

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

**OZONIZAÇÃO E OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO DO
CORANTE AZO REACTIVE BLACK 5: CINÉTICA, FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

TESE

CURITIBA

2019

JÉSSICA LUIZA BUENO TREVIZANI

**OZONIZAÇÃO E OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO DO
CORANTE AZO REACTIVE BLACK 5: CINÉTICA, FORMAÇÃO DE
SUBPRODUTOS E METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

Tese apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientadora: Dr^a. Karina Querne de Carvalho

Co-Orientador: Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Trevizani, Jéssica Luiza Bueno

Ozonização e oxidação com persulfato de sódio do corante azo Reactive Black 5 [recurso eletrônico] : cinética, formação de subprodutos e metodologia de superfície de resposta / Jéssica Luiza Bueno Trevizani. -- 2019.

1 arquivo de texto (162 f.): PDF; 2,79 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 04 dez. 2019).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2019.

Bibliografia: p. 138-162.

1. Engenharia civil - Teses. 2. Oxidação. 3. Resíduos. 4. Ozônio. 5. Persulfatos. 6. Efluentes. 7. Indústria têxtil. 8. Cor na indústria têxtil. I. Carvalho, Karina Querne de, orient. II. Passig, Fernando Hermes, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 624

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº008

A Tese de Doutorado intitulada: **Aplicação de Ozônio e Persulfato de Sódio na oxidação do corante Reactive Black 5 e determinação dos possíveis subprodutos oriundos destes processos.**, defendida em sessão pública pela Candidata **Jéssica Luiza Bueno Trevizani**, no dia 30 de outubro de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Meio Ambiente, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Karina Querne de Carvalho- Presidente - UTFPRt

Prof. Dr. André Nagalli - UTFPR

Prof^a. Dr^a. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues - UTFPR

Prof. Dr. Carlos Magno de Souza Vidal - UNICENTRO

Prof^a. Dr^a. Cristina Benincá - FURG

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 30 de outubro de 2019.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

Dedico este trabalho aos meus pais, que
estão sempre ao meu lado me incentivando
e me amando, a vocês Pai e Mãe a minha
eterna gratidão

AGRADECIMENTOS

A Deus, o Grande Cientista que criou todas as coisas e que me deu forças para enfrentar todas as dificuldades que por ventura apareceram durante os anos do doutorado.

Aos meus pais Luiz Carlos Trevizani e Sonia Aparecida Bueno Trevizani por sempre me incentivarem e me darem apoio e força pra seguir em frente em momentos de incertezas. Por todos os valores ensinados apoio, carinho e amor incondicional ao longo dessa trajetória. Muito Obrigada pela paciência e pelas horas no telefone que sempre acalmaram meu coração e me tornaram uma pessoa melhor.

Ao meu amor Pedro Renato Giroto por não medir esforços em me ajudar de todas as formas possíveis. Obrigada Pe, por todo companheirismo, amor e dedicação em todos os momentos dessa caminhada.

A minha orientadora Karina Querne de Carvalho a quem eu tenho muita gratidão, respeito e carinho. Por sempre me incentivar e me fazer persistir em meio à todas as dificuldades encontradas. Muito obrigada por me ajudar de todas as formas imagináveis para que essa tese fosse finalizada.

Ao meu coorientador Dr. Fernando Hermes Passig, por toda disponibilidade em transmitir conhecimentos tanto em questões praticas quanto teóricas.

Aos Professores Doutores André Nagalli, Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues Carlos Magno de Souza Vidal e Cristina Benincá por todo cuidado e contribuições feitas na banca para que esta tese se tornasse um estudo melhor.

Ao Professor Doutor Gilson Schiavon Júnior, por gentilmente ceder o gerador de ozônio, sem o qual, esta pesquisa não poderia ter sido realizada.

Ao Alexandre Emmel, gerente técnico do LABGEO® laboratório da empresa de consultoria ambiental GEOAMBIENTE® e ao Everton Carvalho diretor e sócio dessa empresa, por terem cedido o persulfato e sódio para esta pesquisa e pela parceria nas realizações de todas as análises cromatográficas e por todo conhecimento transmitido.

À Msc. Rubia Camila Ronqui Bottini Bottini técnica de Laboratório do DAQUIBI da UTFPR, por sempre nos atender com muita dedicação, boa vontade e competência. Profissional exemplar que nunca mede esforços para realização de ensaios necessários para finalização de estudos na universidade.

