Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos

Optimization of Photo-Fenton Process with UV Irradiation in the Treatment of Effluents from the Processing Industry by-Products of Food

Diego Ricieri Manenti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química *diegomanenti@hotmail.com*

Fernando Henrique Borba

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química *fhborba@yahoo.com.br*

Aparecido Nivaldo Módenes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

anmodenes@yahoo.com.br

Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

f.espinoza@terra.com.br

Soraya Moreno Palácio Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

palacio@unioeste.br

Katiussia Stela Crestani Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Curso de Engenharia Química

kati_crestani@hotmail.com

Paulo Roberto Schmidt Júnior Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Curso de Engenharia Química *pauloschmidtjr@,hotmail.com*

Rogério do Nascimento

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química *rogenasc@hotmail.com*

Resumo: Neste trabalho, foi investigada a remoção de poluentes orgânicos do efluente de uma indústria de transformação alimentícia com base na técnica foto-Fenton, utilizando irradiação artificial, em escala laboratorial. Como fontes de irradiação UV, foram fixadas três lâmpadas comerciais de mercúrio acima do reator foto-Fenton dentro de uma caixa isolada. Foi aplicado um planejamento fatorial 23 a fim de otimizar o processo foto-Fenton baseado na avaliação dos valores da demanda química de oxigênio (DQO), da cor e da turbidez. O modelo estatístico de segunda ordem proposto resultou em um bom ajuste linear, com as variáveis pH inicial e as concentrações de Fe2+ e H2O2 sendo estatisticamente significativas para a remoção da DQO e da cor. O melhor desempenho do processo foto-Fenton artificial foi alcançado para as concentrações de Fe2+ = 0,26 g L-1 e H2O2 = 22,0 g L-1, e o pH inicial em 3,0. Nestas condições, o processo obteve ótima eficiência na remoção dos parâmetros com apenas dez minutos de reação, apresentando 93% na redução da DQO, 95% de descoloração e 98% de redução da turbidez.

Palavras-chave: poluentes orgânicos; processo oxidativo avançado; planejamento experimental.

Abstract: In this research, the organic pollutant removal from a food by-product processing industry has been investigated by using the UV-based photo-Fenton technique in lab-scale system. As source of UV radiation three mercury commercial lamps were put above the photo-Fenton reactors within an external irradiation-isolated box. A 23 factorial experimental design was applied in order to optimize the photo-Fenton process, being evaluated on the basis of chemical oxygen demand (COD), color, and turbidity values. A second order statistical model

was proposed to fit the experimental data, showing that the initial pH, Fe2+ and H2O2 concentrations are 95% significant parameters for COD removal and decolourisation. The best performance of the UV-based photo-Fenton process was achieved on 0.26 g Fe2+ L-1 and 22.0 g H2O2 L-1 concentrations, 3.0 initial pH range and 10 min reaction time, showing 93% COD reduction, 95% decolourisation and 98% turbidity reduction.

Key words: organic pollutants; advanced oxidation process; experimental design.

1 Introdução

As indústrias de transformação de alimentos figuram entre as atividades mais poluidoras devido aos grandes volumes de água que seus processos requerem. Os efluentes oriundos deste tipo de processos são caracterizados por conter altos teores de proteínas e lipídeos, os quais são responsáveis pelas alterações dos parâmetros de controle ambiental tais como pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Algumas técnicas têm sido aplicadas no tratamento de diversos tipos de efluentes, tais como técnicas eletroquímicas [1,2], tratamentos biológicos [3], e tratamentos químicos [4,5].

Nos últimos anos, uma nova tecnologia tem chamado a atenção dos pesquisadores, os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila (*OH), um poderoso agente oxidante (E° = 2,8 V). Este radical é não seletivo e promove a degradação de compostos orgânicos em tempos relativamente pequenos, reagindo de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido que outros oxidantes como o Ozônio. Esta característica faz com que os POAs apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental [6,7]. Dentre os POAs, destaca-se o processo foto-Fenton, que caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila (*OH) pela reação entre sais ferrosos (Fe²⁺) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) associado à irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a

400 nm) e VIS (400 a 800 nm) [8,9], promovendo mineralizações em tempos bem menores, quando comparado aos demais POAs [7-12].

