



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ERICA PEREIRA DE LIMA

**Avaliação da Eficiência dos Processos Oxidativos Avançados
para o Tratamento de Efluente Sintético contendo Azul de
Metileno**

Maceió-AL

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ERICA PEREIRA DE LIMA

**Avaliação da Eficiência dos Processos Oxidativos Avançados
para o Tratamento de Efluente Sintético contendo Azul de
Metileno**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial de obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Maceió-AL

2018



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)
Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.
www.qui.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC:	20 de Dezembro 2018		
2. Aluno / matrícula:	Erica Pereira de Lima		
3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:	Carmem Lúcia de Poiva e Silva Zonta / IQB		
4. Banca Examinadora (nome - Unidade Acadêmica):			
Carmem Lúcia P.S Zonta	(Presidente)	Nota:	10,0
Andréo Pires Fernandes	(1º avaliador)	Nota:	10,0
Donilo Henrique de Silva Santos	(2º avaliador)	Nota:	10,0
	(3º avaliador)	Nota:	
5. Título do Trabalho:	Avaliação da eficiência dos Precipos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluentes sintéticos contendo Águas de metileno.		
6. Local:	Sala de Reuniões IQB		
7. Apresentação: Horário início:	14:08	Horário final:	14:31
Arguição: Horário início:	14:31	Horário final:	15:28
8. Nota final:	10,0 (Dez)		

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 23 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 57 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 20 de Dezembro de 2018

Presidente: Carmem Lúcia Zonta
1º Avaliador: Andréo Pires Fernandes
2º Avaliador: Donilo Henrique de Silva Santos
3º Avaliador: _____
Candidato: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Valmira, e meus irmãos, Henrique e Edlla, por todo seu amor e apoio. Sem eles esse trabalho não seria possível.

AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, por ter me presenteado com a vida e TUDO que tenho. Por ser meu porto seguro e meu abrigo.

À minha mãe, Valmira, por ser minha base. Por todo seu cuidado, amor e carinho. Sem ela não conseguiria. Obrigada por ter me orientado com sabedoria, amor e por ter me consolado nas horas mais difíceis e não ter me deixado desistir.

Aos meus irmãos Henrique e Edlla, por todo amor e carinho. Por toda paciência e ajuda.

Ao Igor Ferreira, por sua ajuda e parceria ao longo da graduação, principalmente quando não entendia nada dos assuntos.

Ao Ivis de Melo Agra, por sua orientação e ajuda durante os experimentos.

À todos do LEAP, obrigada por tornarem os dias suaves, mesmo quando nebulosos. Obrigada pela ajuda e pelos momentos de brincadeiras. Em especial a Lavínia e Danilo por sempre estarem dispostos a me ajudar.

À minha orientadora, Prof. Dra. Carmem Zanta, pela oportunidade e sua orientação.

À todos os meus amigos conquistados durante a graduação, pela parceria tanto nos momentos bons quanto nos de desespero.

À todos que presenciaram minha agonia ao longo desses anos e com paciência aguentaram minhas lamentações com paciência e me motivando a continuar.

À todos que de alguma forma contribuíram para que este dia finalmente chegasse, meu muito obrigada.

RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais preocupantes e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais. A indústria Têxtil desenvolve um importante papel na economia do mundo, porém os corantes têxteis causam um impacto no meio ambiente principalmente por serem de difícil degradação. Há vários processos em desenvolvimento e aperfeiçoamento a fim de que se consiga realizar um tratamento realmente efetivo na remoção de corantes dos efluentes têxteis. Os Processos Oxidativos Avançados ou POAs são processos que basicamente atuam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), este possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente. Eles estão se tornando o processo alternativo no tratamento de efluentes têxteis, devido a sua alta eficiência na degradação destes corantes. Neste trabalho, foi realizado o estudo da oxidação de um efluente sintético a base de azul de metileno, a partir dos POAs: fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV e da associação deles, como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$. A partir dos resultados obtidos foi observado que a utilização dos POAs foram eficientes, no tempo total da reação com exceção da fotólise. A associação de POAs mostrou uma maior eficiência em menor tempo, ou seja, ocorreu a redução da cor em menos tempo que os POAs individualmente. Para os processos estudados foi observada a seguinte sequência de eficiência: $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV} \gg \text{TiO}_2 / \text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV} > \text{fotólise (UV)}$. Apesar de se ter observado uma redução superior a 90% da concentração do corante para alguns processos, a redução da DQO da solução foi insignificante, para este resultado. Assim, todos os processos indicaram que nas reações obteve-se apenas a oxidação do grupamento cromóforo que reduziu a cor da solução.

Palavras Chaves: Processos Oxidativos Avançados; Indústria Têxtil; Fotólise; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV .

Abstract

In recent decades, environmental problems have become increasingly worrying and frequent, mainly due to population growth and increased industrial activities. The textile industry has a major impact on the world economy, however, textile dyes impact the environment mainly because they are difficult to break down. The process for development and optimization of the process of consuite such processing. Advanced Oxidative Processes (POAs) are processes that basically generate free radicals, especially the hydroxyl radical (OH), with high oxidizing power and can promote a degradation of several pollutants efficiently. They are becoming the alternative process of treating effluents due to their high efficiency in the degradation of these dyes. In this work, the oxidation of a synthetic solvent based on the POAs: photolysis, H₂O₂ / UV, TiO₂ / UV and their association, such as: H₂O₂ / TiO₂ / UV, was carried out. From the obtained results it was observed that the use of POAs was efficient, without total reaction time with the exception of photolysis. The association of POAs had a greater efficiency in a shorter time, that is, a reduction of the time in which the POAs individually occurred. The necessary measurements were followed to the following efficiency sequence: TiO₂ / H₂O₂ / UV >> TiO₂ / UV > H₂O₂ / UV > photolysis (UV). Although there was a reduction of more than 90% of the dye concentration for some processes, the COD reduction of the solution was insignificant for this result. Thus, all the processes indicated that the combination was obtained only with chromium growth oxidation which reduced the resolution.

Key Words: Advanced Oxidative Processes, Textile Industry, Photolysis, H₂O₂/UV, TiO₂/UV.

LISTA DE SIGLAS

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

UV – Ultravioleta

TiO_2 – Dióxido de Titânio

POA – Processo Oxidativo Avançado

mL - Mililitro

O_3 - Ozônio

$\cdot OH$ – Radical Hidroxila

DQO – Demanda Química de Oxigênio

μL – Microlitro

US – Ultrassom

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

ISO - International Organization for Standardization

CECA – Comissão Ambiental de Controle Estadual

AIA - Avaliação de Impacto Ambiental

UNEP - United Nations Environment Programme

ABIT – Associação Brasileira das Indústrias Têxteis e de Confecção

ETE – Estação de Tratamento de Efluente

O_2 – Oxigênio

λ – Comprimento de Onda

E^0 – Potencial de Redução

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valencia

V – Volts

ZnO – Óxido de Zircônio

WO_3 - Trióxido de tungstênio

CdS - Sulfeto de cádmio

ZnS - Sulfeto de zinco

$SrTiO_3$ - Titanato de estrôncio

Fe_2O_3 - Óxido de ferro (III) ou óxido férrico

O_2^- - Superóxido

Abs_0 – Absorbância no tempo 0

Abs_t – Absorbância no tempo t

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	Visão geral	11
2.2	Avaliação de impacto ambiental.....	11
2.3	Indústria têxtil	12
2.4	Azul de metileno.....	14
2.5	Tratamento de Efluente Convencional	15
2.6	Processos oxidativos avançados (POAs)	17
2.6.1	Processos homogêneos	19
2.6.2	Processos heterogêneos (sistema TiO ₂ / UV).....	21
2.6.3	Processos combinados (TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV)	24
3	OBJETIVOS.....	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivo Específico	26
4	METODOLOGIA	27
4.1	Reagentes.....	27
4.2	Preparo do Efluente Sintético	27
4.3	Fotólise (UV)	27
4.4	H ₂ O ₂ / UV	28
4.5	TiO ₂ / UV	28
4.6	TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV	29
4.7	Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	29
4.8	Determinação porcentagem de redução da cor	30
4.9	Determinação da cinética da reação.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1	Fotólise (UV)	32
5.2	TiO ₂ / UV	35
5.3	H ₂ O ₂ / UV	38

5.4	TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV	41
5.5	Comparação da eficiência POAs	44
6	CONCLUSÕES.....	47
7	PERSPECTIVAS	48
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial observa-se o aumento do impacto ambiental, decorrente das atividades antropogênicas (KAPUSTA et al., 2009). A expansão exacerbada das atividades industriais devido a necessidade de atender a população cada vez mais crescente e exigente, trazem como consequência danos que muitas vezes são irreparáveis ao meio ambiente. Desta forma, para minimizar os problemas causados por esse avanço, vem sendo desenvolvidos várias tecnologias nas mais diversas áreas que visem diminuir os impactos ambientais.

A contaminação das águas naturais tem sido um dos maiores problemas da sociedade moderna. Dentre as principais fontes poluidoras as indústrias têxteis apresentam um papel especial devido a seu grande parque industrial instalado gerando grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ, et al., 2002).

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), surgem como uma alternativa para minimizar a toxicidade dos efluentes gerados nas indústrias, evitando que sejam descartados inadequadamente nos corpos hídricos causando danos irremediáveis a fauna e flora que habitam ou dependem deste corpo. Os tratamentos através dos POAs podem tornar este efluente reutilizável diminuindo o volume de efluente descartado nos recursos hídricos.

Os POAs tem sido de grande importância no tratamento dos efluentes derivados da indústria têxtil, por apresentarem excelente eficiência na degradação de corantes e outros compostos presentes. Os efluentes oriundos das indústrias têxteis apresentam compostos com alta toxicidade, alta solubilidade na água, baixa degradabilidade, além de serem extremamente coloridos.

Os POAs são processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente (FIOREZE, et al., 2014).

Segundo Pignatello et al. (2006), os POAs caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e

de fácil degradação por tecnologias comuns, mas, vale ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação dos POAs podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais.

O presente trabalho teve como objetivo a utilização dos POAs: Fotólise (UV), H_2O_2 / UV, TiO_2 / UV e TiO_2 / H_2O_2 / UV na oxidação de um corante sintético a base de azul de metileno da indústria têxtil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Visão geral

O crescimento intenso da população mundial nas últimas décadas tem como consequência o aumento do uso dos recursos naturais para atender as necessidades da humanidade e o desenvolvimento de suas atividades. Assim, são retiradas dessas fontes água, alimentos, matéria prima para execução de seus abrigos, sua locomoção, os mais diversos tipos de utensílios, energia e tudo o que precisar para viver e desenvolver suas atividades (MOTA, 2010).

Dessa forma a sociedade no geral desfruta dos recursos naturais e após o uso lançam os resíduos decorrentes de suas atividades no meio ambiente, nas formas sólidas, líquidas, gasosas ou mesmo de energia (MOTA, 2010). O uso indiscriminado dos recursos naturais origina impactos ambientais.

Estes impactos podem ocorrer de diversas maneiras e dependem da forma de captação do recurso natural, local, modo de uso e até da sua aplicação. Se estes recursos forem utilizados e tratados de forma inadequada podem comprometer o meio ambiente, provocando um desequilíbrio pelo choque da relação do homem com o meio ambiente (SÁNCHEZ, 2006).

2.2 Avaliação de impacto ambiental

De acordo com a Lei 6.938, de 31/8/81, de Política Nacional de Meio Ambiente, define-se poluição como:

Degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota (conjunto de seres vivos de um ecossistema); afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Segundo o artigo 1º da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 001 define-se impacto ambiental como:

Toda e qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que

afetam: a saúde da população; a biota; e a qualidade dos recursos naturais.

Os impactos ambientais podem ser positivos ou negativos. Dessa forma, é necessário que estes impactos sejam identificados e avaliados, antes que as intervenções do homem no meio ocorram, para que sejam adotadas medidas visando minimizá-los ou evitá-los (MOTA, 2010).

A Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) é um instrumento da Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938/81), formado por um conjunto de procedimentos capaz de assegurar, desde o início do processo, que se faça um exame sistemático dos impactos ambientais de uma ação proposta (projeto, programa, plano ou política) e de suas alternativas, que os resultados sejam apresentados de forma adequada ao público e aos responsáveis pela tomada de decisão, e por eles devidamente considerados (BASTOS et al., 2010).

A AIA tem como objetivo proteger o ambiente para as futuras gerações; garantir a segurança, saúde e produtividade do meio ambiente, assim como seus aspectos estéticos e culturais; garantir a maior amplitude possível de usos, benefícios dos ambientes não degradados, sem riscos ou outras consequências indesejáveis; preservar importantes aspectos históricos, culturais e naturais de nossa herança natural; manter a diversidade ambiental; garantir a qualidade dos recursos renováveis, introduzir a reciclagem dos recursos não renováveis; permitir uma ponderação entre os benefícios de um projeto e os seus custos ambientais, normalmente não computados nos seus custos econômicos (TOMMASI, 1994).

