



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Degradação de Corante de Efluente Têxtil por Processo Oxidativo
Avançado**

Rogério Ferreira da Silva

RECIFE

2015

Rogério Ferreira da Silva

**Degradação de Corante de Efluente Têxtil por Processo Oxidativo
Avançado**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Gilson Lima da Silva

RECIFE

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

S586d Silva, Rogério Ferreira da.
Degradação de corante de efluente têxtil por processo oxidativo avançado. / Rogério Ferreira da Silva. – 2015.
105 f.: fig., tab.

Orientador: Ricardo Oliveira da Silva.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, Recife, 2015.
Inclui referências e apêndices.

1. Resíduos industriais 2. Oxidação 3. Testes de toxicidade. 4. Espectrofotometria. I. Silva, Ricardo Oliveira da. (Orientador). II. Título.

543 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-15

ROGÉRIO FERREIRA DA SILVA

**"ESTUDO DOS PARÂMETROS DE MODELO QUALIDADE DE EFLUENTE E REAL
APÓS TRATAMENTO COM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS"**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 21/12/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Sália Gavazza dos Santos Pêsoa

Centro Acadêmico do Agreste
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Simone Machado Santos

Centro Acadêmico do Agreste
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Giovannia Araújo de Lima Pereira

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

**Se você pensa em desistir,
Olhe para o quanto já lutou,
Ignore as etapas fáceis,
Valorize as etapas difíceis,
Pois foram estas que te deram as forças
Necessárias para chegar até aqui.**

(Rogério F. da Silva)

**Se a luta é prova, ela vai passar
Deus não te prova pra te ver chorar
O que estas passando tem uma finalidade –
Deus quer te abençoar
Se a noite é escura, ela vai findar
O sol da vitória pra ti vai raiar
Espera um pouquinho, não está sozinho,
Deus contigo está.**

(Ivonaldo Albuquerque)

**Conheça todas as teorias,
Domine todas as técnicas,
Mas ao tocar uma alma humana,
Seja apenas outra alma humana.**

(Carl Jung)

DEDICATÓRIA

Dedico está tese ao meu pai, Rivaldo Ferreira da Silva (in memoriam), que foi um presente de Deus, sempre cuidou de mim com muito amor e carinho e se cheguei até aqui, foi porque compreendi seu esforço e seu amor, valorizei o que ele fez por mim em toda sua vida. Sei que sempre estarás ao meu lado como sempre esteve...

Lembro-me de toda dificuldade para me educar, foram tantas as dificuldades, mas o seu amor por mim foi maior que todas.

Está conquista também é sua!

Obrigado meu pai! Saudades!

Dedico também a minha esposa — Rafaela Pereira, minha filha — Maria Clara e minha mãe — Maria Lúcia, pois compreenderam o esforço para este projeto de vida, apoiaram e fortaleceram com todo o amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus. Em cada momento, ELE esteve comigo e jamais me abandonou. Nas facilidades me deu prudência e nas dificuldades me deu força.

Agradecimento especial ao professor Ricardo Oliveira, querido orientador e amigo. Obrigado pelo apoio científico e pelo exemplo de vida que sempre me passou. Fico muito grato pela ajuda nesta etapa de minha carreira acadêmica e pela participação na realização deste sonho.

Agradeço ao professor Gilson Lima pela disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas e pelas valiosas sugestões.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental pela dedicação em transmitir seus conhecimentos ao longo da graduação ao doutorado.

Aos técnicos da Central Analítica: Elias (Saile), Érida, Elaine, Abene, Eliete e os demais, que sempre me receberam muito bem e me ajudaram nas análises.

Às amigas, Daniela Carla, Daniele Pires, Léa Zaidan e, em especial, a Ana Maria Bastos pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa e aos demais que integram o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ).

Aos secretários da Pós-Graduação Maurílio e Patrícia, que foram fundamentais no apoio aos problemas burocráticos e pela amizade e simpatia de sempre.

Ao secretário da graduação, Seu Eliaquim, amigo, conselheiro que sempre me ajudou em todos os momentos.

Agradeço a Valdenis Lemos, compartilhamos juntos muitas dificuldades em nossas pesquisas, sempre ajudando um ao outro.

Aos estudantes do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), pois disponibilizaram seu espaço, ajudando-me com seus equipamentos, em especial, Luis Galdino. Agradeço as alunas, Laisa e Rita, pela ajuda na parte experimental.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos os amigos que direta ou indiretamente me ajudaram no desenvolvimento da pesquisa.

Resumo

As indústrias têxteis são importantes na economia de um país devido à geração de recursos. Constituem indústrias que consomem bastante água e produzem efluentes líquidos potencialmente poluidores. Entre as substâncias tóxicas despejadas em corpos receptores, destacam-se os corantes. A fiscalização destas indústrias no Arranjo Produtivo Local Pernambucano (APL) é precária e os processos aplicados nos tratamentos não são totalmente eficientes, sendo necessária a busca por novas formas de tratamento a fim de remover os poluentes e aumentar a eficiência dos processos de tratamento. Este trabalho visa contribuir para a minimização de problemas ambientais, promovendo a redução de parâmetros como cor, turbidez, demanda química de oxigênio, carbono orgânico de efluentes têxteis e toxicidade, utilizando Processos Oxidativos Avançados como uma das etapas do tratamento do efluente de uma das lavanderias da região do agreste pernambucano. Para tanto, examinou-se uma solução aquosa com concentração de 1000 mg.L^{-1} do corante vermelho drimaren CL-5B, amplamente utilizado pela lavanderia estudada, e um efluente real, coletado numa lavadeira de jeans de Caruaru. Como resultado, obteve-se degradação maior que 90% e redução de 73% da DQO para a solução do corante. Para o efluente real, obteve-se redução de 98% de turbidez, 80% de cor e 70% para DQO. Um estudo ecotoxicológico com sementes de alface foi realizado antes e depois do tratamento pelo processo foto-Fenton, sendo observada elevada redução da toxicidade após o processo oxidativo avançado utilizado, alcançando-se índices de germinação superiores a 80%, indicando redução na toxicidade. O trabalho resultou na sugestão de um sistema para tratamento efetivo do efluente de uma indústria do agreste pernambucano. Para esse sistema, já foi protocolado um pedido de patente.

Palavras-chave: Efluente Têxtil. Corantes. Processos Oxidativos Avançados.

Abstract

Textile industries are important in the economy of a country due to the generation of resources. They consume plenty of water and produce potentially polluting liquid effluents. Among the toxic substances discharged into receiving bodies, stand out the dyes. The supervision of such industries in the Local Productive Arrangement Pernambucano (APL) is precarious and the procedures applied in treatments are not totally efficient, requiring the development of new forms of treatment to remove pollutants and increase the efficiency of treatment processes. This work aims to contribute to minimizing environmental problems, promoting the reduction of parameters such as color, turbidity, chemical oxygen demand, organic carbon total in textile effluents and toxicity from use Advanced Oxidation Processes as one of the stages of treatment of effluent from one textile industry. Were studied two systems: an effluent model – an aqueous solution containing red dye Drimaren CL-5B (1000 mg L^{-1}), widely used by the studied laundry, and a real effluent, collected in Caruaru jeans laundress. As a result the assays indicated degradation more than 90% and 73% reduction at COD in the effluent model. For the real effluent, were obtained 98% reduction in turbidity, color and COD equals to 98%, 80% and 70%, respectively. Ecotoxicological studies with lettuce seeds were performed before and after treatment by photo-Fenton process, being observed high reduction of toxicity after advanced oxidation process used, reaching up germination rates of over 80%, indicating a reduction in toxicity. It was also idealized a system to effective treatment of industrial effluent. To this system were protocolled a register of patent.

Keywords: Effluent Textile. Dyes. Advanced Oxidation Processes.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1.	Indústria Têxtil Brasileira	16
2.1.1.	Etapas do Processamento Têxtil.....	16
2.2.	Indústria Têxtil em Pernambuco	18
2.3.	Os Efluentes Têxteis.....	21
2.4.	Necessidade de Tratamento dos Efluentes Têxteis	22
2.5.	Os corantes.....	23
2.5.1.	Tipos de corantes.....	24
2.6.	Interações Químicas Importantes dos Corantes.....	28
2.7.	Problemas Ambientais Associados aos Corantes	30
2.8.	Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis	31
2.8.1.	Tratamento Biológico	31
2.8.2.	Tratamento Físico-Químico	33
2.8.3.	Processos Oxidativos Avançados	34
2.8.3.1.	Reagente de Fenton	36
2.8.3.2.	Reagente de Fenton com Radiação Ultravioleta	38
2.9.	Degradação por Ozônio.....	41
2.10.	Fotólise	42
2.11.	Ensaio de Toxicidade.....	43
2.11.1.	Ensaio com <i>Lactuca sativa</i>	43
2.12.	Estado da Arte.....	44
2.13.	Objetivo Geral.....	48
2.14.	Objetivos Específicos	48
3.	METODOLOGIA.....	49
3.1.	Fluxograma Geral das Atividades Experimentais.....	49

3.2.	Estudo da degradação da Solução do Corante.....	49
3.2.2.	Degradação por Processo foto-Fenton com Luz Artificial	50
3.2.2.1.	Avaliação da Eficiência do Processo Foto-Fenton por Cromatografia em Fase Líquida	53
3.3.	Análise dos Efluentes por Espectrofotometria no UV-VIS	53
3.3.1.	Degradação por Processo foto-Fenton com Luz Solar	54
3.5.	Teste Ecotoxicológico.....	55
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1.	Caracterização da solução do corante	58
4.2.	Curva Analítica do Corante por Cromatografia	58
4.3.	Experimento de Degradação da Solução do Corante por Fotólise	60
4.4.	Experimento de Degradação da Solução do Corante por Peróxido e Luz	61
4.5.	Experimento de Degradação do Efluente por Foto-Fenton com Luz Artificial	61
4.6.	Redução da Demanda Química de Oxigênio da Solução do Corante Após o Tratamento com o Processo Foto-Fenton com Luz Artificial	64
4.7.	Estudo Cromatográfico da Degradação por Foto-Fenton com Luz Artificial	65
4.8.	Análise da Degradação por Espectrofotometria da Solução do Corante Submetida ao Processo Foto-Fenton com Luz Artificial	67
4.9.	Experimento de Degradação do Corante por foto-Fenton com Luz Solar	70
4.10.	Quantificação da Degradação do Corante Após Processo foto-Fenton com luz Solar	71
4.11.	Teste de Toxicidade Para a Solução do Corante Após Tratamento com o Processo Foto-Fenton com Luz Artificial	74
4.12.	Resultados Obtidos Para o Efluente Real Após Tratamento com Processo Foto-Fenton com Luz Solar	76
4.12.1.	Análise da Degradação por Espectrofotometria do Efluente Real Após Tratamento com Processo Foto-Fenton com Luz Solar	77
4.12.2.	Caracterização do Efluente Real Pós-Tratamento	79
4.12.3.	Análise da Toxicidade do Efluente Real Tratado com Processo Foto-Fenton Solar...	81
5.	INOVAÇÃO	84
6.	CONCLUSÃO	86

6.1. PERSPECTIVAS	88
REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

No cenário socioeconômico de um país, a indústria têxtil ocupa posição de destaque, pois absorve muita mão de obra e gera muitos recursos. Por outro lado, a indústria de corantes tem papel fundamental na economia mundial devido à presença em diversas atividades fabris (PEIXOTO *et al.*, 2013). A competitividade econômica atual sugere que indústrias, inclusive as têxteis, reduzam seus custos, colocando produtos mais competitivos e com processos de operação cada vez melhores. Entre as propostas, destacam-se: menor consumo e reuso de água, fibras melhores e menos consumo de corantes (MOHAN, *et al.* 2007; PATEL & RESHMA, 2013).

Estima-se que, em 2025, aproximadamente, 24% da água mundial será consumida pelas indústrias têxteis. Estima-se ainda que aumente em 50% o consumo de água nos países subdesenvolvidos e em 18% nos países desenvolvidos. Em média, são utilizados 160 m³ de água por tonelada de fibra nas etapas de tingimento, de lavagem, de branqueamento e de mercerização (CAPAR, *et al.* 2007). Os problemas mais importantes associados à utilização de água são a escassez e o aumento da poluição (TOLEDO, 2004; GHADOUANI & COGGINS, 2011).

A geração de lodo e de grandes volumes de efluentes líquidos faz do setor têxtil um agente poluidor de destaque. Os efluentes, quando não são bem tratados, causam poluição no solo e na água, a qual fica com aspecto colorido devido à presença dos corantes que não fixaram bem à fibra nas etapas de tingimento e lavagem (DELE, *et al.* 1998; KHALED, *et al.* 2009; ERTUĞRUL, *et al.* 2009). Alguns corantes são recalcitrantes a processos biológicos convencionais, sendo necessário o desenvolvimento de estratégias que minimizem a poluição (PETERNEL, 2006; ZAZO, *et al.*, 2006; HARRELKAS, *et al.* 2008).

Os tratamentos propostos devem ser adaptados às exigências da legislação vigente, no caso brasileiro, à resolução CONAMA 430/2011. A conscientização dos riscos à saúde tem motivado a minimização destes problemas ambientais (WARDMAN, 1989; LUSTOSA, 2013).

As Lavanderias de Beneficiamento de *Jeans* do Pólo de Confeções do Agreste são hidroativas, consomem muita água, além de gerar muito efluente. Por desconhecimento de tecnologias mais limpas, estes efluentes, com grande carga de poluentes, são lançados diretamente no meio ambiente (rios, riachos e nas redes de saneamento da cidade) (SILVA FILHO, 2013).

Os efluentes líquidos provenientes dos processos de beneficiamento de jeans causam um impacto ambiental negativo, ou seja, alteram a qualidade do corpo receptor causando poluição hídrica, não só colocando em risco o meio ambiente, mas, também, os trabalhadores e o entorno destas empresas (SILVA FILHO, 2013).

Desde 2003, Termos de Ajustamento de Conduta (TAC) vem sendo lavrados junto aos proprietários das lavanderias no agreste pernambucano. Estes termos determinam o controle das emissões atmosféricas, o tratamento dos efluentes líquidos e dos resíduos sólidos (AMPPE, 2008).

A questão do reuso de água tem sido amplamente discutida, mediante a crise hídrica vigente, sendo utilizados diversos processos físico-químicos, como: coagulação, floculação, adsorção, filtração com membranas e os processos oxidativos avançados (POA) (GOGATE, 2004; LUSTOSA, 2013; PATEL & RESHMA, 2013).

Os processos oxidativos avançados têm sido bastante aplicados e têm minimizado, de forma eficiente, a presença de resíduos aquosos (APAYDIN, 2014). Tais processos mineralizam e eliminam componentes tóxicos, destruindo as espécies orgânicas poluentes (FORGACS, *et al.* 2004; SHU, *et al.* 2005; KLAVARIOTI *et al.*, 2009).

Destacam-se como vantagens destes processos, o seu baixo custo operacional e sua eficiência na degradação de compostos orgânicos, sendo aplicados no tratamento de águas residuárias, subterrâneas e superficiais, e em solos contaminados. Eles geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de mineralizar a matéria orgânica devido a seu poder oxidante, convertendo-a em dióxido de carbono, água e íons; úteis no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em água (GOGATE, 2004; KLAVARIOTI *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2013; LUSTOSA, 2013; BABUPONNUSAMI &

MUTHUKUMAR, 2014). Segundo Haddad (2014), a oxidação usando reagente de Fenton é eficiente na degradação de corante em solução aquosa.

Este trabalho visa contribuir para o tratamento de efluente de lavanderias de jeans do polo têxtil do agreste pernambucano, ampliar a reutilização de efluentes e propor uma alternativa sustentável de tratamento, bem como reduzir o impacto ambiental causado pela ineficiência dos tratamentos atuais utilizados pelas indústrias de beneficiamento de *jeans*.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Indústria Têxtil Brasileira

O setor têxtil é de extrema importância para os países desenvolvidos e emergentes. No Brasil, em particular, ela possui papel relevante no processo de desenvolvimento (HASSEMER, 2006). A Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) relatou um crescimento do setor de 9,24% de 2009 a 2010, atingindo um faturamento de US\$ 54 bilhões em 2011. Em 2013, a ABIT relatou que o setor têxtil foi o 2º maior empregador da indústria de transformação no Brasil, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas.

Diante da crise econômica dos últimos anos, a ABIT estima um faturamento de US\$ 51,5 bilhões em 2015 (ABIT, 2015). A cadeia produtiva brasileira é formada por 30000 empresas com atividades em tecelagem, estamparias, malharias, tinturarias e confecções, gerando mais de 1 milhão de empregos formais e informais (ABIT, 2011; COSTA *et al.*, 2013).

Segundo os mesmos autores, o número de empresas aumentou no período de 1995 a 2010, de 9.145, em 1995, para aproximadamente 13.000, em 2010, sendo responsáveis por vários empregos no segmento. Os empregos na indústria de transformação em 2010, que foram cerca de 6 milhões, com a cadeia têxtil-vestuário correspondendo a cerca de 10% desse total. Em média, são produzidas 9 bilhões de peças por ano, fazendo do Brasil o quinto maior produtor têxtil do mundo. O setor têxtil é o 2º maior empregador da indústria de transformação, representando 17,5% dos empregados da indústria de transformação e 5,5 % do Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil (ABIT, 2011). A estimativa para 2015 é de US\$ 1,21 bilhão para exportação e de US\$ 7,34 bilhões para importação (ABIT, 2015).

2.1.1. Etapas do Processamento Têxtil

O processamento têxtil possui várias etapas, que vão desde a chegada da matéria-prima até o produto final, sendo a matéria-prima o algodão e o

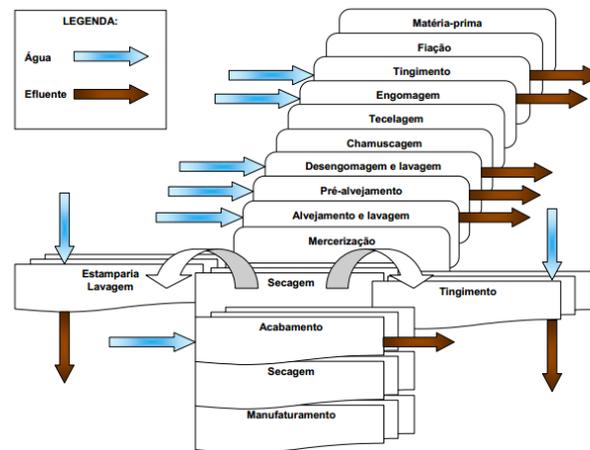
produto final é o tecido. Algumas etapas do processamento como, por exemplo, fiação e tecelagem, acontecem sem a geração de efluentes líquidos. Por outro lado, etapas como desengomagem, tingimento e estamparia ocorrem na presença de grande volume de água (BRAILE & CAVALCANTE, 1993; SILVA *et al.*, 2002).

As principais etapas do processamento têxtil conforme (DOS SANTOS, 2005) são:

- **Engomagem:** etapa inicial da confecção. Nesta etapa a resistência da fibra é aumentada com a adição de amido e álcool polivinílico (PVA).
- **Desengomagem:** etapa para remover materiais que restaram da engomagem e antecede a tecelagem.
- **Desemulsificação:** etapa que remove impurezas das fibras com soluções alcalinas como, por exemplo, hidróxido de sódio. Esta base vai hidrolisar óleos naturais, graxas, gorduras e surfactantes, bem como fazer a emulsificação e suspensão das impurezas no banho de limpeza.
- **Branqueamento:** etapa responsável pela remoção de cores indesejadas, realizada com agentes oxidantes como hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.
- **Mercerização:** etapa responsável pelo aumento da habilidade de pigmentação através de processos químicos contínuos (aplicação de solução básica concentrada e lavagem das fibras com solução ácida), melhorando a etapa de tingimento.
- **Tingimento:** esta etapa é responsável pela coloração das fibras, requer grandes volumes de água no processo de lavagem.

As etapas que requerem água e que, posteriormente, geram efluentes estão representadas na Figura 2.1 (HASSEMER & SENS, 2002).

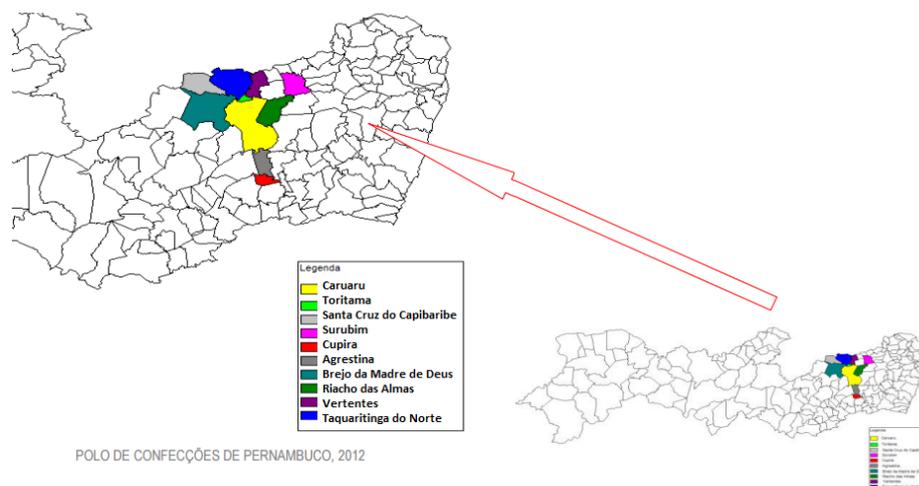
Figura 2.1: Etapas do processamento têxtil que demandam água e que geram efluentes no final do processo. (Fonte: Adaptado de HASSEMER & SENS, 2002)



2.2. Indústria Têxtil em Pernambuco

Os municípios de Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe, Surubim, Cupira, Agrestina, Brejo da Madre de Deus, Riacho das Almas, Vertentes e Taquaritinga do Norte formam o chamado Arranjo Produtivo Local (APL), localizando-se no agreste de Pernambuco. O APL é um importante polo de confecções do Brasil, cuja especialidade é o “*jeans*”. O APL está representado no mapa de Pernambuco na Figura 2.2.

Figura 2.2: Arranjo Produtivo Local do Agreste Pernambucano. Fonte: SEBRAE, 2012



O desenvolvimento regional promovido pelo APL, em função do beneficiamento do jeans, não foi acompanhado de ações de controle ambiental. O rápido crescimento econômico das últimas décadas teve como consequência, forte impacto ambiental, como o uso de elevado volume de água e lançamento dos efluentes das lavanderias nos corpos hídricos da região. (AMARAL *et al.*, 2014).

As lavanderias de jeans do agreste pernambucano utilizam bastante o tratamento de efluentes do tipo físico-químico. No pré-tratamento, utiliza-se grades para reter fiapos e material particulado de maior tamanho, enquanto o tratamento físico-químico é composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Entretanto, os tratamentos realizados pelas lavanderias geram elevado volume de passivo ambiental, que é o lodo oriundo do tratamento físico-químico. Nos últimos anos, devido à conscientização e aumento no rigor da fiscalização ambiental, o interesse por tecnologias para o tratamento de efluentes tem aumentado, com vários estudos visando minimizar impactos ambientais de efluentes de lavanderias. Os efluentes têxteis são altamente coloridos devido à presença de corantes, o que causa muitos problemas nos corpos hídricos como, por exemplo, a diminuição da intensidade luminosa e efeitos sobre a fotossíntese (AMARAL *et al.*, 2014).

Na Figura 2.3 estão apresentadas fotografias de uma das lavanderias do APL pernambucano, cujo efluente é objeto de estudo desta tese. O tratamento adotado pela mesma representa o mais adotado pelas lavanderias da região, o tratamento físico-químico.

