

Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos

Seasonal degradation of textile effluents through the solar photo-Fenton process mediated by ferrioxalate: discoloration and behavior of solids

Naiara Mottim Justino^{1*} , André Aguiar Battistelli¹ , Flávio Rubens Lapolli¹ ,
Maria Ángeles Lobo-Recio² , Kely Viviane de Souza³ , Maria Eliza Nagel-Hassemer¹ 

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato como tratamento primário de um efluente têxtil bruto (E1) e como um processo de polimento, após processo de lodos ativados (E2). Por um ano, ao menos uma vez por mês, a eficiência de descoloração e o comportamento dos sólidos foram avaliados sob condições naturais de radiação, temperatura e características dos efluentes. As condições operacionais foram as seguintes: 50 mg L⁻¹ de ferro, pH 5, 525 mg L⁻¹ de H₂O₂, administrados em dosagens decrescentes. O oxalato foi adicionado na razão molar de 1:3 [Fe³⁺:(C₂O₄)²⁻]. A descoloração máxima de E1 foi de 67% para intensidade de radiação de 690 W m⁻²; já a de E2 foi de 95% para intensidade de 620 W m⁻². Houve considerável aumento na turbidez e nos sólidos suspensos em função da precipitação do ferro e de sua ação coagulante. A degradação do complexante durante o processo no E2 em dias ensolarados provocou elevada sedimentabilidade dos sólidos do efluente final, resultando em um sobrenadante clarificado, o que não ocorreu em dias nublados.

Palavras-chave: foto-Fenton solar; ferrioxalato; efluente têxtil; reator concentrador parabólico composto.

ABSTRACT

This work evaluates the solar photo-Fenton process mediated by ferrioxalate as a primary treatment of raw textile effluent (E1) and as a polishing step, after active sludge process (E2). For a year, at least once a month, the color removal's efficiency and solids' behavior in the oxidative process treatment were analyze under natural conditions of light, temperature and effluents characteristics. The operational parameters values were: 50 mg L⁻¹ iron, pH 5, 525 mg L⁻¹ H₂O₂, introduced in decreasing doses. The oxalate was added at the molar ratio of 1:3 [Fe³⁺:(C₂O₄)²⁻]. The color removal of E1 was 60% for 690 W m⁻² of radiation intensity and 95% for 620 W m⁻² intensity to E2. Considerable increases were observed in turbidity and suspended solids due to the iron precipitation and the consequent coagulant action. In sunny days, the complex degradation in E2 resulted in high settle ability of solids in the final effluent, resulting in a clear supernatant. This has not happened in cloudy days.

Keywords: solar photo-Fenton; ferrioxalate; textile wastewater; parabolic composite concentrator reactor.

INTRODUÇÃO

As diversas etapas do beneficiamento do tecido das indústrias têxteis geram grande volume de efluente com elevada carga orgânica e com presença de poluentes persistentes de estruturas complexas, como os corantes, podendo ocasionar diversos danos ao meio ambiente se lançados de maneira imprópria (CPRH, 2011).

O processo biológico de lodo ativado é o sistema normalmente empregado para o tratamento de efluentes têxteis. Entretanto, por conta

das características recalcitrantes dos produtos utilizados, o tratamento biológico apresenta grande dificuldade na degradação desses compostos (SOARES *et al.*, 2014). Assim, há necessidade de uma etapa complementar de coagulação/floculação, na qual são utilizadas consideráveis quantidades de coagulantes para retirar a coloração do efluente, gerando elevada quantidade de lodo (SENGIL; OZACAR, 2009).

Nesse contexto, diversas tecnologias alternativas, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), estão sendo desenvolvidas e aprimoradas

¹Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis (SC), Brasil.

²Universidade Federal de Santa Catarina - Araranguá (SC), Brasil.

³Universidade Estadual do Centro-Oeste - Irapati (PR), Brasil.

*Autor correspondente: naiara_mottim@hotmail.com

Recebido: 21/02/2016 - Aceito: 18/09/2017 - Reg. ABES: 160103

visando à degradação de poluentes persistentes (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015). Tais processos apresentam-se como atrativa opção, pois produzem radical hidroxila, uma espécie altamente reativa que é capaz de degradar ampla variedade de compostos orgânicos a ácidos orgânicos de cadeia curta, íons inorgânicos, CO₂ e H₂O (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MALATO *et al.* 2009).

A elevada eficiência do processo oxidativo foto-Fenton no tratamento de corantes e efluentes têxteis já foi reportada em diversos trabalhos (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; SOARES *et al.*, 2014). O pH ótimo para a reação Fenton é 2,8 em função de dois fatores:

- a espécie de ferro predominante ser o FeOH²⁺, o aquo-complexo de ferro mais fotorreativo;
- não haver precipitação de ferro (SOARES *et al.*, 2015).

A reação foto-Fenton pode ser realizada com fótons de baixa energia na região UV-Vis do espectro, como a da luz solar, sendo um potencial POA de baixo custo para aplicação em escala industrial (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014).

Diversos trabalhos reportam a elevada eficiência do foto-Fenton solar no tratamento de compostos de difícil degradação (SENGIL; OZACAR, 2009; MÓDENES *et al.*, 2012; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014). Entretanto, a aplicação desse processo no tratamento de efluentes têxteis apresenta algumas desvantagens:

- efluentes têxteis geralmente são alcalinos e as melhores condições de trabalho do foto-Fenton são em pH baixo;
- a elevada quantidade de cor e sólidos absorve parte da radiação aplicada no processo, o que diminui a intensidade da radiação disponível para a reação Fenton;
- complexos orgânicos de ferro podem ser formados com a matéria orgânica presente no efluente, limitando a disponibilidade de ferro para a reação;
- alguns íons (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², PO₄⁻³, CO₃⁻² e HCO₃⁻) presentes nesses efluentes promovem o sequestro de radicais hidroxilas e a formação de complexos inorgânicos de ferro, diminuindo a eficiência do processo (DEVI *et al.*, 2011; DOUMIC *et al.*, 2015).

Considerando tais desvantagens, a adição de complexos de ferro tem sido estudada visando à maior estabilização do ferro, evitando, assim, a precipitação em pH próximo à neutralidade e a complexação do ferro com compostos orgânicos e ânions presentes no efluente. O ferrioxalato de potássio (FeOx) é um complexo de Fe(III) bastante estudado em processos foto-Fenton, principalmente utilizando radiação solar, pois estende a faixa de absorção para a região do visível (HATCHARD; PARKER; BOWEN, 1956); aumenta consideravelmente o rendimento quântico de geração de Fe²⁺, de 0,14 ± 0,04 em 313 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990) para 1,0-1,2 na faixa entre 250 e 450 nm do complexo FeOx (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996), produzindo maior quantidade de radicais

hidroxila; e evita a formação de outros complexos poluentes (LEE *et al.*, 2003; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O aumento da carga orgânica resultante da adição de ligantes orgânicos tem sido considerado desvantajoso por alguns autores (NOGUEIRA *et al.*, 2007). No entanto, em geral, os complexantes podem ser mineralizados durante o processo (LEE *et al.*, 2003).