2.3 Indústria têxtil

A indústria têxtil é uma das indústrias que mais contaminam o meio ambiente, gerando grandes quantidades de resíduos líquidos, que antes de serem descartados na natureza não recebem tratamentos adequados. A indústria têxtil engloba vários tipos de processos e empresas, gerando diferentes tipos de produtos e serviços. (GRAVELET et al., 1997).

O Brasil possui uma das últimas cadeias têxteis completas do ocidente. Aqui produzimos desde as fibras até às confecções. O Setor Têxtil e de Confecção respondem pela quarta maior folha de pagamento da Indústria de Transformação, com aproximadamente 1,7 milhões de empregados diretos.

Além do país ser o 5º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2013). Mas apesar dos benefícios econômicos, a indústria têxtil é um dos maiores consumidores de água, cerca de 20 bilhões de litros de água (MORI, 2014).

Os resíduos das indústrias têxteis causam sérios danos ao meio ambiente, em especial aos corpos hídricos (ALMEIDA et al., 2016). Os efluentes gerados na etapa de tingimento são os mais preocupantes, devido a presença de alta carga de compostos químicos orgânicos, com alto potencial de poluição (ARSLAN-ALATON et al., 2008). Os principais resíduos desta indústria são os corantes, que dificultam o tratamento desses efluentes, devido a sua composição química, estes compostos de difícil degradação e altamente tóxicos para o meio ambiente (ALMEIDA et al., 2016)

Os corantes sintéticos são classificados como poluentes emergentes sendo definidos como toda e qualquer substância química não incluída em programas de monitoramento, ou legislação pertinente a qualidade ambiental, mas estão constantemente sendo inseridas no ambiente resultante da ação humana (HORVAT et al., 2012).

Os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente visualizada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARATINI et al., 2000).

O descarte dos efluentes têxteis sem tratamento prévio podem levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio ecossistema aquático. A existência de corantes na água, impede a infiltração da luz solar, alterando a fotossíntese dos seres presentes no meio, danificando a qualidade dessa água, reduzindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI et al., 2016).

Porém, os impactos ambientais causados pela indústria têxtil percorrem toda a cadeia produtiva, desde a obtenção da matéria prima para gerar a fibra utilizada na confecção da peça, até a confecção. A utilização de grande quantidade de pesticidas, inseticidas e fertilizantes usados no início da cadeia

causam contaminação na água, solo e da fauna local, consumo de água, energia, emissões atmosféricas de poluentes, resíduos sólidos e efluente, além dos impactos indiretos, como durante a comercialização do produto final (PORTOGENTE, 2014). A partir disso vem sendo desenvolvido métodos alternativos e eficazes para o tratamento dos mais diversos tipos de efluente/resíduo.

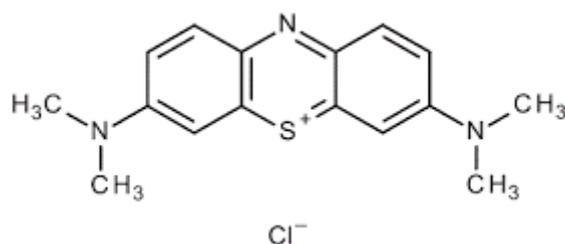
Atualmente estão disponíveis cerca de 2000 tipos de corantes para a indústria têxtil, sendo um dos mais conhecidos o azul de metileno (JORNAL GGN, 2015).

2.4 Azul de metileno

O Azul de Metileno conhecido também como: Cloridrato de metiltiamina, cloreto de 3,7-Bis (dimetilamino) feniltianium, foi sintetizado pela primeira vez em 1876 pelo cientista alemão Heinrich Caro, no intuito de colorir algodão para as indústrias têxteis (FALZIRULLI, 2018).

É um composto químico aromático heterocíclico, do tipo catiônico (BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA USP). Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$ de massa molar $319,8 \text{ g mol}^{-1}$, e sua forma hidratada é $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ de massa molar $373,9 \text{ g mol}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2012), sendo sua forma mais comum a tri-hidratada.

Figura 1: Estrutura química do azul de metileno em sua forma anidra.



FONTE: AUTOR, 2018

O Azul de Metileno é classificado como uma fenotiazina, no que se refere ao seu grupo cromóforo, devido à presença de um anel contendo um átomo de nitrogênio e um de enxofre, além de dois anéis aromáticos, cada um ligado a um

átomo de nitrogênio, o qual interage com dois grupos metila. Essa estrutura lhe confere resistência a processos de biodegradação, assim como os demais compostos fenólicos substituídos (CHOWDHURY et al., 2009; WANG, X. et al., 2014). Segundo sua forma de aplicação, é classificado como um corante básico, devido à presença de uma carga positiva deslocalizada (ZOLLINGER, 1991).

Possui uma vasta área de aplicação como: na indústria alimentícia, têxtil, couro, impressão e plásticos, por ser um material de fácil aplicabilidade, durabilidade e boa resistência (AUTA et al., 2014). Em virtude dessa grande aplicação, o azul de metileno gera efluentes industriais coloridos, que são descartados como resíduo para o meio ambiente, causando perigo de bioacumulação e risco de ecotoxicidade (HASSAN et al., 2014).

As principais propriedades químicas e físicas do azul de metileno são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades químicas e físicas do azul de metileno (anidro).

Fórmula Molecular	C₁₆H₁₈N₃SCl
Peso Molar	319,8 g/mol
Número de registro CAS	61-73-4
Aspecto	sólido, pó, vinho - violeta
Odor	próprio
pH	3,0
Ponto de fusão	180 °C
Ponto de ebulição	Não disponível
Ponto de fulgor	Não disponível
Solubilidade em água	20 g/L
Solubilidade em etanol	10 g/L

FONTE: LABSYNTH, 2017.

2.5 Tratamento de Efluente Convencional

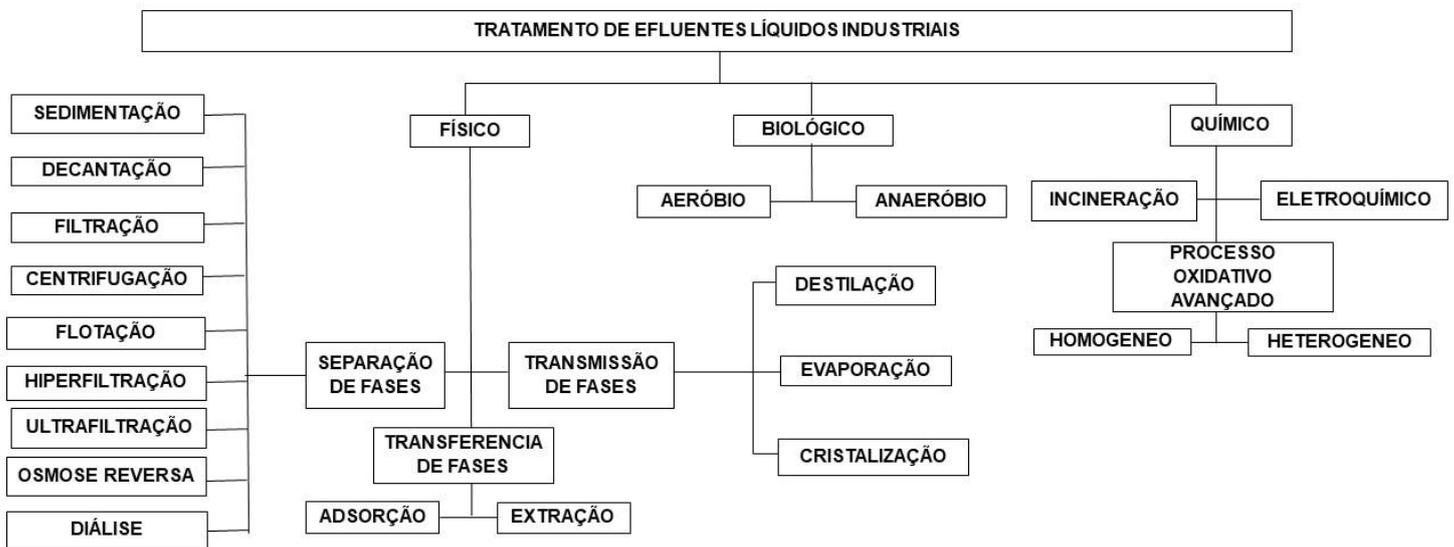
A água residual de um processo, antes de ser descartada ao ambiente, deve passar por um tratamento em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), a fim de retirar as impurezas obtidas durante o processo. Este tratamento tem que estar obrigatoriamente de acordo com os parâmetros exigidos pela legislação, pois, se for lançada imprópriamente com poluentes,

poderá causar alteração de qualidade nos corpos hídricos, resultando em contaminação das águas superficiais, subterrâneas e possivelmente do solo. (OLIVEIRA et al., 2009).

Uma estação de tratamento de efluentes é formado por diversas etapas e processos, os quais são utilizados para a remoção de substâncias indesejáveis da água. Os principais processos de tratamento são reunidos em grupos distintos, sendo eles os processos físicos, químicos e biológicos (MARCONDES, 2012).

Na Figura 2, vemos todos os processos de tratamento de efluente líquido.

Figura 2: Tratamento de Efluente Convencional



FONTE: OLIVEIRA, 2009.

O Tratamento de efluente é basicamente dividido em várias etapas que estão descritas na tabela 2 apresentada a seguir:

Tabela 2: Descrição das etapas de tratamento de um efluente.

Tratamento	Descrição
Tratamento Preliminar	Remove material de granulometria pequena, sólidos em suspensão e parte da matéria orgânica de efluente.
Tratamento primário	Consistem na remoção de sólidos que permaneceram após a primeira etapa, que principalmente arrastam sólidos em suspensão e matéria orgânica. Normalmente realizado com adição de produtos químicos que vai forçar a precipitação de sólidos ou por algum tipo de processo de filtração que é empregado para a remoção de sólidos em suspensão e material graxo (óleos e graxas) que não foram removidos na primeira etapa.
Tratamento secundário	É empregado para a remoção, via ação biológica, do material em solução de natureza biodegradável. É, portanto, característico de todos os processos de tratamento por ação de micro-organismos.
Tratamento terciário ou Avançado	Remoção de resíduos sólidos em suspensão que são arrastados do tratamento secundário ou qualquer outra etapa anterior, e ocorre geralmente por meio de algum tipo de sistema de filtração. A desinfecção ou é também tipicamente uma parte do tratamento terciário. A remoção de nutrientes, quando não é possível na etapa secundária, pode ocorrer numa etapa terciária. Também, a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes e/ou refratários ou ainda na remoção da cor, de odor ou até mesmo na desinfecção do despejo.

FONTE: JORDÃO, 1997.

2.6 Processos oxidativos avançados (POAs)

Muitos estudos têm sido realizados afim de desenvolver tecnologias capazes de minimizar a toxicidade dos efluentes industriais, permitindo a remoção de substâncias contaminantes e também sua completa mineralização (PERALTA-ZAMORA, 1997; OTURAN et al., 2014).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) possuem diversas metodologias que são empregadas na decomposição de poluentes orgânicos

que são formados os radicais hidroxila. O radical hidroxila é um forte agente oxidante, possuindo um potencial redox superior ao das demais espécies oxidantes conforme é apresentado na tabela 3, sendo capaz de promover a mineralização de diversos compostos orgânicos, ou seja, sua completa oxidação a CO₂ e água (ARAÚJO et al, 2016).

Tabela 3: Valores do potencial de redução (E°) de espécies oxidantes

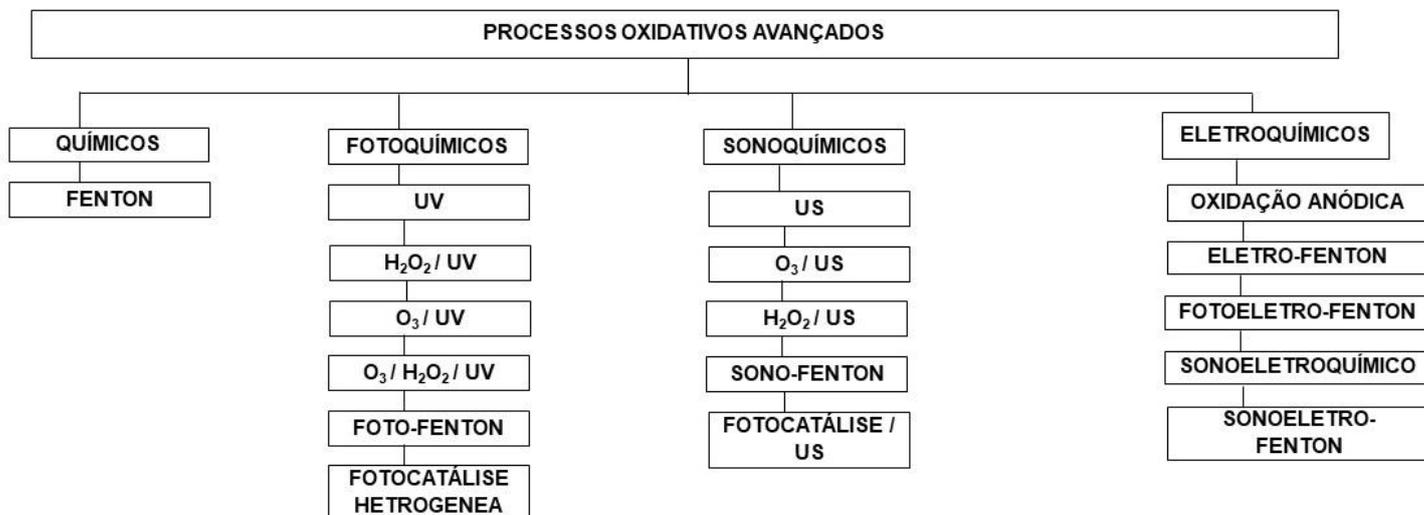
Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, HO [•]	+2,80
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Hipoclorito, ClO ⁻	+1,43
Radical Peridroxil, HO ₂ [•]	+1,42
Cloro, Cl ₂	+1,36
Oxigênio, O ₂	+1,23

FONTE: SHIN et al, 2008.