Este trabalho tem como objetivo aplicar o processo foto-Fenton, utilizando energia artificial como fonte de irradiação UV, para o tratamento de efluentes da indústria de alimentos. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 baseado na avaliação dos parâmetros DQO, cor e turbidez, a fim de otimizar as variáveis de processo: pH inicial, tempo de reação e a concentração dos reagentes sulfato ferroso (Fe²⁺) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

O efluente em estudo foi coletado em uma indústria de processamento de alimentos situada na região de Assis Chateaubriand (Paraná/Brasil). O H_2O_2 (30%), o FeSO₄·7 H_2O (Merck) e os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação.

2.2 Reator foto-Fenton artificial

O reator de escala laboratorial é constituído por becker de 500 mL, agitadores magnéticos e coletores de alíquotas, montados na forma que a solução fique a aproximadamente trinta cm de distância das fontes de radiação (três lâmpadas de alta pressão de mercúrio, Philips – 250 W). As lâmpadas são fixadas verticalmente na parte superior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm). Três ventiladores foram posicionados em diferentes posições com o propósito de minimizar os efeitos da temperatura nas lâmpadas. As paredes internas da caixa foram revestidas com papel alumínio evitando perdas de radiação e mantendo a temperatura interna em cerca de 40°C durante o processo de irradiação.

2.3 Procedimento experimental

Antes de cada experimento, o pH inicial do efluente foi ajustado pelas soluções padrões de NaOH (6 M) e H_2SO_4 (3 M). Assim, adiciona-se 200 mL do efluente no reator, seguido das soluções de peróxido de hidrogênio (30% v/v) e sulfato ferroso hepta-hidratado (10.000 mg L⁻¹) nas quantidades pré-estabelecidas. Alíquotas do efluente foram retiradas nos tempos de 120 minutos na etapa do planejamento e em 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 minutos na etapa de otimização do tempo de reação, para análises dos parâmetros físico-químicos.

2.4 Planejamento experimental

A influência dos três parâmetros operacionais do reator (POR): pH inicial e a concentração dos reagentes H_2O_2 e Fe²⁺, foram investigadas baseadas na eficiência de remoção da DQO, da cor e da turbidez, de acordo com um planejamento experimental fatorial 2³ completo com triplicata nos pontos centrais [13]. Os três níveis dos POR foram obtidos em testes preliminares e são apresentados na tabela 1. Na análise do processo foto-Fenton, em que os valores dos POR podem influenciar nas respostas experimentais em termos de redução dos valores da DQO, da descoloração e da turbidez, espera-se que as respostas gráficas 3-D sejam certa função dos níveis dos parâmetros, permitindo a otimização dos valores dos POR. A análise de variância (ANOVA) permite avaliar que tipo de interação entre os POR são estatisticamente significantes para a função resposta.

POR	Variáveis	Níveis			
		-	•	+	
$[Fe^{2+}]$ (g L ⁻¹)	q_1	0,25	0,375	0,50	
$[H_2O_2] (g L^{-1})$	q_2	15,0	22,5	30,0	
pH inicial	$q_{\mathfrak{z}}$	3,0	5,0	7,0	

Tabela 1. Variáveis e níveis dos parâmetros operacionais do reator

Fonte: Os autores

Revista Ciências Exatas e Naturais, Vol.11 nº 1, Jan/Jun 2009

2.5 Determinações analíticas

Todas as metodologias utilizadas para determinar os parâmetros físicoquímicos do efluente tratado e não tratado seguiram o Standard Methods [14]. O pH foi medido utilizando um pH metro digital (Tecnal TEC-2). A demanda química de oxigênio foi determinada pelo refluxo fechado/método colorimétrico. A turbidez (Nephelometric Turbidity Unit, NTU) foi determinada com um turbidímetro Tecnal, modelo TB1000. A cor foi mensurada utilizando um Espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-1610PC) em cubetas de quartzo (5 mL e 1 cm de caminho ótico) no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{máx}$) compreendido em 430 nm (PtCo) como descrito no Standard Methods [14]. Os valores percentuais de redução da absorvância (Δ Abs) foram calculados pela Equação (1).

$$\Delta Abs(\%) = 100 \frac{[Abs_0^M - Abs^M]}{Abs_0^M}$$
(1)

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do efluente não tratado

As características físico-químicas do efluente são apresentadas na tabela 2.

