



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

EVELYN CRISTINE MINÁ BARBOSA

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (H₂O₂/UV E
FOTO-FENTON) PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

CAMPINA GRANDE

2019

EVELYN CRISTINE MINÁ BARBOSA

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (H₂O₂/UV E FOTO-FENTON) PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo), apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Engenheira Sanitarista e Ambiental.

ORIENTADOR: Prof. Dr. FERNANDO FERNANDES VIEIRA

CAMPINA GRANDE

2019

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

B238a Barbosa, Evelyn Cristine Mina.

Avaliação de processos oxidativos avançados (H₂O₂/UV e Foto-fenton) para remoção de corantes têxteis [manuscrito] / Evelyn Cristine Mina Barbosa. - 2019.

30 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2019.

"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Efluentes têxteis. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Foto-fenton. 4. Peróxido de hidrogênio. I. Título

21. ed. CDD 628.364

EVELYN CRISTINE MINÁ BARBOSA

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (H₂O₂/UV E FOTO-FENTON) PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo), apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Engenheira Sanitarista e Ambiental.

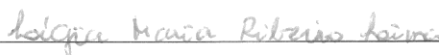
Aprovada em: 5/12/19.

Nota: 100 (DEZ)

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira (Orientador)
Orientador – DESA/CCT/UEPB



Prof. Dr. Lígia Maria Ribeiro Lima
Examinadora I - DESA/CCT/UEPB



Prof. Dra. Neyliane Costa de Souza
Examinadora II – DESA/CCT/UEPB

CAMPINA GRANDE

2019

Aos meus pais,
por todo amor e apoio, DEDICO.

“Toda ação humana, quer se torne positiva ou negativa, precisa depender de motivação.”

(Dalai Lama)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Curva de calibração.....	16
Figura 2 - Diagrama de Pareto para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	20
Figura 3 - Gráfico de contorno relacionando os fatores tempo de exposição (min) e concentração inicial (mg/L) para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	21
Figura 4 - Gráfico de contorno relacionando os fatores quantidade de lâmpadas UV e concentração inicial (mg/L) para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	21
Figura 5 - Ajuste do modelo cinético de ordem zero para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	22
Figura 6 - Diagrama de Pareto para o processo Foto-fenton.....	24
Figura 7 - Gráfico de contorno relacionando os fatores quantidade de lâmpadas UV e tempo de exposição (min) para o processo Foto-fenton.....	25
Figura 8 - Gráfico de contorno relacionando os fatores tempo de exposição (min) e concentração inicial (mg/L) para o processo Foto-fenton.....	25

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1	Indústria têxtil e os corantes.....	11
2.2	Processos oxidativos avançados.....	12
2.2.1	Processo H ₂ O ₂ /UV.....	13
2.2.2	Processo Foto-fenton.....	14
3	METODOLOGIA.....	14
3.1	Curva de calibração.....	14
3.2	Planejamento fatorial.....	16
3.3	Ensaio do planejamento fatorial do processo H ₂ O ₂ /UV.....	17
3.4	Ensaio de cinética do processo H ₂ O ₂ /UV.....	17
3.5	Ensaio do planejamento fatorial do processo Foto-fenton.....	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1	Processo H ₂ O ₂ /UV.....	18
4.1.1	Planejamento experimental.....	18
4.1.2	Estudo de cinética.....	21
4.2	Processo Foto-fenton.....	23
4.2.1	Planejamento experimental.....	23
5	CONCLUSÕES.....	25
	REFERÊNCIAS.....	26

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (H₂O₂/UV E FOTO-FENTON) PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Evelyn Cristine Miná Barbosa*

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos é um dos maiores problemas ambientais causados pelo descarte inadequado de rejeitos industriais. Entre as indústrias responsáveis, temos a indústria têxtil que produz efluentes com alta carga orgânica e fortemente tingidos com corantes. Uma das alternativas de tratamento para esse tipo de efluente são os processos oxidativos avançados (POAs), que são processos de oxidação química baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila, que é uma espécie extremamente reativa e pouco seletiva, sendo bastante eficazes na remoção de produtos químicos orgânicos. Para os ensaios foi utilizado um corante comercial orgânico na cor laranja, utilizado para tingimentos caseiros. Foi aplicado o planejamento experimental tipo fatorial para analisar a influência das variáveis: concentração da solução inicial de corante, quantidade de lâmpadas ultravioleta (UV) utilizadas e tempo de exposição à irradiação UV no processo de degradação do corante para os processos oxidativos avançados H₂O₂/UV e Foto-fenton. Através do software Statistica foram elaborados modelos representativos para a degradação do corante através dos processos avaliados e gráficos de contorno ilustrando as condições mais favoráveis para a remoção. Para o processo H₂O₂/UV foi possível obter até 97,95% de remoção do corante e para o processo Foto-fenton a remoção máxima chegou a 86,14%.

Palavras-chave: Efluentes têxteis. Processos oxidativos avançados. Peróxido de hidrogênio. Foto-fenton.

*Graduanda do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, evelyncmina@gmail.com

ABSTRACT

The contamination of the water resources is one of the biggest problems caused by the inappropriate disposal of industrial wastewaters. Between the responsible industries, is the textile industry that produces effluents with high organic load and strongly dyed. One of the alternatives of treatment for that kind of effluent are advanced oxidation processes, that are processes of chemical oxidation based on the generation of free radical, specially the hydroxyl radical, which is an extremely reactive and not very selective species, being very effective on the removal of organic chemical products. For the experiments it was used an organic commercial dye in the color orange, mostly used for homemade dyes. It was applied factorial experimental planning to analyze the influence of the variables: concentration of initial dye solution, number of ultraviolet lamps used and time of exposure to UV irradiation in the process of dye degradation for the H₂O₂/UV and Photo-fenton advanced oxidation processes. Through the software Statistica it was elaborated representative models of dye degradation through the processes studied and contour charts illustrating the most favorable conditions for the removal. For the H₂O₂/UV process it was possible to obtain 97,95% of dye removal and for the Photo-fenton process the maximal removal was 86,14%.