O radical hidroxil é normalmente formado a partir de reações resultantes da combinação de oxidantes, como o ozônio (O₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (TiO₂, SnO₂, WO₃, ZnO, CdS, CdSe, Fe₂O₃), sendo o comumente mais utilizado o Dióxido de Titânio (TiO₂) (NOGUEIRA et al., 2007).

Os POAs podem ser divididos em processos químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos, conforme a figura 3.

Figura 3: Classificação dos POAs



FONTE: PIGNATELLO et al., 2006

Os POAs são caracterizados pelo seu procedimento químico, ou seja, gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Sua flexibilidade consiste no fato deles oferecerem diversas possibilidades para a geração de radicais hidroxila, permitindo assim se adequar as necessidades do tratamento (FERNÁNDEZ-ALBA et al., 2002; SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).

Entre os POAs, os sistemas combinados UV/TiO₂/H₂O₂ e UV/Fe²⁺/H₂O₂ são de acordo com alguns autores os mais propícios para o tratamento de efluentes (SCHRANK, 2003).

Os POAs possuem algumas vantagens: geralmente não formam resíduos; seu processo é de fácil manipulação e de possui estabilidade; substâncias biológicas de difícil tratamento podem ser eliminadas com oxidação úmida ou tornarem-se biologicamente degradáveis (ROCHA, 2010); podem ser utilizados em processos combinados, como pré ou pós-tratamento; possui alto poder oxidante e elevada cinética de reação e normalmente não precisam de pós-tratamento (OLIVEIRA, 2013)

A maior desvantagem dos POAs é sua limitação econômica, principalmente devido ao alto custo do agente oxidante e da fonte de radiação UV (custo de manutenção e consumo de energia elétrica) (GERNJAK Et al., 2003; TORRADES et al., 2003).

2.6.1 Processos homogêneos

São chamados de processos homogêneo aqueles que a reação para a geração de radicais se processa em uma única fase (CHAMARRO et al., 2001). As principais formas de processos homogêneos são as seguintes:

2.6.1.1 Fotólise (UV)

O mecanismo de degradação baseado em reações fotoquímicas tem sido bastante significativo, principalmente na etapa primária na degradação de alguns corantes, já que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta (GUARATINI et al., 2000).

A fotólise decorre após um composto absorver luz, tornando-o instável, originando conseqüentemente sua decomposição (LAM et al., 2005), ou seja, é uma reação de decomposição que ocorre na presença de uma fonte de radiação (STÜLP et al., 2014).

Ao longo da fotólise, a radiação absorvida é utilizada para produzir estados eletronicamente excitados das espécies fotossensíveis, iniciando o processo de desativação ou da formação de produtos (OPPENLÄNDER, 2003).

Os fótons utilizados para iniciar este processo podem ser fornecidos pela luz solar ou por lâmpadas artificiais. Existem diversos tipos de fontes artificiais de radiação: lâmpadas negras, germicidas, lâmpadas simuladoras solares e outras. Porém, são comumente mais utilizadas as lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão, e lâmpadas de xenônio para gerar radiação UV (BAYARRI et al., 2007).

2.6.1.2 H₂O₂ / UV

A eficiência da fotólise é pode ser expandida quando se combinamos irradiação com compostos oxidantes que podem sofrer dissociação fotolítica e originar radicais hidroxila. Chama-se este processo de fotocatalise homogênea (OLIVEIRA, 2013).

O H₂O₂ é utilizado como agente oxidante para alguns compostos orgânicos, por se adequar a uma série de aplicações na prevenção de contaminação. Individualmente, o H₂O₂ não é um bom oxidante para a maioria das substâncias orgânicas, mas se torna um bom oxidante, quando combinado com H₂O₂ / UV; Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂); Foto- Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂+UV) (SILVA, 2007).

O radical hidroxil é o principal agente oxidante dos POA, este pode ser gerado com alta eficiência a partir da utilização de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ / UV).

O processo H₂O₂ / UV envolve a fotólise de H₂O₂. O mecanismo que é aceito para a fotólise é a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta, formando dois radicais hidroxilas (Equação 1) (BELTRÁN *et al.*, 1997). Outras reações também ocorrem (Equações 2, 3, 4, 5).





O emprego do peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta resulta numa reação indireta, muito mais eficiente devido ao fato que o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^{\circ} = +2,80 \text{ V}$) ser mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular ($E^{\circ} = +1,78 \text{ V}$), assim, promovendo oxidação mais enérgica (BRITO et al., 2012).

Na tabela 4 podemos observar algumas vantagens e desvantagens apresentadas pelo uso do sistema H_2O_2 / UV .

Tabela 4: Vantagens e desvantagens do processo UV / H_2O_2

Vantagens	Desvantagens
Solubilidade do H_2O_2 em água	Custo do processo
Geração de dois radicais HO^{\bullet} por molécula de H_2O_2 fotolisada	H_2O_2 funciona como um “capturador” de radicais hidroxil
Estabilidade térmica	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxil
Procedimentos de operações simples	
Inexistência de problemas de transferência de massa	

FONTE: FIOREZE et al., 2014

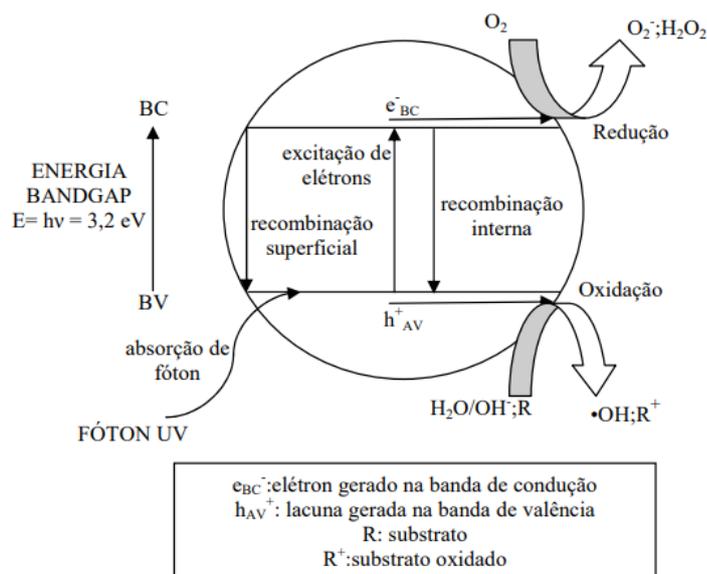
2.6.2 Processos heterogêneos (sistema TiO_2 / UV)

Os processos heterogêneos são caracterizados pela introdução de uma forma catalítica em suspensão no meio reacional, ou seja, quando o catalisador se apresenta numa fase distinta dos reagentes ou produtos. Estas espécies catalíticas podem ser óxidos de metais semicondutores (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , $SrTiO_3$ e Fe_2O_3). Estas espécies possuem propriedades fotocatalíticas, onde, quando expostos na presença de radiação UV geram duas regiões distintas: banda de condução (BC) e banda de valência (BV) (NAVES, 2009).

O mecanismo de degradação utilizando TiO_2 baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons de energia maior ou igual à energia do “bandgap” (quantidade

mínima de energia requerida para excitar o elétron) suficiente para que o elétron seja promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor, ($E_{abs} \geq E_{bandgap}$), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência (Figura 3).

Figura 4: Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2



FONTE: FERREIRA, 2005

Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor a radicais hidroxilas que, por sua vez, desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores (ROCHA, 2010).

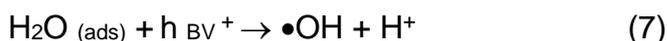
Os sítios são capazes de oxidar uma diversidade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , com potenciais bastante positivos (faixa de +2,0 a +3,5 V, dependendo do semicondutor e do pH), tendo em vista que os radicais hidroxilas são gerados a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Em contrapartida, os potenciais negativos (faixa de 0 a -1 V) são capazes de reduzir metais presentes sobre a superfície do óxido, além de ser suficiente para reduzir O_2 adsorvido a íon radical superóxido (O_2^-) (ROCHA, 2010).

As Equações a seguir resumem as principais reações que ocorrem quando TiO_2 é irradiado, onde é possível observar a formação do radical hidroxila. (DANIEL et al., 2001; TEIXEIRA et al., 2004):

Fotoativação da partícula de semicondutor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH^- na superfície da partícula do TiO_2 :



Geração de radicais hidroxilas pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxila:



O processo de oxidação pode ocorrer por via direta e indireta. O processo por via direta se dá quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico (HOFFMANN et al., 1995). Já o processo de oxidação por via indireta ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila, o qual vai oxidar a matéria orgânica (CHOI et al, 1997; HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995).

As degradações que utilizam suspensões aquosas de TiO_2 são experimentalmente muito trabalhosas pois levam à necessidade de filtração ou centrifugação para separação dos produtos de reação e o óxido (OLIVEIRA, 2013).

A fotoeletrocatalise é um processo fotocatalítico que tem a eficiência aumentada devido à combinação com a aplicação de um potencial positivo fixo sob iluminação UV, uma vez que retarda a recombinação de cargas no

semicondutor aumentando assim, o tempo de vida do par e^-/h^+ . Assim, a fotoeletrocatalise do orgânico pode ocorrer na superfície do eletrodo TiO_2 (ânodo), iluminado e mantido sob potencial positivo constante. Neste caso, a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 doa elétrons as lacunas vazias sobre o fotocatalisador, gerando radicais hidroxila que, assim, oxidam substâncias orgânicas. Neste sistema o oxigênio dissolvido pode ser acceptor de elétrons e estes são transportados através de drenagem, da banda de condução até o contra eletrodo (cátodo) (HE et al., 2006).

O dióxido de titânio, é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea. Isso ocorre porque ele reúne as seguintes características: natureza atóxica, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar, reduzindo assim os custos do processo (NOGUEIRA et al., 1997).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em 3 espécies de estrutura cristalina: Anatase, Rutilo e Broquita, entretanto somente as estruturas anatase e rutilo são produzidas comercialmente (SALEIRO et al., 2010).

A obtenção das formas cristalinas se dá em função do pré-tratamento e preparação do TiO_2 (ZIOILLI et al., 1998).

Na forma anatase, o TiO_2 é o mais fotoativo e o mais prático dos semicondutores para aplicação ambiental. A forma anatase tem demonstrado ser mais ativa em reações fotocatalíticas que a forma rutilo, devido a menor recombinação elétron-lacuna, uma vez que a energia do “bandgap” é um pouco maior que a da forma rutilo (LITTER, 1999).

2.6.3 Processos combinados (TiO_2 / H_2O_2 / UV)

Processos Oxidativos Combinados podem contribuir bastante para remoção da matéria orgânica em sistemas contaminados (ALATON et al., 2002). Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma melhora na eficiência que é maior que a simples soma das duas (ou mais) técnicas (ARAÚJO, 2016).

O processo $TiO_2/H_2O_2/UV$ é empregado buscando-se um sinergismo que aumente a produção do OH^\bullet e, conseqüentemente, as taxas de degradação (VIANNA et al., 2008).

Estudos vem sugerindo que o H_2O_2 funciona como um receptor de radical hidroxila, sendo que se ele estiver em grande quantidade, diminui a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI et al, 1993). Além disso, foi relatado que o uso do peróxido de hidrogênio a elevadas concentrações, somado ao dióxido de titânio e radiação ultravioleta pode ser prejudicial na descontaminação de efluentes, uma vez que o dióxido de titânio pode adsorver o peróxido de hidrogênio em sua superfície, minimizando sua atividade catalítica (KONSTANTINO et al., 2004).

Uma comparação entre três processos oxidativos, combinando diferentes formas de oxidação foi empregada para tratamento secundário de efluentes. Os resultados mostraram que na presença de UV e TiO_2 , utilizando ozônio melhorou-se a biodegradabilidade do efluente. O efeito sinérgico dos três tipos de tratamentos empregados foi: $TiO_2/UV/O_3 > UV/O_3 > O_3$ (LI et al., 2005).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência dos diferentes Processos Oxidativos Avançados [fotólise (UV), H_2O_2 / UV, TiO_2 / UV e TiO_2 / H_2O_2 / UV] na degradação de um efluente têxtil contendo azul de metileno.