A aplicação do processo foto-Fenton empregando luz solar é especialmente interessante em países tropicais e subtropicais como o Brasil, onde essa fonte de energia é abundante, entretanto a maioria dos estudos aborda avaliações pontuais da eficiência do tratamento, demandando informações referentes ao comportamento do processo sob variações da composição do efluente têxtil e das diferentes intensidades de radiação em dias ensolarados e nublados ao longo do ano.

Estudos como os de Manenti *et al.* (2015) e Soares *et al.* (2015) avaliaram a aplicação do processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato (FeOx/H₂O₂/UV) no tratamento de efluente têxtil bruto e retrataram a degradação do complexante durante a reação e a diminuição da eficiência em pH próximo à neutralidade, contudo não há estudos referentes ao comportamento do tratamento como polimento final.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar simultaneamente o FeOx/H₂O₂/UV como tratamento primário de efluente têxtil bruto (E1) e como polimento final, após processo de lodos ativados (E2) sob condições naturais de radiação e temperatura. Ainda, em função das mudanças que ocorrem no efluente durante o ano, foram analisadas as influências das características dos efluentes na eficiência de descoloração. Assim, pretende-se obter informações sobre as vantagens e desvantagens da aplicação do processo oxidativo como tratamento nessas duas etapas.

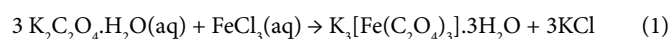
METODOLOGIA

Reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios foram: cloreto férrico anidro (FeCl₃); oxalato de potássio monidratado P.A. (K₂C₂O₄.H₂O); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) padronizado com permanganato de potássio (KMnO₄); ácido sulfúrico (H₂SO₄); hidróxido de sódio lentilhas/perolado (NaOH); sulfato de sódio (Na₂SO₃); metavanadato de amônio P.A. (NH₄VO₃).

Complexo ferrioxalato

A síntese de cristais de ferrioxalato foi baseada na metodologia utilizada por Santos (2007). O complexo ferrioxalato foi obtido pela mistura de 100 mL de solução de oxalato de potássio monidratado 0,837 mol L⁻¹ e 100 mL de solução de cloreto férrico 0,279 mol L⁻¹. A proporção molar foi de 3:1 para K₂C₂O₄.H₂O:FeCl₃, de acordo com a reação de formação do complexo (Equação 1).



Tendo em vista que o ferrioxalato sofre redução de Fe³⁺ a Fe²⁺ na presença de luz, a síntese foi realizada com baixa iluminação. A concentração do ferro no complexo foi confirmada utilizando *kit* da marca HACH® para determinação de ferro total. O rendimento da produção do sólido foi de 57%.

Amostras de efluente têxtil

As amostras de efluente têxtil foram coletadas em uma estação de tratamento de efluentes de uma tinturaria localizada em Brusque, Santa Catarina. O efluente gerado da lavagem e tingimento da tinturaria é destinado à estação de tratamento da própria empresa, juntamente com o esgoto sanitário proveniente dos banheiros e do refeitório. A planta da estação contém um tratamento preliminar de peneiramento para retirada, principalmente, de fibras de tecidos, um trocador de calor em função da elevada temperatura final do efluente, um tanque de equalização para homogeneização e resfriamento, seguido por processo de lodos ativados, o qual é constituído de dois tanques (um de aeração e um de decantação), e a última etapa de coagulação-floculação. Foram coletadas amostras em dois pontos distintos, sendo a primeira no tanque de equalização (E1) e a segunda no pós-tratamento biológico de lodos ativados (E2), coletado na saída do decantador. O E1 foi coletado com o objetivo de avaliar o FeOx/H₂O₂/UV como um tratamento primário e para o E2 como polimento final.

A periodicidade mensal das coletas foi determinada de forma a analisar a variabilidade das características dos efluentes de acordo com a mudança dos tecidos e corantes que ocorre no processo produtivo no decorrer de um ano. Foram coletados 40 L de cada efluente, sendo 10 L por análise (três análises mensais) e 10 L para a caracterização da amostra. As amostras foram transportadas em galões plásticos até a cidade de Florianópolis, Santa Catarina, onde foram realizados os ensaios oxidativos. As coletas foram congeladas em *freezer* e retiradas cerca de 17 horas antes do início da análise para total descongelamento. As caracterizações das amostras foram realizadas no momento da chegada ao laboratório e após descongelamento.

Reator concentrador parabólico composto

Os ensaios foram realizados em um reator provido de concentrador parabólico composto (CPC), que era constituído de seis tubos de borossilicato, sendo cada um com 1,25 m de comprimento, 50 mm de diâmetro externo e 48,2 mm de diâmetro interno, suportados por uma estrutura de madeira. O piloto foi concebido para operar com dois sistemas em paralelo, cada um com três tubos em série, de forma a trabalhar com dois tipos de efluentes simultaneamente (E1 e E2). Cada um dos dois sistemas foi concebido para operar com volume de 10 L, sendo 7,5 L nos tubos e suas conexões e 2,5 L no tanque de recirculação. Os efluentes foram recirculados a uma vazão de 10 L.min⁻¹ por meio de duas bombas de recirculação acopladas aos respectivos tanques reservatórios.

Para aumentar a intensidade de radiação, os tubos foram colocados sobre refletores de alumínio curvados em forma de involuta de maneira a aproveitar tanto a radiação direta como a difusa. O reator foi voltado para o norte e a angulação foi ajustada para 30°, a qual é próxima da latitude da cidade de Florianópolis (-27°35'48").

A irradiância foi medida a cada 5 minutos pelo aparelho Instrutherm® Solar Energy Meter model MES-100, com faixa de medição entre 400 e 1000 nm, que correspondente à faixa visível. A escolha do aparelho com essa faixa se deve à alta absorvidade do ferrioxalato nos comprimentos de onda acima de 580 nm.

Procedimento experimental

O FeOx/H₂O₂/UV foi realizado entre 1 e 3 ensaios mensais, entre janeiro e dezembro, totalizando 27 ensaios. Foram escolhidos dias claros, entre as 10 e as 15 h. Esporadicamente foram escolhidos dias com tempo nublado a fim de comparação. Os testes foram realizados de forma simultânea para o tratamento do E1 e pós-tratamento biológico (E2) no reator CPC objetivando a comparação dos resultados. As amostras foram coletadas no início e no fim, após 90 minutos de reação.