Figura 2.3: Fotos de uma lavanderia de médio porte do APL



A característica do efluente têxtil é determinada pela tecnologia utilizada, tecidos, químicos e corantes. Uma única operação pode tornar o efluente muito complexo devido ao uso de vários corantes e substâncias (CORREIA *et al.*, 1994; SOMASIRI *et al.*, 2010).

Sucintamente, algumas características de um efluente têxtil estão apresentadas abaixo:

- Os efluentes têxteis, em média, fornecem de 10-15% em massa de corantes para o meio ambiente (GANODERMAIERI *et al.*, 1996; REVANKAR & LELE, 2007; THANGAMANI *et al.*, 2011; WANG & LI, 2013);
- Os corantes são considerados os compostos mais problemáticos presentes nos efluentes têxteis, pois apresentam alta solubilidade em água e baixa degradabilidade (BALAN & MONTEIRO, 2001; TOH *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2007);
- Corantes podem ser genotóxicos ou tóxicos quando presentes no meio ambiente e, geralmente, são resistentes à degradação microbiana (YESILADA *et al.*, 2003);
- A presença de muitos compostos tornam os efluentes têxteis não biodegradáveis (BALAMURUGAN *et al.*, 2011);
- Em geral, os efluentes têxteis possuem alto valor de demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), cor e pH (ISPICH, 1995).

2.3. Os Efluentes Têxteis

A atividade industrial no setor têxtil gera um grande volume de efluentes líquidos. Os resíduos gerados, via de regra, são complexos e a carga orgânica é elevada, possuindo materiais refratários, substâncias tóxicas, detergentes, óleos e graxas (RODRIGUEZ *et al.*, 2002). O problema, tanto em pequena escala quanto em grande escala de produção, se concentra no elevado volume de água utilizado e de insumos prejudiciais como, por exemplo, os corantes (EL-DEIN *et al.*, 2006). Os corantes têxteis causam impacto ambiental, principalmente, por serem de difícil degradação. Vários processos têm sido estudados para realizar um tratamento realmente efetivo na remoção de corantes de efluentes têxteis, entre eles os processos biológicos estão recebendo uma particular atenção por sua eficiência (PEIXOTO, *et al.*, 2013).

De acordo com Santos (2006), na região do agreste de Pernambuco, os efluentes gerados pelas lavanderias são responsáveis pela maioria dos problemas de poluição hídrica observados naquela região. Os efluentes são caracterizados por possuir um potencial poluidor elevado em função dos corantes e outros aditivos, que conferem ao efluente final altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos, além de coloração acentuada proveniente da etapa de tingimento das peças de jeans.

O setor têxtil é atualmente responsável por grande parte da economia de países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes. A indústria têxtil pode consumir de 25 a 250 m³ de água por tonelada de fibra processada, dependendo do tipo de processo e equipamento utilizado, do tipo da fibra beneficiada e do produto final (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010).

O principal problema associado ao efluente têxtil é a não biodegradabilidade das substâncias presentes, não apenas os corantes, mas também devido a outros componentes adicionados aos processos, como surfactantes e aditivos. As composições das soluções coloridas contêm

corantes reativos hidrolisados, substanciais quantidades de álcalis e alta concentração de cloreto de sódio (BALAMURUGAN *et al.*, 2011). As águas residuais têxteis têm sua qualidade variável, pois depende de fatores como tempo e substâncias utilizadas no processo, as quais têm suas concentrações variáveis, dependendo do processo que gerará o efluente (LU *et al.*, 2010).

2.4. Necessidade de Tratamento dos Efluentes Têxteis

Em Pernambuco, um dos grandes problemas enfrentados pelo Órgão Ambiental é a poluição hídrica provocada pelo lançamento de efluentes têxteis, em especial aquelas localizadas na Região do Agreste, no Polo de Confecções. Essas empresas enquadram-se na tipologia de pequenas tingidoras industriais, que prestam serviços às diversas confecções de jeans espalhados pelo município. O problema ambiental agrava-se à medida que esses efluentes são descartados em corpos hídricos da Região, responsável pelo abastecimento de água dos municípios citados, o que vem acarretando problemas de qualidade da água para o abastecimento, elevando o custo da empresa de saneamento responsável pelo abastecimento (SILVA, 2005).

Como a regulação está se tornando cada vez mais rigorosa, há necessidade de buscas por tratamentos técnica e economicamente viáveis (SARATALE *et al.*, 2011). Ao longo dos anos, as regulamentações desenvolvidas por órgãos ambientais para efluentes da indústria têxtil têm despertado interesse de pesquisadores para desenvolvimento de tecnologias que minimizem os impactos ambientais de efluentes coloridos gerados no beneficiamento têxtil, uma vez que os corantes são documentadamente importantes para as civilizações e de amplo uso industrial (SOUZA *et al.*, 2007).

Os efluentes líquidos para serem lançados devem atender a legislação estadual, apresentando pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C e cor ausente (NT-202-CPRH, CONAMA 430/11). O nível mínimo de redução de DQO a ser exigido varia entre 70 e 90% dependendo da carga orgânica total gerada pela atividade poluidora. Para indústria têxtil, a redução de DQO deve ser de 80% (NT-202-CPRH).

A Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) é o órgão responsável pela execução da política estadual de meio ambiente e de recursos hídricos, tendo a função de órgão ambiental estadual, atuando na proteção, conservação e pesquisa no controle ambiental, para aproveitamento dos recursos naturais.

A CPRH e o Ministério Público interviram na cidade de Caruaru para regularização das empresas e elaboração de um diagnóstico ambiental (AMORIM, 2010).

2.5. Os corantes

Os corantes são compostos orgânicos que conferem cor a um determinado substrato após fixação, porém estão associados à poluição ambiental. São substâncias capazes de se fixarem em fibras absorvendo alguns comprimentos de onda específicos e refletindo os demais (CAO *et al.*, 1999).

Os corantes sintéticos são vantajosos por possuírem algumas características fundamentais para a função destes compostos, como por exemplo, elevado grau de fixação, estabilidade quando exposto à luz, distribuição uniforme e resistência ao processo de lavagem (CARREIRA, 2006).

As estruturas desses corantes são compostas por dois grupos: os auxócromos e os cromóforos. Os auxócromos apresentam grupos constituintes doadores e receptores de elétrons com a função de fixar a cor no substrato, como por exemplo, CO, NO₂, OH⁻, OCH₃ e NCH₃. Já os cromóforos são responsáveis pela cor e se caracterizam pela presença de sistemas com ligações duplas conjugadas, sendo os mais comuns: C=C, C=N-, C=O e -N=N- (HASSEMER, 2006). Diversos corantes são usados nas indústrias têxteis, alimentícia, de fabricação de papel e na indústria cosmética. Estes corantes, em especial os corantes têxteis, são considerados extremamente perigosos devido sua toxicidade e por apresentarem baixa taxa de degradabilidade (KHELIFI, *et. al*, 2009).

Numerosos processos têm sido propostos para o tratamento de efluentes coloridos como precipitação, floculação, coagulação, adsorção e oxidação (BECHTOLD, *et. al.*, 2006). Esses processos em geral são caros e possuem eficiência limitada além de gerarem um resíduo que também necessita de tratamento.

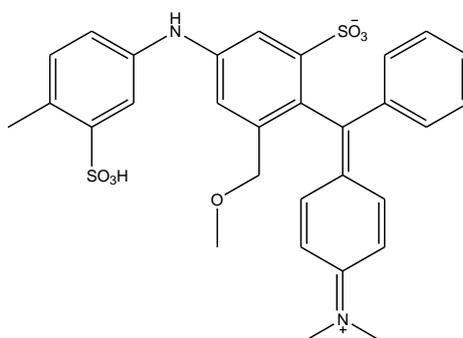
2.5.1. Tipos de corantes

A classificação dos corantes está relacionada à estrutura química e o tipo de interação com o substrato. Dentre as classificações temos: ácidos, básicos, reativos, diretos, sulfurosos e azoicos (CATANHO *et. al.*, 2006).

a) Corantes Ácidos

São corantes que possuem grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{SO}_2\text{H}$) em sua estrutura, que são ionizáveis e tornam o corante com grande solubilidade em água. São compostos solúveis em água e tingem diretamente fibras proteicas e poliamídicas (GUARANTINI & ZANONI, 2000). A estrutura química de um corante ácido está apresentada na Figura 2.4.

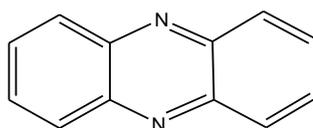
Figura 2.4: Corante ácido violeta. Fonte: (GUARANTINI & ZANONI, 2000)



b) Corantes Básicos

Estes corantes possuem um grupo amino ($-NH_2$) ou nitrogênio, que são protonáveis e, por isto, estes corantes também são conhecidos como catiônicos. Eles apresentam toxicidade dependendo da presença de alguns grupos ou funções como, por exemplo, a benzidina, também chamada pelo nome sistemático de 4,4 - diaminodifenil. Como características, estes corantes possuem: alta solubilidade em água, cores fortes e são utilizados para tingir substratos acrílicos (HASSEMER, 2006). A estrutura química de um corante básico está apresentada na Figura 2.5.

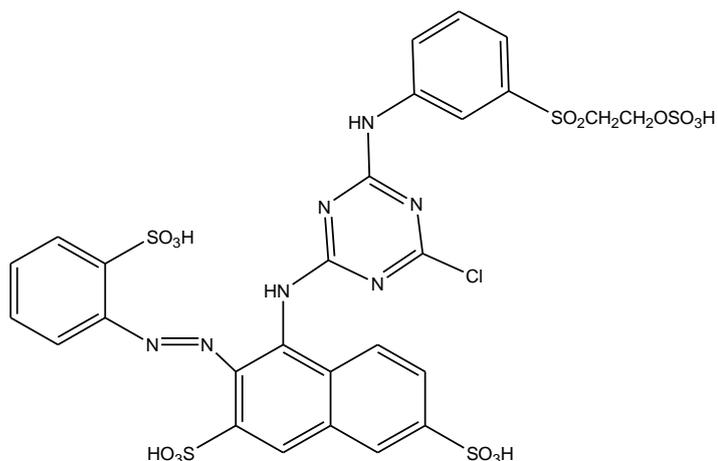
Figura 2.5: Fenazina (corante básico). Fonte: Merck Milipore® No. CAS: 92-82-0



c) Corantes Reativos

Estes corantes apresentam grupos bastante reativos, que são capazes de formar ligações químicas estáveis com grupos amino, tiol e/ou hidroxila presentes nas fibras do tecido. Apresentam como principal característica a alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra (GUARANTINI & ZANONI, 2000). Os corantes reativos recebem este nome pela capacidade de formarem ligações covalentes com as fibras, sendo a classe de corante mais utilizada no mundo (KUNZ et al., 2002). A estrutura química de um corante reativo está apresentada na Figura 2.6.

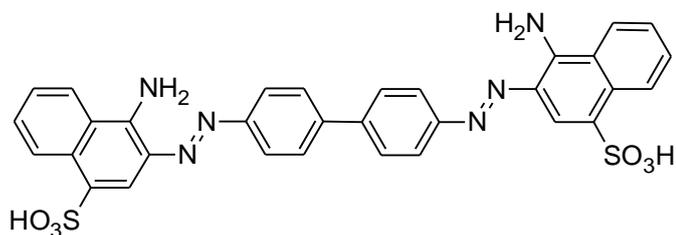
Figura 2.6: Corante vermelho reativo 194 (corante reativo) (CAS 23354-52-1)



d) Corantes Diretos

São grupos de corantes caracterizados como solúveis em água, com capacidade para tingir fibras de celulose como algodão e viscose, devido às interações de van der Waals. Estes corantes são constituídos por mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos. A estrutura química de um corante direto está apresentada na Figura 2.7.

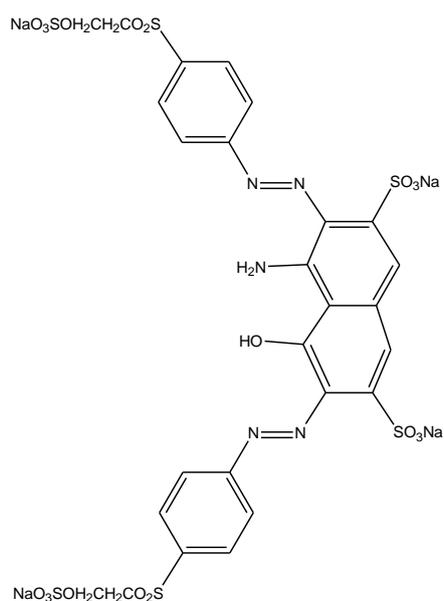
Figura 2.7: Corante Vermelho Congo (corante direto) (CAS 00573-58-0)



e) Corantes Azoicos

Os corantes azoicos são compostos orgânicos sintéticos. São utilizados em cartuchos de impressão, brinquedos, alimentos, medicamentos e na indústria têxtil (LUCAS *et al.*, 2007). Seu estudo é justificado pela sua difícil remoção no tratamento de efluentes, além de serem compostos de elevada solubilidade em água. As características destes corantes são a cor intensa e a ligação dupla entre dois nitrogênios, os quais podem se ligar a grupos benzênicos e naftênicos da estrutura do corante (SUN *et al.*, 2007). A estrutura de um corante azo está apresentada na Figura 2.8.

Figura 2.8: Corante preto reativo 5 (corante azo). Fonte: (LUCAS & PERES, 2006)



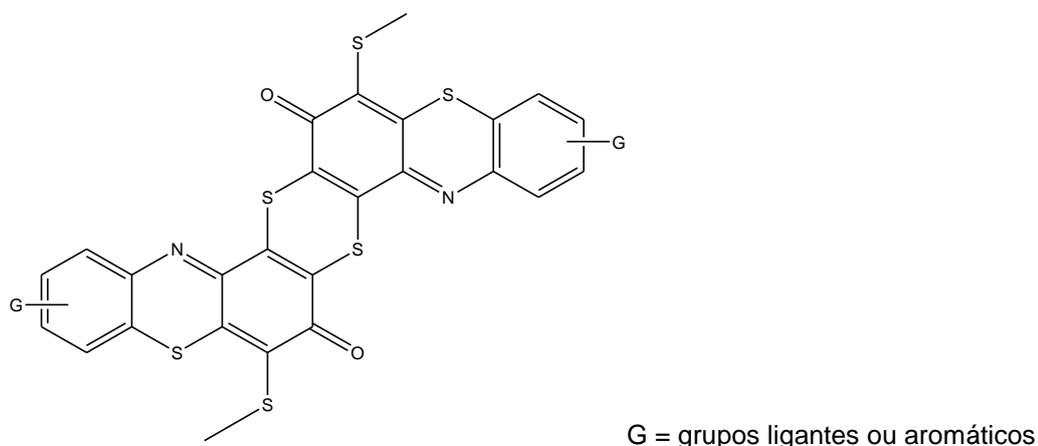
Devido à sua estabilidade química e versatilidade, os corantes azoicos são a classe mais importante de corantes orgânicos sintéticos utilizados na indústria química, destacando-se a indústria têxtil. Dentre as características de sua utilização estão: tingimento de alto padrão de fixação e elevada resistência contra luz e umidade (SUN *et al.*, 2009). Os azocorantes são pouco biodegradáveis e o processo envolvendo lodo ativado é ineficiente para sua remoção. Outros tratamentos têm sido estudados e testados, como por

exemplo, carvão ativado e coagulação por agente químico, mas estes tratamentos apenas transferem o corante da água para o sólido, sem que haja a destruição do contaminante (GUILLARD *et. al.*, 2003; HASSEMER, 2006).

f) Sulfurosos

Os corantes sulfurosos é uma classe de corantes que, após aplicação, são compostos macromoleculares caracterizados por pontes dissulfetos ou polissulfetos entre anéis aromáticos, sendo insolúveis em água. Os corantes sulfurosos necessitam de uma redução em banho alcalino para solubilização. Depois de reduzidos, possuem as mesmas propriedades dos corantes diretos, ou seja, tingem as fibras celulósicas estabelecendo ligações de hidrogênio e geram um efluente extremamente poluente (ROSA *et al.*, 2010). A estrutura de um corante sulfuroso está representada na Figura 2.9.

Figura 2.9: Corante Sulfuroso Black 1 (corante sulfuroso)(CAS 3204.1919). (ZOLLINGER, 1991)

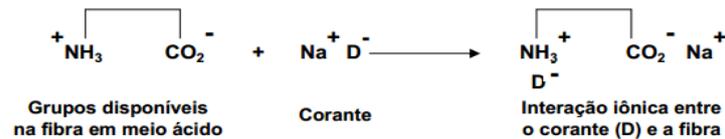


2.6. Interações Químicas Importantes dos Corantes

A fixação do corante às fibras, geralmente ocorre em solução aquosa. Tal fixação envolve, basicamente, quatro tipos de interação.

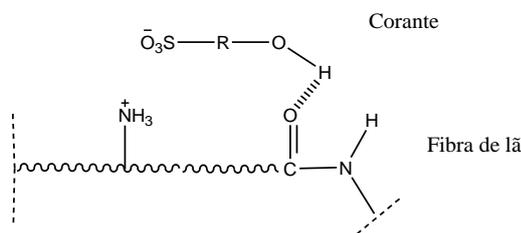
- **Ligação Iônica:** neste tipo de interação, ocorre a ligação entre o centro eletricamente carregado dos grupos amino e/ou carboxilato da fibra e a carga iônica do corante, como mostrado na Figura 2.10.

Figura 2.10: Interação iônica entre o corante e a fibra (GUARANTINI & ZANONI, 2000).



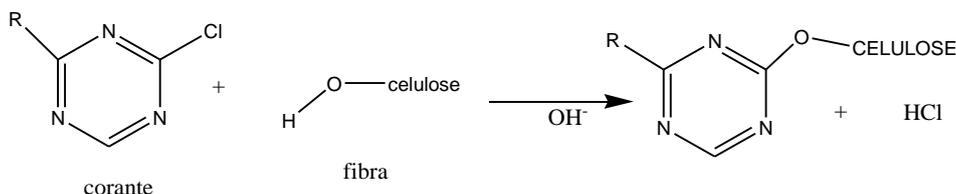
- **Interação de van der Waals:** São tingimentos que ocorrem pela interação que ocorre da máxima aproximação de orbitais π do corante e da fibra, ocorre um processo de afinidade sem formar uma ligação propriamente dita. Este tipo de interação é mais efetiva quando a molécula do corante é longa, linear e/ou achatada, pois permite que o corante se aproxime o máximo da fibra. Exemplo: tintura de lã e poliéster com corante com alta afinidade por celulose (GUARANTINI & ZANONI, 2000).
- **Ligação de Hidrogênio:** Ocorre, basicamente, quando um hidrogênio ligado covalentemente no corante interage com pares de elétrons livres da fibra. Tanto os corantes quanto as fibras possuem grupos com átomos de enxofre, nitrogênio e/ou oxigênio propensos a fazer ligação de hidrogênio como, por exemplo, as hidroxilas (OH), como mostrado na Figura 2.11. Os grupos fenólicos nos corantes desempenham duas funções: fazem ligação de hidrogênio e servem como auxocromos. Exemplo: tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Figura 2.11: Esquema da ligação de hidrogênio entre um corante e a carbonila da fibra.
Adaptado de (GUARANTINI & ZANONI, 2000).



- **Ligação Covalente:** É a interação pelo compartilhamento de elétrons de um grupo reativo do corante (grupo eletrofílico) com grupos nucleofílicos da fibra, conforme Figura 2.12. Exemplo: Tinturas de fibras de algodão.

Figura 2.12: Exemplo da interação covalente entre corante e fibra (GUARANTINI & ZANONI, 2000).



2.7. Problemas Ambientais Associados aos Corantes

Diversos corantes são utilizados na indústria têxtil, sozinhos ou combinados, para obter cores e tonalidades diferentes aos tecidos. A produção de novos corantes é cada vez maior, porém, muitos destes são resistentes à degradação no meio ambiente. A combinação de corantes pertencentes a diferentes grupos cromogênicos dificulta o tratamento têxtil. A demanda de corantes na indústria têxtil preocupa devido ao descarte no meio ambiente. Alguns corantes possuem fixação baixa nos tecidos, numa faixa de (50-80%) (VAN DER ZEE, 2002).

Os impactos causados no meio ambiente por corantes são diversos: coloração das águas nos corpos hídricos, interferência na fotossíntese, alguns corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (WEISBURGER, 2002).

Diante dos problemas ambientais gerados pelas indústrias têxteis, estas buscam alternativas para tratamento de resíduos industriais, sendo que os corantes são os compostos mais difíceis de serem tratados, pois apresentam alta estabilidade e estrutura complexa (YUZHU & VIRARAGHAVAN, 2001).

Os corantes dispersos no meio aquoso são facilmente detectáveis, em alguns casos, visíveis mesmo em concentrações abaixo de 1 mg.L^{-1} . Conseqüentemente, pequenas quantidades de corante lançadas no ambiente podem causar acentuada mudança de coloração em cursos d'água, sendo que os problemas ambientais podem ser inferidos como conseqüências do extensivo uso de corantes orgânicos sintéticos (BALI, 2004).

Diante disto, a eliminação de corantes do meio ambiente é necessária (SUN *et al.*, 2011). Estima-se que 28% de corantes são depositados no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio, além disto, várias são as fontes de metais pesados em água residuais (ROBERT, 2005; AHMED, 2010).

2.8. Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis

Diversos tipos de tratamentos são utilizados para efluentes têxteis, incluindo tratamentos químicos, físicos e biológicos.

2.8.1. Tratamento Biológico

Os processos biológicos são baseados na remoção de contaminantes por meio da atividade biológica. Os principais processos biológicos estão fundamentados na oxidação aeróbia (sistemas de lodos ativados, filtros biológicos e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendente) e mista (digestão de lodo e fossas sépticas) (VON SPERLING, 1996).

Entre as principais desvantagens deste processo, podemos destacar: grande área requerida, alto custo de implantação, ineficiência na degradação de compostos de elevada massa molecular, formação de elevada biomassa e também a presença de compostos não biodegradáveis. O crescimento

microbiano pode ser reduzido em até 50% nos lodos ativados, dependendo do efluente têxtil. Com isso, os demais compostos terão sua degradação reduzida (LEDAKOWICZ & GONERA, 1999).

A digestão anaeróbia de efluentes têxteis é uma tecnologia muito promissora desde que se obtenha eficiência, custo e segurança ambiental (BALAMURUGAN *et al.*, 2011). Bactérias geralmente são culturas fáceis e crescem mais rapidamente do que os fungos, elas são hábeis ao se fazer manipulação genética. As bactérias são capazes de metabolizar compostos clorados e contaminantes orgânicos como óleos e mineralizar os compostos orgânicos, usando carbono e nitrogênio como fontes de energia (BALAMURUGAN *et al.*, 2011). As bactérias também podem ser aplicadas em um consórcio microbiano misto para degradação de corantes abaixo das condições anaeróbias.

A sequência metabólica dos microrganismos no tratamento biológico anaeróbio na degradação de matéria orgânica é a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese, a metanogênese e a sulfetogênese. Na hidrólise, as bactérias fermentativas transformam compostos orgânicos complexos em compostos orgânicos mais simples (açúcares, aminoácidos, peptídeos). Na acidogênese, as bactérias fermentativas transformam os compostos orgânicos simples em ácidos graxos, que resultam na formação de ânions como o propionato e o butirato, por exemplo. A acetogênese ocorre por duas vias, uma pela ação de bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e a outra por bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio, as quais vão transformar os ácidos graxos, formados na última etapa, em acetato. Na metanogênese ocorre a formação de metano por ação de bactérias metanogênicas hidrogenotróficas e metanogênicas acetoclásticas e, por fim, ocorre a sulfetogênese, que resulta na produção de sulfeto, na forma de ácido sulfídrico, por ação de bactérias redutoras de sulfato (CHERNICHARO, 1997).