3.2 Objetivo Específico

- ✓ Estudar a cinética de redução da cor do efluente sintético utilizando os POAs: fotólise (UV), H_2O_2 / UV, TiO_2 / UV e TiO_2 / H_2O_2 / UV.
- ✓ Avaliar o comportamento da fotocatalise heterogênea com TiO_2 / UV na presença e ausência do H_2O_2 .
- ✓ Estudar o efeito dos POAs na redução da DQO.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

As características dos reagentes empregados nesse estudo são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Pureza e origem dos reagentes e solventes utilizados.

Reagentes	Pureza (%)	Origem
Peróxido de Hidrogênio	34-37	Cinética
Dióxido de Titânio	anatase	Bianquímica
Azul de Metileno	85-100	Synth
Sulfato de mercúrio II	PA	Synth
Ácido Sulfúrico	PA	Qhemis
Dicromato de Potássio	PA	Synth
Sulfato de Prata	PA	Synth

FONTE: AUTOR, 2018.

As reações foram desenvolvidas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada - LEAP do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) na Universidade Federal de Alagoas (UFAL) sob orientação da prof. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zantas.

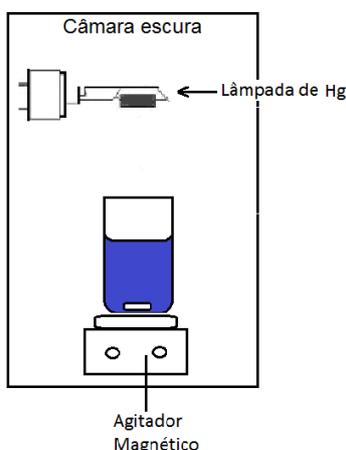
4.2 Preparo do Efluente Sintético

Pesou-se 0,02g de azul de metileno, diluiu-se em um béquer de 250 mL, em seguida foi transferido para um balão volumétrico de 1000mL e aferido o volume com água destilada. Esta solução foi preparada diariamente.

4.3 Fotólise (UV)

Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 50 mL do efluente sintético (medido em um balão de 50 mL) e colocado uma barra magnética. Foi utilizado uma câmara escura contendo uma lâmpada de mercúrio (Figura 4). Dentro da câmara foi introduzido um agitador magnético e em cima dele foi colocado o béquer contendo o efluente, com uma agitação magnética constante, ficando o béquer distante 15 cm da lâmpada.

Figura 5. Sistema fotocatalítico



FONTE: AUTOR, 2018.

A reação foi conduzida por 120 minutos e foram coletadas amostras durante os tempos: 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos para análise da absorbância da solução, para a determinação da cinética da reação.

Após a reação, as amostras foram coletadas e levada a uma centrífuga 80-2B-15mL da Centrilab, por 5 minutos e uma rotação de 3000 rpm.

Em seguida foi determinada a absorbância em um espectrofotômetro Shimadzu UV 1800, no comprimento de onda de 665 nm.

As reações foram feitas em triplicata.

4.4 H₂O₂ / UV

Esse experimento foi realizado conforme foi descrito no item 4.4, sendo adicionado 4,6 µL de H₂O₂ (equivalente a 1 mmol) ao efluente.

4.5 TiO₂ / UV

Esse experimento foi realizado conforme foi descrito no item 4.4, sendo adicionado 0,05 gramas de TiO₂ (equivalente a 1 g/L) ao efluente.

A separação do TiO₂ foi realizada em uma centrífuga analógica Centrilab, modelo 80-2B-15 mL.

A concentração do corante foi analisada através de um Espectrofotômetro Visível / UV de Feixe Duplo Shimadzu, modelo UV – 1800.

4.6 TiO₂ / H₂O₂ / UV

Esse experimento foi realizado conforme foi descrito no item 4.4, sendo adicionado 0,05 gramas de TiO₂ e 4,6 µL de H₂O₂ (equivalente a 1 g/L e 1 mmol, respectivamente) ao efluente.

4.7 Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para análise DQO foram preparadas as seguintes soluções estoque:

Solução digestiva:

Introduziram-se 3,3 g de sulfato de mercúrio II, diretamente no balão volumétrico de 100 mL, em balança semi-analítica. Adicionaram-se 16,7 mL de ácido sulfúrico. Em seguida, o balão foi submetido a ultra-som, para acelerar a solubilização do sulfato de mercúrio no ácido. Em Becker, introduziu-se 1,02 g de dicromato de potássio em balança semi-analítica. Adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada, apenas o suficiente para a dissolução do dicromato. Acrescentou-se o dicromato dissolvido à solução de sulfato de mercúrio. Homogeneizou-se a solução e completou-se o volume com água destilada (RICE, 2012).

Solução catalisadora:

Introduziu-se 0,88 g de sulfato de prata, diretamente no balão volumétrico de 100 mL, em balança analítica. Adicionou-se aproximadamente 70 mL de ácido sulfúrico. Levou-se o balão ao ultrassom durante 15 minutos, para acelerar a solubilização do sulfato de prata. Homogeneizou-se e completou-se o volume da solução com ácido sulfúrico (RICE, 2012).

Ao final das duas horas de reação, foram adicionadas ao tubo digestor 2,5 mL da amostra, 1,5 de solução digestora e 3,5 de solução catalítica. O tubo foi vedado e homogeneizado para mistura dos reagentes. Em seguida foram levados a um digestor pré-aquecido a 150 °C por duas horas.

Posteriormente, foram retirados e aguardado que atingissem a temperatura ambiente. Como a concentração do azul de metileno em análise está abaixo do limite de detecção do analisador de DQO, a leitura da DQO foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV 1800, no comprimento de onda de 350 nm, equivalente a formação do Cr(III). Para realizar essa leitura a

amostra do tubo foi diluída na proporção de 100 µL de amostra para 3 mL de água (RICE, 2012)..

A análise de DQO foi realizada para amostras coletadas antes e após 2 h de reação.

4.8 Determinação porcentagem de redução da cor

Para determinar a % redução da cor do efluente têxtil, utilizou-se a equação 12:

$$\% \textit{redução} = 100 - \left(\frac{ABS_t \times 100}{ABS_0} \right) \quad (12)$$

4.9 Determinação da cinética da reação

Para determinar a ordem da reação, plotaram-se dois gráficos, para a reação de 1º ordem utiliza-se a equação 13 e para a reação de 2º ordem a equação 14:

$$\text{Reação de 1º ordem} = \ln \frac{[A.M.]_t}{[A.M.]_0} \text{ vs tempo} \quad (13)$$

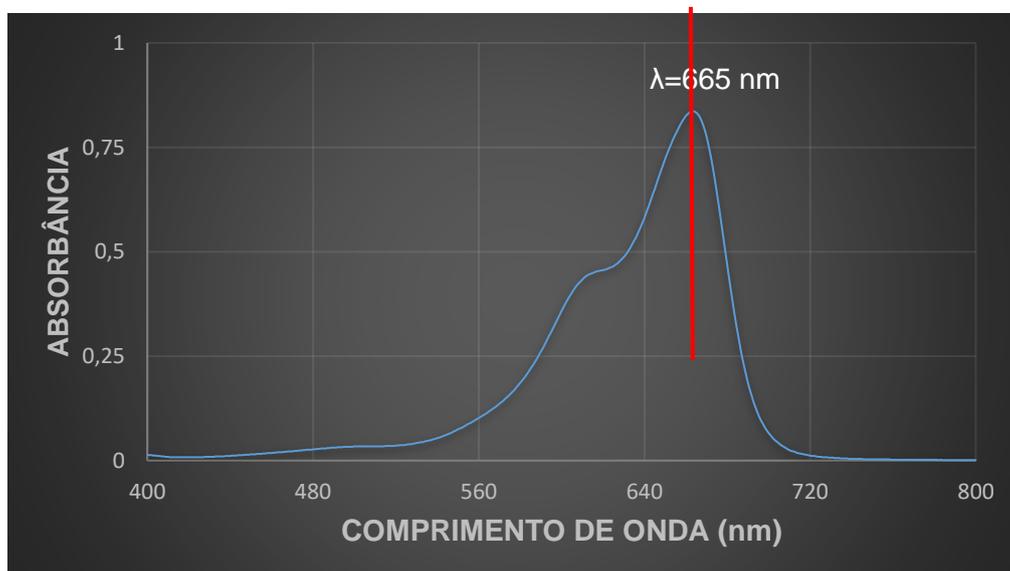
$$\text{Reação de 2º ordem} = \frac{1}{[A.M.]} \text{ vs tempo} \quad (14)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados referentes a degradação do corante azul de metileno com quatro diferentes POAs e a eficiência dos processos será avaliada quanto a redução da cor da solução e da DQO. Os POAs avaliados foram: fotólise (UV), H_2O_2 / UV, TiO_2 / UV, TiO_2 / H_2O_2 / UV.

O azul de metileno tem sua absorbância máxima no comprimento de onda no valor de 665 nm, como podemos ver no espectro contínuo de absorção UV (Figura 6).

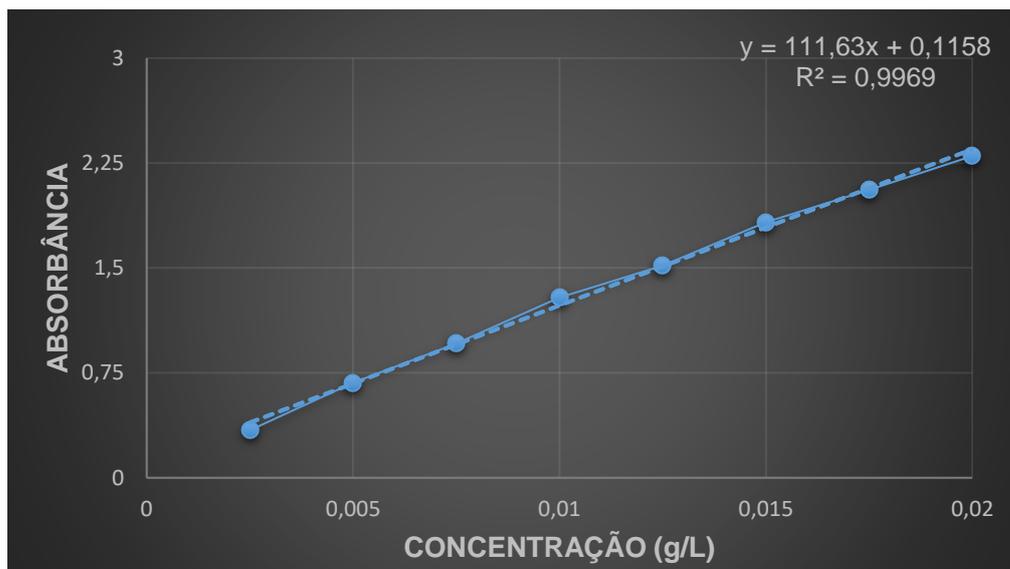
Figura 6: Espectro de Absorção do Azul de Metileno.



FONTE: AUTOR, 2018.

Após a determinação do comprimento de onda de absorção do azul de metileno, foi possível realizar a quantificação da concentração do azul de metileno no decorrer da reação. Para determinar a concentração criou-se uma curva de calibração (Figura 7) e obteve-se R^2 e a equação da reta, e em função dela quantificou-se a concentração do azul de metileno.

Figura 7: Curva de calibração da concentração do Azul de metileno.



FONTE: AUTOR, 2018.

5.1 Fotólise (UV)

Com a incidência apenas radiação UV proveniente de uma lâmpada de mercúrio no efluente sintético, podemos observar a tabela 6 que mostra a redução da cor em função do tempo de incidência de radiação.

Tabela 6. Dados obtidos na reação.

Tempo (min)	Absorbância	% redução	[Azul de metileno] (g/L)
0	2,356	0	0,0201
5	2,318	1,63	0,0197
10	2,277	3,35	0,0194
15	2,265	3,88	0,0192
20	2,251	4,44	0,0191
30	2,209	6,23	0,0188
60	2,026	13,99	0,0171
90	1,841	21,86	0,0155
120	1,581	32,88	0,0131

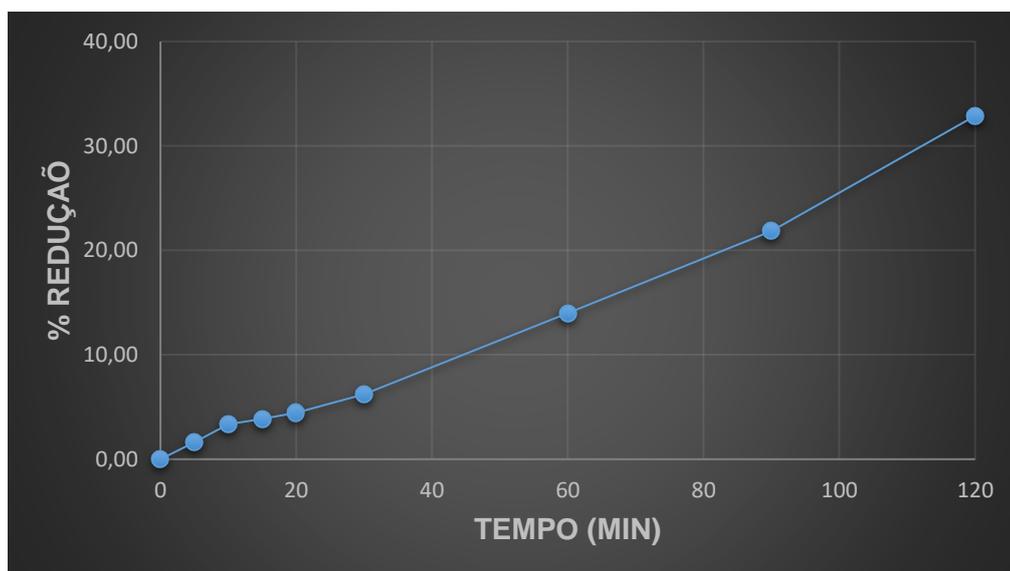
FONTE: AUTOR, 2018.