A concentração de peróxido de hidrogênio utilizado foi de 525 mg L⁻¹ e foi baseada em outros trabalhos da literatura (SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2015). Para manter o peróxido de hidrogênio durante toda a reação, optou-se por administrar a concentração total em dosagens decrescentes de 150, 125, 100, 75, 50 e 25 mg L⁻¹, sendo cada uma adicionada a cada 15 minutos. O complexo ferrioxalato foi adicionado para que a concentração de ferro fosse 50 mg L⁻¹, valor estipulado de acordo com a literatura (SOARES *et al.*, 2014; DOUMIC *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2015). Alguns estudos, como o de Lucas e Peres (2007), relatam que o uso do complexo ferrioxalato no processo foto-Fenton permite que se trabalhe com pH mais próximo da neutralidade, assim, o pH foi ajustado para 5 com solução de ácido sulfúrico (50%) antes e durante toda a reação.

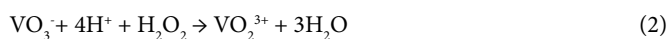
Após o processo oxidativo, o peróxido de hidrogênio residual foi neutralizado com sulfito de sódio (metodologia descrita no próximo tópico) e o pH das amostras foi alterado para 7. O processo foto-Fenton é caracterizado pela geração de lodo; e, para simular uma etapa de decantação, 1 L das amostras tratadas e neutralizadas ficaram por 1 hora em cones Imhoff para avaliação da sedimentação e coleta do sobrenadante (Sob.), o qual foi caracterizado.

Controle analítico

A eficiência dos processos em estudo foi avaliada por meio da determinação dos parâmetros experimentais descritos a seguir. O pH foi determinado pelo método potenciométrico e a leitura foi realizada no pHmetro portátil Qualxtron QX110. A descoloração do efluente foi determinada pela redução da absorbância no comprimento de onda de absorção máxima na faixa do visível. A leitura foi feita em

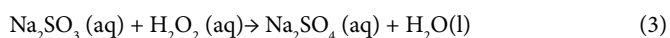
espectrofotômetro HACH®, modelo DR/5000. A turbidez foi medida pelo método nefelométrico em turbidímetro HACH®, modelo 2100N. Os sólidos totais, suspensos e sedimentáveis foram determinados pelo método gravimétrico.

Ao final da reação fotocatalítica, a concentração de peróxido de hidrogênio residual presente em solução foi determinada conforme descrito por Oliveira *et al.* (2001). O método baseia-se na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, como mostrado na Equação 2, levando a uma coloração vermelha por causa da formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}), que absorve fortemente em 446 nm.



A coloração resultante foi medida no espectrofotômetro HACH®, modelo DR/5000. Curvas analíticas foram elaboradas com solução padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração entre 0 e 400 mg L⁻¹.

Após determinação da concentração de peróxido residual, este foi neutralizado utilizando uma solução de 50 g L⁻¹ de sulfito de sódio (Na_2SO_3), conforme descrito por Lei *et al.* (1998). O volume de solução de sulfito de sódio necessário para a neutralização é baseado na Equação 3.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras

Neste trabalho, a eficiência do processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato foi avaliada levando em consideração variáveis ambientais, como radiação e temperatura, e as variações nas características do efluente de uma indústria têxtil. O efluente têxtil apresenta variações em suas características ao longo do ano, em função do uso de diferentes corantes e tecidos no processo produtivo, a fim de atender a demanda dos clientes pelos tecidos das estações do ano. Assim, para aumentar a representatividade de comparação com uma estação de tratamento real, o processo oxidativo foi empregado para amostras de efluente têxtil coletadas mensalmente de uma tinturaria. Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios dos parâmetros de caracterização avaliados.

As amostras de efluente bruto (E1) apresentam pH básico, característico de efluentes de tingimento de algodão, alta coloração roxa e pouca concentração de sólidos suspensos e sedimentáveis. A fração dos sólidos dissolvidos é predominante em relação aos sólidos suspensos (98,47 ± 0,68% para E1 e 99,42 ± 0,6% para E2), como já foi observado por Manenti *et al.* (2015). A elevada concentração desses sólidos está relacionada aos corantes e diversos compostos químicos auxiliares do processo produtivo, como os sais que são utilizados para

fixação do corante na fibra. Esse também é o motivo de os sólidos presentes apresentarem baixa sedimentabilidade.

Comparando a caracterização de E1 com E2, o processo de lodos ativados da empresa removeu boa parte da matéria orgânica biodegradável. Apesar de apresentar essa fração passível de ser removida por processos biológicos, o efluente têxtil possui diversos compostos recalcitrantes, como os corantes (VILAR *et al.*, 2011). A dificuldade de degradação dos corantes por via biológica pode ser observada pela baixa redução da cor aparente e dos sólidos dissolvidos.

Com exceção dos valores de pH, os desvios padrões dos parâmetros analisados na caracterização foram elevados. Essa variação entre as amostras coletadas pode ser observada na Figura 1.

Como exposto, a fim de atender à demanda dos clientes que varia em função das estações do ano, diferentes tecidos, corantes e aditivos são utilizados no processo de tingimento, resultando na variação das características do efluente. Isso reflete na dificuldade de tratamento enfrentada por essas empresas, principalmente por se tratar de um sistema biológico que é mais sensível a mudanças. É possível observar que nos meses de janeiro e julho, em que E2 é mais elevado que E1 para cor e sólidos, pode ter ocorrido um problema operacional na estação.

Condições ambientais

Em sistemas envolvendo o uso de radiação solar é necessário o monitoramento de algumas variáveis ambientais. Segundo Reina *et al.* (2014), duas variáveis são diretamente relacionadas com o desempenho do processo foto-Fenton solar: intensidade de radiação e temperatura. Na Figura 2 estão apresentadas as condições dos ensaios quanto aos valores de intensidade de radiação (W m^{-2}), temperatura ambiente e temperaturas máximas atingidas pelas amostras E1 e E2.

Tabela 1 – Média dos parâmetros de caracterização das amostras de E1 e E2.