A descoloração de corantes azoicos em condições anaeróbias ocorre com potencial redox baixo (<50 mV), o corante age como um receptor de elétrons, a ligação dupla (-N=N-) é desfeita e promove a formação de um

hidrazo intermediário, que possui a ligação (-HN-NH-), este por sua vez sofre uma clivagem redutiva e produz aminas (DOS SANTOS *et al.*, 2007; BEYDILLI *et al.*, 1998; BROMLEY-CHALENOR *et al.*, 2000).

2.8.2. Tratamento Físico-Químico

Entre os tratamentos físico-químicos estão: coagulação, floculação, adsorção em carvão ativado, ozonização, etc. Tais tratamentos apresentam resultados melhores quando comparados aos tratamentos biológicos. Diversos problemas estão associados à utilização do tratamento físico-químico, podendo-se destacar: elevada formação de lodo residual, elevada quantidade de reagentes químicos, custo alto de implantação e manutenção (GEORGIU *et al.*, 2002; MERIÇ *et al.*, 2005).

A eliminação de substâncias coloridas no efluente é baseada principalmente em métodos físico-químicos (BANAT, *et al.*, 1996). Não há um método universalmente utilizado para o tratamento de efluentes têxteis, provavelmente por causa da variedade de estruturas e complexidade desses compostos (PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 1999; PEIXOTO, *et al.*, 2013).

Certos tratamentos físico-químicos formam produtos indesejáveis e altamente carcinogênicos. Isto acontece, por exemplo, na retirada de cor por oxidação com hipoclorito de sódio, formando aminas aromáticas (SCHRANK *et al.*, 2007). Os grupos cromóforos geralmente são orgânicos com ligações duplas conjugadas que podem ser quebradas pelo ozônio ou por radicais hidroxilas formando pequenas moléculas cujo resultado é a redução da cor do efluente (LIAKOU, *et al.*, 1997). Os métodos de coagulação e adsorção são comumente utilizados, entretanto, eles geram enormes quantidades de lodo que se tornam um problema em termos de descarte (NYANHONGO, *et al.*, 2002). Todas essas técnicas têm deficiências, então uma alternativa barata e efetiva deverá ter grande valor (ZHANG, *et al.*, 2000; PEIXOTO, *et al.*, 2013). Diante disto, a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) para a degradação de compostos recalcitrantes tem sido extensivamente

documentada (MORAES, *et. al.*, 2000; ELMOLLA & CHAUDHURI, 2010; PEIXOTO, *et. al.*, 2013).

2.8.3. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (FIOREZE *et al.*, 2014), que é uma espécie de alto poder oxidativo ($E_{\text{oxid}^\circ} = 2,8 \text{ V}$). Sendo produzido *in situ*, mineraliza completamente, várias espécies, em tempos relativamente curtos. Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações com oxidantes fortes (ozônio e peróxido de hidrogênio), semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco) e radiação ultravioleta (UV) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

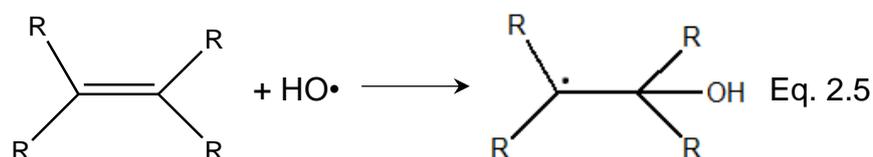
Os processos oxidativos avançados auxiliam no combate a alguns problemas enfrentados pelas indústrias têxteis, como por exemplo: elevada coloração dos efluentes, pH alto e instável, alta Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos suspensos, quantidade considerável de metais tóxicos (Cr, Ni, Cu, etc...), compostos orgânicos clorados e surfactantes (CISNEROS *et al.*, 2002).

O grande número de estudos na área dos processos oxidativos é explicado pela possibilidade de conversão dos compostos em íons inorgânicos, CO_2 e água. Um dos processos tradicionais mais utilizados é a incineração, porém para se atingir total mineralização é requerido um gasto energético elevado devido às altas temperaturas, além dos riscos operacionais, o que torna esta técnica inviável no tratamento de efluentes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A oxidação de um composto orgânico ocorre via três mecanismos gerais, a saber: remoção de hidrogênio, transferência de elétrons e adição de radical a uma ligação insaturada (BRITO & SILVA, 2012; WILL *et al.*, 2004). Os radicais hidroxilas reagem com as moléculas orgânicas e abstraem um átomo de hidrogênio ou se adicionam às ligações duplas. Segundo Azbar (2004), o mecanismo mais aceito está representado pelas equações 2.1 a 2.4, onde (R) é um grupo orgânico genérico:



O mecanismo apresentado nas equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 referem-se ao mecanismo por remoção de hidrogênio, que geralmente ocorre em hidrocarbonetos alifáticos. O mecanismo por adição de radical a uma ligação dupla insaturada ou adição eletrofílica está representado pela equação 2.5, este tipo de mecanismo geralmente ocorre em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA *et al.*, 2007):



Quando os mecanismos por remoção de hidrogênio e o de adição eletrofílica são desfavorecidos, ocorre o mecanismo por transferência de elétrons, o qual ocorre geralmente em hidrocarbonetos clorados como exemplificado na equação 2.6 (NOGUEIRA *et al.*, 2007):



As principais vantagens dos POA são:

- Transformam quimicamente o contaminante;
- Mineralização completa;
- Não geram lodo;
- São úteis para contaminantes refratários, os quais resistem ao tratamento por outros métodos;
- Úteis para degradação de poluentes de baixa concentração (na ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);
- Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;

- Diminuem a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção;
- Consomem menos energia que outros métodos de tratamento, na maioria dos casos;
- Eliminam efeitos adversos provocados por desinfetantes e oxidantes, como o cloro, na saúde humana.

Os agentes oxidantes mais utilizados são H_2O_2 , O_2 e O_3 , enquanto os processos que utilizam dióxido de titânio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) mais o que utiliza ferro, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) são tidos por autores como promissores no tratamento de águas contaminadas por ação dos radicais hidroxila (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2009). Um resumo dos processos oxidativos avançados é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Variações de Processos oxidativos avançados com e sem irradiação

Processos Oxidativos Avançados	Homogêneo	O_3/UV	Processos com irradiação	
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		
		$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		
			$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Processos sem irradiação
			$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
			O_3/HO^-	
		$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$		
Heterogêneo	TiO_2/UV	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Processos com irradiação	
	Eletro-Fenton		Processos sem irradiação	

Fonte: Huang *et al.* (2003)

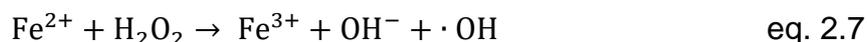
2.8.3.1. Reagente de Fenton

O reagente de Fenton é conseguido pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada com íon ferroso (Fe^{2+}) em meio ácido. A constante de velocidade para esta reação varia de 40 a 80 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta decomposição forma radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que reagem com os poluentes, causando

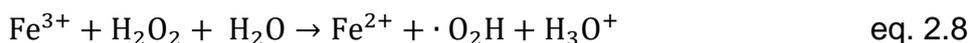
mineralização dos mesmos (GEORGI *et al.*, 2007; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

A reação entre o íon férrico e o peróxido regenera o íon ferroso. Esta reação é lenta e favorece a presença, em excesso, do ferro na forma Fe^{3+} , a constante de velocidade para esta reação é $9,1 \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dentre os fatores que afetam a eficiência do processo Fenton pode-se destacar: o *pH*, a concentração de H_2O_2 e a concentração do íon ferroso. Vale salientar que o *pH* deve estar próximo de 3,0 para garantir que os radicais hidroxila estejam presentes em maioria.

Este processo foi idealizado por H. J. H. Fenton, quando relatou que íons ferrosos (Fe^{2+}) ativavam o peróxido de hidrogênio para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894). O mecanismo tradicionalmente aceito para reação de Fenton esta representado pelas equações 2.7 a 2.15 (GEORGI *et al.*, 2007; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014; HADDAD *et al.*, 2014).



Como mencionado, o peróxido de hidrogênio também reage com o íon férrico (Fe^{3+}), esta reação é apresentada na equação 2.8.

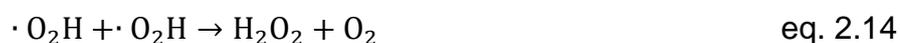


Os íons ferrosos e férricos também reagem com os radicais formados, como mostrado na equação 2.9, 2.10 e 2.11.



As reações representadas pelas equações 2.8 a 2.11 são limitantes do processo, uma vez que o peróxido de hidrogênio é consumido e os íons ferrosos são regenerados em íons férricos. Algumas reações radicalares que

podem ocorrer no processo Fenton estão apresentadas nas equações 2.12 a 2.15.



Barbeni *et al.* (1987) realizaram um dos primeiros trabalhos que descreveram a oxidação de compostos orgânicos em água, no caso, a degradação de clorofenóis. Mais tarde, Bigda (1995) estudou a potencialidade do tratamento de efluentes, enfatizando a simplicidade de aplicação, pois a reação ocorre em pressão e temperatura ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de composto. Outro fato importante para reação de Fenton é que o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (O'NEILL, 1995).

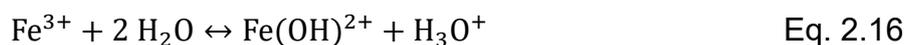
2.8.3.2. Reagente de Fenton com Radiação Ultravioleta

A combinação do reagente de Fenton com a radiação ultravioleta resulta no processo oxidativo avançado conhecido como Foto-Fenton. Esta combinação resulta numa reação indireta, muito mais eficiente, pois o radical hidroxila possui potencial de oxidação ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) superior ao potencial de oxidação do peróxido de hidrogênio molecular ($E^\circ = 1,78 \text{ V}$), promovendo uma oxidação mais energética (BRITO & SILVA, 2012). O principal avanço deste processo, em relação ao processo Fenton, é o aumento da velocidade de degradação dos poluentes devido à presença da radiação UV. A velocidade de degradação aumenta porque ocorre a fotoredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a fotólise do peróxido de hidrogênio produzindo mais radicais hidroxilas (GARCÍA-MONTAÑO *et al.*, 2008; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

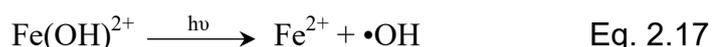
A utilização da radiação ultravioleta para oxidação de compostos orgânicos na presença de íons de ferro em meio ácido foi estudada e verificada

nos anos 50. Nesta época, foi postulado que a transferência de elétrons iniciada pela irradiação resultava na geração de radicais-hidroxila ($\cdot\text{OH}$), estes radicais são os responsáveis pela oxidação (BATES & URI, 1953; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Segundo (MACHULEK JR *et al.*, 2012), o conhecimento sobre a reação foto-Fenton permite aplicações promissoras em algumas práticas industriais em escala moderada, podendo ser útil no tratamento de resíduos industriais e efluentes (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

Os íons férricos estão presentes como aquo-complexos nas soluções aquosas, um exemplo disto, é o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em meio bastante ácido. Aumentando o pH, inicia-se a hidrólise e espécies hidroxiladas são formadas. A equação 2.16 apresenta um equilíbrio de hidrólise simplificado:



Os complexos de Fe^{3+} (íon férrico) quando são irradiados, um elétron do ligante passa para o metal, este processo é conhecido como transferência de carga ligante-metal, ou seja, o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} e o ligante é oxidado formando o radical hidroxila, esta reação é apresentada simplificada pela equação 2.17:



O íon ferroso (Fe^{2+}), gerado pela irradiação, reage com H_2O_2 , dando continuidade à reação de Fenton. Pode-se observar o caráter catalítico da reação, sendo estabelecido um ciclo em que o íon ferroso é regenerado. Pignatello (1992) foi o primeiro a estudar o efeito da irradiação na degradação de contaminantes orgânicos, sendo estudada a degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Foi constatado o efeito positivo da luz pela redução do íon férrico a íon ferroso. Como já mencionado, o íon ferroso reage com o peróxido de hidrogênio e prossegue com a reação de Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

A irradiação solar é permitida na reação foto-Fenton, porque a

absorbância dos íons Fe^{3+} se estende até a região do visível, dependendo do pH, que influencia a geração de espécies hidroxiladas, as quais absorvem mais no visível. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ tem máximo de absorção em 300 nm, que se estende a 400 nm, isto permite a utilização da irradiação solar na reação foto-Fenton. Outros trabalhos estudaram a formação de compostos com ferro em relação à variação de pH (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996; NOGUEIRA *et al.*, 2007; PIGNATELLO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2012).

Vale salientar que diversas reações fotoquímicas podem ocorrer no processo foto-Fenton, vai depender da absorção das espécies químicas presentes e do espectro de emissão da fonte de irradiação. O processo foto-Fenton pode ocorrer de forma simultânea à fotólise do peróxido de hidrogênio, que vai gerar dois radicais hidroxilas, como mostrado na equação 2.18.



Considerando que os processos Fenton e foto-Fenton são catalisados pelos íons férrico e ferroso e que estes podem ser hidrolisados, formando compostos hidroxilados insolúveis, o *pH* do meio possui uma importância fundamental para as reações, inclusive, afetando a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. Alguns estudos constataram que a máxima eficiência de degradação ocorre na faixa de *pH* de 3,0 a 4,0. O íon férrico precipita em valores de *pH* acima de 3,0, diminuindo consideravelmente a interação com peróxido e a formação de radicais hidroxila. Por outro lado, para valores de *pH* abaixo de 2,5, a alta concentração de íons H_3O^+ sequestra radicais hidroxila, como descrito na equação 2.19, diminuindo a eficiência do processo (PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA & GUIMARAES, 2000).



Assim, a principal limitação do processo é associada ao *pH*, devido ao necessário ajuste para a faixa de interesse (de *pH* igual a 2,5 a 3,0) e a necessidade de neutralização após tratamento antes de descartar em corpos

d'água. A absorção da irradiação está ligada à baixa absorvidade dos íons $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em relação aos íons $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Esta limitação tem sido estudada, e uma forma de minimizá-la é a utilização de complexos de ferro que estabilizam o ferro até valores próximos de *pH* 7,0 (APLIN *et al.*, 2001; SUN & PIGNATELLO, 1992; LEE & LEE, 2010). Outra estratégia é a imobilização do ferro em membranas (SABHI & KIWI, 2001). O fato de imobilizar o ferro em membranas ou outros suportes apresenta a vantagem de poder reutilizar o ferro e dispensar a etapa de remoção de ferro, a qual se faz necessária pelo fato de ser exigido pela legislação o limite de $0,269 \text{ mol.L}^{-1}$ (15 mg.L^{-1}) de ferro dissolvido para descarte de efluentes tratados.

2.9. Degradação por Ozônio

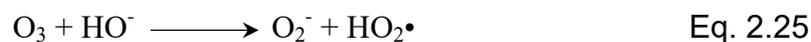
O tratamento com ozônio é muito utilizado, pois se refere a um oxidante energético capaz de degradar vários compostos orgânicos. O ozônio reage por dois mecanismos diferentes, o primeiro é a ozonização direta, que é uma reação eletrofílica, ou por cicloadição; e a segunda é a ozonização indireta, que é uma reação que ocorre pela formação de radical hidroxila devido à decomposição do próprio ozônio (FREIRE *et al.*, 2000; MASTEN & DAVIS, 1994).

Na reação direta, o ozônio reage diretamente com moléculas orgânicas via adição eletrofílica, atacando preferencialmente átomos com uma densidade de carga negativa como, por exemplo, N, P, O ou ligações duplas C=C ou N=N, como apresentado nas equações 2.20 a 2.22 (KUNZ *et al.*, 2002).



Na reação indireta, o ozônio reage por intermédio de espécies radiculares na presença de luz. O principal radical formado é o hidroxila, que reage mais rápido com compostos orgânicos em relação ao ozônio. As reações

radicalares estão ilustradas nas equações 2.23 a 2.26.



Entre os oxidantes citados, aquele que tem um poder de oxidação maior é o radical hidroxila, com $E^\circ = +2,80$ V, perdendo somente para o ânion fluoreto, cujo $E^\circ = +3,06$ V, enquanto ozônio e peróxido de hidrogênio possuem potencial de oxidação iguais a $+2,08$ V e $+1,78$ V, respectivamente (URIBE *et al.*, 2015).

2.10. Fotólise

A absorção de luz por um composto e sua consequente decomposição é conhecida como fotólise (LAM *et al.*, 2005). Na fotólise, ao absorver luz, o composto torna-se instável e decompõe-se, a radiação absorvida produz estados eletrônicos excitados e inicia-se a formação de produtos (OPPENLÄNDER, 2003).

O processo de excitação ocorre ao receber um fluxo de fótons oriundos da luz solar ou de lâmpadas artificiais. Destas últimas, destacam-se as lâmpadas negras, germicidas, lâmpadas simuladoras solares. Comumente, utilizam-se lâmpadas de mercúrio com diferentes pressões e lâmpadas de xenônio para gerar radiação UV (BAYARRI *et al.*, 2007). A radiação UV é amplamente utilizada para desinfecção de água de consumo humano, sendo uma tecnologia crescente na purificação de efluentes. Sua eficiência se destaca na inativação de vírus e bactérias, cistos de protozoários como a *Giardia* e *Cryptosporidium* que não seriam eliminados por cloração (HIJNEN *et al.*, 2006).

2.11. Ensaios de Toxicidade

Os testes ecotoxicológicos são importantes para diferenciar as substâncias que podem afetar tratamentos biológicos e corpos receptores. Os indicadores físico-químicos, como demanda química de oxigênio, demanda biológica de oxigênio e carbono orgânico total, são ineficientes na avaliação de risco ambiental dos contaminantes. No entanto, os ensaios toxicológicos não substituem as análises físico-químicas, pois tais análises identificam e quantificam os contaminantes, enquanto as análises ecotoxicológicas avaliam o efeito biológico. Em outras palavras: os ensaios físico-químicos e ecotoxicológicos são complementares na avaliação da eficiência do tratamento (PIRES & CHAPARRO, 2010).

Diversos organismos, de diferentes níveis tróficos, são utilizados em estudos toxicológicos, os quais são ferramentas eficientes para avaliar o perigo do lançamento de determinado efluente em um corpo hídrico (PEREIRA *et al.*, 2009). Os efluentes, antes de serem lançados no meio ambiente, devem ser submetidos a bioensaios para avaliar a toxicidade e, não somente, analisá-los quanto à destruição da matéria original e a quantidade mineralizada de acordo com a análise do carbono orgânico total (PINTAR *et al.*, 2004).

2.11.1. Ensaios com *Lactuca sativa*

Para os bioensaios de alongamento de raiz e taxa de germinação de sementes, o United State Environmental Protection Agency (1996) aconselha a utilização de sementes de *Lactuca Sativa*, pois esta espécie é de relevância econômica e ecológica. A fitotoxicidade pode ser expressa como atraso de germinação, inibição de crescimento e de germinação, e qualquer outro efeito adverso causado por substâncias específicas ou condições ambientais (RUDNIK, 2008). A amostra pode não apresentar efeito negativo inicialmente, mas devido à formação de compostos inorgânicos, com o tempo, pode haver fitotoxicidade (RUDNIK, 2008).

A alface é um organismo indicado para análises ecotoxicológicas por representar um vegetal amplamente cultivado, utilizado em grande escala na

alimentação, humana e animal, e vulnerável a contaminações por irrigação contendo águas residuárias (GIORGETTI *et al.*, 2011). As sementes de alface são excelentes organismos para bioensaios de toxicidade de efluentes tratados por processos de fotocatalise UVC/H₂O₂, pois, apresentam alta sensibilidade ao estresse químico, bem como rápidas germinação e reidratação, garantindo a reprodutibilidade do ensaio (PELEGRINI *et al.*, 2009).

2.12. Estado da Arte

De acordo com os estudos de Lucas e Peres (2006), a descoloração e mineralização de uma solução sintética de remazol preto B, através de processo Fenton e foto-Fenton, pode ocorrer num fotorreator cilíndrico com capacidade de 800 mL. O fotorreator, estudado pelos autores, é feito de vidro borossilicato, utilizando lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Eles obtiveram 97,5% e 98,1% para descoloração com Fenton e foto-Fenton, respectivamente, após 30 minutos de reação. Já para mineralização ocorreu uma redução de 21,6% de carbono orgânico total (TOC) para o Fenton e 46,4% para o foto-Fenton, ambos em uma hora de processo.

Os estudos de Huang *et al.* (2008) mostraram que a mineralização do corante remazol preto B variou de acordo com o processo oxidativo escolhido. A mineralização obtida pelo processo Fenton foi de 68,5% em 7,5 h, enquanto pelo processo eletro-Fenton foi de 97,7 % em 3 h, e pelo processo foto-Fenton foi de 98% em 3 h. O processo eletro-Fenton consiste na aplicação de uma corrente elétrica para redução do oxigênio levando à geração de peróxido de hidrogênio no catodo, a variação de corrente produz radicais hidroxilas no meio, que é principal responsável pela degradação de contaminantes (NIDHEESH & GHANDHIMATHI, 2012).

Daud e Hameed (2010) realizaram testes para descolorização do remazol preto B utilizando o processo Fenton-like com Fe (III) imobilizado em Montmorilonita k10. Vale salientar, que Fenton-Like é o nome dado a reação do peróxido de hidrogênio com íons férricos (Fe³⁺). Para isso, eles utilizaram um reator de batelada agitado a 130 rpm, durante 150 minutos, com concentração inicial de corante igual a 50 mg.L⁻¹. Observaram 99% de degradação de

remazol preto B. Monteagudo *et al.* (2008) estudaram a descolorização e mineralização do azo corante laranja II (Orange II) por processo foto-Fenton solar (SPF) e ferrioxalato-assistido solar foto-Fenton (SPFox). Utilizando-se de reator concentrador parabólico composto (CPC) solar, observaram 100% de descolorização em ambos os processos. Já para a mineralização obteve-se 80% de remoção para o processo SPFox e de 50% para o SPF com corante de concentração inicial de 25 mg.L^{-1} em 120 min de experimento.

O trabalho realizado por Palácio *et al.* (2010) para testar toxicidade em efluente têxtil tratado por eletrocoagulação, utilizando como organismos-teste as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia* salina mostrou a evidência de que o tratamento do efluente reduziu de forma satisfatória a toxicidade sobre estes organismos. Punzi *et al.* (2015) sugerem que o uso de oxidação avançada, após o tratamento biológico, é uma forma eficaz de degradar os compostos orgânicos e remover toxicidade de efluentes têxteis. Os autores trataram, com o reagente de Fenton, um efluente sintético contendo o azocorante comercial remazol vermelho, amido e cloreto de sódio, após o tratamento realizaram teste de toxicidade com *artemia* salina, conseguindo com sucesso a redução da toxicidade do efluente.

Segundo Guimarães *et al.* (2012), o peróxido de hidrogênio e a luz UV, em separado, não degradam o corante têxtil reativo azul 19. Os autores constataram ainda que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi lento, conseguindo degradar 91% do corante em 3 h. Utilizando apenas o reagente de Fenton, os autores conseguiram uma redução de 36,8% de COT. Segundo Yonar (2011), processos oxidativos avançados são alternativas promissoras para o tratamento de efluentes têxteis, sobretudo na remoção de cor e teor de matéria orgânica recalcitrante com altas eficiências. Yonar pesquisou uma série de trabalhos que utilizaram o processo Fenton para tratamento de efluente têxtil, tais trabalhos estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Eficiência de processos Fenton descritos na literatura. Adaptado de Yonar (2011)

Remoção DQO (%)	Remoção Cor (%)	pH	[H ₂ O ₂] mg/L	[FeSO ₄] mg/L	Literatura
64-71	78-95	3	200-400	200-400	Akal Solmaz <i>et al.</i> (2006)
43-58	92-97	3	150-200	150-200	Akal Solmaz <i>et al.</i> (2009)
84-87	90-91	3-3,5	200-250	200-250	Yonar (2010)
94	96	5	300	500	Azbar <i>et al.</i> (2005)
59	89	3,5	800	300	Meriç <i>et al.</i> (2005)
29	65	4	70	20	Üstün <i>et al.</i> (2007)

Uma série de trabalhos com processos oxidativos avançados foram descritos por Marcelino (2015), que cita os trabalhos de Azbar *et al.* (2005), Yonar (2010) e Yonar *et al.* (2005). Nestes trabalhos, as remoções de cor resultantes dos tratamentos foram superiores a 90%. Marcelino, em seu trabalho, relatou ainda a importância dos processos oxidativos avançados como eficazes para remoção de poluentes e que no Brasil, que possui alta disponibilidade de energia solar, tornaria a implementação dos processos oxidativos uma ferramenta com responsabilidade ambiental entre instituições públicas e privadas.