Vemos que ao longo do tempo de reação do efluente com a luz UV no reator, houve a redução da cor, conseqüentemente da concentração do corante. Após duas horas de reação, houve uma redução de 32,88% da cor, isso

acontece devido a absorção da radiação, que produz estados eletronicamente excitados das espécies fotossensíveis iniciando o processo de degradação.

Na Figura 8, verifica-se o aumento da % redução do corante em função do tempo.

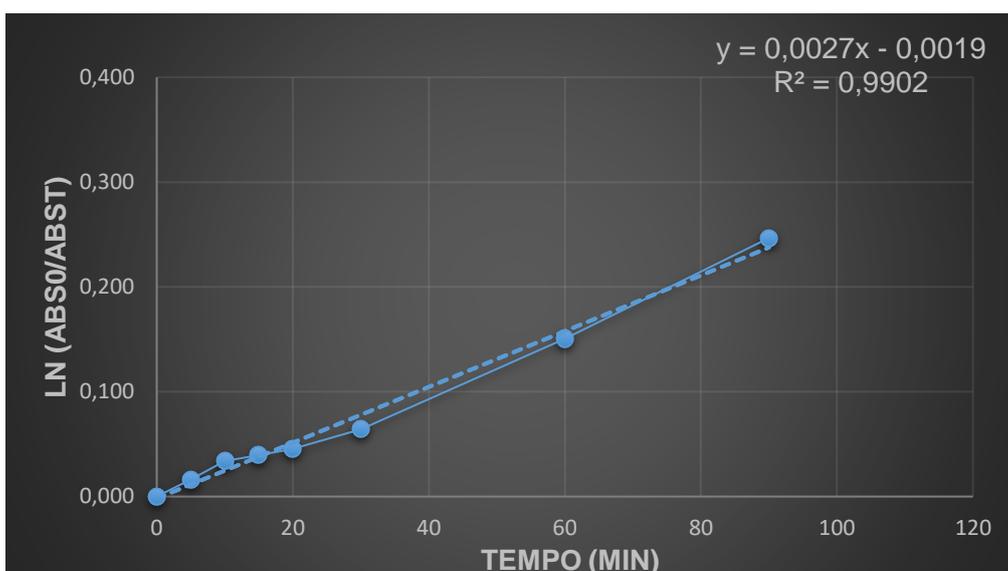
Figura 8: Porcentagem de redução da cor da solução em função de tempo de reação de fotólise.



FONTE: AUTOR, 2018.

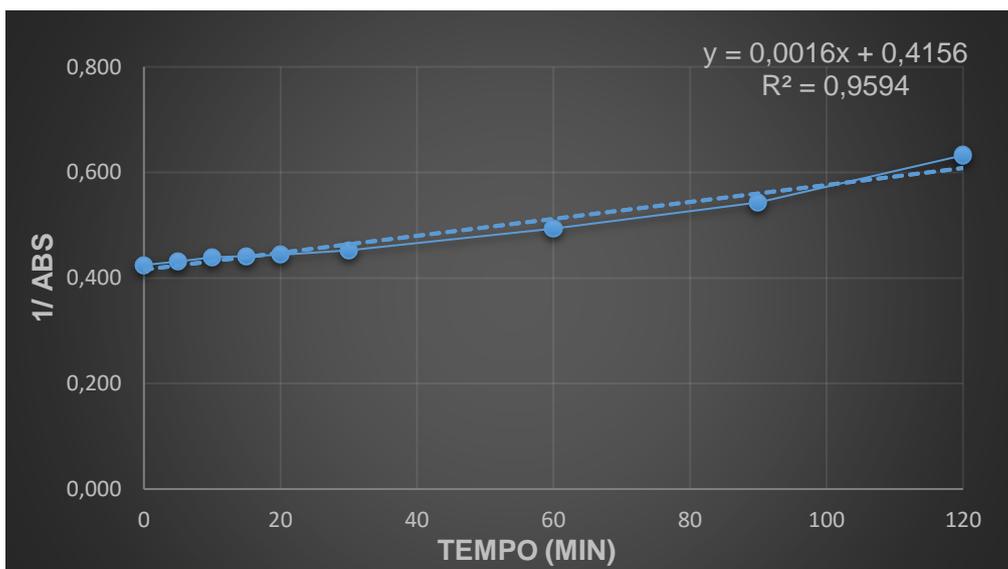
Para determinar a constante cinética e ordem da reação, registrou-se os gráficos da reação de 1º ordem \ln (Figura 9), e de 2º ordem (Figura 10). Em seguida analisou-se o coeficiente de correlação (R^2) que foi mais próximo de 1, este indica a ordem da reação. A constante da velocidade foi obtida pelo coeficiente linear da equação da reta.

Figura 9: Gráfico para cinética de 1ª ordem para fotólise.



FONTE: AUTOR, 2018.

Figura 10: Gráfico para cinética de 2ª ordem para fotólise.



FONTE: AUTOR, 2018.

Observando os dois gráficos, percebe-se que o R^2 para o gráfico da reação de 1º ordem obteve o valor mais próximo de um, então, concluímos que a reação é de 1º ordem. Este gráfico nos forneceu a equação da reta, como a constante de velocidade pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta, obtivemos o valor de k igual a $0,0027 \text{ min}^{-1}$.

5.2 TiO₂ / UV

A solubilidade do TiO₂ anatase (estrutura cristalina do TiO₂ usado no experimento) segundo a Syntex é menor que 0,01 g/L (muito baixa).

A concentração de TiO₂ inicialmente utilizada no experimento foi 10 vezes maior que a solubilidade em água, 0,1 g/L, porém, após duas horas não houve uma redução satisfatória da cor, apenas 58,87%, conforme tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos na reação de degradação do corante através TiO₂ / UV

Tempo (min)	Absorbância	% redução	[Azul de metileno] (g/L)
0	2,300	0	0,0200
120	0,946	58,87	0,0080

FONTE: AUTOR, 2018.

Então aumentou-se a concentração em 10 vezes e assim foi possível observar uma redução significativa da cor do efluente sintético. Constatou-se que em apenas 10 minutos de reação obteve-se um percentual de redução superior a todo o período da fotólise. Em 2 hora de reação atingiu-se a redução de 94,98% da cor da solução (tabela 8).

Tabela 8. Dados obtidos na reação de TiO₂/UV

Tempo (min)	Absorbância	% redução	[Azul de metileno] (g/L)
0	2,324	0	0,020
5	1,702	26,79	0,014
10	1,168	49,76	0,009
15	0,945	59,34	0,007
20	0,786	66,20	0,006
30	0,605	73,97	0,004
60	0,352	84,84	0,002
90	0,153	93,42	0,001
120	0,117	94,98	0,001

FONTE: AUTOR, 2018.

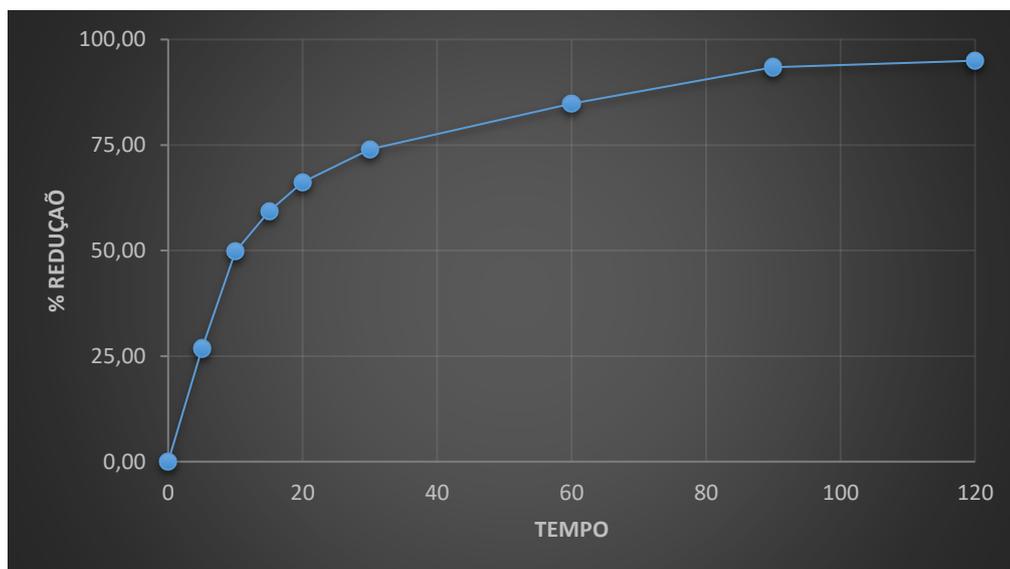
Essa redução da cor após o aumento da concentração ocorreu possivelmente por que TiO₂ possui propriedades fotocatalíticas e quando é

exposto a radiação UV absorve fótons de energia maior ou igual do bandgap, que é a quantidade mínima de energia para excitar o elétron, essa energia é suficiente para gerar duas regiões diferentes, banda de valência e banda de condução, que promove sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor a radicais hidroxilas. Ou seja, a baixa da concentração de TiO_2 provavelmente gerou uma pequena quantidade de radicais hidroxilas, não sendo suficiente para degradar efetivamente o corante.

O valor do bandgap varia de acordo com a estrutura cristalina do TiO_2 , nesse experimento foi utilizado o TiO_2 comercial de estrutura cristalina anatase, sem nenhum tratamento ou purificação. O tratamento e a purificação desse catalisador pode melhorar ainda mais a eficiência do tratamento do efluente.

A figura 11 apresenta a % redução da cor da solução em função do tempo.

Figura 11: Porcentagem de redução da cor da solução em função de tempo de reação de TiO_2/UV .



FONTE: AUTOR, 2018.

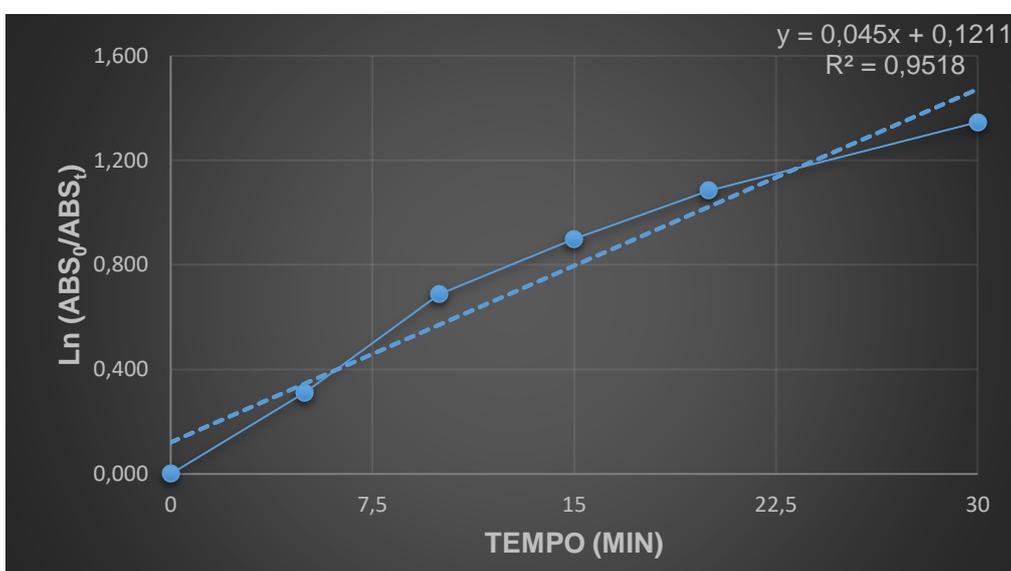
Comparando o uso do TiO_2 / UV e da fotólise, observa-se que há um aumento significativo no percentual de redução da cor do efluente após a adição do TiO_2 ao meio reacional.

Sabe-se que o azul de metileno é um corante fotossensível, ou seja, apresenta degradação na presença de radiação UV, vimos que na presença

apenas da radiação UV ele reduz sua cor em 32,88%, porém ao adicionamos TiO_2 , essa redução aumenta para 94,98% após 2 horas de reação.