	E1 Média ± σ	E2 Média ± σ	Unidade
pH	8,31 ± 0,3	7,92 ± 0,4	-
Cor aparente	3.085 ± 635	1.874 ± 924	mgPtCo L ⁻¹
Turbidez	95 ± 36	13 ± 14	NTU
COD	336 ± 57	86 ± 24	mg L ⁻¹
DBO ₅	504 ± 157	28,2 ± 20	mgO ₂ L ⁻¹
Condutividade	10,8 ± 0,8	11,5 ± 0,9	mS cm ⁻¹
Salinidade	7,1 ± 0,74	6,8 ± 0,71	‰
ST	7663 ± 974	7310 ± 1571	mg L ⁻¹
SST	118 ± 53	41 ± 51	mg L ⁻¹
STD	7546 ± 960	7268 ± 1558	mg L ⁻¹
SSed	0,5 ± 0,3	0,5 ± 1,2	mL L ⁻¹

COD: carbono orgânico dissolvido; DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio; ST: sólidos totais; SST: sólidos suspensos totais; STD: sólidos dissolvidos totais; SSed: sólidos sedimentáveis.

É possível observar que as condições ambientais variaram de acordo com as estações do ano e que a intensidade de radiação refletiu mais intensamente nas temperaturas das amostras. Nos meses de verão a temperatura teve aumento considerável, chegando a 47 e 44°C para E1 e E2, respectivamente. E1 atingiu temperaturas mais elevadas devido a sua forte coloração escura, absorvendo maior quantidade de radiação.

Nos meses de abril, maio, setembro e dezembro houve ensaios em dias nublados, notórios pela baixa intensidade de radiação incidente, colaborando para baixas temperaturas das amostras, sendo a mínima observada de 19°C.

No processo foto-Fenton, a temperatura é um parâmetro importante, pois as taxas de reação aumentam com o aumento da temperatura (SOARES *et al.*, 2015), entretanto Manenti *et al.* (2015) observaram que, comparando a temperatura de 50°C com a de 30°C, os resultados

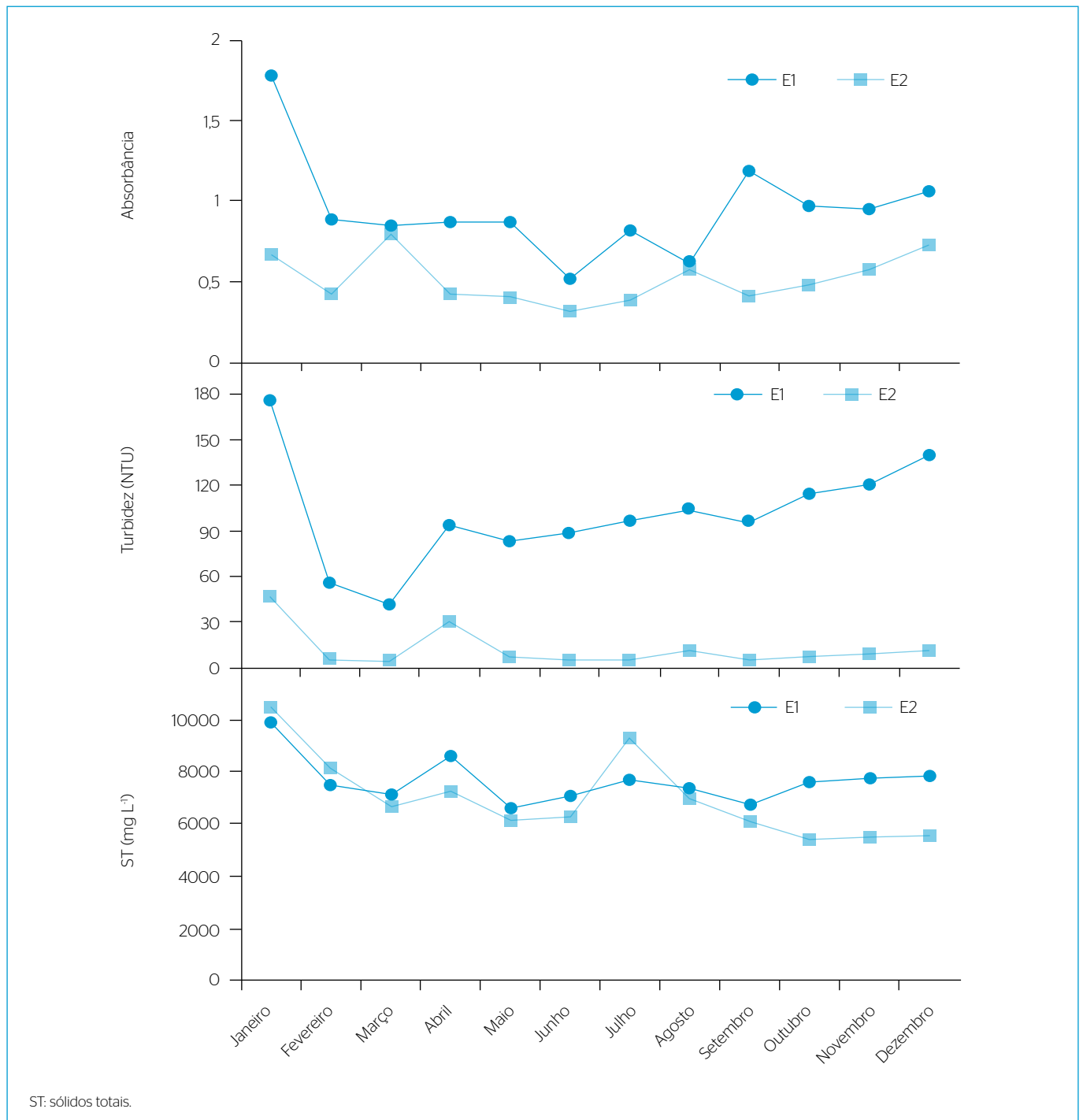


Figura 1 - Absorbância, turbidez (NTU) e sólidos totais (mg L⁻¹) das amostras de E1 e E2 coletadas durante o ano.

de mineralização do efluente têxtil foram similares e que o consumo de peróxido de hidrogênio foi superior na temperatura mais elevada.

Isso pode ter ocorrido em função de dois fatores:

- a acelerada decomposição de H₂O₂ em oxigênio e água em elevadas temperaturas;
- reações térmicas envolvendo redução de íons férricos, as quais consomem peróxido de hidrogênio formando outros oxidantes intermediários no lugar de radicais hidroxila.

Para temperaturas abaixo de 30°C, o decaimento da eficiência já passa ser mais expressivo (SOARES et al., 2015). Essas temperaturas só foram observadas nos ensaios em dias nublados e podem ter influenciado negativamente o processo.

Processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato

Remoção da cor

As taxas de degradação de corantes e de descoloração de efluentes têxteis são consideradas altas no sistema FeOx/H₂O₂/UV (DOUMIC et al., 2015; MANENTI et al., 2015; SOARES et al., 2015). Na Figura 3 estão apresentadas as eficiências de descoloração de E1, E2 e Sob., em termos de redução da absorvância, e a intensidade de radiação aplicada em cada ensaio. O mês de julho não foi avaliado devido ao

uso de um tampão que prejudicou o processo e será discutido no próximo tópico.