Keywords: Textile effluent. Advanced oxidation processes. Hydrogen peroxide. Photo-fenton

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a poluição dos recursos hídricos é uma das grandes problemáticas ambientais da atualidade ao redor do mundo. Uma das fontes dessa poluição são as indústrias, que descarregam efluentes industriais nos mananciais, algumas vezes até sem o devido tratamento. Entre as indústrias responsáveis por esses lançamentos, temos a indústria têxtil, que produz efluentes de alta carga poluidora, com alta concentração de matéria orgânica e fortemente tingidos pelos corantes que não se fixaram à fibra dos tecidos.

Esses efluentes conferem cor às águas dos mananciais causando, além da degradação da qualidade da água, impactos negativos no valor estético do corpo d'água. Águas que apresentam alto valor de cor, reduzem a penetração da luz solar, comprometendo o processo de fotossíntese e inibindo o crescimento da biota aquática.

Assim, é necessário um tratamento específico para atender aos requisitos da legislação ambiental vigente. A Legislação Ambiental Brasileira dispõe sobre a classificação dos corpos de água, na qual estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, incluindo limites para a cor como parâmetro de qualidade. De acordo com a Resolução CONAMA 430/2011, que complementa e altera a resolução 357/2005, foi estabelecido que para corpos de águas doces, a cor verdadeira deve estar no nível de cor natural do corpo de água (Classe I) ou no limite de até 75 mg Pt/L (Classes II e III). Para águas salinas, devem estar virtualmente ausentes os corantes de fontes antrópicas e para águas salobras, substâncias que produzem cor e turbidez devem estar virtualmente ausentes.

Devido ao aumento da complexidade no tratamento de águas residuárias, os tratamentos têm sido alvo de maior atenção e de um número cada vez maior de estudos, visto que há a necessidade de busca de novas tecnologias para o tratamento desse tipo de rejeito. Os tratamentos para águas residuárias podem ser realizados através de tratamentos biológicos, processos de membranas, processos oxidativos avançados, técnicas eletroquímicas e processos de adsorção.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial como alternativa ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes. São processos de oxidação química, baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila, que são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (MELO et al., 2009). Os POAs podem converter poluentes orgânicos em substâncias químicas menos tóxicas ou substâncias facilmente biodegradáveis.

Entre os tipos de POAs existentes, temos os fotoquímicos, que utilizam a irradiação ultravioleta (UV) para a geração dos radicais livres. Dentre os POAs fotoquímicos, temos o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o processo Foto-fenton, os quais foram objetos de estudo no presente trabalho. No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, os radicais hidroxila (OH^\bullet) são formados através da quebra da molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob a irradiação UV (SOUZA, 2010). O processo foto-fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Nele, ocorre a geração de radicais hidroxila através da fotólise de espécies de Fe(III) (NOGUEIRA, 2007).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A indústria têxtil e os corantes

O setor têxtil possui grande importância na economia brasileira e representa um forte gerador de empregos, com grande volume de produção e exportações. Trata-se de uma atividade com alto potencial poluidor por gerar um grande volume de efluente líquido e que necessitam de tratamentos específicos, uma vez que os tratamentos convencionais de águas residuárias não são capazes de remover a cor presente nesses efluentes.

De acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT), em sua última cartilha publicada em 2010, o Brasil é o quinto maior produtor de manufaturas têxteis e o quarto maior produtor de artigos de vestuário do mundo, chegando a produzir 2249 e 1271 mil toneladas por ano, respectivamente.

Na indústria têxtil, uma das principais etapas do processo de fabricação dos produtos é o processo de tingimento. Esse processo ocorre em três etapas: a montagem, fixação e o tratamento final. Na etapa de fixação do corante à fibra dos tecidos é que são gerados os efluentes com alto valor de cor, pois todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante que não se fixou à fibra dos tecidos nas etapas precedentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O processo de tingimento dos tecidos é uma etapa fundamental para o sucesso desses produtos, logo, devido aos diversos tipos de fibras têxteis existentes, também existem inúmeras espécies e corantes para atender a exigências do mercado. Os corantes podem ser classificados através do método como são fixados à fibra têxtil ou por sua estrutura química. De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), pelo modo como são fixados às fibras, os corantes podem ser classificados em: corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.

Atualmente, tem-se registro de mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil de acordo com a Colour Index (Catálogo da Society of Dyers and Colourists). Segundo Bazzo (2015), os riscos toxicológicos dos corantes estão relacionados ao modo e ao tempo de exposição, podendo causar irritações na pele e nas vias aéreas, porém apresentando maior risco caso sejam ingeridos, pois podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

2.2 Processos oxidativos avançados

Uma vez que os tratamentos convencionais de águas residuárias não são capazes de remover os corantes dissolvidos na água, é necessário o uso de tecnologias complementares, assim, é imprescindível a busca por diferentes métodos de tratamento. Entre as alternativas de tratamento, temos os processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são processos baseados na geração de radicais livres, especialmente o radical hidroxila (OH^\bullet), que possui alto poder oxidante e atua na remoção de diversos poluentes. O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) com a irradiação ultravioleta ou visível e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007).

Esses processos são bastante eficazes na destruição de produtos químicos orgânicos, pois são eletrófilos e reativos, e reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos (MARTINS et al., 2011). Nesses processos, os poluentes podem ser transformados em substâncias mais simples como dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ânions inorgânicos.