Parâmetros	Valor	Unidade
рН	8,0	
DQO	8600	mg L ⁻¹
Cor	13920	Pt-Co
Turbidez	2170	NTU

Tabela 2. Resultados da caracterização do efluente

Fonte: Os autores

3.2 Análise estatística

Os resultados obtidos no planejamento fatorial 2³ são apresentados na tabela 3.

Variáveis Redução em 120 min. (%) Exp. $[Fe^{2+}]$ (g L⁻¹) $[H_{2}O_{2}]$ (g L⁻¹) pН DQO Cor Turbidez 1 +93,1 98,6 98,8 92,8 2 ++98,6 99,3 +3 +96,7 98,8 98,7 _ 4 +++90,8 98,8 99,7 5 +91,3 97,7 98,4 _ _ 6 ++94,2 98,6 99,5 7 ++91,3 99,3 99,5 _ 99,6 8 +++94,1 98,6 9 99,5 99,9 91,7 • . • 10 91,6 99,5 99,8 11 • 91,8 99,3 99,5 . •

Tabela 3. Planejamento fatorial 2³ completo com triplicata nos pontos centrais e os resultados da porcentagem de redução da DQO, da cor e da turbidez

Fonte:Os autores

A técnica foto-Fenton artificial apresentou reduções variando entre 90,8 a 96,7% da DQO, 97,7 a 99,5% de redução da cor e 98,4 a 99,9% de redução da turbidez, confirmando a ótima faixa de trabalho obtida nos testes preliminares dos níveis dos POR e a garantia de que com 120 minutos foram obtidos os melhores resultados. Assim, a análise estatística indicará uma tendência confiável da influência dos POR.

Baseado nos resultados da eficiência de remoção da DQO, da cor e da turbidez e, combinado as ações das variáveis dos POR, foi proposto um modelo em termos lineares e as interações dos coeficientes, de acordo com a Equação (2), resultando em um bom ajuste entre os valores previstos e observados para a remoção da DQO, da cor e da turbidez como apresentado nas figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^{N} a_i q_i + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} b_j q_i q_j$$
(2)

117

em que R é a resposta experimental; q é o valor do POR ajustado; a_0 é a constante; a é o coeficiente dos termos lineares ajustados; b é o coeficiente associado com as interações lineares entre os valores dos POR ajustados; e N é o número do POR.

Figura 1. Correlação entre os valores observados para a remoção da DQO correspondente aos valores previstos pela análise estatística



Fonte: Os autores



Figura 2. Correlação entre os valores observados para a descoloração correspondente aos valores previstos pela análise estatística

Fonte: Os autores

Figura 3. Correlação entre os valores observados para a remoção da turbidez correspondente aos valores previstos pela análise estatística



Fonte: Os autores

As respostas experimentais com base na remoção da DQO, da cor e da turbidez, permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com o ajuste linear dos coeficientes associados com os valores dos POR, conforme apresentados nas tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4. Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes do modelo previsto para a remoção da DQO, com nível de significância de 95% (p < 5%) e $r^2 = 0,9993$

Variáveis	Coeficientes	Valor	Desvio padrão	texp	p-valor
\mathbf{q}_0	a_{0}	93,038	0,035	2631,498	<0,01
q_1	a_1	-0,062	0,035	-1,768	0,22
q_2	a_2	0,188	0,035	5,303	<0,01
q_3	a ₃	-0,313	0,035	-8,839	<0,01
$q_1 \ge q_2$	b_{12}^{0}	-0,713	0,035	-20,153	<0,01
$q_1 \ge q_3$	b ₁₃	1,488	0,035	42,073	<0,01
$q_2 \ge q_3$	b ₂₃	-0,213	0,035	-6,010	<0,01
$\mathbf{q}_1 \ge \mathbf{q}_2 \ge \mathbf{q}_3$	b ₁₂₃	0,688	0,035	19,445	<0,01