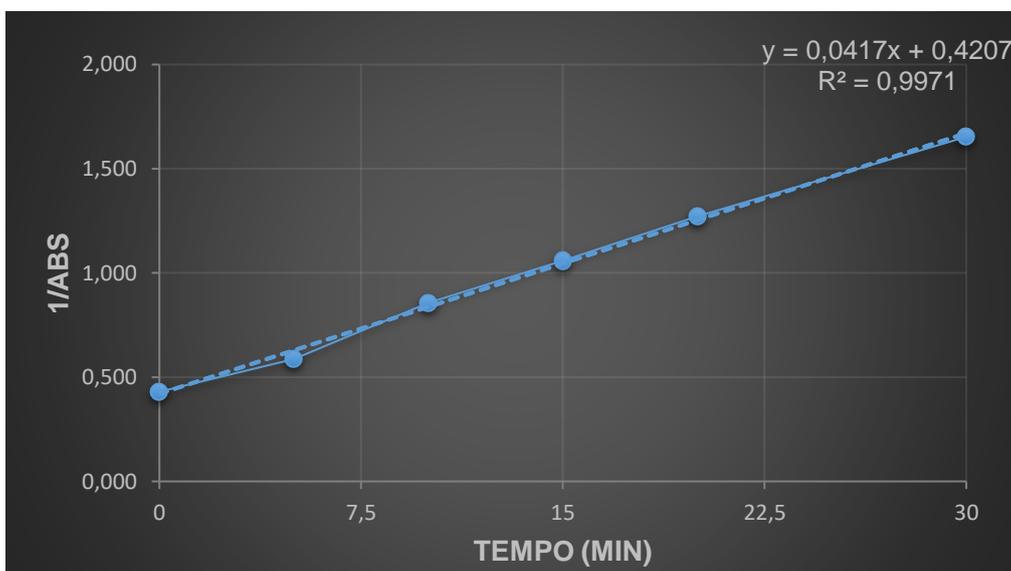
Para a determinação da ordem da reação, plotou-se dois gráficos com os dados das absorbâncias obtidas. Diante dos dados obtidos obteve-se o a equação da reta e o coeficiente de correlação (R^2). Os gráficos foram plotados com o tempo de 30 minutos de reação, pois a concentração do corante é significativamente maior nesse intervalo, após os 30 minutos existem moléculas que irão competir pelos radicais gerados pelo TiO_2 , podendo alterar a cinética da reação.

Figura 12: Curva para cinética de 1ª ordem para o TiO_2 / UV.



FONTE: AUTOR, 2018.

Figura 13: Curva para cinética de 2ª ordem para o TiO_2 / UV.



FONTE: AUTOR, 2018.

Analisando os valores encontrados de R^2 observa-se que esta reação é de 2ª ordem. Sabendo que o TiO_2 age de forma majoritária na degradação do corante, porém, o azul de metileno é um corante fotossensível e talvez essa sensibilidade a radiação UV tenha agido na degradação do corante junto ao TiO_2 , embora tenha sido de forma minoritária mesmo assim influenciou na ordem da reação.

A partir da figura 13, obteve-se a equação da reta, como a constante de velocidade pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta, obtivemos o valor de k igual a $0,0417 \text{ min}^{-1}$.

Vale destacar que o TiO_2 utilizado nesse estudo foi obtido comercialmente e é empregado como matéria prima para produção de tintas. É um produto de baixo custo (R\$89,50 reais 100 g), o que torna o presente estudo mais cientificamente relevante.

5.3 H_2O_2 / UV

A combinação do processo de fotólise (radiação UV) com a peroxidação (H_2O_2) para a geração de radicais hidroxilas é mais eficiente para degradar os compostos orgânicos presentes no efluente do que a fotólise e a peroxidação individualmente.

Quando o Peróxido de Hidrogênio entra contato com a radiação UV ocorre a quebra das ligações O—O, gerando o radical hidroxila ($E^0 = +2,80 \text{ V}$), que possui um alto poder oxidante, muito maior que o do H_2O_2 molecular ($E^0 = +1,78 \text{ V}$).

A concentração de H_2O_2 utilizada neste experimento foi estipulada inicialmente no valor 10 mmol para 50 mL do efluente sintético (0,01 g/L), porém com esta quantidade molar não foi possível verificar a cinética da reação, já que o corante foi completamente degradado em poucos minutos após o início da reação. Então reduziu-se para 5 mmol da mesma forma não teve um resultado esperado, pois ao longo de duas horas de reação ele degradou todo o efluente. Posteriormente, modificou-se para 1 mmol e nesta quantidade molar foi possível estudar a cinética da reação. Os dados obtidos para a reação de degradação do corante com H_2O_2 /UV estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9. Dados obtidos na reação de degradação do corante com H₂O₂/UV

Tempo (min)	Absorbância	H ₂ O ₂	% redução	[Azul de metileno] g/L
0	1,972	10 mmol	0	0,0100
120	0,000	10 mmol	100	0,0000
0	1,972	5,00 mmol	0	0,0100
120	0,000	5,00 mmol	100	0,0000
0	1,972	1,00 mmol	0	0,0100
120	0,04	1,00 mmol	97,97	0,0002

FONTE: AUTOR, 2018.

Com apenas o uso do H₂O₂ e a radiação UV, foi alcançado uma redução significativa na coloração do efluente, atingindo-se um percentual de redução de 96,80%. Ao final das 2 horas de reação o processo H₂O₂ / UV os resultados de redução da cor foram levemente superiores aos do TiO₂ / UV, não havendo um acréscimo significativo na eficiência do processo. Porém o processo de TiO₂ / UV apresentou melhor eficiência nos 30 minutos iniciais. Entretanto, sabe-se que com o aumento da concentração do H₂O₂ acarreta na elevação da eficiência do processo.

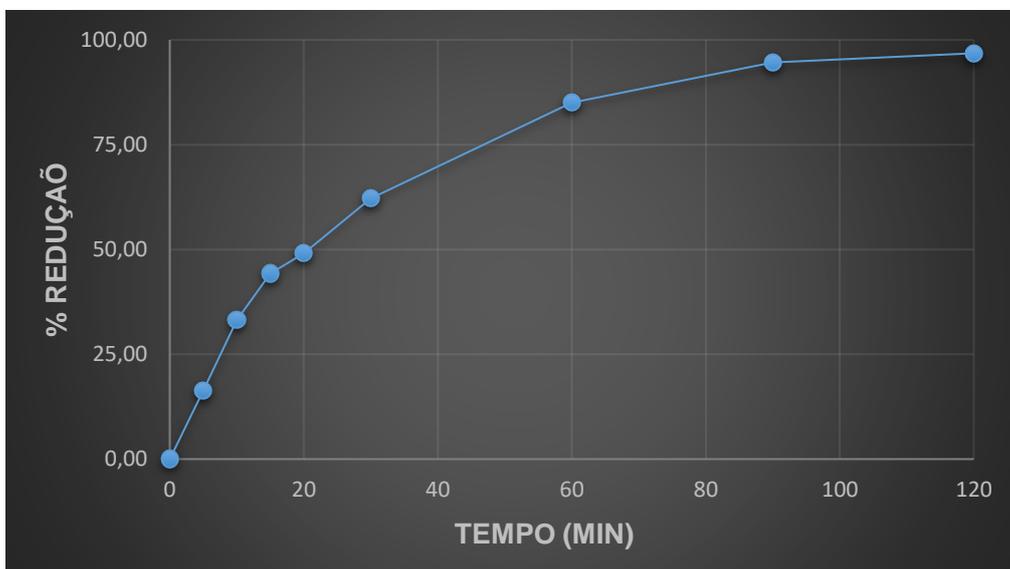
Tabela 10. Dados da reação de degradação do corante com H₂O₂/UV em função do tempo

Tempo (min)	Absorbância	% redução	[Azul de metileno] g/L
0	2,305	0,00	0,020
5	1,927	16,39	0,016
10	1,541	33,15	0,013
15	1,284	44,29	0,010
20	1,174	49,07	0,009
30	0,871	62,21	0,007
60	0,345	85,03	0,002
90	0,125	94,58	0,0011
120	0,074	96,80	0,0010

FONTE: AUTOR, 2018.

A figura 14 apresenta porcentagem de redução da cor da solução em função do tempo.

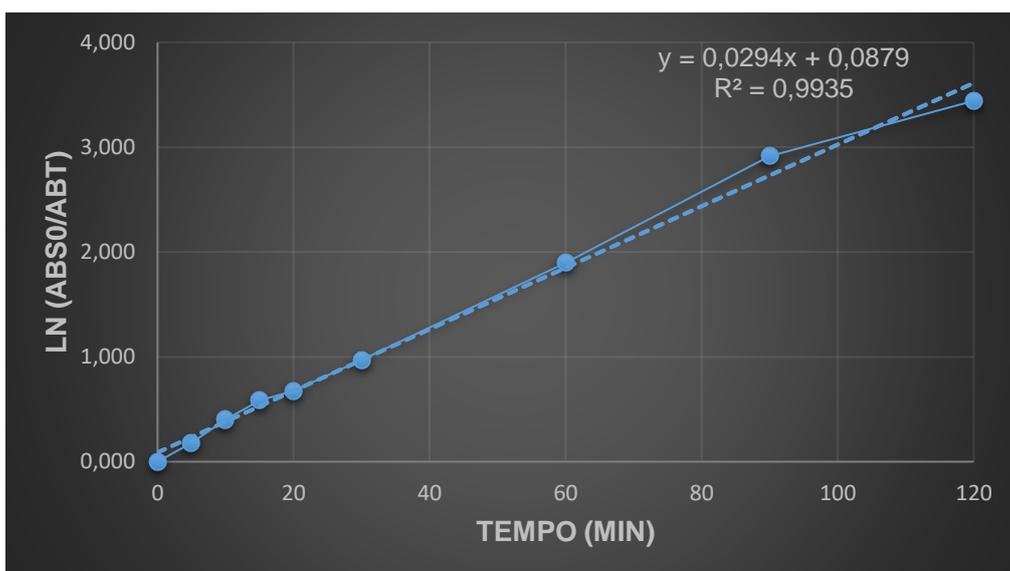
Figura 14: Porcentagem da redução da cor da solução em função do tempo de reação de H_2O_2/UV .



FONTE: AUTOR, 2018.

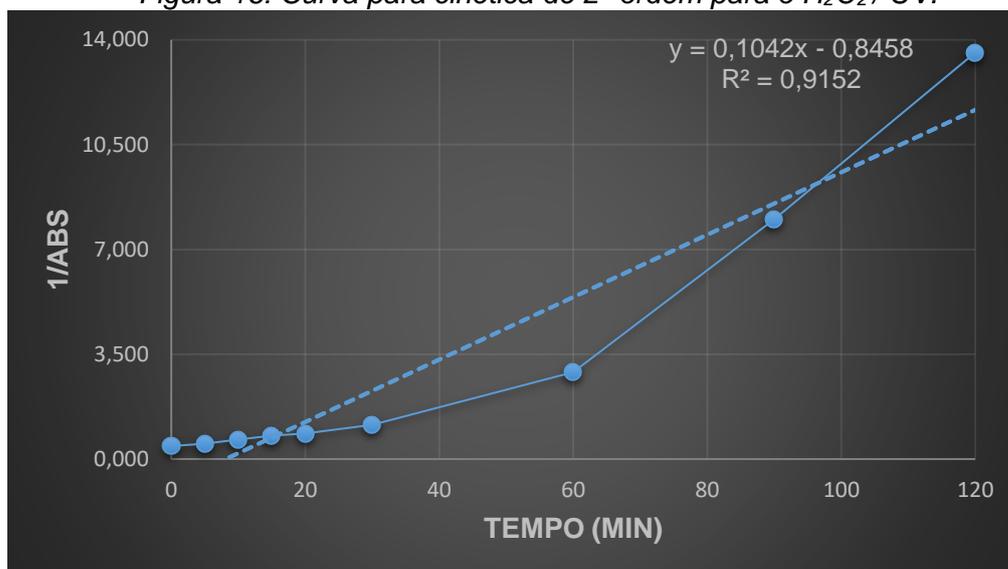
Verificando os dados obtidos foram plotados dois gráficos para a determinação da cinética da reação e a constante de velocidade por meio da equação da reta fornecida e do coeficiente de correlação (R^2) (Figuras 15 e 16).

Figura 15: Curva para cinética de 1ª ordem para o H_2O_2/UV .



FONTE: AUTOR, 2018.

Figura 16: Curva para cinética de 2ª ordem para o H₂O₂ / UV.



FONTE: AUTOR, 2018.

Diante dos valores de R^2 encontrados, pode-se dizer que a cinética de reação do processo de H₂O₂ / UV é de primeira ordem. Partindo da equação da reta obtida, temos que a constante de velocidade k é igual ao coeficiente angular, ou seja, $k = 0,0294 \text{ min}^{-1}$.

5.4 TiO₂ / H₂O₂ / UV

Avaliando a adição de 1 mmol de H₂O₂ ao processo corante / TiO₂ / UV, de concentrações 0,02 g/L e 1 g/L respectivamente, observou-se que a adição de H₂O₂ promoveu a elevação da eficiência do processo principalmente nos primeiros 15 min de reação, conforme dados apresentados na tabela 11.

Segundo CHU et al. (2007), ao adicionar pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio ao processo UV / TiO₂, aumentasse a eficiência da degradação, pois há geração de maior quantidade de radicais hidroxila pelo UV/H₂O₂.