Xiang-Rong *et al.* (2004) relataram que seis tipos de corantes foram degradados por diferentes tipos de processos oxidativos avançados. Os autores mostraram que entre os testes realizados com H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂ e Fe²⁺/H₂O₂/UV, este último foi o que apresentou maior redução de cor e de carbono orgânico total, evidenciando a importância do efeito sinérgico da radiação ultravioleta, íons ferrosos e os radicais hidroxila.

Durr-e-Shahwar, Abdullah Yasar e Sumaira Yousaf (2012) estudaram a reação Fenton assistida por radiação solar para degradação de efluentes têxteis em comparação com outros processos oxidativos avançados. Eles relatam que peróxido de hidrogênio sozinho foi ineficiente para redução de cor e da demanda química de oxigênio, enquanto o processo Fenton apresentou melhores resultados, reduzindo 45% e 63% de cor e DQO, respectivamente. O processo foto-Fenton aplicado durante 18 h num efluente de coloração azul foi capaz de reduzir 61% de cor e 85% de DQO.

Amaral *et al.* (2014) descrevem a utilização de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (RALF) e um sistema de biofiltro aerado para redução de cor em efluente têxtil de indústria de beneficiamento de jeans. Os autores conseguiram redução de cor de 30% e 96% para o RALF e para o sistema de biofiltro aerado, respectivamente. O tempo de detenção hidráulica variou de 14 h a 21 h.

A ecotoxicidade pós-tratamento de um efluente de uma indústria têxtil submetido ao tratamento com H_2O_2/UV foi analisada por Franco e Azevedo (2014). Eles utilizaram semente de alface *Lactuca Sativa* e perceberam um ligeiro aumento na ecotoxicidade do efluente tratado e concluíram que o referido tratamento não é recomendado para este tipo de águas residuais.

2.13. Objetivo Geral

Avaliar a utilização de processos oxidativos avançados na degradação de uma solução aquosa de corante textil e no tratamento de efluente real de lavanderias de *jeans*.

2.14. Objetivos Específicos

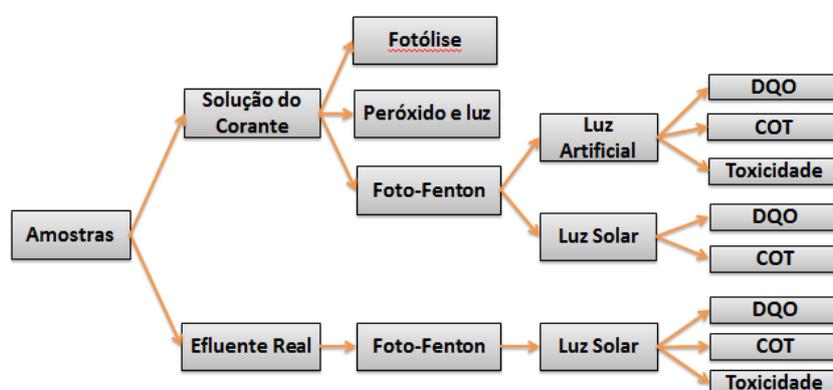
- Avaliar o tratamento por fotólise aplicado às amostras;
- Avaliar a influência de parâmetros como a concentração de peróxido de hidrogênio, o tempo de contato reacional e a concentração de ferro adicionada, sobre a eficiência do processo foto-Fenton na degradação do corante estudado e no efluentes real utilizado, a partir do monitoramento dos níveis de Carbono Orgânico Total, cor real e Demanda Química de Oxigênio.
- Realizar testes de toxicidade antes e após o tratamento proposto para verificar a redução do impacto ambiental.

3. METODOLOGIA

3.1. Fluxograma Geral das Atividades Experimentais

Um fluxograma das atividades experimentais está apresentado na Figura 3.1. Tal fluxograma mostra que para cada tipo de efluente utilizado foram desenvolvidos testes diferentes. A parte deste trabalho que trata dos resultados e discussão segue a sequência estabelecida neste fluxograma.

Figura 3.1: Fluxograma da sequência metodológica utilizada para o tratamento da solução do corante e efluente real



3.2. Estudo da degradação da Solução do Corante

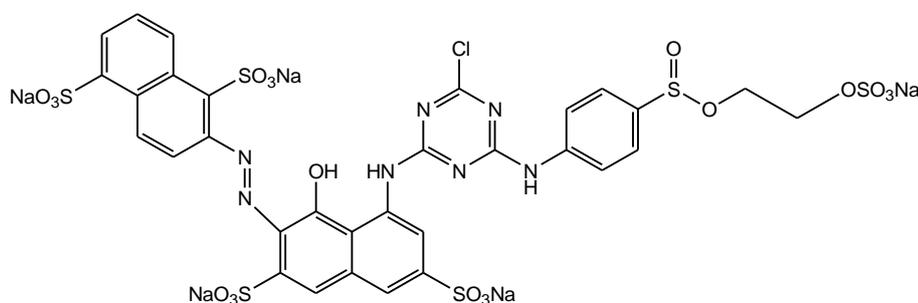
A degradação do corante foi promovida por três processos, fotólise, foto-Fenton com luz artificial e foto-Fenton com luz solar. Os testes foram aplicados na solução do corante e no efluente real.

3.2.1. Degradação por Fotólise

Para avaliar a eficiência da fotólise, foi preparada uma solução do corante, constituído por uma solução aquosa contendo o corante vermelho Drimaren CL-5B (Colour Index RR241), cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.2. Este corante é um pó escuro, de cor vermelho-amarronzado. A solução preparada tem concentração igual a 1000 mg.L^{-1} e a escolha deste

corante deve-se a frequência da utilização do mesmo na região que foi desenvolvido o estudo.

Figura 3.2: Estrutura do corante Vermelho Drimaren CL-5B, massa molar: 1136 g.mol^{-1} .
Fonte: Colour Index Number CI: RR 241 (KHAN, 2010)



O resultado foi analisado por cromatografia líquida. Em função do insucesso observado para a solução do corante, a degradação por fotólise não foi investigada para o efluente real.

3.2.2. Degradação por Processo foto-Fenton com Luz Artificial

Para o estudo da degradação do corante pelo processo foto-Fenton com luz artificial, três lâmpadas fluorescentes de potência igual a 20 W foram utilizadas. Para avaliar o efeito do processo foto-Fenton com luz artificial utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 para determinar a melhor condição de degradação da solução aquosa contaminada com o corante vermelho drimaren CL-5B. Três variáveis foram escolhidas a fim de se verificar a sua influência na degradação do corante: o tempo de reação em exposição à luz solar, a concentração de ferro (mol.L^{-1}) e a concentração de H_2O_2 . Em um béquer adicionaram-se 25 mL da solução do corante e, em seguida, as amostras seguiram o planejamento apresentado na Tabela 3.1. A concentração de peróxido de hidrogênio adicionada à amostra foi baseada na concentração de carbono orgânico total (COT) e a concentração de ferro foi baseada na concentração determinada pelo CONAMA 430/2011 para efluentes, que é de $0,269 \text{ mol.L}^{-1}$ (15 mg.L^{-1}). A solução do corante estudada não possuía ferro endógeno, porém foi adicionado sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Na Tabela 3.1, apenas a concentração do íon ferroso é apresentada.

Tabela 3.1: Matriz do planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata para degradação do corante utilizando o processo foto-Fenton com luz artificial

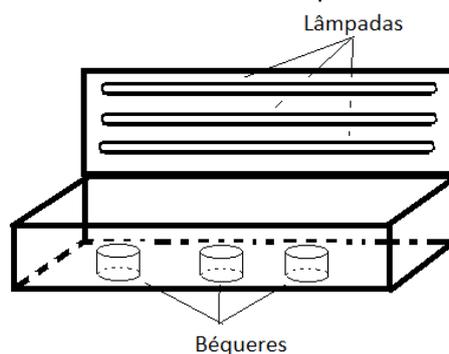
Variáveis	Níveis	
	-1	+1
t (min)	30	90
H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	5,358	8,04
Fe ²⁺ (mol.L ⁻¹)	0,143	0,286

Com base no trabalho realizado por Dias (2013), o tempo de reação foi determinado, o autor utilizou diversos reatores para avaliar o processo foto-Fenton, sendo o tempo máximo de 90 minutos. Desta maneira, o tempo de 90 minutos foi estabelecido como tempo máximo para este trabalho.

Antes do ensaio cromatográfico, foi preciso interromper a ação do peróxido residual. Para isso, pode ser utilizado um agente redutor, como sulfitos, que atuam conforme equação 3.1. Foram testadas duas fontes de sulfito: sulfito de sódio (Na₂SO₃) e bissulfito de sódio (NaHSO₃), constatando-se que a amostra que recebeu a adição de sulfito de sódio continuou vermelha mesmo após uma semana, indicando que a reação parou; enquanto a amostra que recebeu bissulfito de sódio ficou incolor ainda no dia seguinte, indicando que o bissulfito não inibe a reação do peróxido. Sendo assim, optou-se por usar o sulfito de sódio e, após cada experimento, foi adicionado 68 mg de sulfito de sódio. Em seguida, as amostras foram filtradas com membrana de 0,45 µm e submetidas à corrida cromatográfica.



O estudo da degradação do corante foi realizado por três experimentos. Inicialmente, a degradação desse corante foi testada em um reator de bancada com três lâmpadas fluorescentes branca com potência igual a 20 W (Figura 3.3), com comprimento de onda na faixa de 280 nm a 320 nm, as condições experimentais foram apresentadas na Tabela 3.2.

Figura 3.3: Reator de bancada com lâmpada fluorescente branca.

Posteriormente, outro planejamento foi realizado, com o objetivo de melhorar a degradação com uma quantidade inferior de peróxido residual, em relação ao primeiro experimento. A concentração de peróxido de hidrogênio foi reduzida à metade e o tempo foi aumentado em 30 minutos, nos três níveis. Desta maneira, a concentração de peróxido de hidrogênio passou a ser (2,68 e 4,02 mmol.L⁻¹) e o tempo (60 e 120 minutos), a concentração de ferro foi mantida constante, em relação ao experimento anterior. Os novos valores dos fatores testados no planejamento estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Matriz do planejamento fatorial 2³ para degradação do corante utilizando o processo foto-Fenton com luz artificial

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
t (min)	60	120
H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	2,68	4,02
Fe ²⁺ (mol.L ⁻¹)	0,143	0,286

Um terceiro experimento, sem ferro (Fe²⁺), ou seja, sem a adição de sulfato ferroso heptahidratado, foi realizado para testar a degradação do corante nesta condição. A solução do corante foi submetida à irradiação artificial por 60 minutos com adição de 6,70 mmol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Ao final de cada experimento a quantidade de peróxido residual e o teor de carbono orgânico total (TOC) foi determinado.

3.2.2.1. Avaliação da Eficiência do Processo Foto-Fenton por Cromatografia em Fase Líquida

A análise cromatográfica iniciou-se com a preparação de uma curva analítica para quantificação da degradação do corante na solução aquosa. Foram utilizadas soluções com concentrações iguais a 5; 10; 25; 50; 100; 250; 350; 500 mg.L⁻¹, que foram produzidas a partir de diluições da solução de 1000 mg.L⁻¹. A curva analítica do corante foi feita em triplicata. Foram calculados os valores da média, desvio-padrão, coeficiente de variação (CV), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Os limites de detecção e quantificação foram calculados usando as expressões $LD = 3,3 \times (s/S)$ e $LQ = 10 \times (s/S)$, onde s é o desvio padrão da resposta da menor concentração e S é o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004). A curva analítica para o corante vermelho drimaren CL-5B para análise por cromatografia líquida foi construída baseada no trabalho de Velloso (2009).

A solução do corante foi submetida ao tratamento pelo processo foto-Fenton com luz artificial, em seguida, filtrado em membrana com poros de 0,45 µm para posterior análise usando o cromatógrafo líquido de alta eficiência (*Shimadzu*) com detector UV-Vis (SPD-20AV). Utilizou-se uma coluna de octadecilsilano (fase reversa) com dimensões de 150 mm x 2 mm x 5 µm. A fase móvel foi constituída por uma mistura metanol e água acidificada com ácido acético 1%, na proporção, em volume, de 30:70. O fluxo foi mantido constante a 0,5 mL/min, volume de injeção 10 µL e detecção no comprimento de onda 545 nm. A temperatura do forno foi mantida a 40°C.

Nenhuma técnica de extração foi utilizada, uma vez que a concentração da solução aquosa do corante era elevada e não foi necessária uma pré-concentração da amostra. A amostra foi filtrada em membrana (Millipore) com diâmetro de poro de 0,45 µm para ser analisada no cromatógrafo.

3.3. Análise dos Efluentes por Espectrofotometria no UV-VIS

O corante vermelho drimaren CL-5B foi quantificado por espectrofotometria (UV-Vis *spectrophotometer Thermo Scientific Genesis 10s*).

As amostras foram analisadas antes e depois do tratamento foto-Fenton. Para a construção da curva analítica, foram realizadas diluições de uma solução de 1000 mg.L⁻¹ do corante, as porcentagens de diluição foram, respectivamente, 30%, 20%, 15%, 10% e 5%. Através da curva, procedeu-se a quantificação com base na Lei de Lambert-Beer e a faixa de trabalho foi de 50 a 300 mg.L⁻¹. Para o efluente real, devido a sua complexidade, optou-se pelo escaneamento de 200 a 700 nm para avaliar a degradação do mesmo pela análise da diminuição de bandas de absorção.

3.3.1. Degradação por Processo foto-Fenton com Luz Solar

O processo foto-Fenton com luz solar foi testado para a solução do corante e o efluente real. Foi utilizado um planejamento fatorial 2³ tanto para a solução do corante quanto para o efluente real, as condições experimentais estão na Tabela 3.3. O volume utilizado foi de 25 mL para cada tipo de efluente utilizado.

Tabela 3.3: Matriz do planejamento fatorial 2³ para degradação do corante utilizando o processo foto-Fenton com luz solar

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
t (min)	30	90
H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	1,79	7,14
Fe (mol.L ⁻¹)	0,143	0,286

3.4. Caracterização da Solução do Corante e Efluente Real

A caracterização das amostras foi baseada nos valores das análises de cor real, de cor aparente, da turbidez, *pH*, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio e absorção na região do ultravioleta. A turbidez foi medida por um turbímetro Hach 2100 P, enquanto a cor foi medida por um colorímetro Hach DR/2010. A turbidez e a cor foram medidas antes e após filtração da solução do corante e do efluente real, desta forma foram medidas a cor real (sem turbidez) e a cor aparente. A mineralização foi quantificada com base no COT, utilizou-se um equipamento com amostrador OCT-1, modelo

TOC-Vcsh (*Shimadzu*). A análise de COT também foi realizada antes e depois dos experimentos. O *pH* da solução e do efluente real foram medidos com um pHmetro Digimed DM 20. Os espectros de absorção na região UV-VIS do foram obtidos usando um espectrofotômetro *Thermo Scientific Genesis 10s*. A DQO também foi realizada antes e depois dos experimentos. O método utilizado consiste na adição de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, digestão em bloco digestor e quantificação por espectrofotometria. A demanda química de oxigênio é um parâmetro indispensável na caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Este parâmetro consiste na avaliação do potencial da matéria redutora de uma amostra, através de um processo de oxidação química em que se emprega o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Neste processo, o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água.

3.5. Teste Ecotoxicológico

A toxicidade aguda de efluentes líquidos foi estimada por ensaio com raízes de alface, por serem ecológica e economicamente viáveis, além de serem de fácil obtenção em sementeiras. As sementes da alface da variedade *Lechuga Simpson*, nome científico *Lactuca Sativa L.*, foram expostas a várias concentrações do efluente líquido estudado, utilizando como meio suporte placas de Petri e papel filtro. Estas sementes são facilmente encontradas em sementeiras, foram utilizadas como descrito na metodologia da ASTM E 1963-02 (2003) descrita e adaptada por Andrade (2010). O teste ecotoxicológico foi realizado para a solução do corante e para o efluente real.

Para cada teste foram utilizadas 10 (dez) sementes. As sementes foram adicionadas em placas de Petri sobre papel de filtro como suporte e 5 mL do efluente, variando a concentração do efluente em 1%, 3%, 10%, 30% e 100%, realizando todos os teste em duplicata. Como controle negativo foi utilizada água destilada. Os resultados foram expressos na forma de crescimento médio das raízes (cm), Índice Relativo de Crescimento (ICR) e Índice de Germinação (IG). O grau de toxicidade da amostra é avaliado pelo índice de germinação (IG), que é a relação entre o comprimento médio das sementes, expressado

pelo Índice de Crescimento Relativo (ICR) e a média de sementes que germinaram. O ICR é o crescimento médio da radícula no período do experimento. Segundo a ASTM (2003), para um índice de germinação ser considerado como ótimo, deve possuir valores acima de 55%. O índice de crescimento da radícula é dado pela equação 3.4 e o índice de germinação é dado pela equação 3.5 (OLIVEIRA, 2013).

$$\text{ICR} = \text{CRA}/\text{CRC} \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$\text{IG} = \text{ICR} \times (\text{SGA}/\text{SGC}) \times 100 \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde, CRA é o crescimento da radícula na amostra e CRC é o crescimento da radícula no controle negativo. O SGA é o número de sementes que germinaram na amostra e SGC é o número de sementes que germinaram no controle.

O método leva em consideração o número de sementes que germinaram e o comprimento das raízes por determinado tempo. A Figura 3.4 apresenta um fluxograma da sequência metodológica utilizada no teste de toxicidade.

Figura 3.4: Fluxograma da sequência metodológica utilizada no teste de toxicidade



As sementes foram incubadas por sete dias a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Uma avaliação qualitativa da fitotoxicidade foi realizada comparando-se os ensaios de toxicidade da solução aquosa, bruta e diluída, com o ensaio de toxicidade com a solução do corante tratada com processo foto-Fenton com luz artificial. Avaliou-se a germinação das sementes a partir do quinto dia (120 h) de incubação das sementes a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Mensurou-se a quantidade de sementes que sofreram protrusão e o alongamento das raízes, considerou-se germinação as sementes que possuíam raízes igual ou superior

a 2 mm, segundo descrito por BAYDUM (2012). A mesma metodologia para toxicidade foi utilizada para o efluente real, diluindo o efluente real nas mesmas porcentagens que a solução do corante foi diluída.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram obtidos com base no estudo de uma solução aquosa de 1000 mg.L^{-1} do corante vermelho Drimaren CL-5B, produzido no laboratório, e um efluente real, coletado em uma das lavanderias do Arranjo Produtivo Local (APL) do Agreste Pernambucano, na cidade de Caruaru.

O corante vermelho drimaren CL-5B foi escolhido pelo fato de ser amplamente utilizado na região. O efluente real é o efluente de entrada da estação de tratamento da lavanderia, o efluente é coletado antes de passar pelo tratamento físico-químico para posterior lançamento no Rio Ipojuca.

A solução do corante foi submetida a três processos: fotólise, reação com peróxido e luz branca artificial e reação com peróxido, ferro, luz branca artificial e luz solar (foto-Fenton). Enquanto que, o efluente real foi submetido apenas ao processo foto-Fenton com luz solar, este processo foi escolhido com base nos resultados obtidos para a solução do corante.

4.1. Caracterização da solução do corante

A solução do corante foi caracterizada de acordo com os valores de *pH*, concentração, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Os valores estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Caracterização da solução do corante

	<i>pH</i>	Concentração (mg.L^{-1})	DQO ($\text{mg de O}_2\text{.L}^{-1}$)	COT (mg de C.L^{-1})
Solução do corante	3,23	1000	1736,3	213,0

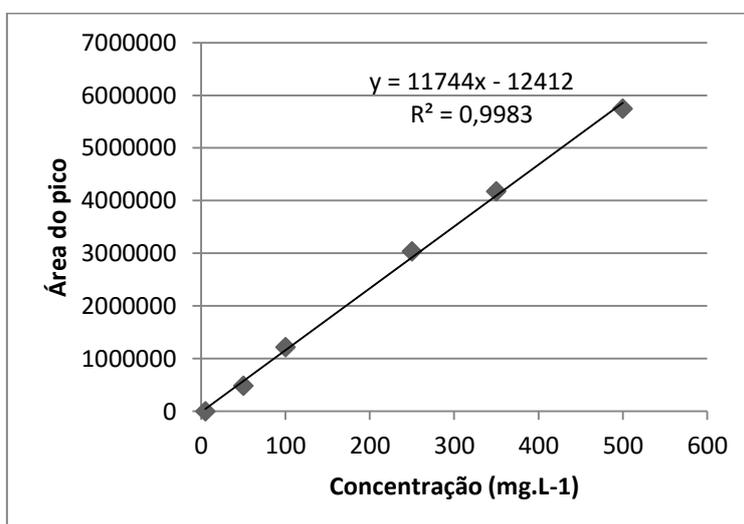
4.2. Curva Analítica do Corante por Cromatografia

Os dados da curva analítica para o corante vermelho drimaren CL-5B, o qual está apresentado na Figura 4.1, e seus respectivos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) encontram-se representados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dados analíticos para o corante vermelho drimaren CL-5B

Analito	Equação da reta	(R)	LD (mg.L ⁻¹)	LQ (mg.L ⁻¹)	Faixa (mg.L ⁻¹)
Corante Vermelho	A=11744*C – 12412	0,999	0,043	0,130	5-500

Foi construída uma curva analítica (Figura 4.1) visando quantificar a degradação do corante. O eixo das abscissas representa as concentrações e o eixo das ordenadas representa a área do pico do cromatograma.

Figura 4.1: Curva analítica para quantificação da degradação da solução do corante pelo processo foto-Fenton por cromatografia.

O coeficiente de correlação linear (R) obtido para curva analítica foi igual a 0,999, mostrando que existe uma correlação de 99,9% entre os valores preditos (concentração) e os valores esperados (área do pico do cromatograma). Os valores da média, desvio padrão e coeficiente de variação estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Cálculo da média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos dados obtidos na construção da curva de calibração.

Concentração (mg.L⁻¹)	5	50	100	250	350	500
Determinação 1	1969	468505	1188105	3014922	4195440	5794104
Determinação 2	2133	494241	1226880	3043482	4183014	5747541
Determinação 3	2275	494241	1239422	3045530	4151671	5700405
Média	2125,7	485662,3	1218136	3034645	4176708	5747350
DP	153,1	14858,7	26752,7	17111	22555,5	46849,8
CV	7%	3%	2%	1%	1%	1%

Os coeficientes de variação para as respectivas concentrações estão variando de 1-7%, este resultado indica uma baixa variabilidade em relação à média.

4.3. Experimento de Degradação da Solução do Corante por Fotólise

Com a finalidade de avaliar a degradação da solução do corante, realizou-se um experimento de fotólise no reator de bancada apresentado na Figura 3.3. A solução do corante exposta à intensidade luminosa de três lâmpadas fluorescentes com potência de 20 W por 90 minutos. Qualitativamente, observou-se que não houve nenhuma alteração da cor da solução do corante, sendo descartada a fotólise como tratamento para a solução do corante estudada.