Segundo Dezotti (2008), esses processos apresentam diversas vantagens como: forte poder oxidante; mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas; versatilidade e eficiência; decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente. Como principal desvantagem estão os altos custos atrelados à fonte de irradiação UV e do agente oxidante utilizado.

De acordo com Fioreze et al. (2014), conforme citado por Souza (2010), entre os tipos de POAs existentes, podemos classificá-los entre os sistemas homogêneos e os heterogêneos, ambos podendo ocorrer ou não na presença de irradiação UV. Nos sistemas homogêneos não há presença de catalisadores sólidos, enquanto que nos sistemas heterogêneos, sim. Assim, temos os sistemas típicos de POAs como apresentado na Tabela a seguir:

Tabela 1: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

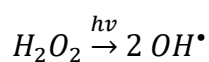
Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-fenton	
Sem irradiação	O ₃ /OH [•]	O ₃ /catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: SOUZA, 2010.

Em diversos tratamentos, as combinações dos POAs podem apresentar um efeito de sinergia, ou seja, a soma de duas ou mais técnicas aplicadas simultaneamente podem aumentar a eficiência do tratamento. Temos um exemplo desse efeito no estudo de Martins et al. (2011), que avaliou a remoção do corante Preto Biozol UC através dos POAs Fenton, Foto-fenton e H₂O₂/UV. Para o processo Fenton, com pH 3 e durante 120 minutos, foi possível obter 86,2% de remoção de cor, enquanto que para o processo Foto-fenton apenas em 20 minutos, nas mesmas condições operacionais, obtiveram 84,38% de remoção, e para os 120 minutos, chegou-se a um percentual de remoção de 92,1%.

2.3 Processo H₂O₂/UV

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação ultravioleta é um processo que pode ocorrer naturalmente, tornando-se assim, uma alternativa de tratamento para compostos orgânicos tóxicos. O peróxido de hidrogênio pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300nm (ARAÚJO et al., 2016). No processo H₂O₂/UV, os radicais hidroxila (OH[•]) são formados através da quebra da molécula de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) sob a irradiação UV. De acordo com Araújo et al. 2016, apud HERNANDEZ et al., 2002, o H₂O₂ é fotolisado, ocasionando a quebra da ligação O-O, conforme a equação 1:

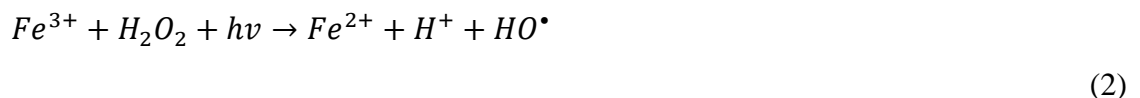


(1)

Onde hv representa a irradiação ultravioleta.

2.4 Processo Foto-fenton

O processo foto-fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Nele, ocorre a geração de radicais hidroxila através da fotólise de espécies de Fe(III). Basicamente, é o processo Fenton assistido por irradiação ultravioleta, que induz a redução catalítica em soluções aquosas de H₂O₂ e de Fe³⁺ (íons férricos) a Fe²⁺ (íons ferrosos) (ARAÚJO et al., 2016), como demonstrado na equação 2:



Quando os complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante, formando radical hidroxila. O Fe²⁺ gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).

3 METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), pertencente ao Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) do Campus I da Universidade Estadual da Paraíba.

Foi utilizado um corante comercial têxtil utilizado para tingimentos caseiros, na cor laranja, classificado como corante direto de composição orgânica e pH neutro.

Os ensaios foram realizados em uma câmara contendo lâmpadas de vapor de mercúrio (Germotec), cada uma com uma taxa de intensidade de radiação UV igual a 5,19 mW/cm². Para realização dos ensaios, foi preparada uma solução estoque com a concentração de 1000 mg/L. A partir desta, foram preparadas soluções com diferentes concentrações.

Para análise dos dados foi utilizado o software Statistica, disponibilizado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

3.1 Curva de calibração

Foi preparada uma diluição da solução estoque para a concentração de 200 mg/L e foram realizadas varreduras nos comprimentos de onda entre 400 e 550 nm para encontrar a

absorbância máxima de luz para o corante laranja, a qual foi conseguida para o comprimento de onda de 495 nm.

Para a construção da curva de calibração, foram realizadas diversas diluições a partir da solução estoque e foram analisadas no espectrofotômetro, conforme ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de absorbância para diferentes concentrações

Concentração (mg/L)	Absorbância
10	0,011
20	0,017
30	0,026
40	0,032
50	0,038
60	0,048
70	0,054
80	0,063
90	0,068
100	0,077
200	0,160
300	0,238
400	0,308
500	0,380
1000	0,704

Fonte: própria autoria, 2019.

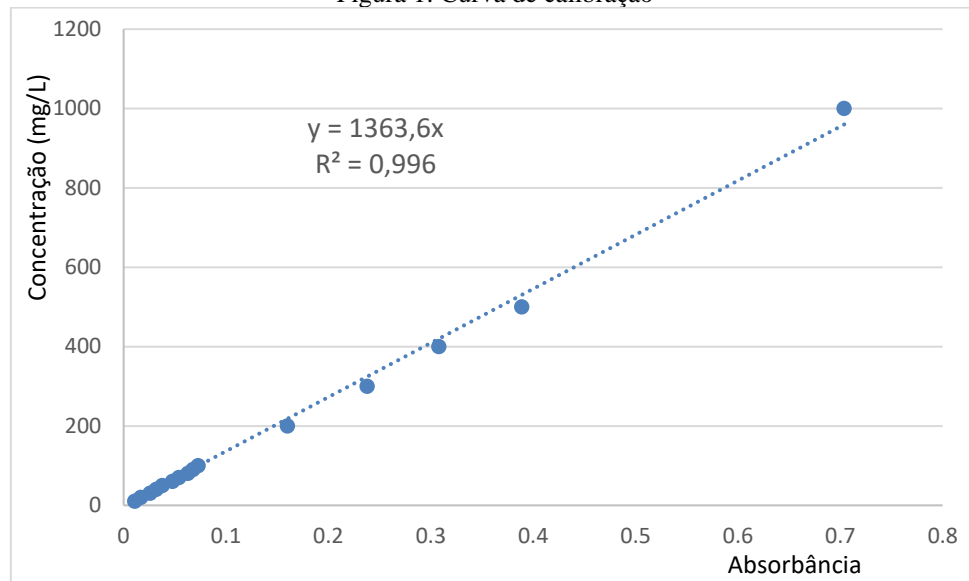
A partir dos dados da Tabela 2, foi construída a curva de calibração (Figura 1), através da qual foi possível obter a equação da reta para o corante laranja.