Nota-se que, diferentemente de E2, E1 e Sob. tiveram relação direta entre intensidade de radiação e descoloração. Nos ensaios em dias com tempo nublado, representados pelos meses de abril, março, um ensaio de setembro e outro de dezembro, em que há pouca radiação aplicada, as eficiências de descoloração caem consideravelmente.

Em E1, a máxima descoloração foi de 67% em agosto e as eficiências foram todas acima de 58% nos meses seguintes até dezembro, com exceção dos dias nublados. Nota-se que nos meses de verão, quando as intensidades de radiação e as temperaturas são mais elevadas, a eficiência foi abaixo de 48%. Isso pode ter ocorrido por dois motivos: as temperaturas elevadas das amostras nos meses de verão podem ter aumentado as reações térmicas envolvendo redução de íons férricos e decomposição de peróxido de hidrogênio, como exposto anteriormente, ou devido à complexidade dos compostos utilizados neste período do ano. Para a primeira hipótese, o consumo de peróxido de hidrogênio nesses ensaios foi semelhante ao consumo dos ensaios do fim do ano, assim como os valores iniciais e de remoção de DBO₅ e de COD, não mostrando uma redução de eficiência em função da temperatura. Assim, a segunda hipótese é a mais provável, segundo a qual a complexidade do efluente resultante dos diferentes compostos utilizados no processo produtivo pode ter variado do começo para o final do ano. Após a aplicação do processo

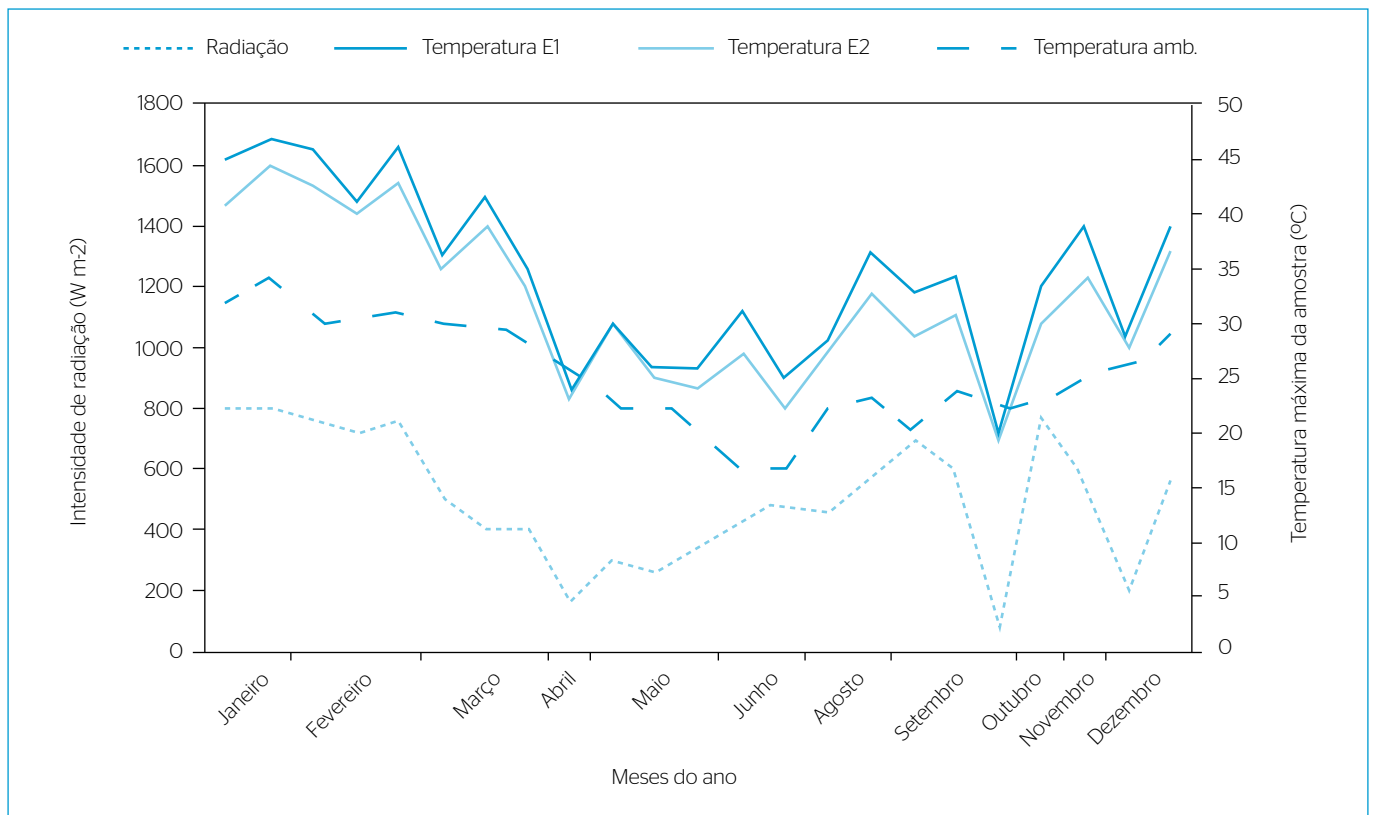


Figura 2 - Intensidade de radiação (W m⁻²) e temperatura ambiente nos ensaios e temperaturas máximas atingidas pelas amostras E1 e E2.

FeOx/H₂O₂/UV nessas amostras, foram formados diferentes compostos intermediários que absorvem no comprimento de onda avaliado.

Em E2, as eficiências de descoloração variaram bastante entre 41 e 95%, não tendo relação direta com a intensidade de radiação. Observa-se que para o Sob., que corresponde ao E2 final após a neutralização e sedimentação dos sólidos por uma hora, a descoloração foi elevada com valores acima de 90%, chegando a total descoloração no mês de outubro. Essa elevação da eficiência não foi observada nos dias com tempo nublado. Esses efeitos corroboram os resultados obtidos referente a turbidez e sólidos que serão discutidos em seguida.

Comportamento dos sólidos

Os diversos trabalhos empregando reagente Fenton para o tratamento de efluente têxtil encontrados na literatura geralmente não abordam

os parâmetros referentes à turbidez e aos sólidos para a avaliação do processo. Esses parâmetros são importantes em função da geração de lodo desse processo oxidativo avançado devido ao efeito coagulante de hidróxidos de ferro após a neutralização final do pH e quando se trabalha com pH próximo da neutralidade, como é o caso deste estudo.

