.; ZHANG, W. Chapter 12 - Coacervation Processes. In: (Ed.). **Microencapsulation in the Food Industry**. San Diego: Academic Press, 2014. p. 125-137. ISBN 978-0-12-404568-2.
- YUZER, B. et al. Reuse of the treated textile wastewater and membrane brine in the wet textile processes: distorting effects on the cotton fabric. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 4, p. 997-1009, 2015.
- ZANELLA, G. S., M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 33, p. 4, 2010.
- ZOU, J. et al. Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption. **Chemosphere**, v. 171, p. 332-338, 2017.
- 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, p. 1571-1577, 2014.