$$C_f = 1363,6 * A$$

(3)

Onde C_f é a concentração final e A é a absorbância.

Figura 1: Curva de calibração



Fonte: própria autoria, 2019.

3.2 Planejamento fatorial

Para avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados foi empregada a técnica de planejamento fatorial em dois níveis, como descrito na Tabela 3. Comparando a eficiência de remoção sobre condições variáveis de tempo de exposição à irradiação ultravioleta, quantidade de lâmpadas ultravioleta utilizadas e concentração inicial da solução de corante. Assim, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , no qual determinou-se um total de 11 experimentos para cada tipo de POA, descritos na Tabela 4.

Tabela 3: Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Concentração inicial (mg/L)	400	500	600
Tempo de exposição (minutos)	60	90	120
Quantidade de lâmpadas UV	1	2	3

Fonte: própria autoria, 2019.

Tabela 4: Planejamento fatorial completo aplicado ao estudo de POAs

Experimento	Concentração inicial (mg/L)	Tempo de exposição (min)	Quantidade de lâmpadas UV
1	400	60	1
2	400	60	3
3	400	120	1
4	400	120	3
5	600	60	1
6	600	60	3
7	600	120	1
8	600	120	3
9	500	90	2
10	500	90	2
11	500	90	2

Fonte: própria autoria, 2019.

3.3 Ensaios do planejamento experimental do processo H_2O_2/UV

Para os ensaios determinados pelo planejamento experimental, primeiramente foram realizadas diluições a partir da solução estoque para as concentrações de 400, 500 e 600 mg/L. Foi preparada uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de concentração 0,03 mol/L. Em seguida, colocou-se 500 mL da solução de corante preparada em um béquer e foi levado para a câmara com lâmpadas UV, na qual a solução foi mantida em constante agitação por sistema magnético com rotação constante. Ao iniciar o ensaio foi colocado 30 mL da solução de peróxido de hidrogênio preparada e a cada 30 minutos eram adicionados mais 30 mL dessa solução, até o fim do ensaio. Ao fim do tempo estabelecido, foi retirada uma amostra da solução final e levada para leitura no espectrofotômetro para medição da absorbância a 495 nm.

3.4 Ensaio de cinética do processo H_2O_2/UV

O estudo de cinética foi realizado na melhor condição definida pelo planejamento experimental. Assim, foram repetidas as condições experimentais a fim de determinar a cinética de degradação do corante nesse processo.

O ensaio de cinética seguiu a mesma metodologia dos ensaios do planejamento experimental, porém com coletas da solução de corante em intervalos de 10 minutos, e em seguida, levadas para leituras no espectrofotômetro para medição da absorbância a 495 nm.

3.5 Ensaio do planejamento experimental do processo Foto-fenton

Para os ensaios determinados pelo planejamento experimental para o processo Foto-fenton, foram realizadas diluições a partir da solução estoque para as concentrações de 400, 500 e 600 mg/L. Foi preparada uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de concentração 0,03 mol/L e uma solução ferro contendo 0,05 mol/L. A relação ferro:peróxido foi de 1,67. Em seguida, colocou-se 500 mL da solução de corante preparada em um béquer e foi levado para a câmara com lâmpadas UV, na qual a solução foi mantida em constante agitação por sistema magnético com rotação constante. Ao iniciar o ensaio foi colocado 30 ml da solução de peróxido de hidrogênio preparada e a cada 30 minutos eram adicionados mais 30 ml dessa solução, até o fim do ensaio. Ao fim do tempo estabelecido, a solução final foi retirada da câmara e centrifugada durante 30 minutos a uma rotação de 2500 rpm para separação dos sólidos suspensos. Então foi retirada uma amostra da solução final e levada para leitura no espectrofotômetro para medição da absorbância a 495 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processo H_2O_2 /UV

4.1.1 Planejamento experimental

Para os experimentos pré-determinados no planejamento fatorial para o processo H_2O_2 /UV foram obtidos os resultados exibidos a seguir na Tabela 5.