Fonte: Os autores

Tabela 5. Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes do modelo previsto para a descoloração, com nível de significância de 95% (p < 5%) e $r^2 = 0,9906$

Variáveis	Coeficientes	Valor	Desvio padrão	t _{exp}	p-valor
q_0	a_0	98,625	0,041	2415,809	<0,01
q_1	a_1	0,025	0,041	0,612	0,60
q_2	a_2	0,250	0,041	6,124	<0,01
q_3	a_3	-0,075	0,041	-1,837	0,21
$q_1 x q_2$	b_{12}	-0,200	0,041	-4,899	<0,01
$q_1 \ge q_3$	b ₁₃	0,025	0,041	0,612	0,60
$q_2 \ge q_3$	b ₂₃	0,150	0,041	3,674	0,07
$q_1 x q_2 x q_3$	b ₁₂₃	-0,200	0,041	-4,899	<0,01

Fonte:Os autoress

Variáveis	Coeficientes	Valor	Desvio padrão	t _{exp}	p-valor
q _o	a	99,188	0,074	1347,693	<0,01
q,	a	0,337	0,074	4,586	<0,01
q_2	a'_	0,188	0,074	2,548	0,13
q ₂	a_3^2	0,063	0,074	0,849	0,49
$q_1 x q_2$	b_{12}	-0,062	0,074	-0,849	0,49
$q_1 \ge q_2$	b'13	-0,038	0,074	-0,510	0,66
$q_2 \ge q_3$	b_{23}^{13}	0,113	0,074	1,529	0,27
$q_1 x q_2 x q_3$	b,23	-0,187	0,074	-2,548	0,13

Tabela 6. Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes do modelo previsto para a remoção da turbidez, com nível de significância de 95% (p < 5%) e $r^2 = 0.9637$

Fonte: Os autores

A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (2-way ANOVA), utilizando o software Statistica[®], como apresentado na tabela 7.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	H Calculado	Tabelado	Nível de Significância
DQO	Regressão	30,9	8	3,86	386,0	4,46	0,08
	Resíduo	0,02	2	0,01			
	Total	30,92	10				
Descoloração	Regressão	2,81	6	0,467	93,4	4,53	0,113
	Resíduo	0,02	4	0,005			
	Total	2,83	10				
Turbidez	Regressão	2,30	9	0,255	3,19	5,12	0,044
	Resíduo	0,08	1	0,08			
	Total	2,38	10				

Tabela 7. Teste da ANOVA prevista para a remoção dos parâmetros avaliados

Fonte: Os autores

Baseado no total de onze experimentos foi construído os gráficos 3-D em função das respostas (R), e os dados experimentais foram previstos utilizando um modelo de segunda ordem (ver Eq. (2)) para os valores de remoção da DQO, da cor e da turbidez apresentando suas dependências em relação aos valores dos POR.

Para que o modelo seja considerado válido, dentro do intervalo de confiança de 95%, o fator resultante da análise de ANOVA (Fcalculado) deve ser maior que o fator de Student (Ftabelado), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos, conforme apresentado na tabela 7. Sendo o Fcalculado (386, 93,4 e 3,19) > Ftabelado (4,46, 4,53 e 5,12), podemos afirmar que o modelo (Equação 2) é válido somente para os parâmetros DQO e cor, resultando em uma reprodução muito boa dos dados, com os valores dos coeficientes apresentados nas tabelas 4, 5 e 6. A análise da ANOVA apresentou nível de confiança de 99,92%, 99,887% e 99,956%, quando o nível de significância foi calculado na proporção do erro da média quadrática devido a regressão e os resíduos, sendo 0,08, 0,113 e 0,044 para a remoção da DQO, da cor e da turbidez, respectivamente. A análise estatística do planejamento fatorial 23 completo apresentou os valores dos POR que tem influência significativa na remoção da DQO, da cor e da turbidez, proporcionando os valores estimados dos coeficientes a₁, a₂ e a₃.