Para os parâmetros turbidez e sólidos suspensos totais, foi observado considerável aumento após o tratamento oxidativo (Figura 4), porém não é possível observar relação entre esses aumentos e a intensidade de radiação empregada.

Esses sólidos gerados, após a neutralização do pH, tiveram alta sedimentabilidade para E2 e baixa para E1 (Figuras 4 e 5). A sedimentação dos sólidos de E2 resultou em um efluente final clarificado (Sob.). Esses resultados são especialmente importantes visando à aplicação do processo oxidativo como etapa de polimento

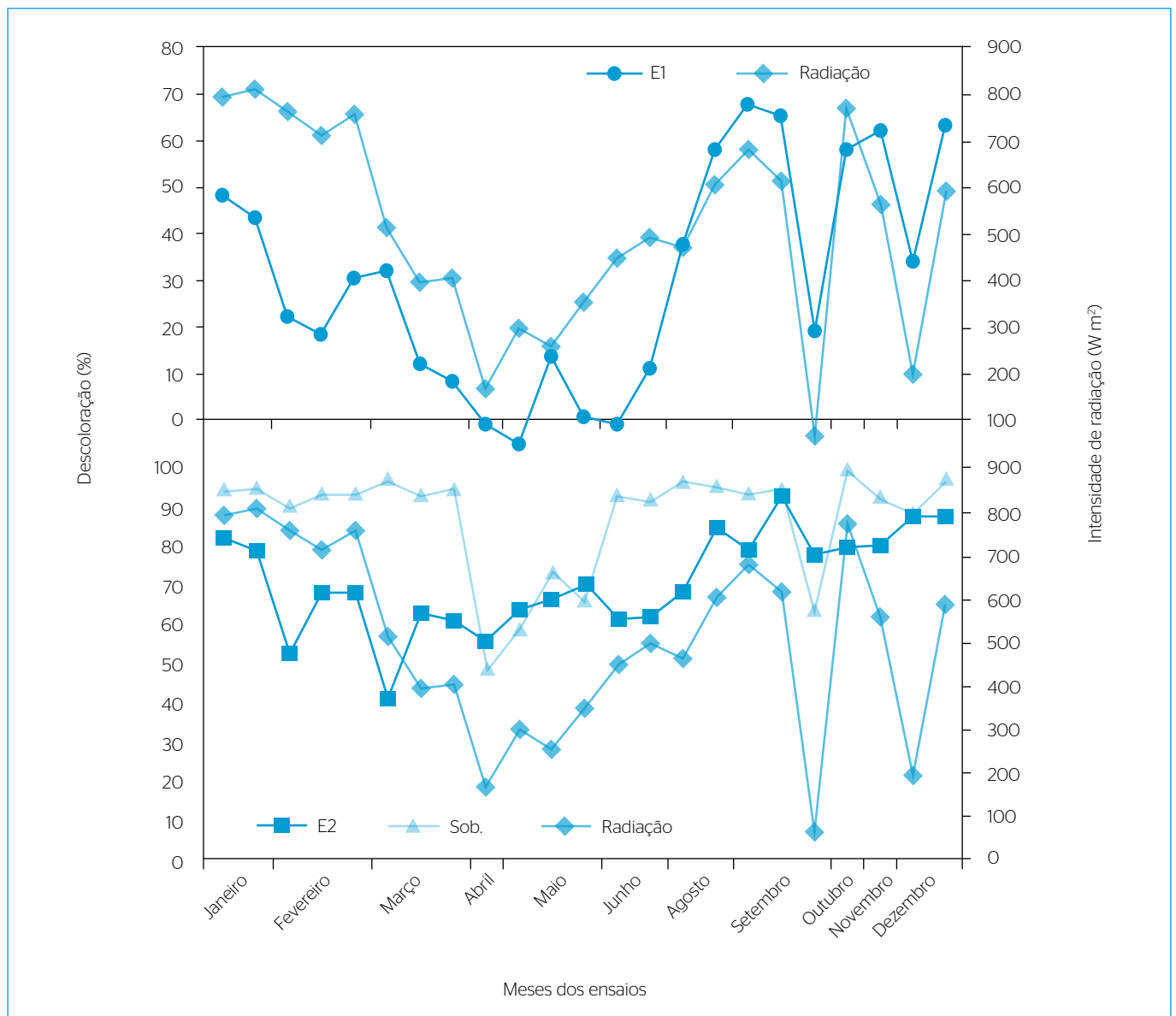


Figura 3 - Descoloração de E1, E2 e sobrenadante e intensidade de radiação aplicada em cada ensaio.