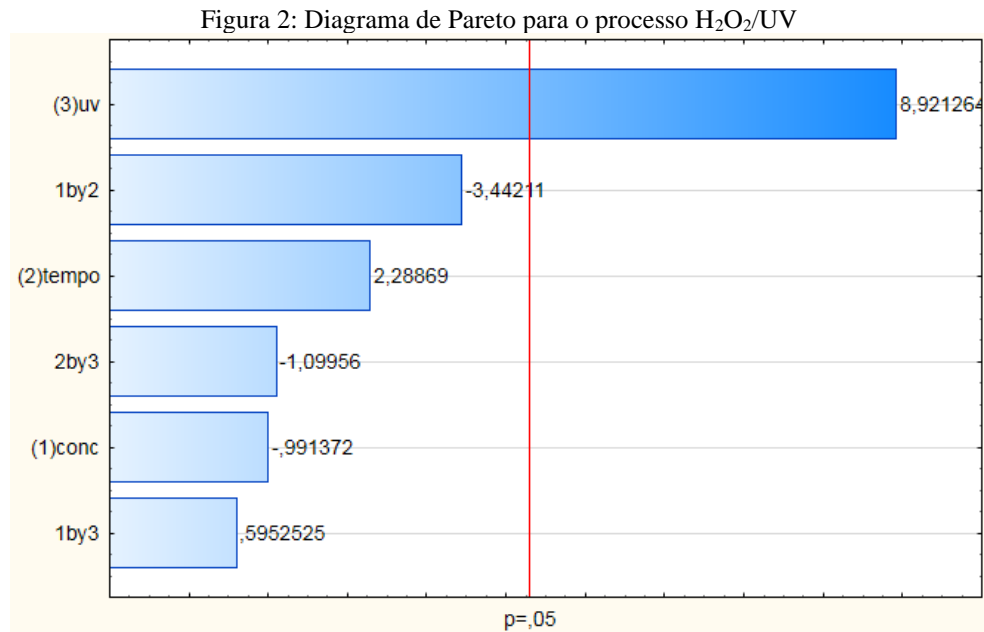
Tabela 5: Resultados do planejamento fatorial para o processo H₂O₂/UV

Exp.	Conc. inicial (mg/L)	Tempo de exposição (min)	Quant. de lâmpadas UV	Absorbância	Conc. final (mg/L)	% Remoção
1	400	60	1	0,266	362,72	9,32
2	400	60	3	0,022	29,99	92,50
3	400	120	1	0,070	95,45	76,14
4	400	120	3	0,006	8,18	97,95
5	600	60	1	0,243	331,35	44,77
6	600	60	3	0,053	72,27	87,95
7	600	120	1	0,349	475,89	20,68
8	600	120	3	0,011	14,99	97,50
9	500	90	2	0,190	259,08	48,18
10	500	90	2	0,128	174,54	65,09
11	500	90	2	0,141	192,27	61,55

De acordo com a Tabela 5, os melhores resultados foram nos experimentos 4 e 8, chegando a percentuais de remoção de quase 98%. Ambos foram realizados durante o maior tempo de exposição à irradiação UV e foi utilizado um maior número de lâmpadas UV, implicando uma maior taxa de incidência de irradiação ultravioleta. Comparando os experimentos em que foram utilizadas três lâmpadas UV com os que utilizaram apenas uma, é possível notar que os percentuais de remoção foram maiores para o maior número de lâmpadas utilizadas.

Através do software Statistica foi realizada a análise dos dados. Primeiramente, foi elaborado o diagrama de Pareto, exibido na Figura 2, para avaliar a influência dos três fatores (concentração da solução inicial de corante, tempo de exposição à irradiação UV e quantidade de lâmpadas UV utilizadas) no processo de degradação do corante.

Através desse diagrama, estabelecido com um nível de confiança de 95%, concluiu-se que o único fator estatisticamente significativo no processo foi a quantidade de lâmpadas UV utilizadas. Apresentou também uma influência positiva, significando que quanto maior o número de lâmpadas, ou seja, quanto maior for a taxa de incidência da irradiação UV, maior tende a ser a degradação do corante.



Para elaboração do modelo representativo da degradação do corante, foi realizado um estudo de análise de regressão no Statistica. Para o modelo construído, foi obtido um coeficiente de determinação R² máximo de 0,84814 e um R² ajustado de 0,62063.

$$\% \text{ Rem} = 63,7849 + 28,1247 * UV$$

(4)

Onde % Rem é o percentual de remoção e UV é a quantidade de lâmpadas UV utilizadas no processo.

Também foram determinados os gráficos de contorno, que representam as áreas que apresentam melhores condições para a degradação do corante. No gráfico de contorno relacionando o tempo de exposição à irradiação UV e a concentração inicial da solução de corante, exibido na Figura 3, é possível perceber que a região ótima para a degradação do corante encontra-se para maiores valores de tempo e menores valores de concentração. Para o gráfico de contorno relacionando os fatores quantidade de lâmpadas UV utilizadas e concentração da solução inicial, ilustrado na Figura 4, é possível perceber que para maiores valores de lâmpadas UV utilizadas, apresenta maior porcentagem de remoção. Neste gráfico também pode-se notar que mesmo para maiores valores de concentração, a região ótima de degradação do corante não apresenta grandes variações em relação ao eixo vertical, ilustrando o que foi determinado pelo diagrama de Pareto, que das variáveis estudadas nesse processo a que exerce maior influência na degradação do corante é a quantidade de irradiação UV utilizada.

Figura 3: Gráfico de contorno relacionando os fatores tempo de exposição (min) e concentração inicial (mg/L) para o processo H_2O_2/UV