Segundo Tsui *et al.* (2001), a fotólise direta da maioria dos corantes das indústrias têxteis pode ser difícil ou muito lenta, pois tais compostos são resistentes à degradação por UV. Uma avaliação da fotólise do corante ácido vermelho 8 em diferentes concentrações foi realizada por Faber (2010), o teste foi realizado com as concentrações de 1×10^{-4} mol.L⁻¹, 5×10^{-5} mol.L⁻¹ e 1×10^{-5} mol.L⁻¹. Ele constatou que a degradação do corante diminuiu com o aumento da concentração. Vale salientar que neste trabalho, a concentração do corante é 100 vezes maior, o que justifica a ineficiência da fotólise. Observada a ineficiência na degradação pela fotólise, novo experimento foi realizado, adicionando-se peróxido de hidrogênio a solução do corante e, em seguida, o mesmo foi exposto à luz por tempo determinado.

4.4. Experimento de Degradação da Solução do Corante por Peróxido e Luz

O efeito da degradação da solução do corante foi avaliado num experimento que utilizou apenas o peróxido de hidrogênio e a luz. Neste experimento, o tempo reacional foi de 60 minutos e a concentração de peróxido foi de $6,70 \text{ mmol.L}^{-1}$, conforme dados da Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Degradação em triplicata da solução do corante por 1 h com peróxido ($750 \mu\text{L}$) e luz na ausência de ferro

Amostras	Degradação (%)
1.1	9,70
1.2	9,70
1.3	8,70

O resultado do experimento com peróxido e UV, mostra que o processo de degradação foi ineficiente, com menos de 10% de degradação. Esse resultado é compatível com o ensaio para investigar a remoção de cor. Conforme está demonstrado na Figura 4.2, a coloração das amostras após o tratamento permanece praticamente inalterada.

Figura 4.2: Tratamento da solução do corante com peróxido, luz e tempo reacional de 1 h



Constatada a ineficiência dos processos de fotólise, isoladamente, e do uso de peróxido e irradiação UV, um novo experimento foi realizado, no qual a solução do corante foi tratada pelo processo foto-Fenton com luz fluorescente branca utilizando o reator apresentado na Figura 3.3.

4.5. Experimento de Degradação do Efluente por Foto-Fenton com Luz Artificial

Nos ensaios 1, 2, 3 e 4, com 90 minutos de exposição à luz, observa-se, qualitativamente, intensa remoção da cor. Enquanto nos ensaios 5, 6, 7 e 8, os

quais foram realizados com 30 minutos de exposição à luz, observa-se redução parcial da cor vermelha, deixando as amostras com um tom alaranjado. Todos os ensaios realizados com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ (ensaios de 1 a 8) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (ensaios 1.1 a 1.3) estão apresentados na Figura 4.3.

Figura 4.3: Comparação dos ensaios quanto à degradação da solução do corante após tratamento com o processo foto-Fenton com luz artificial



Após a realização dos ensaios, a quantidade de peróxido residual foi medida com fitas colorimétricas (Test Peróxidos – Merck -1.1000L0001), que modificam a cor de acordo com a quantidade de peróxido. Foi verificado que em todos os ensaios a quantidade de peróxido residual ficou em torno de 30 mg.L^{-1} . Deste modo, decidiu-se realizar outro experimento reduzindo a quantidade de peróxido pela metade e aumentando o tempo em 30 minutos para todos os ensaios. Porém, já nos primeiros ensaios, os resultados não foram satisfatórios, pois uma coloração muito intensa foi observada mesmo no nível superior de concentração de peróxido e tempo utilizados. Desta maneira, as condições do experimento inicial foram mantidas, uma vez que um dos objetivos deste trabalho, a redução de cor do corante, não foi atingida nas novas condições experimentais, conforme a Figura 4.4.

Figura 4.4: Ensaios 1, 2 e 3 (a) antes da diminuição de peróxido e aumento no tempo e (b) depois da diminuição de peróxido e aumento no tempo.



Segundo Nogueira (2000), o processo foto-Fenton requer pH para reação na faixa de 3-4. O pH da solução do corante foi medido em 3,23, dentro

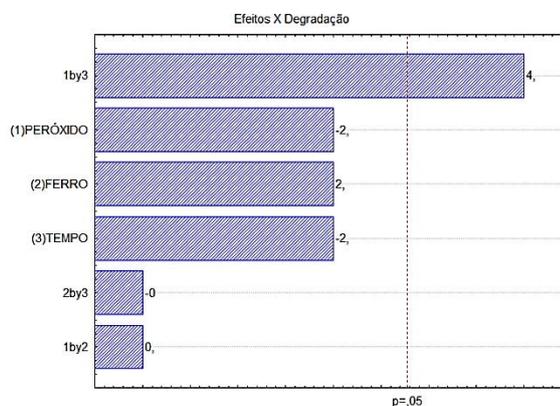
da faixa de pH ideal para reação foto-Fenton. Os resultados dos ensaios, seguindo o planejamento fatorial, estão representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultado da degradação e mineralização da solução do corante após o processo foto-Fenton com luz artificial

Ensaio	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	Ferro (mol.L ⁻¹)	Tempo (minutos)	Degradação (%)	Redução de COT (%)
1	8,04	0,286	90	99,2	73,97
2	5,36	0,286	90	99,0	74,33
3	8,04	0,143	90	99,2	72,85
4	5,36	0,143	90	99,1	72,27
5	8,04	0,286	30	99,0	51,63
6	5,36	0,286	30	99,1	41,07
7	8,04	0,143	30	99,1	51,68
8	5,36	0,143	30	99,1	59,65

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 foram analisados usando o programa *Statistica*[®]. O efeito dos fatores sobre a degradação foi analisado com base no gráfico de Pareto que está apresentado na Figura 4.5.

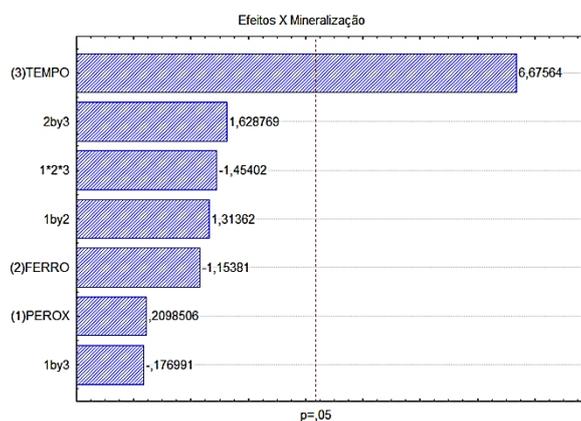
Figura 4.5: Gráfico de Pareto – análise dos efeitos dos fatores sobre a degradação do corante após tratamento foto-Fenton com luz artificial, quantificação por cromatografia.



A análise do gráfico de Pareto indica que, considerando 95% de confiança, a variação nos níveis para os fatores isoladamente não tem significância estatística para a resposta do modelo. No entanto, observa-se interação, com significância estatística, para os fatores tempo e concentração de peróxido.

Quanto à mineralização da solução do corante, medida com base no carbono orgânico total, o fator tempo foi o que mais influenciou após tratamento com processo foto-Fenton com luz artificial, conforme a Figura 4.6.

Figura 4.6: Gráfico de Pareto para análise dos efeitos dos fatores sobre a mineralização do corante após tratamento foto-Fenton com luz artificial



Destas análises, infere-se que o fator tempo é importante, tanto para a mineralização do corante, sendo considerado isoladamente; quanto para a degradação do mesmo, desta vez, em associação com a concentração do peróxido de hidrogênio.

4.6. Redução da Demanda Química de Oxigênio da Solução do Corante Após o Tratamento com o Processo Foto-Fenton com Luz Artificial

O resultado da redução da DQO foi obtido a partir da melhor condição experimental em termos da mineralização, ou seja, o ensaio 2, o qual apresentou valor de 73,34% de redução de DQO. Os valores de DQO da solução bruta e tratada estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultado da DQO para a solução do corante bruta e tratada

Amostra	DQO (mg de O ₂ / L)	Redução da DQO
Solução bruta	1763,4	73,34%
Solução tratado	470,0	

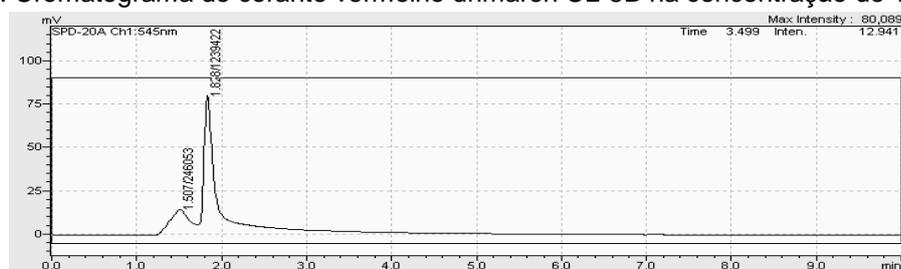
Ribeiro (2009) utilizou o planejamento fatorial 2² para investigar e otimizar a remoção de DQO em um efluente da indústria têxtil após o

tratamento biológico aeróbio. As variáveis estudadas foram a DQO inicial e a relação entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e Ferro II, sendo observada redução de DQO da ordem de 37 a 68%.

4.7. Estudo Cromatográfico da Degradação por Foto-Fenton com Luz Artificial

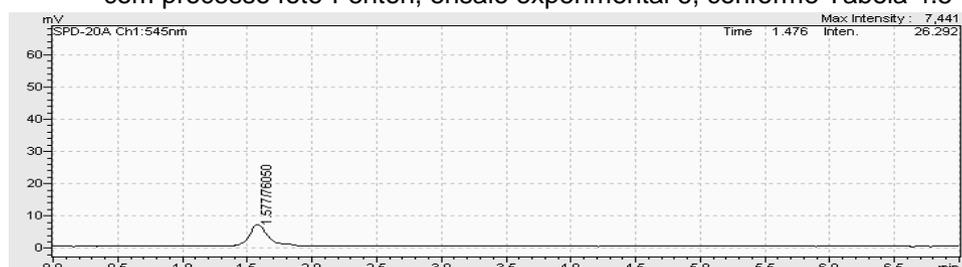
A degradação do corante foi quantificada por cromatografia, o tempo de retenção observado para o corante foi de 1,82 minutos e o tempo de análise foi de 7 minutos, exceto no cromatograma da Figura 4.7, no qual o tempo foi de 10 minutos. O cromatograma para a concentração de 100 ppm da curva analítica está representado na Figura 4.7. O corante analisado é um corante comercial e foi cedido pelo proprietário da lavanderia estudada, o mesmo apresenta impureza que pode ser constatada no primeiro pico do cromatograma com tempo de retenção de 1,5 minuto. A referida impureza não foi investigada neste trabalho.

Figura 4.7: Cromatograma do corante vermelho drimaren CL-5B na concentração de 100 ppm



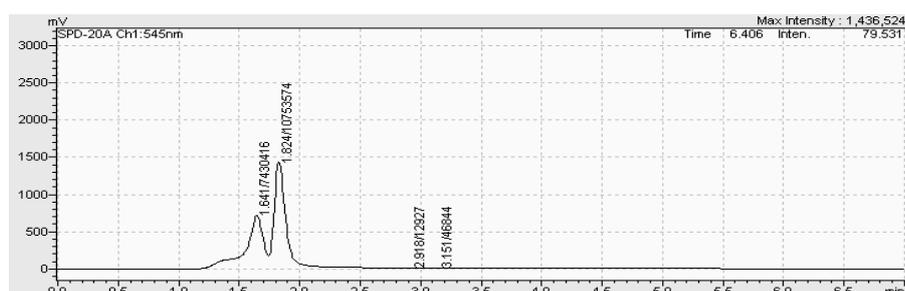
Após o tratamento com o processo foto-Fenton, usando luz artificial, o pico do corante desaparece (Figura 4.8), o que indica a degradação do corante pelo processo estudado.

Figura 4.8: Cromatograma do corante vermelho drimaren CL-5B (1000 ppm) após tratamento com processo foto-Fenton, ensaio experimental 6, conforme Tabela 4.5



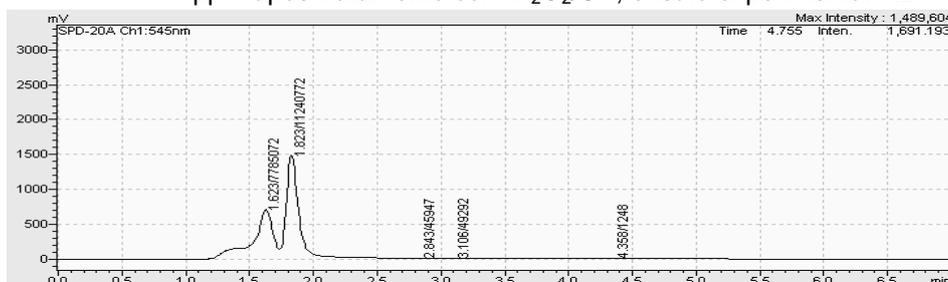
Os cromatogramas representados nas Figuras 4.9 e 4.10 mostram que nos ensaios 1.1 e 1.2, conforme Tabela 4.4 e Figura 4.3, nos quais a solução do corante foi submetida ao tratamento apenas com peróxido e luz, sem a adição de ferro. Nota-se que o pico atribuído ao corante permanece inalterado, comprovando a não degradação.

Figura 4.9: Cromatograma do corante vermelho drimaren CL-5B na concentração de 1000 ppm após tratamento com H_2O_2/UV , ensaio experimental 1.1



O tratamento com peróxido e luz mostra-se ineficiente na remoção da cor da solução do corante, pois o ferro é um fator importante e atua como catalisador (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

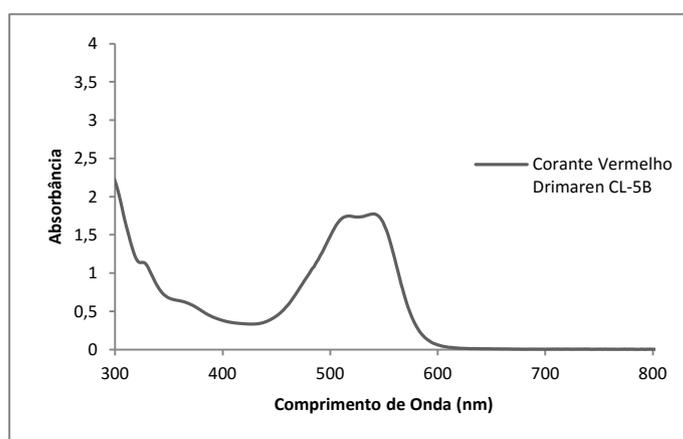
Figura 4.10: Cromatograma do corante vermelho drimaren CL-5B na concentração de 1000 ppm após tratamento com H_2O_2/UV , ensaio experimental 1.2



4.8. Análise da Degradação por Espectrofotometria da Solução do Corante Submetida ao Processo Foto-Fenton com Luz Artificial

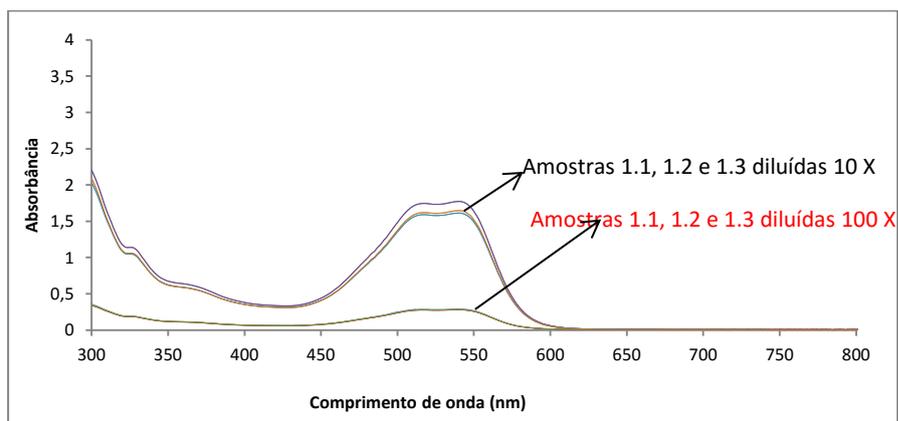
O corante vermelho drimaren CL-5B possui espectro de absorção na região visível, com máxima absorção em 545 nm, o espectro foi obtido do espectrofotômetro (*Genesys 10s UV-VIS, Thermo*), conforme a Figura 4.11.

Figura 4.11: Espectro de UV-vis do corante vermelho drimaren CL-5B



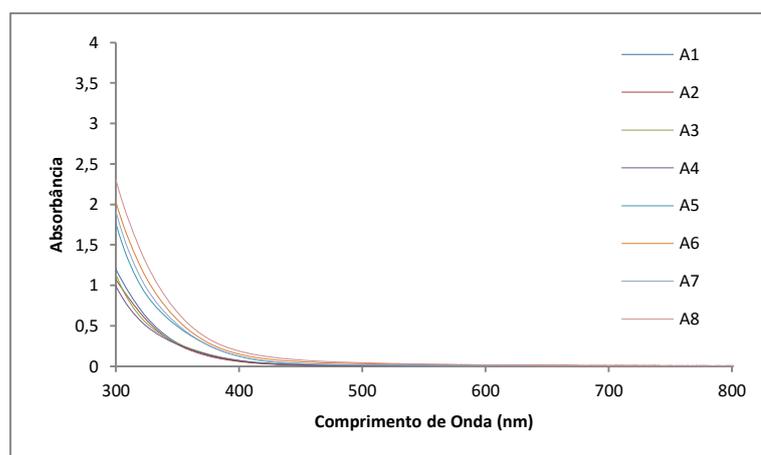
As amostras 1.1, 1.2 e 1.3 submetidos ao experimento com H_2O_2/UV , tiveram que ser diluídos para obtenção de seus espectros de UV-vis, pois a intensa coloração vermelha permaneceu mesmo após o tratamento, sugerindo uma concentração bastante alta do corante e a necessidade de diluição. Este resultado comprova que a ausência do ferro (catalisador) não permite a degradação do corante no tempo máximo de 90 minutos e que isto é um indicativo de que a estrutura química do corante não foi afetada no tratamento com peróxido e luz, isto é corroborado pelas Figuras 4.2 e 4.12.

Figura 4.12: Espectros de UV-Vis das amostras tratadas com H₂O₂/UV.



Após o tratamento com o processo foto-Fenton com luz artificial, os espectros UV/Vis de cada amostra foram obtidos, a fim de avaliar a intensidade do sinal no comprimento de onda de máxima absorção (Figura 4.13).

Figura 4.13: Espectros de UV-vis das amostras após tratamento, scan de 300-800 nm



A inspeção visual dos espectros indica significativa redução na intensidade da banda em 545 nm, comprovando a degradação do corante. Aplicando os valores obtidos na curva analítica apresentada na Figura 4.14, foi possível determinar o percentual de degradação do corante em cada caso. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

Figura 4.14: Curva analítica para quantificação da degradação da solução do corante pelo processo foto-Fenton por espectrofotometria.

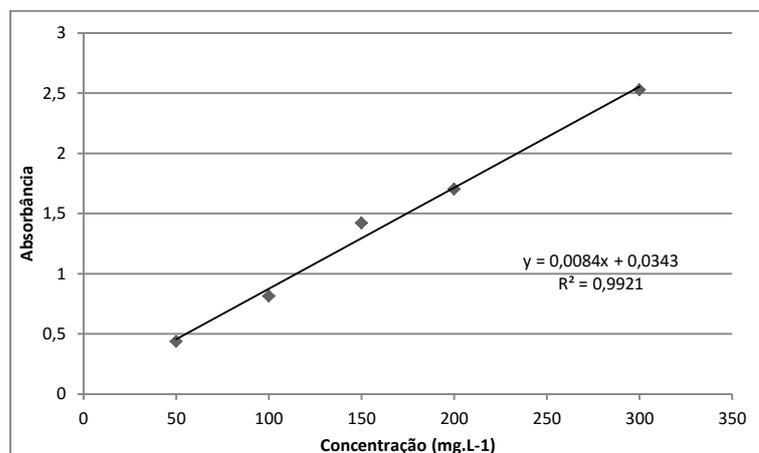
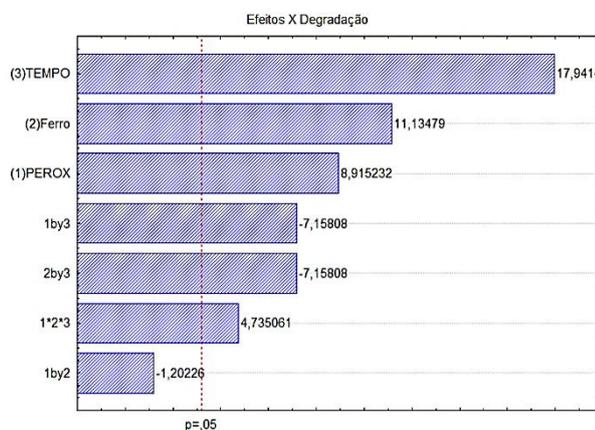


Tabela 4.7: Quantificação por espectrofotometria da degradação da solução do corante após tratamento pelo processo foto-Fenton com luz artificial

Amostras	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	Ferro (mol.L ⁻¹)	Tempo (min.)	Degradação do Corante (%)
1	8,04	0,286	90	61,11
2	5,36	0,286	90	59,68
3	8,04	0,143	90	59,08
4	5,36	0,143	90	59,56
5	8,04	0,286	30	58,85
6	5,36	0,286	30	56,11
7	8,04	0,143	30	55,51
8	5,36	0,143	30	49,56

O efeito dos fatores sobre a degradação da solução do corante foi analisado com base no gráfico de Pareto que está apresentado na Figura 4.15.

Figura 4.15: Análise dos efeitos dos fatores sobre a degradação do corante após tratamento foto-Fenton com luz artificial, quantificação por espectrofotometria

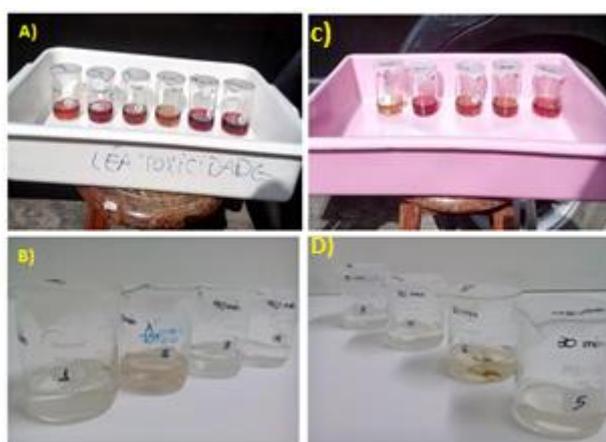


A análise do gráfico da Figura 4.15 permite verificar que todos os fatores foram significativos na quantificação por espectrofotometria, sendo o tempo, o mais significativo dos fatores em nível de confiança de 95%. Observa-se que as interações entre os fatores são significativas em nível de confiança de 95%, sendo as interações mais importantes, ferro e peróxido e a interação entre o peróxido e o tempo. Apenas a interação entre as concentrações do peróxido e do ferro, não apresentou significado estatístico.

4.9. Experimento de Degradação do Corante por foto-Fenton com Luz Solar

A solução do corante também foi submetida ao processo foto-Fenton com luz solar. Através de um Luxímetro (HM-1339) mediu-se a intensidade luminosa da luz do reator, obtendo um resultado de aproximadamente 400 lux, enquanto para radiação solar foi obtido um valor de 1600 lux, num horário próximo ao meio-dia. O experimento foto-Fenton com luz solar está apresentado na Figura 4.16.