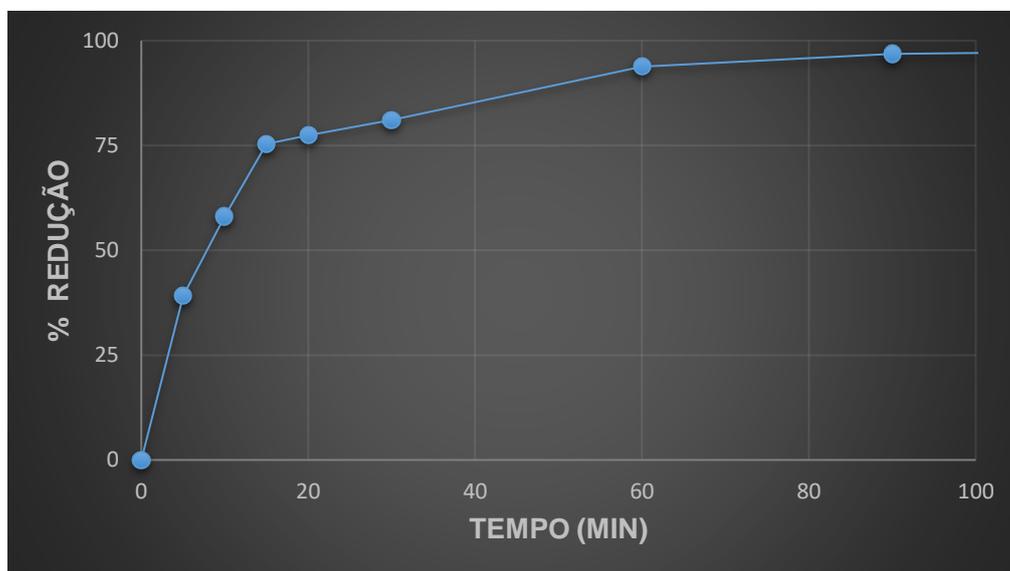
Tabela 11. Dados da reação de degradação do corante com $TiO_2/H_2O_2/UV$ em função do tempo

Tempo (min)	Absorbância	% redução	[Azul de metileno] g/L
0	2,346	0	0,0200
5	1,428	39,12	0,0118
10	0,985	58,12	0,0078
15	0,577	75,42	0,0041
20	0,528	77,48	0,0037
30	0,443	81,12	0,0029
60	0,145	93,82	0,0003
90	0,073	96,87	0,0001
120	0,059	97,49	0,0001

FONTE: AUTOR, 2018.

A figura apresenta 17 a porcentagem de redução da cor da solução em função do tempo.

Figura 17: Porcentagem de redução da cor da solução em função de tempo de reação de $TiO_2/H_2O_2/UV$.



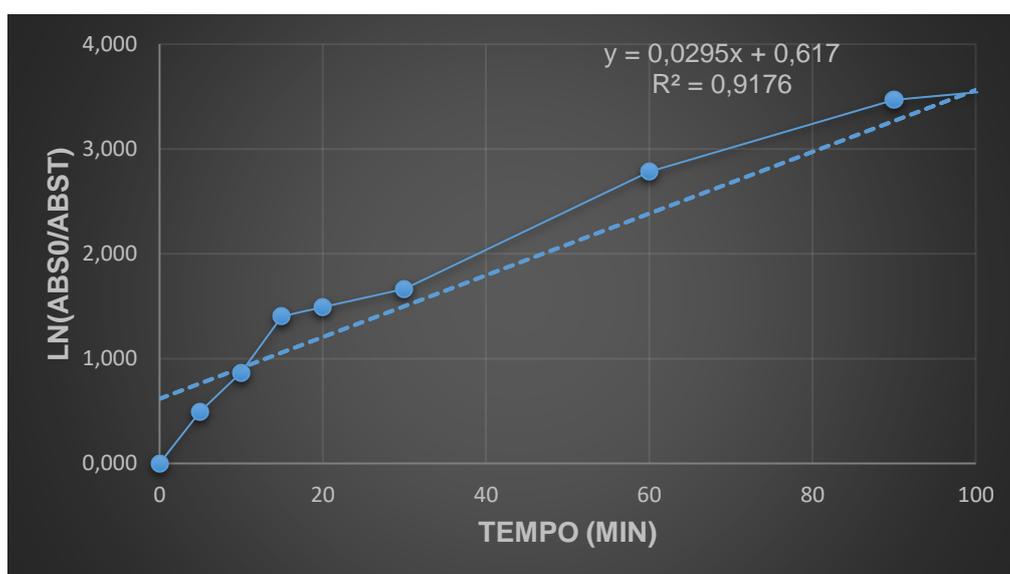
FONTE: AUTOR, 2018.

Analisando-se a figura 16 observa-se que a partir de 60 minutos de reação praticamente todo o corante foi oxidado. Podendo associar este resultado ao uso

do peróxido de hidrogênio, que resultou em uma maior concentração de radicais hidroxila (HAPESHI et al., 2010).

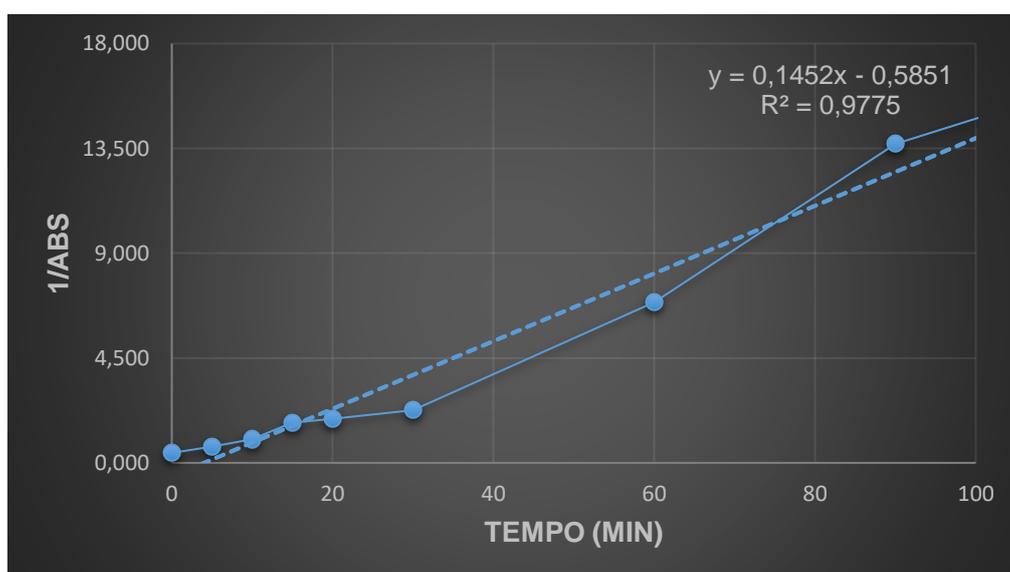
Analisando as curvas cinéticas (figuras 18 e 19), diante dos valores obtidos de R^2 , pode-se alegar que a reação de oxidação do corante através do sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é de 2ª ordem. A partir do coeficiente angular da equação da reta, determinou-se a constante de velocidade $k = 0,1452 \text{ min}^{-1}$.

Figura 18: Curva para cinética de 1ª ordem para a reação de oxidação do corante através do sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



FONTE: AUTOR, 2018.

Figura 19: Curva para cinética de 2ª ordem para a reação de oxidação do corante através do sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



FONTE: AUTOR, 2018.

5.5 Comparação da eficiência POAs

Na tabela 12 são apresentados os resultados obtidos na reação de oxidação do corante de azul de metileno através da fotólise (UV), TiO_2 + UV, H_2O_2 + UV, TiO_2 + H_2O_2 + UV.

Tabela 12. Resultados obtidos na oxidação do corante de azul de metileno após 2 horas de reação.

Processo	% redução	Ordem da Reação	K (min^{-1})	% DQO
UV	32,88	1 ^a	0,0027	+ 5,28
TiO_2 / UV	94,98	2 ^a	0,0417	+ 8,11
H_2O_2 / UV	96,80	1 ^a	0,0294	- 4,90
TiO_2 / H_2O_2 / UV	97,49	2 ^a	0,1452	- 3,58

FONTE: AUTOR, 2018.

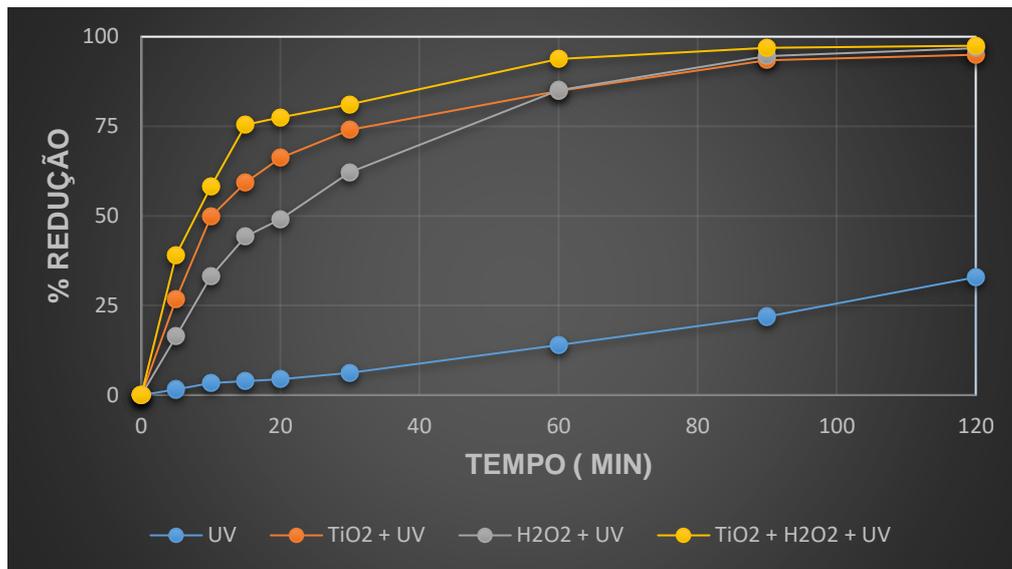
Analisando os gráficos de comparação de redução expresso tanto em percentual como em concentração do azul de metileno, constatou-se que a redução via fotólise não foi efetiva quando comparamos com a utilização dos outros processos estudados.

Quando comparados os processos TiO_2 / UV com o H_2O_2 / UV, apesar de ao fim das duas horas de reação eles reduzem mais de 90% da cor do corante, percebe-se que nos primeiros 20 minutos de reação o TiO_2 / UV é mais efetivo, obtendo uma redução de 66,20%, enquanto que o H_2O_2 / UV tem apenas 49,07%.

Quando analisa-se a performance realizada na combinação dos processos (TiO_2 / H_2O_2 / UV), notasse que em apenas 15 minutos de reação são degradados 75,42% do corante, para obter esse mesmo resultado são necessários pouco mais do dobro desse tempo utilizando o TiO_2 / UV ou uma hora empregando o H_2O_2 / UV.

Dessa forma, se considerarmos a otimização tempo na redução da cor do corante, a combinação de processo (TiO_2 / H_2O_2 / UV) se mostrou mais eficiente. Esse comportamento é melhor visualizado na figura 20.

Figura 20: Comparação do percentual de redução do corante após a reação com POAs.



FONTE: AUTOR, 2018.

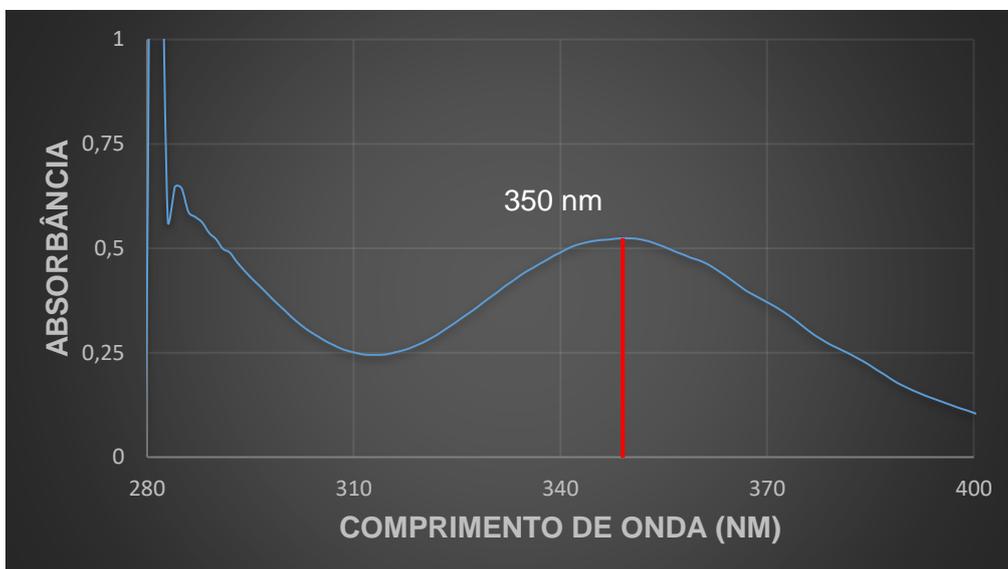
Os estudos espectrofotométricos permitiram avaliar a redução da concentração do corante e da cor da solução, no entanto, a degradação ou oxidação completa pode ser avaliada através de análises com DQO.