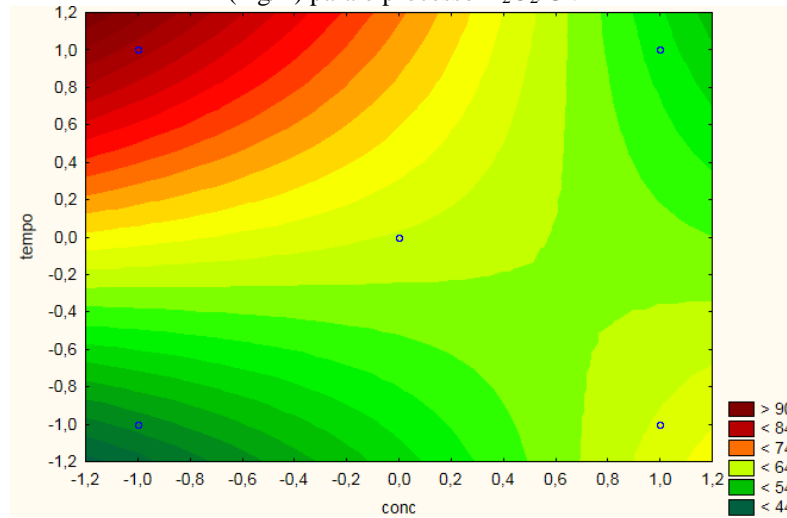
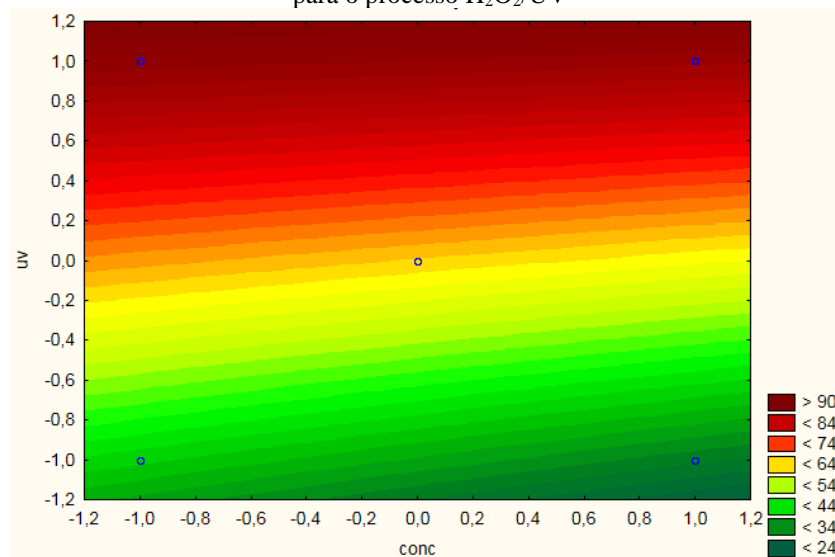


Figura 4: Gráfico de contorno relacionando os fatores quantidade de lâmpadas UV e concentração inicial (mg/L) para o processo H_2O_2/UV



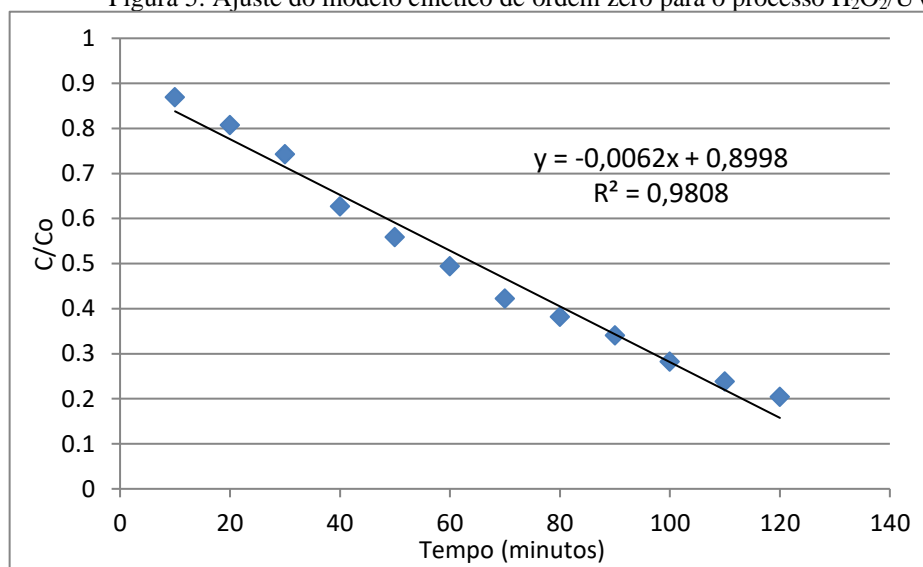
4.1.2 Estudo de cinética

O estudo de cinética foi realizado com a melhor condição experimental, selecionada a partir dos resultados obtidos dos ensaios do planejamento experimental. O ensaio que apresentou melhor resultado foi o com concentração inicial da solução de corante de 400 mg/L, tempo de exposição à irradiação UV de 120 minutos e uso de 3 lâmpadas UV. Assim, foram repetidas as condições para determinar a cinética de degradação do corante nesse processo.

Tabela 6: Resultados do estudo de cinética para o processo H₂O₂/UV

Tempo (min)	Absorbância	Conc. final (mg/L)	% Remoção
10	0,255	347,72	13,07
20	0,237	323,17	19,21
30	0,218	297,26	25,68
40	0,184	250,90	37,27
50	0,164	223,63	44,09
60	0,145	197,72	50,57
70	0,124	169,09	57,73
80	0,112	152,72	61,82
90	0,100	136,36	65,91
100	0,083	113,18	71,71
110	0,070	95,45	76,14
120	0,060	81,82	79,55

Nesse ensaio foi possível conseguir um percentual de remoção do corante de 79,55% durante os 120 minutos de exposição à irradiação UV. O percentual de remoção apresentou um comportamento crescente em relação ao tempo. Para os dados obtidos, foi ajustado o modelo cinético de ordem zero, no qual foi obtida a constante cinética k de $0,0062 \text{ min}^{-1}$ e um coeficiente de determinação R^2 de 0,9808, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Ajuste do modelo cinético de ordem zero para o processo H₂O₂/UV