Figura 4.16: Degradação da solução do corante pelo processo foto-Fenton com luz solar, A) e C) Início do experimento, B) e D) Após 90 minutos de experimento



Em termos qualitativos, observa-se na Figura 4.16 que a degradação da solução do corante foi bem intensa após o tratamento com o processo foto-Fenton com luz solar. Em termos quantitativos, obteve-se uma redução de 91,8% da coloração. Vale salientar que a remoção de cor é um parâmetro

importante para o tratamento de efluentes têxteis, o objetivo foi alcançado para efluente utilizado, uma vez que o corante selecionado pertence a uma classe muito utilizada no beneficiamento de jeans, em função da sua boa capacidade de fixação no tecido.

4.10. Quantificação da Degradação do Corante Após Processo foto-Fenton com luz Solar

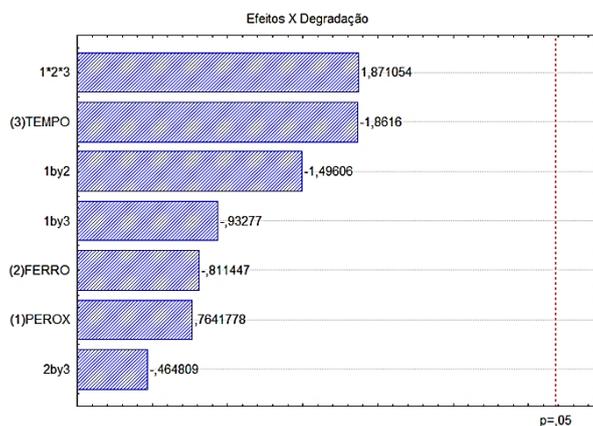
A solução do corante submetida ao tratamento por foto-Fenton com luz solar foi quantificado diretamente por espectrofotometria e não por cromatografia, devido ao baixo custo e simplicidade da técnica espectrofotométrica, pois custo da técnica implica diretamente na aplicação do método por parte das lavanderias do Arranjo Produtivo Local (APL) do agreste pernambucano. A Tabela 4.8 apresenta o planejamento fatorial para verificar uma boa condição experimental para o tratamento da solução aquosa com o processo foto-Fenton com luz solar. Observou-se um pequeno aumento na degradação. A luz solar é mais indicada pelo barateamento do custo do processo. Vale salientar que a intensidade luminosa foi mensurada com luxímetro, sendo a intensidade da luz solar de 1600 lux e a intensidade da luz artificial de 400 lux. Neste experimento com luz solar também foi avaliada a mineralização da solução do corante, sendo a degradação máxima obtida de 95,15 % e a redução máxima de COT de 94,12%. Neste experimento, o valor de peróxido residual ficou em torno de 25 ppm.

Tabela 4.8: Quantificação por espectrofotometria da degradação da solução do corante após processo foto-Fenton com luz Solar

Amostras	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	Ferro (mol.L ⁻¹)	Tempo (min.)	Degradação do corante (%)	Redução de COT (%)
1	7,14	0,286	90	62,77	91,74
2	1,79	0,286	90	61,46	94,12
3	7,14	0,143	90	68,49	93,01
4	1,79	0,143	90	71,94	87,41
5	7,14	0,286	30	71,58	87,76
6	1,79	0,286	30	82,18	79,42
7	7,14	0,143	30	95,15	73,87
8	1,79	0,143	30	63,01	88,91

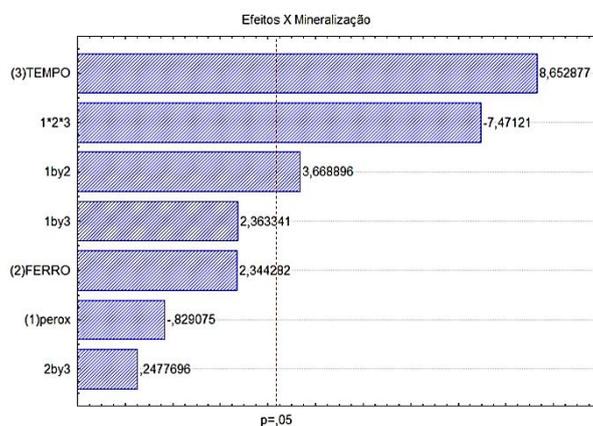
Uma análise mais detalhada destes dados referentes à degradação e à mineralização foi realizada com base nos gráficos de Pareto representados pelas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

Figura 4.17: Análise dos efeitos dos fatores sobre a degradação do corante após tratamento foto-Fenton com luz solar, quantificação por espectrofotometria.



Os efeitos principais e as interações entre os fatores não são estatisticamente significativos em nível de 95 % de confiança para o tratamento da solução do corante com luz solar, conforme apresentado pela Figura 4.17, os resultados obtidos foram superiores a 63% e superiores aos valores obtidos pelo tratamento com luz artificial. Os efeitos principais dos fatores e as interações foram novamente avaliados no mesmo planejamento, tendo como variável resposta a redução do carbono orgânico total, os dados estão apresentados na Figura 4.18.

Figura 4.18: Análise dos efeitos dos fatores sobre a mineralização do corante após tratamento foto-Fenton com luz solar, quantificação por espectrofotometria.



Os resultados da mineralização após o tratamento foto-Fenton com luz solar foram mais significativos estatisticamente em relação à degradação pelo mesmo método, conforme a Figura 4.18. Observa-se que o efeito do fator tempo foi o mais significativo num nível de 95% de confiança, os demais fatores, ferro e peróxido, não foram significativos, mas a interação entre os três fatores possui significância estatística no nível de confiança de 95%. A mineralização máxima obtida para o tratamento foto-Fenton com luz solar para a solução do corante foi de 94,12%.

Quanto à redução da demanda química de oxigênio (DQO), obteve-se uma redução de 86,30%, conforme Tabela 4.9. Este valor encontra-se de acordo com a legislação vigente em conformidade pelo estabelecido pela CPRH. O padrão de remoção considerado para DQO é a Norma Técnica n. 2001 (Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos Industriais) da Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), na qual, legisla como sendo 80 % o percentual de remoção de afluente de carga orgânica no tratamento de efluente da indústria têxtil.

Tabela 4.9: DQO (mg de O₂.L⁻¹) para a solução do corante bruta e tratada com processo foto-Fenton solar

Análise/ amostra	DQO mg de O₂/L	Remoção (%)
Solução Bruta	1736,3	-
1	237,8	86,30
2	1211,5	30,23
3	256,5	85,23
4	324,0	81,34
5	1014,0	41,60
6	1092,7	37,07
7	346,5	80,04
8	711,5	59,02

A demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para efluentes têxteis possuem valores de 1135 mg O₂/L e 380 mg O₂/L, respectivamente. Os valores se justificam pelo elevado teor de compostos orgânicos como, por exemplo, amido, goma, ácido acético, corantes, sabões e detergentes (SANTOS, 2006).

4.11. Teste de Toxicidade Para a Solução do Corante Após Tratamento com o Processo Foto-Fenton com Luz Artificial

A análise do planejamento fatorial indicou que a melhor condição para as amostras foi 600 μL de peróxido de hidrogênio, 2 mg de sulfato ferroso heptaidratado ($0,286 \text{ mol.L}^{-1}$ de ferro) e 90 minutos de exposição à luz, na qual foi observada redução de COT de 74, 33 %, conforme ensaio 2 da Tabela 4.5. Portanto, essa condição foi utilizada nas amostras. A Tabela 4.10 apresenta os resultados da germinação das sementes.

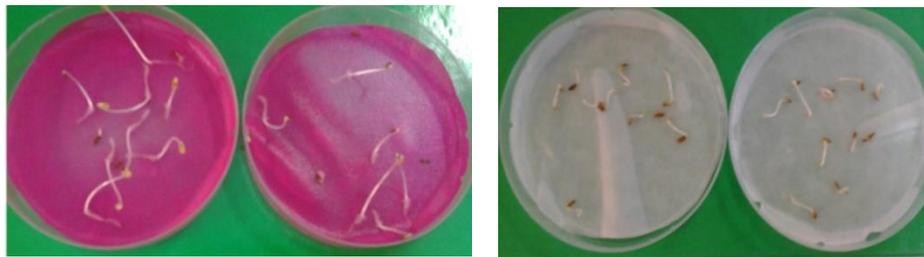
Tabela 4.10: Teste de germinação (número médio de sementes que germinaram) e de crescimento radicular (em cm).

Semente	H ₂ O	AT*	PT**1%	PT3%	PT30%	PT100%
Germinação	8,0	7,5	10,0	10,0	10,0	0,0
Crescimento radicular (cm)	2,2	1,8	2,3	2,1	1,3	0,0

*AT - Antes do tratamento; ** PT – Pós-tratamento

Verifica-se, na Tabela 4.10, que a germinação pós-tratamento, quando as concentrações de efluente eram iguais a 1, 3 e 30%, foi superior a observada para o controle negativo (água destilada), indicando que os subprodutos da degradação não possuem toxicidade para impedir a germinação das sementes de alface nas concentrações testadas. No entanto, quando a amostra foi o efluente bruto (100%), nenhuma semente germinou, indicando a necessidade de diluição para minimizar o efeito tóxico. O crescimento radicular do efluente antes do tratamento foi menor que o crescimento observado para o controle negativo. Os ensaios contendo 1 e 3 % de efluente mostraram redução na toxicidade frente às sementes de alface, uma vez que apresentaram valores próximos ao observado para o controle negativo. No entanto, o crescimento médio diminuiu nas concentrações mais altas, indicando que os subprodutos formados, quando mais concentrados, interferem no crescimento e na germinação das sementes. O crescimento radicular das sementes no efluente antes e após o tratamento é mostrado na Figura 4.19.

Figura 4.19: Teste de toxicidade com semente de alface. À esquerda, efluente bruto e, à direita, efluente tratado.



Uma análise mais detalhada foi realizada com base no índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG), conforme descrito pelas equações 1 e 2. Estes dados são apresentados na Tabela 4.11 e na Figura 4.20.

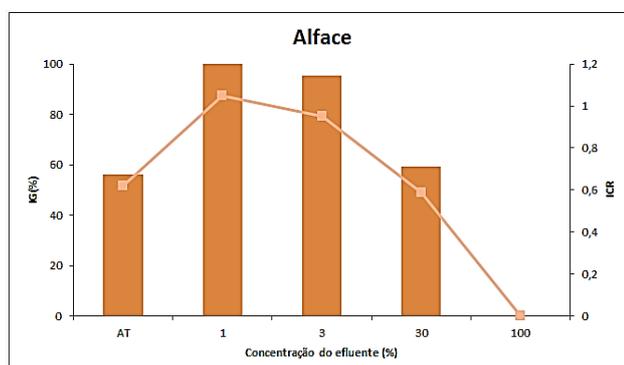
Tabela 4.11: Valores do IG (%) e ICR para sementes de alface *Lactuca Sativa* após tratamento da solução do corante com o processo foto-Fenton.

Amostra	ICR	IG (%)
AT*	0,62	56,00
PT**1%	1,05	105,18
PT3%	0,95	95,24
PT30%	0,59	59,21
PT100%	0,00	0,00

AT - Antes do tratamento; ** PT – Pós-tratamento

Com base nos dados da Tabela 4.11, foi possível elaborar o gráfico apresentado na Figura 4.20.

Figura 4.20: Relação gráfica entre os valores do IG (%) e o ICR para as sementes de alface



A análise da Figura 4.20 permite verificar que, para as sementes de alface, ocorre melhor germinação e maior crescimento radicular após o

tratamento do efluente. O gráfico mostra que a partir da concentração de 1% ocorre diminuição tanto da germinação quanto do crescimento radicular, embora em 30% a germinação seja considerada ótima, segundo a ASTM (2003). Entretanto, vale salientar que o efluente quando lançado ao corpo hídrico sofre diluição, assemelhando-se as condições dos testes toxicológicos e com as concentrações dos efluentes inferiores a 100%, o crescimento radicular assemelha-se ao do controle negativo.

4.12. Resultados Obtidos Para o Efluente Real Após Tratamento com Processo Foto-Fenton com Luz Solar

Após analisar os resultados com a solução aquosa do corante vermelho Drimaren CL-5B, um efluente real de entrada, coletado de uma lavanderia de jeans na cidade de Caruaru, foi analisado quanto à remoção de cor, redução de turbidez, degradação e susceptibilidade ao tratamento com o processo foto-Fenton Solar. O efluente de entrada é o efluente coletado antes de entrar na estação de tratamento da lavanderia para ser submetido ao tratamento físico-químico, conforme a Figura 4.21.

Figura 4.21: Tanque de armazenagem onde o efluente real foi coletado



Observa-se, na Figura 4.21, o aspecto do efluente real, a coloração intensa é oriunda de uma mistura de corantes e outras substâncias. Ao ser submetido ao tratamento por processo oxidativo avançado, mas precisamente o processo foto-Fenton com luz solar, o efluente real teve coloração e turbidez reduzida. A remoção de cor ocorreu em todas as amostras, conforme pode ser observado na Figura 4.22. A remoção da cor azulada do béquer central,

indicando a eficiência do tratamento proposto, no que concerne à remoção da cor do efluente de entrada da lavanderia escolhida.

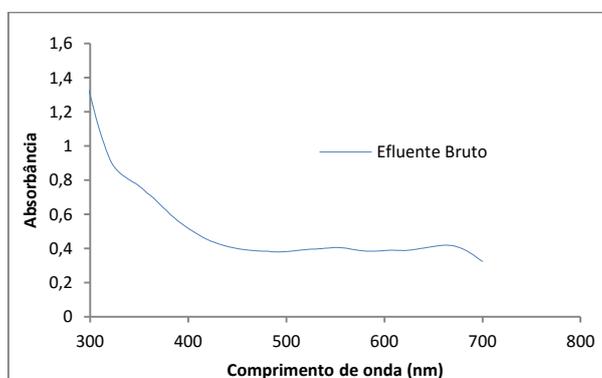
Figura 4.22: Resultado da degradação do efluente real pelo processo foto-Fenton



4.12.1. Análise da Degradação por Espectrofotometria do Efluente Real Após Tratamento com Processo Foto-Fenton com Luz Solar

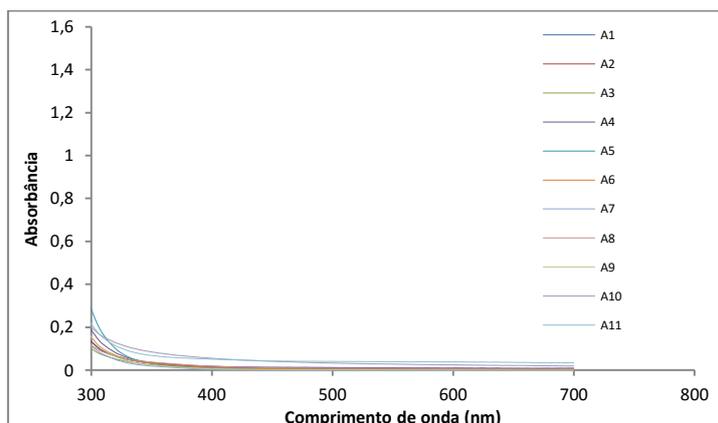
A degradação do efluente real foi analisada por espectrofotometria (espectrofotômetro *Genesys 10s UV-VIS, Thermo*), o espectro de absorção do efluente real antes do tratamento com processo foto-Fenton com luz solar está apresentado na Figura 4.23.

Figura 4.23: Espectro de absorção do efluente bruto



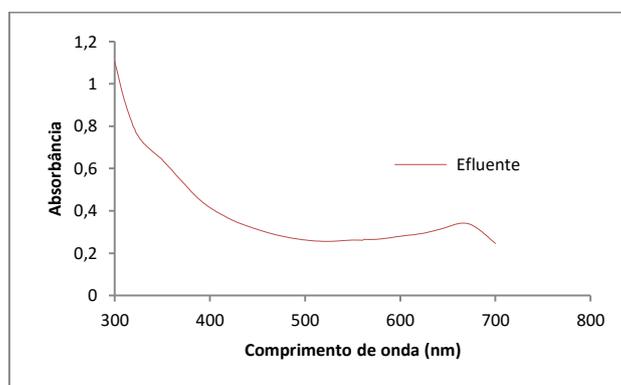
As amostras do planejamento fatorial foram analisadas por espectrofotometria, observou-se uma significativa redução na intensidade de absorbância, indicando a degradação de compostos no efluente real. Os espectros de absorção dos ensaios experimentais encontram-se representados na Figura 4.24.

Figura 4.24: Espectro de absorção das amostras após tratamento foto-Fenton com luz solar



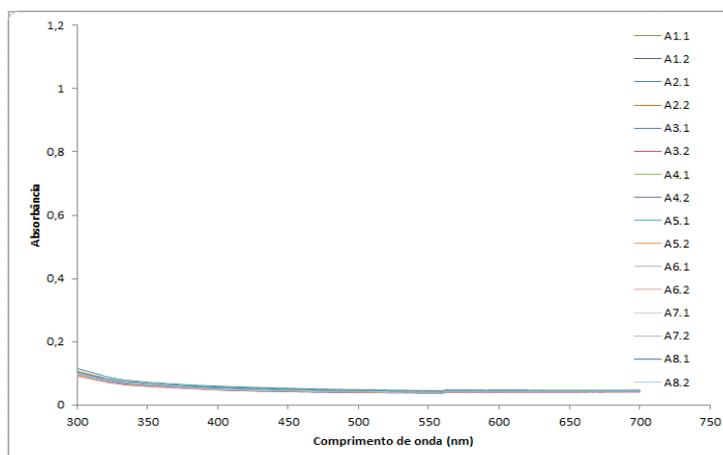
O efluente real foi coletado, novamente, cinco meses depois da primeira coleta, e submetido aos mesmos testes espectrofotométricos, a fim de verificar a reprodutibilidade do tratamento com o processo foto-Fenton com luz solar. Neste novo teste, um planejamento fatorial 2^3 foi realizado, em duplicata, e a redução da absorbância das amostras do efluente bruto e tratado foi analisada usando o espectrofotômetro (*Genesys 10s UV-VIS, Thermo*). Os espectros são apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26.

Figura 4.25: Espectro de absorção do efluente bruto da segunda coleta



Observa-se no espectro de absorção do efluente bruto da segunda coleta, uma absorção na região do visível em torno de 660 nm, correspondente a cor azul do corante azul drimaren turquesa CLB, numa maior intensidade daquela observada no primeiro efluente coletado, o qual possuía a mesma cor e o mesmo corante citado (Figura 4.23). Os espectros de absorção para tratamento do efluente da segunda coleta estão apresentados na Figura 4.26.

Figura 4.26: Espectro de absorção em duplicata do efluente bruto da segunda coleta após tratamento foto-Fenton com luz solar



4.12.2. Caracterização do Efluente Real Pós-Tratamento

O efluente real foi submetido às mesmas condições experimentais da solução do corante quando submetido ao processo foto-Fenton com luz solar (Tabela 4.8). Na Tabela 4.12 são apresentados os resultados com respeito à redução de DQO, turbidez, COT e cor.

Tabela 4.12: Resultados do Efluente Real Antes e Depois do Tratamento Foto-Fenton com Luz Solar

Efluente	Amostras	Redução (%)			
		DQO	Turbidez	COT	Cor
Bruto da Lavanderia	—	35,48*	4,92*	-	-
	1	64,44	98,46	20,40	87,62
	2	69,82	97,60	36,71	88,12
	3	69,28	97,04	41,99	89,11
Tratado por Foto-Fenton	4	67,14	84,26	24,37	85,89
	5	16,06	94,43	35,83	87,13
	6	53,87	94,59	42,99	88,12
	7	52,62	95,57	40,13	89,60
	8	76,77	94,75	70,23	87,13

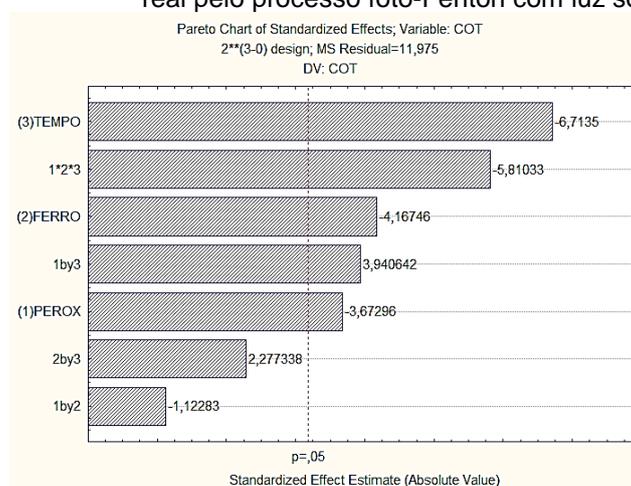
* Resultados observados para o tratamento desenvolvido atualmente na lavanderia.

O tratamento proposto para o efluente real com o processo foto-Fenton com luz solar permitiu remover de 84,26 a 98,46% de turbidez; de 85,89 a 89,60% de cor; de 52,62 a 76,77% de DQO; e de 20,40 a 70,23 % de COT. O valor de redução da DQO de 16,06%, na amostra 5, foi um resultado anômalo,

o qual pode ser explicado pela presença de particulados orgânicos oriundos do processo de beneficiamento. A presença destes particulados contribuiu para flutuações nos valores de DQO, o que poderia ser amenizado com filtração, uma vez que nas amostras sintéticas, com ausência de particulados, os valores de DQO variaram menos e foram bem maiores que os valores do efluente real. Avaliou-se a DQO e a turbidez do efluente da lavanderia após o tratamento físico-químico. A Tabela 4.12 mostra que as reduções destes parâmetros pelo processo proposto pela lavanderia são inferiores ao tratamento pelo processo foto-Fenton com luz solar. Enquanto a lavanderia reduz apenas 4,92% de turbidez, o processo proposto reduz 98,46%. Em relação à DQO, a lavanderia reduz 35,48%, enquanto o processo foto-Fenton remove em torno de 70%. Os autores Lucas e Peres (2006) mostraram que na oxidação de corantes têxteis pelo processo foto-Fenton, os valores de degradação são superiores aos valores de mineralização, representados pelo COT.

A degradação do efluente real pelo processo foto-Fenton com luz solar foi avaliada, estatisticamente, com a ajuda do programa *Statistica*[®]. A variável de resposta utilizada foi o resultado da mineralização pelo carbono orgânico total (COT). Um planejamento fatorial igual ao da Tabela 4.12 foi realizado para avaliar o grau de mineralização após o tratamento. Para avaliar os efeitos dos fatores e a interação destes efeitos, utilizou-se um gráfico de Pareto para apresentar os dados, conforme a Figura 4.25.

Figura 4.25: Gráfico de Pareto – Efeitos das variáveis estudadas no tratamento do efluente real pelo processo foto-Fenton com luz solar



Os efeitos do tempo, da concentração de ferro e da concentração de peróxido, bem como os efeitos da interação dos três fatores e a interação do peróxido com o tempo são significativos estatisticamente em relação à mineralização, num nível de confiança de 95%.

Como pode ser observado na Tabela 4.12, a lavanderia estudada só consegue reduzir 35,48% de DQO, enquanto neste trabalho a redução máxima para o efluente real foi de 76,77%. Em termos de turbidez, a lavanderia estudada só consegue reduzir 4,92%, enquanto neste trabalho a redução máxima de turbidez foi de 98,46%.

4.12.3. Análise da Toxicidade do Efluente Real Tratado com Processo Foto-Fenton Solar

O efluente real tratado com o processo foto-Fenton solar apresentou baixa toxicidade em relação aos bioensaios realizados com sementes de alface. O teste mostrou que as sementes germinaram no efluente *in natura* e no efluente diluído nas concentrações de 30%, 3% e 1%. Os dados do teste de toxicidade realizado para o efluente real estão dispostos na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Teste de germinação (número médio de sementes que germinaram) e de crescimento radicular (em cm).