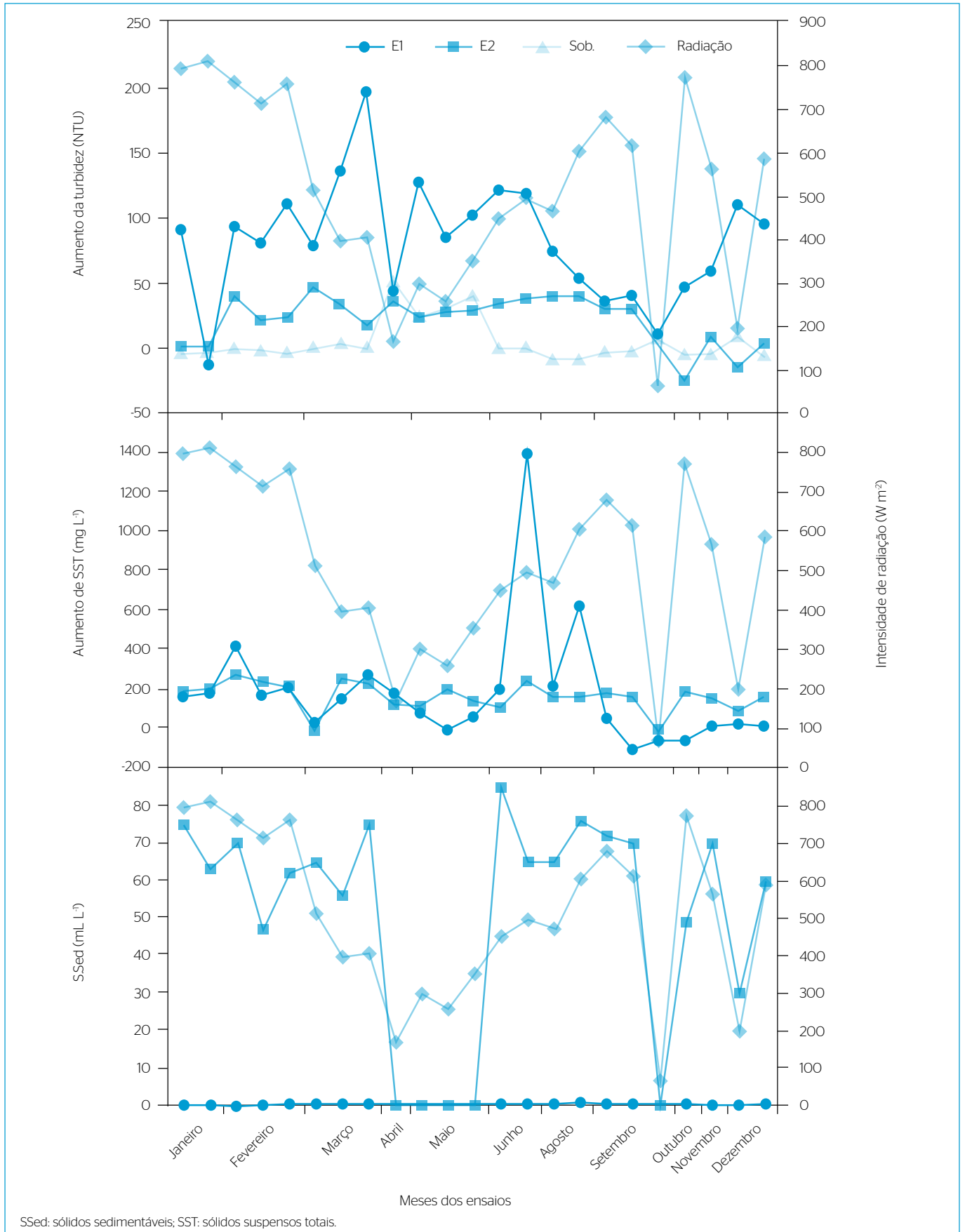


Figura 4 - Aumento de turbidez (NTU) e de sólidos suspensos totais ($mg\ L^{-1}$), concentração de sólidos sedimentáveis ($mL\ L^{-1}$) e intensidade de radiação ($W\ m^{-2}$) aplicada nos ensaios.

do efluente pós-biológico, substituindo a etapa físico-química da estação de tratamento de efluentes (ETE). Além da diminuição dos custos com coagulantes e descolorantes, é possível aproveitar a estrutura do tanque de decantação da própria estação para a sedimentação do ferro.

Diferentemente dos ensaios em dias ensolarados, nas baixas intensidades de radiação dos ensaios em dias nublados (< 350 W m⁻²) o sobrenadante teve aumento da turbidez e baixa sedimentabilidade, indicando que a degradação incompleta do oxalato ou outro complexante intermediário no E2 não ocorreu completamente, prejudicando o posterior processo de sedimentação.

O oxalato [(C₂O₄)²⁻] é um ânion orgânico, na presença de ferro, pode formar um complexo mais estável e solúvel que aquo-complexos de ferro na faixa de pH mais próximo da neutralidade, possibilitando a aplicação do processo FeOx/H₂O₂/UV (Equações 4 e 5) em uma faixa mais ampla de pH (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1997; SOARES *et al.*, 2015; LUCAS; PERES, 2007).

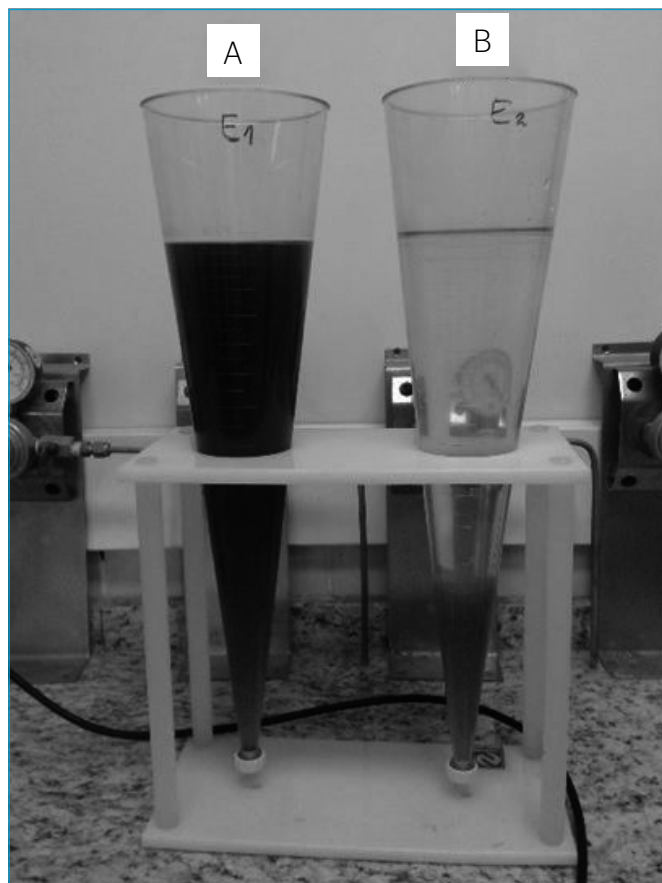
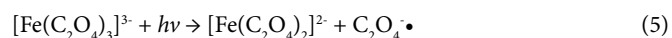
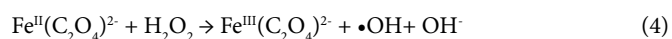


Figura 5 – E1 (A) e E2 (B) tratados após 1 hora de sedimentação no cone Imhoff.

Segundo Lee *et al.* (2003), por se tratar de um complexante orgânico, o oxalato pode ser degradado no próprio processo oxidativo. O aumento da turbidez e dos sólidos suspensos pode estar relacionado com a degradação do oxalato e a formação de outros complexos de ferro. Nessa hipótese, os complexos formados em E1 podem estar relacionados com sua baixa descoloração devido a sua baixa disponibilidade para a reação. Manenti *et al.* (2015) aplicaram o processo com pH na faixa de 4,7 e 6,6, próxima da utilizada neste trabalho (pH 5), e observaram rápida degradação do oxalato e que ainda havia ferro dissolvido na amostra. Os autores atribuem o ferro dissolvido à formação de complexos orgânicos solúveis e que os baixos percentuais de degradação são devidos à baixa fotoatividade desses complexos.

Já para E2, que teve parte dos poluentes biologicamente degradados, subentende-se que o processo oxidativo foi capaz de degradar, além do oxalato, estes complexantes intermediários. Isso é justificado pela sedimentação de sólidos contendo de 35 a 45 mg L⁻¹ de ferro (concentração inicial: 50 mg L⁻¹) após a neutralização do pH. Vale frisar que isso ocorreu apenas quando a intensidade de radiação foi acima de 400 W m².

Lucas e Peres (2007) obtiveram elevada eficiência do FeOx/H₂O₂/UV em pH 5 na descoloração do corante Reactive Black 5 e, assim como para E2, o processo mostra a elevada capacidade de degradação quando há pouca quantidade ou ausência de outros complexantes.