4.2 Processo Foto-fenton

4.2.1 Planejamento experimental

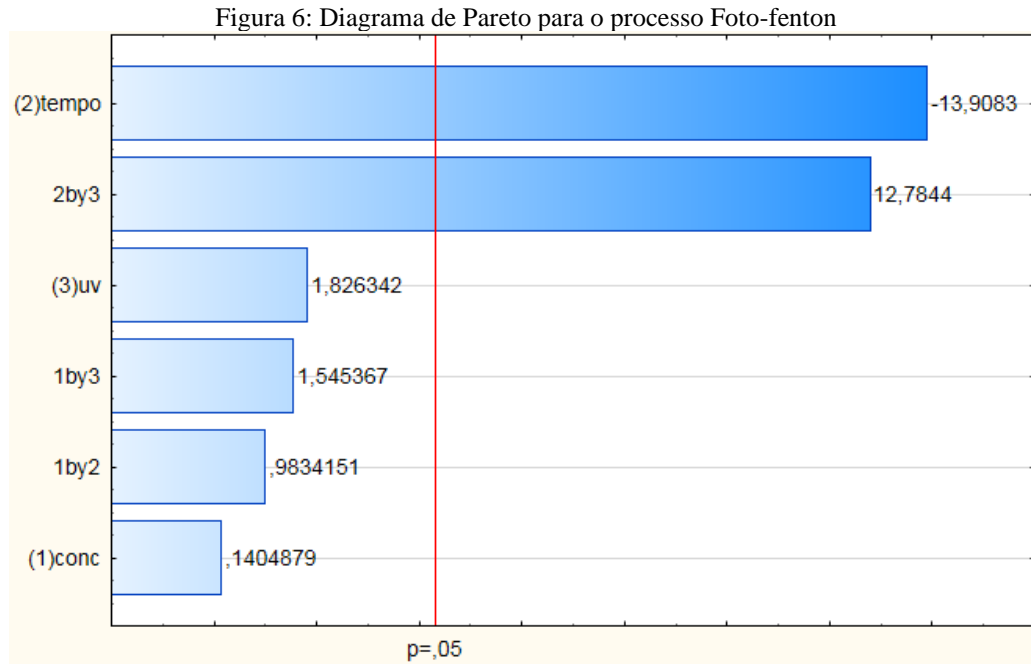
Para os ensaios pré-determinados pelo planejamento fatorial, foram obtidos os resultados exibidos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados do planejamento fatorial para o processo Foto-fenton

Exp	Conc. Inicial (mg/L)	Tempo de exposição (min)	Quant. De lâmpadas UV	Absorbância	Conc. Final (mg/L)	% Remoção
1	400	60	1	0,040	54,54	83,36
2	600	60	1	0,043	58,63	85,34
3	400	120	1	0,088	119,99	70,00
4	600	120	1	0,090	122,72	69,32
5	400	60	3	0,061	83,18	79,21
6	600	60	3	0,061	83,18	86,14
7	400	120	3	0,066	89,99	77,50
8	600	120	3	0,060	81,82	79,50
9	500	90	2	0,051	69,54	82,61
10	500	90	2	0,049	66,82	83,30
11	500	90	2	0,054	73,63	81,59

Para esse processo, todos os ensaios apresentaram um percentual de remoção satisfatório, de no mínimo aproximadamente 70%. Os melhores resultados foram obtidos nos experimentos 2 e 6, em que ambos foram realizados com algumas condições semelhantes, com o maior valor de concentração inicial, de 600 mg/L, e menor tempo de exposição à irradiação UV, de 60 minutos. Os ensaios que apresentaram menor remoção de corante foram os ensaios 3 e 4, na faixa de aproximadamente 70% de remoção, porém mesmo para esses que apresentaram menor eficiência, ainda temos resultados satisfatórios.

Com os dados do planejamento experimental, foi elaborado o diagrama de Pareto no software Statistica. Através do diagrama de Pareto, com um nível de confiança de 95%, conclui-se que os únicos fatores estatisticamente significantes para o modelo construído é o tempo de exposição à irradiação UV e a relação entre os fatores tempo e quantidade de lâmpadas UV utilizadas. O fator tempo apresenta uma influência negativa, o que significa que para um tempo de exposição menor, a tendência é que a remoção do corante será maior.



Também no Statistica, através da análise de regressão, foi construído um modelo representativo para a degradação desse corante pelo processo Foto-fenton. Para esse modelo, foi obtido um coeficiente de determinação R^2 máximo de 0,86956 e um R^2 ajustado de 0,6739.

$$\% \text{ Rem} = 79,4503 + 4,21864 * T + 3,87774 * UV$$

(5)

Foram elaborados os gráficos de contorno, representando as melhores condições para degradação do corante no processo Foto-fenton. No gráfico de contorno relacionando a quantidade de lâmpadas UV utilizadas ao tempo de exposição à irradiação UV, ilustrado na Figura 7, é possível perceber que a região de ótima remoção do corante encontra-se para menores valores de tempo e menor número de lâmpadas UV. No gráfico de contorno relacionando o tempo e a concentração inicial, exibido na Figura 8, nota-se a influência negativa do fator tempo, de acordo com o que foi determinado pelo diagrama de Pareto.

Figura 7: Gráfico de contorno relacionando os fatores quantidade de lâmpadas UV e tempo de exposição (min) para o processo Foto-fenton