Semente	H ₂ O	AT*	PT** 1%	PT3%	PT30%	PT100%
Germinação	9,0	0,0	7,5	10,0	8,0	9,0
Crescimento radicular (cm)	6,2	0,0	6,6	6,6	5,8	4,5

*AT - Antes do tratamento; ** PT – Pós-tratamento.

Verifica-se, na Tabela 4.13, que antes do tratamento do efluente real, nenhuma semente germinou, porém, em todas as concentrações, inclusive, no controle negativo, houve germinação de praticamente todas as sementes nos testes em duplicata. Um dado importante é que não há necessidade de diluição do efluente após tratamento, o efluente real tratado não apresenta toxicidade para o meio ambiente. Observa-se que na concentração de 100% do efluente tratado, houve uma diminuição no crescimento radicular, embora quase todas

as sementes tenham germinado, como foi constatado na Tabela 4.13. O crescimento radicular das sementes no efluente antes e após o tratamento é mostrado na Figura 4.26.

Figura 4.26: Germinação das sementes. À esquerda, efluente real tratado e, à direita, efluente real bruto.



A toxicidade do efluente real sem tratamento pode ser verificada na Figura 4.26, pois não houve germinação de nenhuma semente. Segundo Baydun (2012), considera-se germinação quando o crescimento radicular é superior a 2 cm. Uma análise mais detalhada do teste de toxicidade é feita na Tabela 4.14, a qual mostra o índice de crescimento relativo e o índice de germinação antes e após o tratamento.

Tabela 4.14: Valores de IG (%) e ICR para sementes de alface *Lactuca Sativa* após tratamento do efluente real com o processo foto-Fenton.

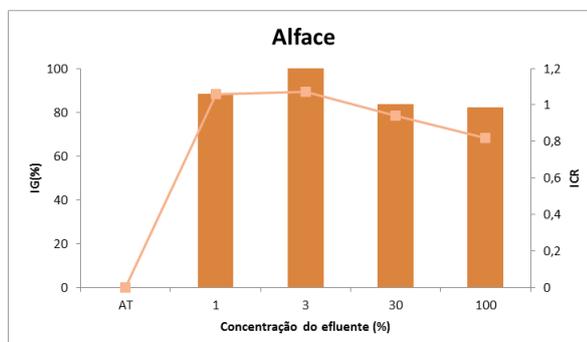
Amostra	ICR	IG (%)
AT*	0,00	0,00
PT** 1%	1,06	88,44
PT3%	1,07	118,92
PT30%	0,94	83,78
PT100%	0,82	82,09

*AT - Antes do tratamento; ** PT - Pós-tratamento

Os valores obtidos para o ICR e IG (%) estão apresentados na Tabela 4.14. Segundo Young (2012), valores de índice de germinação abaixo de 80% indicam inibição do crescimento, porém valores de índice de germinação apresentados na Tabela 4.14 são superiores a 80%, indicando que o tratamento aplicado ao efluente real não é tóxico para a variedade de semente

de alface utilizada. Com base nos dados da Tabela 4.14, foi realizada uma análise gráfica destes dados, conforme a Figura 4.27.

Figura 4.27: Relação gráfica entre os valores do IG(%) e o ICR para as sementes de alface



O gráfico apresentado na Figura 4.27 mostra que o efluente *in natura* é tóxico para semente *Lactuca Sativa*, o tratamento com o processo foto-Fenton reduziu a toxicidade do efluente tratado diluído e não diluído. Segundo a ASTM (2003) apud Andrade (2010), um índice de germinação superior a 55% é considerado ótimo. No teste realizado, todos os índices de germinação obtidos foram superiores a 80%. O resultado de toxicidade realizado com efluente real após tratamento com o processo foto-Fenton solar evidencia que o descarte num corpo hídrico não afetaria a vida aquática, devido à baixa toxicidade observada.

5. INOVAÇÃO

Os resultados obtidos com a aplicação do processo foto-Fenton motivaram o desenvolvimento de um produto de invenção intitulado “Fotorreator Solar de Fluxo Contínuo com Processo de Controle Hidroxilado (FFC-OH)”.

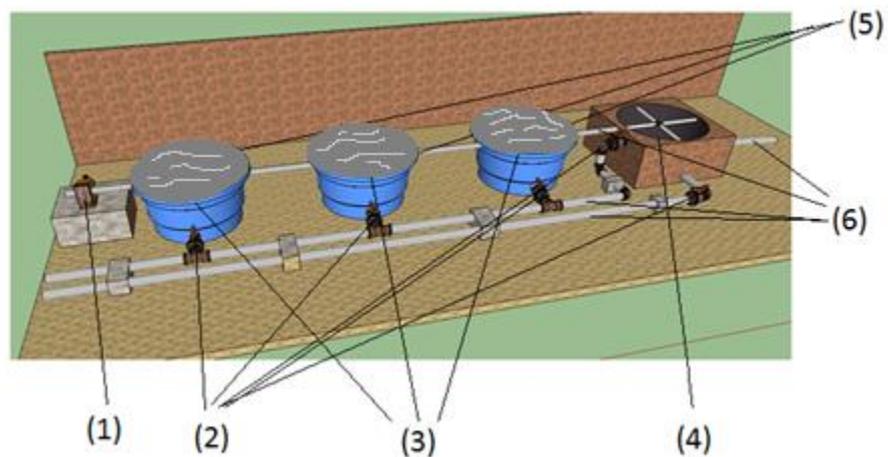
O pedido de patente de invenção, cujo número é BR102015002499-1, foi protocolado junto à DINE/INPI em 03 de fevereiro de 2015, e refere-se a um fotorreator solar para aplicação no setor têxtil, visando reduzir poluição ambiental gerada pelo lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores.

Os resultados obtidos nos ensaios foram para o efluente bruto. No caso do fotorreator idealizado, ele será utilizado para auxiliar os tratamentos convencionais das estações de tratamento das indústrias têxteis, de modo a reduzir parâmetros importantes como cor, turbidez, toxicidade e demanda química de oxigênio. Portanto, a projeção é que os resultados para o FFC-OH sejam ainda melhores que os dos resultados aqui apresentados.

O fotorreator solar consiste em um sistema de reatores acoplados em série, com fluxo contínuo de efluente e controle da vazão de fontes de hidroxila, proveniente da adição de peróxido de hidrogênio, que sofrem fotólise por irradiação solar e liberam os radicais hidroxilados que tem o papel oxidativo, com potencial de redução de 2,80 V. Por ser um oxidante forte, são capazes de oxidar e mineralizar a matéria orgânica em produtos menos tóxicos e agressivos ao meio ambiente, sobretudo no que tange a aplicação na indústria têxtil, com remoção de cor, turbidez, redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da toxicidade através da degradação de corantes. O modelo também permite a utilização conjunta de outros processos de tratamento como, por exemplo, o físico-químico, o que permite ao FFC-OH executar tratamento de polimento de efluentes, aumentando a eficiência do processo como um todo.

A invenção poderá ser mais bem compreendida através da seguinte descrição detalhada, em consonância com a Figura 5.1.

Figura 5.1: Vista em perspectiva do fotorreator solar desenvolvido. Componentes: bomba dosadora (1), registro de descarga (2), fotorreatores (2000L) (3), filtro de areia com retrolavagem (250 L) (4), tampas de acrílico (5) e tubulações de Policloreto de Vinila (PVC) (6). Imagem: Google Sketchup®



O fotorreator em questão ficará instalado em uma das lavanderias de *jeans* do Agreste pernambucano, em escala piloto, e será implantada com recursos privados. Os documentos referentes ao pedido de patente estão no apêndice I.

6. CONCLUSÃO

Com base nos estudos realizados neste trabalho pode-se concluir que:

- Os tratamentos com fotólise, peróxido e luz não foram eficientes na degradação da solução do corante estudada, tendo sido observado apenas 10% de degradação do corante.
- O processo foto-Fenton com luz artificial descoloriu a solução do corante no maior tempo de análise que foi de 90 minutos, obtendo-se degradação de 99% em todas as amostras, mineralização na faixa de 41 a 74% e redução de DQO de 73%.
- O processo foto-Fenton com luz solar descoloriu a solução do corante, independente do intervalo de tempo utilizado. Este tratamento apresentou maior mineralização do corante e maior redução de DQO, sendo o maior valor de 94,12% e 86,30%, respectivamente.
- O teste de toxicidade com sementes de alface para a solução do corante, após o tratamento foto-Fenton com luz artificial, mostrou que o índice de crescimento relativo e o índice de germinação das sementes aumentam após o tratamento, porém ocorre uma redução destes parâmetros quando a concentração do efluente é superior a 30%. Isto não resulta em um problema, pois o processo de autodepuração de um corpo hídrico dilui o efluente e conseqüentemente reduz a toxicidade.
- O processo foto-Fenton com luz solar foi eficiente na alteração de parâmetros físico-químicos de um efluente real de uma lavanderia de jeans de Caruaru, os resultados obtidos foram: remoção de até 98,46% de turbidez e 80,60% de cor. Após o tratamento, obteve-se uma mineralização em torno de 70% e uma redução de DQO em torno de 77%. O teste de toxicidade com semente de alface permitiu verificar a elevada toxicidade do efluente real antes do tratamento, após o tratamento houve evidente aumento do índice de crescimento relativo e do índice de germinação, mostrando que o tratamento proposto reduz a toxicidade do efluente, indicando que os subprodutos não são tóxicos para o meio ambiente.
- De modo geral, o processo foto-Fenton com luz solar pode ser aplicado no tratamento de efluentes de lavanderias e para reaproveitamento do efluente para fins de reuso.
- Com base nos resultados, foi proposto um reator para uso na unidade fabril, no agreste pernambucano. O reator proposto tem a vantagem de ser facilmente aplicado e operado, além do fato de se assemelhar a

lagoas rasas, já utilizadas pelo tratamento biológico. O reator permite o reuso do efluente com base no sistema de filtração, não havendo necessidade de preocupação com tempo de detenção, pelo fato de o reator possuir sistema de recirculação, permitindo que o efluente receba irradiação solar de forma intermitente.

6.1. PERSPECTIVAS

- Comparação entre tratamento biológico e químico com efluente real e sintético;
- Testar com uma mistura de corantes a melhor condição experimental;
- Estudar e propor um mecanismo de degradação do corante estudado;
- Realizar teste de degradação por dois tratamentos: POA e Adsorção;
- Realizar teste de toxicidade com outras espécies de sementes e microrganismos, por exemplo, Salmonela, fotobactéria ou dafnia;
- Validar os resultados de forma a replicar a metodologia para lavanderias do Estado de Pernambuco.
- Testar a utilização de Metal Organic Framework (MOF) como adsorventes em filtros associados ao processo foto-Fenton.

REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. *Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira*. Brasília. 2015. Disponível em: < <http://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/041032.pdf> > acesso em 30 de março 2015

ACEMIOGLU, B. *Adsorption of Congo Red From Aqueous Solution Onto Calcium-Rich Fly Ash*, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, n. 2, p. 371-379, 2004.

AHMED, B. C., SOLOMAN, P. A., VELAN, M., MIRANDA, L. R. BALASUBRAMANIAN, N. SIVA, R. *Electrochemical Degradation of Specialty Chemical Industry Effluent*, *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n.1, p. 154-164, 2010.

AKAL SOLMAZ, S. K., BIRGUL, A., USTUN, G. E., YONAR, T. *Colour and COD Removal From Textile Effluent by Coagulation and Advanced Oxidation Processes*, *Coloration Technology*, v. 122, p. 102-109, 2006.

AKAL SOLMAZ, S. K., USTUN, G. E., BIRGUL, A., YONAR, T. *Advanced Oxidation of Textile Dyeing Effluents: Comparison of Fe^{2+}/H_2O_2 , Fe^{3+}/H_2O_2 , O_3 and Chemical Coagulation Processes*. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 18, p. 1424-1433, 2009.

AMARAL, F. M., KATO, M. T., FLORÊNCIO, L., GAVAZZA, S. *Color, Organic Matter and Sulfate Removal From Textile Effluents by Anaerobic and Aerobic Processes*, *Bioresource Technology*, v.163, p.364-369, 2014.

AMORIM, S. M. *Avaliação da Interferência de Diferentes Doadores de Elétrons e Mediadores Redox Sobre a Remoção Anaeróbia de Cor em Efluentes Têxteis*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, 2010.

AMPPE – Associação do Ministério Público de Pernambuco, *Lavanderias voltam a lançar dejetos no rio* – *Jornal do Comércio*: Disponível em: <http://www.informazione4.com.br/cms/opencms/amppe/servicos/clipagem/2007/nov/clipagem_0598.html>, acesso em 26 de dezembro 2014.

ANDRADE, V. T. ANDRADE, B. G., COSTA, B. R. S., PEREIRA, O. A., DEZZOTTI, M. *Toxicity Assessment of Oil Field Produced Water Treated By Evaporative Processes to Produce Water to Irrigation*, *Water Science and Technology*, v.62, n.3, p.693-700, 2010.

APAYDIN, Ö. *Reduction of COD in Wastewater From a Textile Industry by Electro-Fenton Process*, *Global NEST Journal*, v.16, n.3, p.536-542, 2014.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. *Effect of Fe(III)-Ligand Properties on Effectiveness of Modified Photo-Fenton Processes*, Water Science and Technology, v. 44, n.5, p. 23, 2001.

ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. *Treatment of Azo Dye Production Wastewaters Using Photo-Fenton-Like Advanced Oxidation Processes: Optimization By Response Surface Methodology*, Journal of Photochemistry and Photobiology A, v. 202, p. 142-153, 2009.

ASTM E 1963-02, *American Society for Testing and Materials, Standard Guide For Conducting Terrestrial Plant Toxicity Test*. 1^a ED. USA. 2003.

AZBAR, N., YONAR, T., KESTIOGLU, K. *Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for Cod and Color Removal From Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent*, Chemosphere, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

AZBAR, N.; KESTIOĞLU, K., YONAR, T. *Application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) to Wastewater Treatment. Case Studies: Decolourization of Textile Effluents, Detoxification of Olive Mill Effluent, Treatment of Domestic Wastewater*, Ed. A.R. BURK, Water Pollution: New Research, p. 99-118, 2005.

BALI, U. *Application of Box Wilson Experimental Design Method for the Photodegradation of Textile Dyestuff With UV/H₂O₂ Process*, Dyes and Pigments, v. 60, p.187-95, 2004.

BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K. *A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process For Wastewater Treatment*, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, n.1, p. 557-572, 2014.

BALAMURUGAN, B., THIRUMARIMURUGAN, M., KANNADASAN, T., *Anaerobic Degradation of Textile Dye Bath Effluent Using Halomonas sp.*, Bioresource Technology, v. 102, n.10, p. 6365-6369, 2011.

BALAN, D.S.I., MONTEIRO, R.T.R., *Decolourization of Textile Indigo Dye by Ligninolytic Fungi*, Journal of Biotechnology, v.89, p.141-145, 2001.

BANAT, I. M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R., *Microbial Decolorization of Textile Dye Containing Effluents: A Review*, Bioresource Technology v. 58, n.3, p. 217-227, 1996.

BARBENI, M., MINERO, C. PELLIZETTI, E., BORGARELLO, E., SERPONE, N. *Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent*, Chemosphere, v.16, p.2225-2237, 1987.

BATES, H. G. C., URIS, N. *Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-Excited Electron Transfer in Iron*

Complexes, Journal of the American Chemical Society, v. 75, n. 11, p. 2754-2759, 1953.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. *Study of the Wavelength Effect in the Photolysis and Heterogeneous Photocatalysis*, *Catalysis Today*, v. 129, n. 1-2, p. 231-239, 2007.

BAYDUM, V. P. A., DANTAS, R. F., TEIXEIRA, A., PACHECO, J. G. A., SILVA, V. L. *Pre-treatment of Propranolol Effluent by Advanced Oxidation Processes*, *Afinidad LXIX*, v.69, n.559, p.211-216, 2012.

BECHTOLD, T., TURCANU, A., SCHRORR, W. *Eletrochemical Decolourization of Dispersed Indigo on Boron-Doped Diamond Anodes*, *Diamond and Related Materials*, v. 15, n. 10, p. 1513-1519, 2006.

BEYDILLI, M.I., PAVLOSTATHIS, S.G., TINCHER, W.C. *Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions*. *Water Science Technology*, v. 38, p. 225–232, 1998.

BIGDA, R.J. *Consider Fenton's Chemistry Wastewater Treatment*, *Chemical Engineering Progress*, n.91, v.12, p. 62-66, 1995.

BRAILE, P. M., CAVALCANTE, J. E. W. A. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, 18. Ed. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, p. 764; 1993.

BRASIL - *Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) - Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011.*

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.

BROMLEY-CHALLENGER, K.C.A., KNAPP, J.S., ZHANG, Z., GRAY, N.C.C., HETHERIDGE, M.J., EVANS, M.R. *Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions*, *Water Resource*, v. 34, p.4410–4418, 2000.

CAPAR, G.; YILMAZ, L.; YETIS, U.; *A Membrane-Based Co-Treatment Strategy for the Recovery of Print- and Beck-Dyeing Textile Effluents*, *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 316, 2008.

CARVALHO, F. E. L., LOBO, A. K. M., BONIFACIO, A., MARTINS, M. O., NETO, M. C. L., SILVEIRA, J. A. G. *Aclimação ao estresse salino em plantas de arroz induzida pelo pré-tratamento com H₂O₂*, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 15, n. 4, p. 418, 2011.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. *Avaliação dos Tratamentos Eletroquímicos e Fotoeletroquímicos na Degradação de Corantes Têxteis*. *Química Nova*, v. 29, n.5, p. 983-989, 2006.

CECCHI, H. M. *Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos*, 2.ed., Campinas, SP: Editora da Unicamp, p.189-207, 2003.

CHERNICHARO, C.A.L. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores anaeróbios*. v. 5, Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1997.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, Ed. Unicamp, 2006.

CORREIA, V. M. STEPHENSON, T. JUDD, S. J. *Characterization of Textile Wastewaters: A Review*, Environmental Technology, v. 15, n. 10, p. 917-929, 1994.

COSTA, A. B., CONTE, N. C., CONTE, V. C. *A China na Cadeia Têxtil – Vestuário: Impactos Após a Abertura do Comércio Brasileiro ao Mercado Mundial e do Final dos Acordos Multifibras (AMV) e Têxtil Vestuário (ATV)*, Teoria e Evidência Econômica, v. 19, n. 40, p. 9-44, 2013.

DAUD, N. K., HAMEED, B. H. Fenton-Like Oxidation of Reactive Black 5 Solution Using Iron–Montmorillonite K10 Catalyst, Journal of Hazardous Materials, v. 176, p. 1118-1121, 2010.

DELE W, O.NEILL C, FRED A R, HAWKES, HELENA M, PINHEIRO L. *Anaerobic Treatment of Textile Effluents: A Review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 73, p. 323-35, 1998.

DIAS, F. F. S. D. *Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Diferentes Reatores no Tratamento de Efluente Contaminado com Corante Remazol Preto B com Otimização e Análise de Custos*, Tese de Doutorado, UFPE, 2013.

DOS SANTOS, A. B. *Fundamentos da Biotecnologia Aplicada à Remoção de Cor de Esgotos Têxteis*. Revista Tecnologia, v.1, n.1, p. 80-90, 2005.

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

DURR-E-SHAHWAR, YASAR, A., YOUSAF, S. *Solar Assisted Photo Fenton for Cost Effective Degradation of Textile Effluents in Comparison to AOPS*, Global NEST Journal, v.14, n.4, p.477-486, 2012.

EL-DEIN, A. M.; LIBRA, J.; WIESMANN, U. *Cost Analysis for the Degradation of Highly Concentrated Textile Dye Wastewater With Chemical Oxidation H₂O₂/UV and Biological Treatment*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 81, n. 7, p. 1239-1245, 2006.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. *Effect of Photo-Fenton Operating Conditions on the Performance of Photo-Fenton-SBR Process for Recalcitrant Wastewater Treatment*. Journal of Applied Science, v. 10, p. 3236-3242, 2010.

ERTUĞRUL, S.; SAN, N. O.; DÖNMEZ, G.; *Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters*; *Ecological Eng.*, v. 35, n.1, p. 128-134, 2009.

FABER, M. *Tratamento Fotocatalítico de Corante Ácido Usando Filmes Finos de Vidro/TiO₂ e Degradação Fotoeletrocatalítica de Corante Vat Sobre Eletrodos de Filmes Finos De Ti/TiO₂*, Tese de Doutorado, UNESP, 2010.

FENTON, H.J.H. *Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron*, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, 899–910, 1894.

FORGACS, E. NANSHENG, D.; HELIN, H. *Removal of Synthetic Dyes From Wastewaters: A Review*. *Environmental International*, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FIGLIAREZZA, M., DOS SANTOS, E. P., SCHMACHTENBERG, N. *Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental*, *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FRANCO, M. S., AZEVEDO, E. B. *Color Removal of Remazol (R) Dyebaths Wastewater by UV/H₂O₂ Does Not Decrease TOC, BOD/COD, and Toxicity of the Effluente*, *Desalination and Water Treatment*, v.52, n.7-9, p.1600-1607, 2014.

FREIRE, R. S., KUNZ, A., DURÁN, N. *Some Chemical and Toxicological Aspects About Paper Mill Effluent Treatment With Ozone*, *Environmental Technology*, v.21, p. 717, 2000.

GANODERMAIERI, G., CENNAMO, G., SANNIA, G. *Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system*, *Enzyme and Microbial Technology*, v.36, p.17-24, 2005

GARCÍA-MONTAÑO, J., DOMÈNECH, X., GARCÍA-HORTAL, J. A., TORRADES, F., PERAL, J. *The Testing of Several Biological and Chemical Coupled Treatments for Cibacron Red FN-R Azo Dye Removal*, *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 484-490, 2008.

GEORGI, A., SCHIERZ, A., TROMMLER, U., HORWITZ, C. P., COLLINS, T. J., KOPINKE, F. D. *Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range*, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, n. 1-2, p. 26-36, 2007.

GEORGIU, D., MELIDIS, P., AIVASIDIS, A., GIMOUHOPOULOS, K. *Degradation of Azo-Reactive Dyes by Ultraviolet Radiation in the Presence of Hydrogen Peroxide*. *Dyes and Pigments*, v. 52, n. 2, p. 69-78, 2002.

GHADOUANI, A., COGGINS, L. X. *Science, Technology and Policy for Water Pollution Control at the Watershed Scale: Current Issues and Future Challenges*, *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 36, n. 9–11, p. 335–341, 2011.

GIORGETTI, L.; TALOUIZTE, H.; MERZOUKI, M.; CALTAVUTURO, L.; GERI, C.; FRASSINETTI, S. *Genotoxicity Evaluation of Effluents From Textile Industries of the Region Fez-Boulmane, Morocco: A Case Study*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, p. 2275–2283, 2011.

GOGATE, P.; PANDIT, A. *A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods*, *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, p. 553, 2004.

GUARANTINI, C. C. I., ZANONI, M. V. *Corantes Têxteis*, *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

HADDAD, M. E., REGTI, A., LAAMARI, R., MAMOUNI, R., SAFFAJ, N. *Use of Fenton Reagent as Advanced Oxidative Process for Removing Textile Dyes From Aqueous Solutions*, *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 5, n. 3, p. 667-674, 2014.

HARRELKAS, F., PAULO, A., ALVES, M. M., EL KHADIR, L., ZAHRAA, O., PONS, M. N., VAN DER ZEE, F. P., *Photocatalytic and Combined Anaerobic-Photocatalytic Treatment of Textile Dyes*; *Chemosphere*, v. 72, n. 11, p. 1816-1822, 2008.