Ao Senhor Salvador, servidor da UTFPR, pelo auxílio e prestatividade me auxiliando prontamente em todas as dificuldades técnicas encontradas durante a realização das análises experimentais. O Meu muito obrigada.

Ao meu amigo Thiago Castanho Pereira um presente pelo qual sou muito grata a Deus. Por todas as ligações atendidas, por todas as dúvidas sanadas, por todas as tardes de conversa fiada e supermercado e principalmente por todas as vezes que você me amparou sem titubear. Em fim por ter se tornado meu professor, meu braço direito, meu melhor amigo.

À minha cunhada e amiga Maria Danniella Giroto por sempre estar disposta a me ajudar e mais que isso, sempre me proporcionar momentos agradáveis com muito amor e carinho.

À minha Tia e amiga Vera Márcia Simões e à minha prima irmã Isabela Simões Bueno por nunca me negarem auxílio e mais que isso me proporcionarem com muito carinho momentos agradáveis. Conviver com vocês foi e é um presente de Deus na minha vida.

Sendo computadores e notebooks meus instrumentos de trabalho, não posso deixar de agradecer ao meu amigo/irmão Dean Costa por todas as vezes que me atendeu prontamente por acesso remoto ou pessoalmente, salvando meu computador e consequentemente colaborando com meu sucesso nesta caminhada.

Às minhas amigas e amigos que estiveram junto comigo no doutorado e em muitos outros momentos especiais: Aldria Diana Belini, Daiane Cristina de Freitas, Débora de Mello, Francine Leal, Izadora Consalter Pereira, Jonar Roth, Leonardo Kozak Michelin, Mariana Hoopen e Ruana Mendonça Franzoni. Muito obrigada por tornarem dias cansativos de trabalho em momentos agradáveis.

A todos os meus colegas do laboratório de saneamento pelo time formado e caminhada que percorremos juntos, dividindo momentos de alegrias, preocupações, tristezas e superações.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e UTFPR pelo apoio por todo ensinamento.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização desse trabalho.

Muito Obrigada!

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade ”
Albert Einstein (1879-1955)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DE UMA INDÚSTRIA DE TINTURARIA TÊXTIL.....	25
FIGURA 2 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS CROMÓFOROS.....	29
FIGURA 3 - FORMAS DO OZÔNIO DEVIDO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	36
FIGURA 4 - REATIVIDADE DO OZÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	38
FIGURA 5 - ESQUEMA DAS REAÇÕES RADICAIRES EM MEIO AQUOSO.....	40
FIGURA 6 - ESQUEMA DO PROCESSO CORONA PARA GERAÇÃO DE OZÔNIO.....	43
FIGURA 7 - ROTAS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB 5 POR OZONIZAÇÃO.....	47
FIGURA 8 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO PERSULFATO DE SÓDIO.....	55
FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE REACTIVE BLACK 5 (PRETO REATIVO 5).....	65
FIGURA 10 - ESTRUTURA MOLECULAR E O TAMANHO DO CORANTE RB5.....	65
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DA OZONIZAÇÃO DESENVOLVIDA NESTE ESTUDO.....	67
FIGURA 12 - APARATO EXPERIMENTAL PARA OZONIZAÇÃO.....	68
FIGURA 13 - GERADOR DE OZÔNIO - A) PARTE EXTERNA DO GERADOR, B) PARTE INTERNA DO GERADOR.....	69
FIGURA 14 - APARATO EXPERIMENTAL PARA OXIDAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DO CORANTE RB 5 COM PERSULFATO DE SÓDIO.....	75
FIGURA 15 - FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS DA OXIDAÇÃO PELO PERSULFATO DE SÓDIO.....	76
FIGURA 16 - CROMATÓGRAFO GASOSO AGILENT 5977B.....	82
FIGURA 17 - GERAÇÃO DE OZÔNIO PARA DIFERENTES VAZÕES DE AR PRÉ- DETERMINADAS.....	85
FIGURA 18 - VARREDURA DO CORANTE RB5 EM 50 MG L ⁻¹	87
FIGURA 19 - CURVA ANALÍTICA DA SOLUÇÃO AQUOSA DO CORANTE RB 5 NO MÁX DE 595 NM.....	88
FIGURA 20 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO NOS PONTOS DE COLETA P1, P2, P3 E P4 AO LONGO DA ALTURA DA COLUNA DE OZONIZAÇÃO DE ACORDO COM O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² PARA AS VARIAÇÕES DE PH E VAZÃO DE O ₃ (GO ₃ H ⁻¹).....	90
FIGURA 21 - CONDIÇÕES MÁXIMAS E MÍNIMAS DE PH E VAZÃO DE O ₃ (A): MEIO ÁCIDO (PH 2) E ALCALINO (PH 12) EM VAZÃO 10 L MIN ⁻¹ (B): PONTOS AXIAIS DE VAZÃO (5 E 15 L MIN ⁻¹) PARA PH 7.....	94
FIGURA 22 - CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF-GAS E OZÔNIO CONSUMIDO OBTIDAS NOS PERFIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COM DIFERENTES VALORES DE PH E VAZÃO DE O ₃ (L MIN ⁻¹).....	96
FIGURA 23 - GRÁFICO DE PARETO PARA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 EM 6 MIN DE OZONIZAÇÃO.....	102