A DQO é um parâmetro que indica a quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. Na impossibilidade prática de quantificar a demanda de oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo (ZUCCARI et al., 2005). A substância química oxidante utilizada para essa finalidade foi o dicromato.

A análise de DQO baseia-se na adição do íon Cr^{6+} na amostra. O íon Cr^{6+} ao entrar em contato com a carga orgânica é oxidado a íon Cr^{3+} , acarretando na degradação da carga orgânica a CO_2 e H_2O . Assim, quanto maior a formação de íons Cr^{3+} maior a quantidade da carga orgânica presente na amostra.

O íon Cr^{6+} absorve no comprimento de onda $\lambda = 600 \text{ nm}$, já o íon Cr^{3+} absorveu no comprimento de onda $\lambda = 350 \text{ nm}$, conforme o espectro de absorção.

Figura 21: Espectro de absorção da solução de DQO.



FONTE: AUTOR, 2018

Após a análise da DQO no espectrofotômetro foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 13: Dados obtidos na análise de DQO.

	Absorbância	% Redução
Corante	0,530	PADRÃO
UV	0,558	+ 5,28
TiO₂ / UV	0,573	+ 8,11
H₂O₂ + UV	0,504	- 4,90
TiO₂ / H₂O₂ / UV	0,511	- 3,58

FONTE: AUTOR, 2018.

Quando avalia-se a redução de DQO da solução para as reações utilizando os POAs obteve-se resultados insatisfatórios. Embora para os processos $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, TiO_2 / UV e $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ tenham apresentado a redução de mais 90% da coloração do efluente, ocorrendo apenas a oxidação do grupamento cromóforo, porém provavelmente houve formação de subprodutos, que são possivelmente mais estáveis e mais difíceis de serem degradados.

6 CONCLUSÕES

Os Processos Oxidativos Avançados desempenham um papel de fundamental importância quanto ao tratamento de efluentes derivados da indústria têxtil. A partir deles pode-se observar a redução da cor de um efluente sintético contendo azul de metileno. Observou-se o percentual de redução do corante em função do tempo de análise quando aplicados os POAs, dependendo fortemente do processo utilizado, tendo sido observada a seguinte sequência de eficiência: $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV} \gg \text{TiO}_2 / \text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV} > \text{fotólise (UV)}$.

Na combinação dos processos obteve um melhor resultado em comparação com os processos utilizados individualmente. Apesar do TiO_2 possuir um custo maior em relação aos outros produtos químicos e demandar mais uma etapa, a da separação, com a utilização do catalisador o tempo para alcançar a redução total da cor é cerca de 50% menor que utilizando outros processos.

O TiO_2 usado neste trabalho era o comercial (anatase), este possui mais impureza que as outras estruturas cristalinas, então, se usando um TiO_2 "impuro" obteve-se um resultado bastante significativo, ao usá-lo de forma pura a eficiência provavelmente aumentará.

Foi possível também analisar a influência de cada POA na degradação do corante (redução da DQO). Isso indica que embora para os processos $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, TiO_2 / UV e $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ tenham apresentado a redução de mais 90% da coloração do corante, obtendo-se apenas a oxidação do grupamento cromóforo.

7 PERSPECTIVAS

Como perspectivas, pode-se apontar:

- O tratamento do TiO_2 para remover impurezas e melhorar a eficiência do processo;
- Ancorar ou fixar o TiO_2 , já que ele em pó fica em suspensão no efluente é necessário remove-lo e isso requer mais uma operação unitária.
- O TiO_2 utilizado no tratamento do efluente poderia ser recolhido, lavado e seco e reutilizado por cerca de três vezes.
- Avaliar a eficiência da radiação solar.
- Avalia a toxicidade do efluente após o tratamento, pode ser utilizando semente de alface ou artemia salina.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALATON, Idil Arslan; BALCIOGLU, Isil Akmehmet; BAHNEMANN, Detlef W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143–1154, 2002.
- ALMEIDA, Érica Janaina Rodriguez de; DILLARI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. 2016. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes/view>>. Acesso em: 29 nov. 2018.
- ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambient. água**, Taubaté, v. 11, n. 2, p. 387-401, abr./jun. 2016.
- ARSLAN-ALATON, Idil; GURSOY, Betul Hande; SCHMIDT, Jens-Ejbye. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 117–130, 2008.
- AUTA, M; HAMMED, B.H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal, Malaysia**, v.237, p.352-361, 2014.
- BASTOS, A. C. S.; ALMEIDA, J. R. **Licenciamento ambiental brasileiro no contexto da Avaliação de Impactos Ambientais**. In: CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T. (Org.). *Avaliação e perícia ambiental*. 10. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2010. p. 77-110.
- BAYARRI, B.; ABELLÁN, M.N.; GIMÉNEZ, J.; *et al.* Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1–2, p. 231–239, 2007.
- Beltrán, F.J.; González, M. ; Álvarez, P. Tratamiento de águas mediante oxidación avanzada (II): Procesos con peróxido de hidrógeno. **Ingeniería Química**, 332, 165-169, 1997.
- BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA USP. **Ensaio de adsorção de azul de metileno**. Disponível em

<www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18137/tde-17022006-113526/.../11Cap2.pdf>. Acesso em 15 de dezembro de 2018.

BRASIL. Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>, acesso em 30 nov 2018.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 01, de 23/01/1986**. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>, acesso em 01 dez 2018.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

CHAMARRO, E. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047–1051, 2001.

CHOI, Wonyong; HOFFMANN, Michael R. Novel Photocatalytic Mechanisms for CHCl_3 , CHBr_3 , and CCl_3CO_2 - Degradation and the Fate of Photogenerated Trihalomethyl Radicals on TiO_2 . **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 1, p. 89–95, 1997.

CHOWDHURY, A.-N.; AZAM, M. S.; AKTARUZZAMAN, M.; RAHIM, A. Oxidative and antibacterial activity of Mn_3O_4 . **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1229-1235, 2009.

CHU, W., CHOY, W. Q., SO, T. Y. The effect of solution pH and peroxide in the TiO_2 - induced photocatalysis of chlorinated aniline. **Journal of Hazardous Materials** v. 141, 86– 91, 2007.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. São Carlos, SP: PROSAB, ABES, 2001. 139 p.

FALZIROLLI, Graziella Pessoa. **Material Híbrido de Paper Clay / Óxido de Grafeno para Adsorção de Azul de Metileno**. 2018. 75f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia - da Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo.

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R; HERNANDO, D; AGÜERA, A; *et al.* Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v. 36, n. 17, p. 4255–4262, 2002.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**. 2005. 187f. Tese (Doutor em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 2014.

GERNJAK, Wolfgang; KRUTZLER, Thomas; GLASER, Andreas; *et al.* Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 71–78, 2003.

GRAVELET-BLONDIN, L. R.; BARCLAY, S. J.; CARLIELL, C. M.; *et al.* Management of water resources in South Africa with respect to the textile industry. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2–3, p. 303–310, 1997.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HAPESHI, E., ACHILLEOS, A., VASQUEZ, M. I., MICHAEL, C., XEKOUKOULOTAKIS, N. P., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. **Water Research** v. 44, 1737–1746, 2010.

HASSAN, A.F.; ABDEL-MOHSEN, A.M.; FOU DA, M. M.G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p.192– 198, 2014.

HE, Chun; XIONG, Ya; SHU, Dong; *et al.* Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO₂)–TiO₂ hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1–2, p. 1–7, 2006.

HOFFMANN, Michael R.; MARTIN, Scot T.; CHOI, Wonyong.; *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HORVAT, A.J.M.; BABIĆ, S.; PAVLOVIĆ, D.M.; *et al.* Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 61–84, 2012.

JORDÃO, E.P., *et al.* **Controle microbiológico na operação de um sistema de lodos ativados – estudo em escala piloto.** Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1997, Foz do Iguaçu (PR).

JORNAL GGN. **O batismo de cores criadas comercialmente desafia a nomenclatura.** 2015. Disponível em: <<https://jornalggn.com.br/blog/edgard/o-batismo-de-cores-criadas-comercialmente-desafia-a-nomenclatura>>. Acesso em: 19 dez. 2018.

KAPUSTA, Simone Caterina; RODRIGUEZ, Maria Teresa Monica Raya. **Curso técnico em meio ambiente: Análise de Impacto Ambiental.** Porto Alegre: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, 2009. 69 p.

KONSTANTINOU, Ioannis K; ALBANIS, Triantafyllos A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra Gomes de; *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

Labsynth. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISQP AZUL DE METILENO. 2017. Disponível em <<http://downloads.labsynth.com.br/FISPQ/rv2012/FISPQ-%20Azul%20de%20Metileno.pdf>>. Acesso em 15 de dezembro de 2018.

LALNUNHLIMI, Sylvine; KRISHNASWAMY, Veenagayathri. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 39–46, 2016.

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

LI, Laisheng; ZHANG, Pengyi; ZHU, Wanpeng; *et al.* Comparison of O₃-BAC, UV/O₃-BAC and TiO₂/UV/O₃-BAC processes for removing organic pollutants in

secondary effluents. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 171, n. 2, p. 145–151, 2005.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan.; YATES, John T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2–3, p. 89–114, 1999.

MARCONDES, Josiane Gasparini. **Tratamento de Efluentes**. 2012. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis - Fundação Educacional do Município de Assis, Assis.

MORI, Daniel. Sabesp visita indústrias que consomem muita água. **Jornal GGN**, 2014. Disponível em < <https://jornalgggn.com.br/noticia/sabesp-visita-industrias-que-consohem-muita-agua> >, acesso em 01 dez 2018.

MOTA, Francisco Suetônio. **Introdução à engenharia ambiental**. 4 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2010. 388 p.

NAVES, Fabiano Luiz. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 2009. 117f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICE, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Envirinmental Impact*, **Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p.14-24. 1997.

OLIVEIRA, Clélia Aparecida da Silva. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocátalise utilizando LED UV**. 2013. 96f. Dissertação (Mestre em Tecnologia) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia – Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, Limeira.

OLIVEIRA, Gisele Santos Silva de; ARAÚJO, Cristiano Venícius de Matos; FERNANDES, José Gilson Santos. **Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: a experiência da Cetrel**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 14, n. 2, p. 183–191, 2009.

OLIVEIRA, Julierme Gomes Coreia de. **Estudo teórico-computacional por via CFD e experimental da combustão do gás natural para tratamento de efluentes orgânicos líquidos aplicando a nova tecnologia DICTT**. 2009. 165f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

OLIVEIRA, Silze Pires de. **Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO**. 2012. 62f. Dissertação (Mestre em Geociências). Programa de Pós-Graduação em Geociências - Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**, Wiley - VCH, pp. 368, 2003.

Os impactos ambientais decorrentes da cadeia produtiva têxtil. **Porto Gente**, 2014. Disponível em < <https://portogente.com.br/noticias/meio-ambiente/82179-os-impactos-ambientais-decorrentes-da-cadeia-produtiva-textil> >, acesso em 01 dez 2018.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. **A Review Critical Reviews in Environmental Science and Technology** V. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; *et al.* Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 186–190, 1997.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

RICE, Eugene W.; AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (Orgs.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

ROCHA, Oditene Rossiter Sá da. **Avaliação de diferentes Processos Oxidativos Avançados no tratamento de resíduos de petróleo**. 2010. 100f. Tese (Doutor em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SAFARZADEH-AMIRI, Ali; BOLTON, James R.; CATER, Stephen R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787–798, 1997.

SALEIRO, G. T; CARDOSO, S. L; TOLEDO, R; *et al.* Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162–167, 2010.

SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de impacto ambiental conceitos e métodos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.

SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. 2003. 207 f. Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SHIN, S; YOON, H; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 2, p. 178–182, 2008.

SILVA, Paula Tereza de Souza e. **Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. 2007. 199f. Tese (Doutor em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

STÜLP, C.; CARVALHO, L. M. De. Aplicação de Fotólise em Alimentos. **Virtual de Química**, Lajeado, v. 7, n. 1, p. 278-291, jan./fev. 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. Conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TOMMASI, L. R. **Estudo de impacto ambiental**. São Paulo: CETESB/Terragraph Artes e Informática, 1994. 355p.

TORRADES, Francesc; PÉREZ, Montserrat; MANSILLA, Héctor D.; *et al.* Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211–1220, 2003.

VIANNA, Vilson Bedim; TÔRRES, Alexandre Rodrigues; AZEVEDO, Eduardo Bessa. Degradação de corantes por processos oxidativos utilizando um rotor de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353–1358, 2008.

WANG, X.; CHEN, Q.; LÜ, X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. **Food Hydrocolloids**, v. 38, n. 0, p. 129-137, 2014.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

ZOLLINGER, Heinrich. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2.ed. rev. **Weinheim**: VCH, 1991. 496p.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Engenharia de Agricultura**. Botucatu, São Paulo, Vol. 20, n. 4, 2005, p 69-82.