HASSEMER, M. E. N. *Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂. Para Degradação de Poluentes em Efluentes de Indústria Têxtil*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HIJNEN, W. A. M.; BEERENDONK, E. F.; MEDEMA, G. J. *Inactivation Credit of Uv Radiation for Viruses, Bacteria And Protozoan (Oo)Cysts In Water: A Review*. *Water Research*, v. 40, n. 1, p. 3-22, 2006.

HUANG, C.; CHEN, D. H.; LI, K. *Photocatalytic Coating on the Road*, *Chemical Engineering Communications*, v. 190, p. 373-392, 2003.

HUANG, H-H., TSENG, D-H., JUANG, L-C. *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in Water*, *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 186-193, 2008.

IGNACHEWSKI, F., FUJIWARA, S. T., CÓTICA, L. F., CARNEIRO, L. M., TAUCHERT, E., PERALTA-ZAMORA, P. *Degradação de Corante Reativo por Processo Foto-Fenton Envolvendo o Uso de Peneira Molecular 4 A Modificada com Fe³⁺*, *Química Nova*, v. 33, n. 8, p. 1640-1645, 2010.

ISPICH, *Industrial safety and pollution control handbook, A joint publication of National Safety Council and Associate (Data) Publishers Pvt. Ltd.*, Hyderabad, 2nd edition, 2nd reprint, p.451-466, 1995.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D.; *Removal of Residual Pharmaceuticals From Aqueous System by Advanced Oxidation Processes*. *Environment International*, v. 35, n.2, p. 402-417, 2009.

KHALED, A.; EL NEMR, A.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O.; *Treatment of Artificial Textile Dye Effluent Contains Direct Yellow 12 by Orange Peel Carbon*; Desalination, v. 238, n. 1, p. 210-232, 2009.

KHAN, H., AHMAD, N., YASAR, A., SHAHID, R. *Advanced Oxidative Decolorization of Red CI-5B: Effects of Dye Concentration, Process Optimization and Reaction Kinetics*, Polish Journal of Environmental Studies, v.19, n.1, p.83-92, 2010.

KHELIFI, E., AYED, L., BOUALLAGUI, H., TOUHAMI, Y., HAMDY, M. *Effect of Nitrogen and Carbon Sources on Indigo and Congo Red Decolorization by Aspergillus Alliaceus Strain 121C*, Journal of Hazardous Materials, Tunisia, v. 163, n. 36, p. 1056-1062, 2009.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, G. *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis*, Química Nova, 25, 1, 78-82, 2002.

LAM, M. W., YOUNG, C. J., MABURY, S. A. *Aqueous Photochemical Reaction Kinetics and Transformations of Fluoxetine*, Environmental Science and Technology, v.39, n.2, p. 513-522, 2005.

LEDAKOWICZ, S., GONERA, M. *Optimization of Oxidants Dose for Combined Chemical and Biological Treatment of Textile Wastewater*, Water Research, v. 33, n.11, p. 2511-2516, 1999.

LEE, Y., LEE, W. *Degradation of Trichloroethylene by Fe(II) Chelated With Cross-Linked Chitosan in a Modified Fenton Reaction*, Journal of Hazardous Materials, v. 178, n.1, p. 187-193, 2010.

LIAKOU, S., PAVLOU, S., LYBERATOS, G. *Ozonation of Azo Dyes*, Water Science and Technology, v. 35, p. 279-285, 1997.

LOPEZ, M. J., GUIBADO, M. C., VARGAS-GARCIA, ESTRELLA, F. S., MORENO, J. *Decolorization of Industrial Dyes by Lignolytic Microorganisms Isolated From Compositing Environment*, Enzyme and Microbial Technology, v. 40, p. 42-45, 2006.

LU, X., LIU, L., LIU, R., CHEN, J. *Textile Wastewater Reuse as an Alternative Water Source for Dyeing and Finishing Processes: A Case Study*, Desalination, v. 258, p. 229-232, 2010.

LUCAS, M. S., PERES J. A. *Decolorization of the azo dye Rective Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation*, Dyes and Pigments, v. 71, p. 236-244, 2006.

LUCAS, M. S., DIAS, A. A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERES, J. A. *Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Chemical – Biological Process: Fenton's Reagent Yeast*, Water Research, v.41, n.5, p.1103-1109, 2007.

LUSTOSA, G. M. M. M., MOITA NETO, J. M., DA SILVA, C. E. *Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton*, Revista Virtual de Química, v. 5, n.5, p. 973-980, 2013.

MANENTI, D. R., GOMES, L. F. S., BORBA, F. H., MÓRDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., PALÁCIO, S. M. *Otimização do processo foto-fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético*, Engevista, v. 12, n. 1, p. 22-32, 2010.

MASTEN, S. J., DAVIS, S. H. R. *The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters*, Environmental Science Technology, v.28, p.180-184, 1994.

MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. P. *Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados*, Química Nova, v.32, n.1, p.188-197, 2009.

MERIÇ, S., SELCUK, H., GALLO, M., BELGIORNO, V. *Decolourisation and Detoxifying of Remazol Red Dye and its Mixture Using Fenton's Reagent*. Desalination, v. 173, n. 3, p. 239-248, 2005.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. A. *Electrochemical Oxidation of Textile Wastewater and its Reuse*, Journal of Hazardous Materials, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

MONTEAGUDO J. M., DURÁN A., MARTÍN I. S., AGUIRRE M. *Catalytic Degradation of Orange II in a Ferrioxalate-Assisted Photo-Fenton Process Using a Combined UV-A/C–Solar Pilot-Plant System*, Applied Catalysis B: Environmental, v. 95, p. 120–129, 2010.

MORAES, S. G., FREIRE, R. S., DURÁN, N. *Degradation and Toxicity Reduction of Textile Effluent by Combined Photocatalytic and Ozonation Processes*, Chemosphere, v.40, p.369-373, 2000.

NYANHONGO, G. S., GOMES, J., GUBITZ, G.M., ZVAUYA, R., READD, J., STEINER, W. *Decolorization of Textile Dyes by Laccases From a Newly Isolated Strain of Trametes Modesta*, Water Research, v. 36, p. 1449-1456, 2002.

NILSSON, I., MOLLER, A., MATIASSON, B., RUBINDAMAYUGI, M.S.T., WELANDER, U., *Decolorization of Synthetic and Real Textile Wastewater by the Use of White-Rot Fungi*, Enzyme and Microbial Technology, v.38, p. 94-100, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILHA, R. D. *Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton*. Química Nova, v. 30, n.2, p. 400-480, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. *Photodegradation of Dichloroacetic Acid and 2,4 – dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system*. Water Research, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

O'NEILL, P.; *Environmental Chemistry*, 2nd. ed., Chapman & Hall: Londres, 1995.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. *Óxidos de Ferro e Suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão*, Química Nova, v. 36, n.1, p.123-130, 2013.

OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., NETO, J. A. G., JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. *Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico Para Monitorar Peróxido de Hidrogênio em Processo de Fotodegradação por Reação Foto-Fenton*, Química Nova, v. 24, n. 2, p. 165-292, 2001.

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

PALÁCIO, S. M., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MÓDENES, A. N., OLIVEIRA, C. C., BORBA, F. H., SILVA, F. G. *Toxicity Assessment From Electro-Coagulation Treated-Textile Dye Wastewaters by Bioassays*, Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 330-337, 2009.

PATEL, R.; RESHMA, P. *Treatment of Dye Intermediate Wastewater by Fenton and Eletro-Fenton Treatments*. International Journal of Research in Modern Engeneering and Emerging Technology, v.1, n.3, p.87-93, 2013.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. *Corantes Têxteis: Uma Revisão*; Holos, v. 29, n. 5, p. 98-106, 2013.

PELEGRINI, R. T., BRITO-PELEGRINI, N. N., PATERNIANI, J. E. S., BROTA, G. A., SANTOS, E. M., SILVA, N. B. *Ensaio Biológicos com Sementes Para Avaliar a Redução da Toxicidade do Chorume Tratado por Processo Fotoquímico*, Revista Minerva, Pesquisa e Tecnologia, v.6, n.3, p. 219-228, 2009.

PERALTA-ZAMORA, P., KUNZ, A., MORAES, S.G., PELEGRINI, R., MOLEIRO, P.C., REYES, J., DURAN, N. *Degradation of Reactive Dyes I: A Comparative Study of Ozonization Enzymatic and Photochemical Processes*, Chemosphere, v.38, n.4, p.835-852, 1999.

PEREIRA, R., ANTUNES, S. C., GONÇALVES, A. M. M., MARQUES, S. M., GONÇALVES, S., FERREIRA, F., FREITAS, A. C., ROCHA-SANTOS, T. A. P., DINIZ, M. S., L.; PERES, I.; DUARTE, A. C. *The Effectiveness of a 32 Biological Treatment with Rhizopus Oryzae and of a Photo-Fenton Oxidation in the Mitigation of Toxicity of a Bleached Kraft Pulp Mill Effluent*, Water Research, v.43, n.9, p. 2471-2480, 2009.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUŠIĆ, H. *UV-Based Processes for Reactive Azo Dye Mineralization*, Water Research, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.

PIGNATELLO, J. J. *In Organic Substances in Sediments and Water*. R. A. Baker Ed., Lewis Publisher: Chelsea, MI, v.1, p. 3-22, 1992.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. *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.

PIRES, E. C., CHAPARRO, T. R. *Toxicity Evaluation as a Tool to Assess the Performance of an Anaerobic Immobilized Biomass Reactor*, Dyna, v. 77, n. 164, p. 284-391, 2010.

PINTAR, A; BESSON, M.; GALLEZOT, P.; GIBERT, J.; MARTIN, D. *Toxicity to Daphnia Magna and Vibrio Fischeri of Kraft Bleach Plant Effluents Treated by Catalytic Wet-Air Oxidation*, Water Research, v.38, n.2, p. 289-300, 2004.

PODGORNIK, H., POLJANSEK, I., PERDIH, A., *Transformation of Indigo Carmine by Phanerochaete Chrysosporium Lignolytic Enzymes*, Enzyme and Microbial Technology, v.29, n.2, p. 166-172, 2001.

PUNZI, M., ANBALAGAN, A., BÖRNER, R. A., SVENSSON, B-M., JONSTRUP, M., MATTIASSON, B. *Degradation of a Textile Azo Dye Using Biological Treatment Followed by Photo-Fenton Oxidation: Evaluation of Toxicity and Microbial Community Structure*, Chemical Engineering Journal, v. 270, p.290-299, 2015.

REVANKAR, M.S., LELE, S.S. *Synthetic dye decolorization by Ganoderma sp., WR-1*, Bioresource Technology, 98, 775-780, 2007.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H. JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. *Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos*, Química Nova, v.27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, M. C. M. *Avaliação da Possibilidade de Reúso de Efluentes Têxteis Após Tratamento Complementar por Processos Oxidativos Avançados*, Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado, 2009.

ROBERT, M., SANJEEV, C. *Adsorption and Biological Decolourization of Azo Dye Reactive Red 2 in Semicontinuos Anaerobic Reactors*, Process Biochemistry, v.40, n.2, p. 699-705, 2005

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. *Photo-Fenton Treatment of a Biorecalcitrant Wastewater Generated in Textile Activities: Biodegradability of the Phototreated Solution*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.151, n.1-3, p.129-135, 2002.

- ROSA, J. M., BAPTISTA, E. A., SANTANA, J. C. C. *Reuso de Efluentes Têxteis Gerados por Tingimentos de Algodão Efetuados com Corantes Pretos*, Revista Química Têxtil, v.33, n.101, 2010.
- RUDNIK, E. *Compostable Polymer Materials*. Oxford: Elsevier, p.168-180, 2008.
- SABHI, S.; KIWI, J. *Degradation of 2,4-Dichlorophenol by Immobilized Iron Catalysts*, Water Reserch, v.35, n.8, p. 1994-2002, 2001.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CARTER, S. R. *Ferrioxalate-Mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water*, Solar Energy, v.56, p.439-444, 1996.
- SANTOS, E. O. *Caracterização Biodegradabilidade e Tratabilidade do Efluente de uma Lavanderia Industrial*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da UFPE, 2006.
- SANTOS, A. B., CERVANTES, F. J., VAN LIER, J. B. *Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology*, Bioresource Technology, v.98, n.12, p. 2369-2385, 2007.
- SARATALE, G. D., SARATALE, J. S., CHANG, S. P., GOVINDWAR. *Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes: A Review*, Jornal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, n.1, p. 138-157, 2011.
- SCHRANK, S. G., SANTOS, J. N. R., SOUZA, D. S., SOUZA, E. E. S. *Decolorisation Effects of Vat Green 01 Textile Dye and Textile Wastewater Using H₂O₂ /UV Process*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.186, n.2-3, p.125-129, 2007
- SILVA, R. L. B., BARRA, C. M. MONTEIRO, T. C. N., BRILHANTE, O. M. *Estudo da Contaminação de Poços Rasos por Combustíveis Orgânicos e Possíveis Consequências Para Saúde Pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro*, Caderno de saúde pública, v.18, p.1599-1607, 2002.
- SILVA, G. L. *Redução de Corante em Efluente de Processo de Tingimento de Lavanderias Industriais por Adsorção em Argila*, Tese de Doutorado, UFPE, 2005.
- SILVA FILHO, A. R. A. *Desenvolvimento de Sistema Simplificado de Gestão Ambiental Aplicada a Micro e Pequenas Empresas de Beneficiamento de Jeans*, Tese de Doutorado, UFPE, 2013.
- SHU, H., CHANG, M. *Decolorization Effects of Six Azo Dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ Processes*, Dyes and Pigments, v.65, p.25-31, 2005.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

SOMASIRI, W., LI, X-F, CHEN, J. *Effect of Organic Load on Decolourization of Textile Wastewater Containing Acid Dyes in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*, Journal of Hazardous Materials, v.177, n.1-3, p. 792-798, 2010.

SOUZA, S. M. A. G. U., FORGIARINI, E., SOUZA, A. A. U. *Toxicity of Textile Dyes and Their Degradation by the Enzyme Horseradish Peroxidase (HRP)*, Journal of Hazardous Materials, v.147, n.3, p.1073-1078, 2007.

SUN, Y. F., PIGNATELLO, J. J. *Chemical Treatment of Pesticide Wastes-Evaluation of Fe(III) Chelates for Catalytic Hydrogen-Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circum Neutral pH*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.40, p.322-327, 1992.

SUN, J., SUN, S., SUN, J., SUN, R., QIAO, L., GUO, H. FAN, M. *Degradation of Azo Dye Acid Black 1 Using Low Concentration Iron of Fenton Process Facilitated by Ultrasonic Irradiation*. Ultrasonics Sonochemistry, v.14, n.6, p.761-766, 2007.

SUN, S., LI, C., SUN, J., SHI, S., FAN, M., ZHOU, Q. *Decolorization of Azo Dye Orange G In Aqueous Solution by Fenton Oxidation Process: Effect of System Parameters and Kinetic Study*, Journal of Hazardous Materials, v.161, n.2-3, p.1052-1057, 2009.

SUN, J. BI, Z., HOU, B., CAO, Y. HU, Y. *Further Treatment of Decolorization Liquid of Azo Dye Coupled With Increased Power Production Using Microbial Fuel Cell Equipped With an Anaerobic Biocathode*, Water Research, v.45, n.1, p. 283-291, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos*, UNICAMP, v.3, 2004.

TOLEDO, R. A. S. *3R-Reduzir, Reciclar, Reaproveitar*, Revista Química Têxtil, v.74, p.8-14, 2004.

TOH, Y.-C., YEN, J.J.L., OBBARD, J.P., TING, Y.-P. *Decolourization of Azo Dyes by White Rot Fungi (WRF) Isolated in Singapore*, Enzyme Microbial Technology, v.33, p.569-575, 2003.

TSUI, S. M., CHU, W., FUNG, P. C., SIN, K. M. *Removal of Hydrophobic Dyestuff From Dyeing Wastewater by Photo-Sensitization Process*, Water Science and Technology, v. 43. n. 2, p. 305-312, 2001.

URIBE, I. O., MOSQUERAL-CORRAL, A., RODICIO, J. L., ESPLUGAS, S. *Advanced Technologies for Water Treatment and Reuse*, AIChE Journal, v.21, n. 10, p.3146-3158, 2015.

USEPA: *United States Environmental Protection Agency. Ecological Effects Test Guidelines*. OPPTS 850.4200. Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. EPA 712-C-96-154, 1996

VANDERVIVERA, P. C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W., *Treatment and Reuse of Wastewater From the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.72, p.289-302, 1998.

VAN DER ZEE, F. *Anaerobic Azo Dye Reduction*. Environmental Technology. Wageningen University, 2002.

VELLOSO, F. T., FERRAZ, R. S., LIRA, A. A. M., SANTANA, D. P., SANTOS-MAGALHÃES, N. S. *Desenvolvimento e Validação de Método Analítico em CLAE-UV Para a Quantificação de Ácido Retinóico em Microcápsulas de Alginato e Quitosana*, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v.45, n.1, 2009.

VON SPERLING, M. *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. v. 1, 2ª Ed. Editora Segrac, Belo Horizonte – MG, 1996.

WANG, C., LIU, H., SUN, Z., HUANG, J., LIAO, Y. *Supported Nanosized α -FEOOH Improves Efficiency of Photoelectro-Fenton Process With Reaction-Controlled pH Adjustment for Sustainable Water Treatment*, International Journal of Photoenergy, v.12, n.1, p.43-49, 2012.

WARDMANN, P. J. *Reduction Potentials o Fone-Electron Couples Envolving Free Radicals in Aqueous Solution*, Journal of Physical Chemical Reference Data, v.18, n.4, p. 1637, 1989

WEISBURGER, J. H. *Comments on the History and Importance of Aromatic and Heterocyclic Amines in Public Health*, Mutation Research, v.506-507, p.9-20, 2002.

WILL, I. B. S., MORAES, J. E. F., TEIXEIRA, A. C. S. C., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C. A. O. *Photo-Fenton Degradation of Wastewater Containing Organic Compounds in Solar Reactors*, Separation and Purification Technology, v. 34, p.51-57, 2004.

XU, X-R., LI, H-B., WANG, W-H., GU, J-D. *Degradation of Dyes in Aqueous Solutions by the Fenton Process*, Chemosphere, v.57, p.595-600, 2004.

YESILADA, O., ASMA, D., CING, S., *Decolorization of Textile Dyes by Fungal Pellets*, Process Biochemistry, Malatya, v.38, p.933-938, 2003.

YONAR, T. *Treatability Studies on Traditional Hand-Printed Textile Industry Wastewaters Using Fenton and Fenton-Like Processes: Plant Design and Cost Analysis*, Fresenius Environmental Bulletin, v.19, n.12, 2010.

YONAR, T. *Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes*, Intech, p.1-27, 2011.

YONAR, T., YONAR, G. K., KESTIOGLU, K., AZBAR, N. *Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes*, Coloration Technology, v.12, p.258–264, 2005.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. *Toxicity of the Effluent From an Anaerobic Bioreactor Treating Cereal Residues on Lactuca sativa*. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.76, p.182-186, 2012.

YUZHU, F.; VIRARAGHAVAN, T. *Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review*. Bioresource Technology, v.79, n.3, p.251-262, 2001.

ZAZO, J. A., CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F., RODRÍGUEZ, J. J. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol With a Fe/Active Carbon Catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, v.65, p.261-268, 2006.

ZHANG, F., YU, J. *Decolourisation of Acid Violet 7 With Complex Pellets of White Rot Fungus and Activated Carbon*, Bioprocess and Biosystems Engineering, v.23, p.295-301, 2000.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry – Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed., Weinheim, VCH, 1991.

APÊNDICE I

Documentos referentes ao pedido de patente:


 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 04/02/2015 01:51:00:0028
 15:08 HRP
 BR 10 2015 002499 1

Use exclusivo do INPI

Espaço reservado para o protocolo Espaço reservado para o número Espaço reservado para o código QR


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

DIRPA	Tipo de Documento:	Formulário	DIRPA	Página:	1/3	
Título do Documento:	Depósito de Pedido de Patente		Código:	FQ001	Índice:	2
			Processamento:	DIRPA-PQ005		

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
 O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas:

- Deposante (71):**
 - Nome: Rogério Ferreira da Silva
 - Qualificação: Mestre
 - CNPJ/CPF: 06208865450
 - Endereço Completo: Rua Cassimiro de Abreu, 89, Vila Torres Galvão, Paulista-PE
 - CEP: 53403400
 - Telefone: (81)86508863 1,7 Fax:
 - E-mail: rogerio1986@gmail.com continuar em folha anexa
- Natureza:**
 Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição
- Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):**
 Fotorreator Solar de Fluxo Contínuo com Processo de Controle Hidroalado
 continuar em folha anexa
- Pedido de Divisão: do pedido Nº** **Data de Depósito:**
- Prioridade:**
 Interna (99) Unicaista (30)
 O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

País ou Organização do depósito	Número do depósito (se disponível)	Data de depósito

 continuar em folha anexa


INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

DIRPA	Tipo de Documento:	Formulário	DIRPA	Página:	2/3
	Título do Documento:		Código:	Verão:	
Depósito de Pedido de Patente			FQ001	2	
			Procedimento:	DIRPA-PQ006	

6. Inventor (72):
 Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seus nome(s), neste caso não preencher os campos abaixo.

6.1 Nome: Rogério Ferreira da Silva

6.2 Qualificação: Mestre

6.3 CPF: 06288868450

6.4 Endereço Completo: Rua Cassimiro de Abreu, 89, Vila Torres Galvão, Paulista-PE

6.5 CEP: 53403480

6.6 Telefone: (81) 86508863

6.7 FAX:

6.8 E-mail: rogerio1986@gmail.com

 continua em folha anexa

7. Declaração de divulgação anterior não prejudicial.

 Artigo 12 da LPI – período de graça.
 Informe no Item 11.13 os documentos anexados, se houver.

8. Declaração na forma do Item 3.2 da Instrução Normativa PR nº 17/2013:
 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

9. Procurador (74):

9.1 Nome:

9.2 CNP.J/CPF:

9.3 APROVAB:

9.4 Endereço Completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 FAX:

9.8 E-mail:

 continua em folha anexa

10. Listagem de seqüências biológicas.

Informe nos Itens 11.9 ao 11.12 os documentos anexados, se houver.


INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

 INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Sistema de Gestão da Qualidade
 Diretoria de Patentes

DIRPA <small>Título do Documento:</small>	<small>Tipo de Documento:</small> Formulário	DIRPA	<small>Página:</small> 3/3
	Depósito de Pedido de Patente	<small>Código:</small> FQ001	<small>Versão:</small> 2
		<small>Processamento:</small> DIRPA-PQ006	

11. Documentos Anexados:

(Assinale e indique também o número de folhas);

(Deverá ser indicado o número total de somente uma das vias de cada documento).

	Documentos Anexados	folhas
<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento da União (GRU).	1
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração.	
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade.	
<input type="checkbox"/>	11.4 Documento de contrato de trabalho.	
<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo.	1
<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações.	1
<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenho(s) (se houver). Sugestão de figura a ser publicada com o resumo: nº, _____ por melhor representar a invenção (sujeito à avaliação do INPI).	1
<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo.	1
<input type="checkbox"/>	11.9 Listagem de seqüências em arquivo eletrônico: _____ nº de CDs ou DVDs (original e cópia).	
<input type="checkbox"/>	11.10 Código de controle alfanumérico no formato de código de barras referente às listagem de seqüências.	
<input type="checkbox"/>	11.11 Listagem de seqüências em formato impresso.	
<input type="checkbox"/>	11.12 Declaração relativa à Listagem de seqüências.	
<input checked="" type="checkbox"/>	11.13 Outros (especificar) Nomes de outros inventores	1

12. Total de folhas anexadas: 6 **fs.**
13. Declaro, sob as penas da Lei que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Recife, 03 de fevereiro
Local e Data
 de 2015


Assinatura e Carimbo