Todos os parâmetros em termos lineares têm influência significativa (p < 0,01%) para a eficiência do processo na remoção da DQO e da cor, exceto para a concentração de Fe²⁺ (*p*-valor > 0,01, ver tabela 4 e 5). O efeito positivo (a_2 > 0, ver Tabelas 4 e 5) em relação ao nível de concentração de H₂O₂, sugere que a melhor eficiência do processo é alcançada com maiores concentrações deste reagente. Já o efeito negativo ($a_3 < 0$, ver Tabelas 4 e 5), em relação ao nível do pH inicial, indica que a melhor eficiência do processo foto-Fenton na remoção dos poluentes é obtida com o pH inicial em meio ácido, resultados similares são encontrados em outros trabalhos que afirmam a melhor eficiência dos POAs nas mesmas condições [5,6,8,9].

Os resultados apresentados podem ser visualizados nas figuras 4 e 5. As melhores condições do processo FF são com o pH inicial em meio ácido (3,0) e as concentrações de H_2O_2 e Fe²⁺ em 22,0 g L⁻¹ e 0,26 g L⁻¹, respectivamente.

As condições do pH inicial em meio ácido garantem que os componentes orgânicos e os óxidos férricos permaneçam em solução, resultando na insignificante formação de precipitado e, consequentemente, não perdendo valores de matéria orgânica por simples transferência de fase, sendo esta uma das vantagens dos POAs. Resultados similares foram encontrados em outros trabalhos que afirmam a melhor eficiência dos POAs nas mesmas condições [5,6,8,9].

Figura 4. Superficies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 2³ completo com triplicatas nos pontos centrais para o processo foto-Fenton, utilizando o efluente tratado, com os dados experimentais da remoção da DQO (%) vs. a concentração de Fe²⁺ (q₁) e a concentração de H₂O₂ (q₂) com o pH inicial fixo em 3,0



Fonte: Os autores

Figura 5. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 2³ completo com triplicatas nos pontos centrais para o processo foto-Fenton, utilizando o efluente tratado, com os dados experimentais da remoção da DQO (%) vs. o pH inicial (q_3) e a concentração de $H_2 O_2(q_2)$ com a concentração de Fe^{2+} fixo em 0,26 g L^{-1}



Fonte: Os autores

É importante ressaltar que perante Resolução CONAMA 357/2005 [15], a concentração de íons Fe²⁺ esta acima do permitido para despejos industriais (260 ppm > 15 ppm), mas considerando que o pH na saída do processo continua em meio ácido (2,8), e que a mesma Resolução exige pH 5 - 9 para despejo final, será necessário a correção deste, e consequentemente, ocorrerá a precipitação dos excedentes facilitando a separação e disposição final.

3.3 Efeito do tempo de reação foto-Fenton artificial

Baseado nos resultados adquiridos no planejamento fatorial 2³, foi utilizado as condições ótimas de pH, Fe²⁺ e H₂O₂, para otimizar o tempo de reação da técnica. Os resultados da % de redução dos parâmetros DQO, cor e turbidez em relação ao tempo de reação são apresentadas na figura 6. Os resultados apresentam que com apenas dez minutos de reação, o processo atinge reduções em cerca de 93, 95 e 98% da DQO, descoloração e turbidez, respectivamente. Após este tempo, a eficiência do processo mantém-se constante.

Figura 6. Porcentagem redução dos parâmetros DQO, cor e turbidez em relação ao tempo de reação no processo foto-Fenton artificial



Fonte: Os autores

A elevada eficiência de degradação e com apenas dez minutos de reação, poderia estar relacionada a reações isoladas no sistema como pelos processos UV/H_2O_2 e Fenton, mas quando comparado a influência da associação destes no processo foto-Fenton a influência é insignificante, e o tempo de reação é acelerado justamente devido ao incremento da irradiação UV, justificando a utilização do processo foto-Fenton em diversos trabalhos [10, 11, 12, 16, 17]. Revista Ciências Exatas e Naturais, Vol.11 nº 1, Jan/Jun 2009