No mês de julho foi utilizado o tampão acetato a fim de facilitar o controle do pH, entretanto esse tampão orgânico teve efeito prejudicial na descoloração de ambos efluentes e na sedimentação de E2. Isso pode ter ocorrido pela carga orgânica adicional, que demanda mais radicais hidroxila no processo, ou pela possível formação de um complexo com o ferro.

Correlação entre as variáveis

A correlação é uma análise estatística utilizada como medida da relação entre duas variáveis. Neste estudo, o qual envolve diversas variáveis, a correlação entre as variáveis é uma ferramenta importante para confirmação dos resultados apresentados anteriormente.

Segundo Reina *et al.* (2014), complexantes de ferro III podem ser qualquer base de Lewis e que dependendo do ligante, o produto pode ser radical hidroxila ou outro radical derivado do ligante e não ser fotoativado. Todas essas possibilidades de fotoredução mostram que o mecanismo pode variar muito para diferentes compostos orgânicos presentes nos efluentes bem como durante a mineralização da amostra. Assim, as diferentes possibilidades de complexos formados podem ter contribuído para a grande quantidade de valores não significativos de correlação entre os resultados das amostras (Tabela 2).

O coeficiente de correlação pode ser considerado baixo quando está entre 0,2 e 0,4, moderado entre 0,4 e 0,7 e alto entre 0,7 e 0,9. Todos os dados significativos têm correlação positiva moderada a alta. As únicas correlações altas foram obtidas após se relacionar a concentração de SST inicial com a absorvância final de E1 e a radiação com a absorvância final

de Sob. Como visto nos tópicos anteriores, a temperatura ambiente não teve correlação com os valores de absorvância e aumento da turbidez.

Para E1, as características do efluente, assim como a radiação, tiveram boa influência no resultado de descoloração. E2 não teve

nenhuma correlação com radiação, temperatura e com as características do efluente apontadas, porém a radiação teve influência direta na qualidade do efluente final (Sob.) após neutralização e sedimentação dos sólidos.

Tabela 2 – Coeficiente de correlação (r) entre as características do efluente final com condições ambientais e características iniciais do efluente.

Características do efluente final	Coeficiente de correlação (r)				
	Condições ambientais		Características do efluente		
	Radiação	Temperatura	Absorvância inicial	Turbidez inicial	SST inicial
Absorvância E1	0,572	0,173*	0,417	0,505	0,723
Absorvância E2	0,181*	0,037*	0,062*	0,208*	0,344*
Absorvância Sob.	0,713	0,236*	0,397*	0,075*	0,040*
Aumento turbidez E1	0,179*	0,023*	0,472	0,488	0,433
Aumento turbidez E2	0,119*	0,221*	0,252*	0,313*	0,142*
Aumento turbidez Sob.	0,646	0,181*	0,297*	0,095*	0,077*

SST: sólidos suspensos totais; Sob.: sobrenadante; *p > 0,05, não significativo.

CONCLUSÃO

Os efluentes têxteis têm bastante variação em suas características ao longo do ano. Suas particularidades iniciais e a radiação estão relacionadas com a eficiência na descoloração para E1. Para E2, apenas as baixas intensidades de radiação dos dias com tempo nublado propiciaram na redução da descoloração do sobrenadante gerado após a sedimentação, ademais, as eficiências foram próximas de 100%.

A complexidade dos compostos presentes em E1 contribuiu para a formação de complexos intermediários que dificultaram a continuidade do processo oxidativo no pH estudado, como já foi retratado em outros trabalhos. Entretanto isso não ocorreu para E2, sendo esta uma potencial alternativa de polimento final que alia a degradação dos compostos remanescentes do processo biológico e o processo de coagulação pelos hidróxidos de ferro, gerando um sobrenadante clarificado.

REFERÊNCIAS

ASGHAR, A.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. (2015) Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p. 826-838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. (2014) 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. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE (CPRH). (2001) *Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil*. Recife: CPRH/GTZ. 125 p.

DEVI, L.G.; RAJU, K.A.; KUMAR, S.G.; RAJASHEKHAR, K.E. (2011) Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, n. 2, p. 341-349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2010.05.010>

DOUMIC, L.I.; SOARES, P.A.; AYUDE, M.A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. (2015) Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of synthetic cotton-textile dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 277, p. 86-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>

FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J. (1990) Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environmental*, v. 24, n. 1, p. 79-89. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90443-Q](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90443-Q)

HATCHARD, C.G.; PARKER, C.A.; BOWEN, E.J. (1956) A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. *Proceedings of Royal Society*, v. 235, p. 518-536. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0102>

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M.J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.F.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J.M.D.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O.M.G.; ZERBANI, D.; PEÑA, J.P. (2014) Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 163-171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.007>

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. (2003) Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process. *Chemosphere*, v. 51, n. 9, p. 901-912. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00044-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00044-4)

LEI, L.; HU, X.; YUE, P.L.; BOSSMANN, S.H.; GÖB, S.; BRAUN, A.M. (1998) Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 116, n. 2, p. 159-166. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00293-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00293-7)

- LUCAS, M.S.; PERES, J.A. (2007) Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes Pigments*, v. 74, n. 3, p. 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.005>
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- MANENTI, D.R.; SOARES, P.A.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. (2015) Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, n. 266, p. 203-212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.077>
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. (2012) Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.032>
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, M.R.A.S.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. (2007) Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. (2001) 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. 188-190. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000200007>
- REINA, A.C.; LÓPEZ, J.L.C.; RUBIO, M.I.M.; JORDÁ, L.S.J.; SÁNCHEZ, J.L.G.; PÉREZ, J.A.S. (2014) Effects of environmental variables on the photo-Fenton plant design. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 469-477. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.046>
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. (1996) Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 439-443. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)00002-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)00002-3)
- SANTOS, W.B. (2007) *Estudo e construção de dispositivos conversores de energia solar em elétrica através de sistemas supramoleculares de rutênio-cromo e rutênio-rutênio*. 149 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- SENGIL, I.A.; OZACAR, M. (2009) The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2-3, p. 1369-1376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.100>
- SOARES, P.A.; SILVA, T.F.C.; MANENTI, D.R.; SOUZA, S.M.A.G.U.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. (2014) Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 2, p. 932-945. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1934-0>
- SOARES, P.A.; BATALHA, M.; SOUZA, S.M.A.G.U.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. (2015) Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 120-131. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>
- VILAR, V.J.P.; PINHO, L.X.P.; PINTOR, A.M.A.; BOAVENTURA, R.A.R. (2011) Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, v. 85, n. 9, p. 1927-1934. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.04.033>