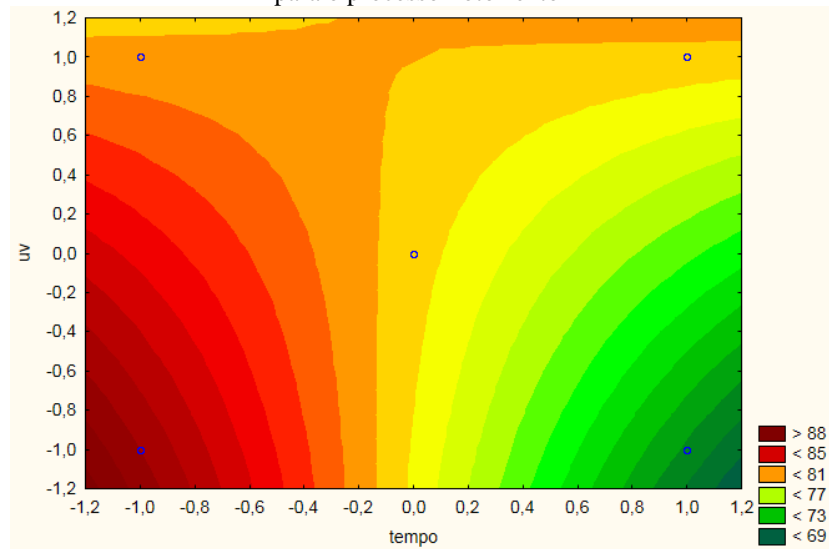
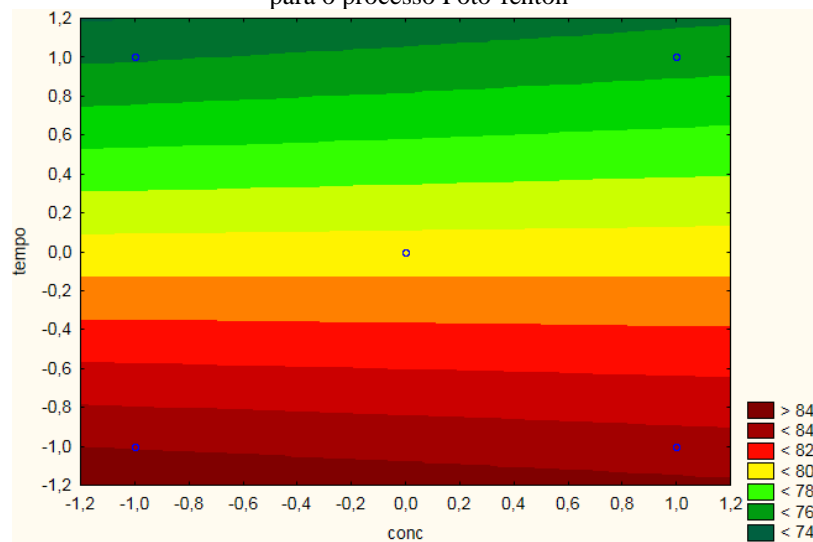


Figura 8: Gráfico de contorno relacionando os fatores tempo de exposição (min) e concentração inicial (mg/L) para o processo Foto-fenton



5 CONCLUSÕES

Dentre os processos oxidativos avançados estudados, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi o que apresentou, nas condições mais favoráveis, a maior porcentagem de remoção do corante têxtil, chegando a quase 98% de remoção.

Para o processo Foto-fenton também foi possível obter valores altos de remoção do corante. Para a melhor condição experimental, essa remoção chegou a 86,14% e para esse processo, mesmo nas piores condições experimentais, ainda foi possível obter taxas satisfatórias de remoção do corante, acima de 69%.

Assim, podemos afirmar que os processos oxidativos avançados avaliados nesse estudo são alternativas eficientes de tratamento para a remoção de corantes têxteis presentes na água, uma vez que apresentaram valores satisfatórios de remoção de cor. Porém, é importante avaliar a aplicabilidade desses processos para efluentes reais em volumes maiores e também analisar a viabilidade custo-benefício desse tipo de tratamento.

REFERÊNCIAS

ABIT. **Associação Brasileira das Indústrias Têxteis e Confecção**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/>>. Acesso em: 12 de novembro de 2019.

ARAÚJO, K. L. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**. Taubaté, v. 11, n. 2. 2016.

BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana* mil) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. (2011) Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA, estabelecendo condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF.

DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

IOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91. 2014.

GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 71-78, 2000.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro, v. 16, n. 3, p. 261-270. 2011.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408. 2007.

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010;

160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me fortalecido durante a caminhada e por todas as bênçãos recebidas. Minha fé em Ti é uma das poucas certezas que tenho na vida e foi essencial para o término desse ciclo.

Agradeço aos meus pais, Sônia e Robson, pelo amor e apoio incondicional em minhas escolhas.

Mãe, agradeço por todos os sacrifícios para que eu tivesse a melhor educação possível, foi fundamental para que eu chegasse até aqui. O sonho da graduação é nosso.

Ao meu irmão Renan, por todo companheirismo.

Aos familiares que me auxiliaram em algum momento dessa graduação, em especial a minha prima Andrezza, que me incentivou a me arriscar na engenharia, na qual acabei encontrando uma vocação.

As minhas tias Lúcia e Socorro, por todo auxílio durante os anos de minha formação escolar.

A minha prima Flávia pela amizade e companheirismo durante toda a vida.

As minhas amigas Laís, Luciana e Stella, que me acompanham desde os tempos de escola. A amizade de vocês é de fundamental importância na minha vida.

Aos meus amigos da engenharia, André e Alzinete, que foram essenciais em diversos momentos da graduação. A minha amiga Alzinete agradeço especialmente por todo o auxílio durante os ensaios do projeto de pesquisa. Ter vocês como amigos na universidade tornou a caminhada mais leve e alegre.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação como engenheira, em especial ao professor Fernando Fernandes, pela orientação nesse trabalho e durante os anos de projetos de pesquisa, e as professoras Lígia Ribeiro e Neyliane Costa.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UEPB) pela disponibilização do software Statistica.

Aos servidores da Superintendência de Administração do Meio Ambiente (SUDEMA), pelo exemplo de ética e por os conhecimentos transmitidos durante os meses de estágio.

A todos os funcionários da Universidade Estadual da Paraíba, por todo apoio e por proporcionaram um ambiente propício para o desenvolvimento do meu trabalho de conclusão de curso.

Aos que não foram citados diretamente, mas contribuíram com minha graduação de alguma forma, meu muito obrigado.