4 Conclusões

Baseado nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2³ completo, as variáveis pH inicial e as concentrações dos reagentes Fe2+ e H2O, apresentam parâmetros estatisticamente significativos, há um nível de significância de 95%, para a eficiência na remoção da DQO, da cor e da turbidez do efluente de uma indústria de alimento via processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial. Foram obtidos resultados satisfatórios com o processo foto-Fenton artificial operando nas melhores condições, sendo: pH inicial 3 e as concentrações de Fe²⁺ = 0,26 mg L⁻¹ e H₂O₂ = 22,0 mg L⁻¹. Nestas condições, os valores dos parâmetros físico-químicos foram reduzidos com apenas dez minutos de reação. Com o modelo estatístico proposto, o processo em estudo pode ser relacionado com a aplicação deste em escala real, já que os mesmos geraram um bom ajuste linear. Com os resultados apresentados, o processo pode ser considerado eficiente para a degradação dos compostos orgânicos podendo ser incorporado como parte dos sistemas ineficientes de tratamento de efluentes tipicamente biológicos. Dessa forma, o processo foto-Fenton artificial é alternativa eficaz para a oxidação completa dos poluentes, amenizando os impactos nos recursos hídricos.

5 Agradecimentos

À CAPES, CNPq e Fundação Parque Tecnológico Itaipu – PTI C&T/FPT, pelo apoio financeiro.

Referências

[1] ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., FORNARI, M. M. T., MÓDENES, A. N., PALÁCIO, S. M., SILVA, F. G., SZYMANSKI, N., KROUMOV, A.D., TRIGUEIROS, D. E. G. . Pollutant removal from tannery effluent by Electrocoagulation. *Chem. Eng. J.* v. 151, p. 59-65, 2009.

[2] PALÁCIO, S. M., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MÓDENES, A. N., OLIVEIRA, C. C., BORBA, F. H., SILVA, F. G. J. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by biossays. *J. Hazard.Mater.*, v. 172, p. 330–337, 2009. [3] SOTTORIVA, P. R. S. "Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados". 2006. Tese (Doutorado em Conservação de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

[4] GARCIA, J. C., SIMIONATO, J. I., DA SILVA, A. E. C., NOZAKI, J., DE SOUZA, N. E. . Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. *Sol. Energy*, v. 83, n. 3, p. 316-322, 2009.

[5] KNITTEL, D.; SCHOLLMEYER, E. Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers. *J. Hazard. Mater.*, v. 154, p. 83–91, 2008.

[6] KAJITVICHYANUKUL, P., JAMROENSAN, A. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. *J. Environ. Manage.*, v. 86, p. 545-553, 2008.

[7] HUANG, Y. H; HUANG, Y.; CHANG, P.; CHEN, C. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *J. Hazard. Mater.*, v. 154, p. 655–662, 2008.

[8] MAKHOTKINA, O. S.; PREIS, S. V.; PARKHOMCHUK, E. V. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H_2O_2 photo-assisted reactions. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 74, *p.* 134–140, 2008.

[9] PRIMO, O., RIVERO, M. J., ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *J. Hazard. Mater.*, v. 153, p. 834–842, 2008.

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

[11] GARCIA, J. C., OLIVEIRA, J. L., SILVA, A. E. C., OLIVEIRA, C. C., NOZAKI, J., DE SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving $UV/TiO_2/H_2O_2$ and $UV/Fe^{2+}/H_2O_2$ systems. *J. Hazard. Mater.*, v. 147, p. 105-110, 2007.

Revista Ciências Exatas e Naturais, Vol.11 nº 1, Jan/Jun 2009

[12] LIU, R; CHIU, H. M.; CHIH SHIUC, S.; YEH, C., R.; HUNG, Y. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes Pigments*, v. 73, p. 1–6, 2007.

[13] BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3. ed. Campinas: UNICAMP. 2007.

[14] APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC. 2005.

[15] CONAMA. Resolução CONAMA nº 357/2005. <www.mma.gov.br/port/ conama>. Conchon, J. A., "Tratamento de efluentes têxteis na indústria têxtil". Base Têxtil, v. 123, p. 1-5, 1999.

[16] QUICI, N., MORGADA, M. E., GETTAR, R. T., BOLTE, M., LITTER, M. I. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO_2 heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 71, p. 117–124, 2007.

[17] DURÁN, A., MONTEAGUDO, J. M., AMORES, E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Appl. Catal. B-Environ.*, v. 80, p. 42-50, 2008.