FIGURA 24 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ENSAIOS (A) E PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 (B)....	104
FIGURA 25 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVA DE NÍVEL (B) PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 NAS CONDIÇÕES DE PH E VAZÃO DE O ₃	105
FIGURA 26 - DESEJABILIDADE DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO PARA OBTENÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DA OZONIZAÇÃO DO CORANTE RB 5.....	106
FIGURA 27 - EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 DE ACORDO COM O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA AS VARIAÇÕES DE PH, TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DO PS.....	108
FIGURA 28 - COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO RB 5 EM PH 2 E 12.....	111
FIGURA 29 - EFEITO DO PH NA DECOMPOSIÇÃO DO PS.....	113
FIGURA 30 - COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO RB 5 A TEMPERATURA DE 20 °C E 60 °C.....	114
FIGURA 31 - COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO RB5 NAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DO PS DE 500 E 2500 MG L ⁻¹	116
FIGURA 32 - GRÁFICO DE PARETO PARA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE RB 5.....	120
FIGURA 33 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DOS ENSAIOS (A) E PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 (B)....	122
FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVA DE NÍVEL (B) PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 NAS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DO PS.....	123
FIGURA 35 - DESEJABILIDADE DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO PARA OBTENÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DA OXIDAÇÃO DO CORANTE RB 5 COM PS.....	124
FIGURA 36 - A) FORMAÇÃO DO SULFATO COMO CONSEQUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB 5 ATIVADO POR CALOR; B) EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 PARA CONDIÇÃO ÓTIMA ENCONTRADA.....	126
FIGURA 37 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DA RESISTÊNCIA	128
FIGURA 38 - CONSTANTES CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA OXIDAÇÃO DO RB5 NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS: A) OZONIZAÇÃO E (B) PERSULFATO DE SÓDIO. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO PARA: A) OZONIZAÇÃO, E B) PERSULFATO DE SÓDIO. VARREDURAS DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLACK 5: A) OZONIZAÇÃO E B) PERSULFATO DE SÓDIO.....	130
FIGURA 39 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA A CONDIÇÃO ÓTIMA NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO (A) CROMATOGRAMA, (B) ESPECTRO DE MASSA DO SUBPRODUTO FORMADO.....	132
FIGURA 40 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA QUALITATIVA PARA OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO. ESPECTRO DE MASSA B) (BENZENO) ETENIL SULFONIL, C) DIMETIL FTALATO.....	132
FIGURA 41 - BENZENO (ETENIL-SULFONIL) E A MOLÉCULA DO CORANTE RB5.....	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DADOS GERAIS SOBRE A INDÚSTRIA TÊXTIL REFERENTES A 2017.....	23
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	32
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	36
TABELA 4 - POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DOS PRINCIPAIS OXIDANTES.....	37
TABELA 5 - ESTUDOS COM OZÔNIO PARA REMOÇÃO DE COR DE SOLUÇÃO AQUOSAS CONTENDO CORANTES.....	54
TABELA 6 - APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO POR PERSULFATO DE SÓDIO (PS) ATIVADO DE VÁRIAS FORMAS NA REMOÇÃO DE POLUENTES.....	63
TABELA 7 - PARÂMETROS ANALISADOS, SEUS RESPECTIVOS MÉTODOS E METODOLOGIAS UTILIZADAS.....	72
TABELA 8 - NÍVEIS DOS FATORES EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	73
TABELA 9 - MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	74
TABELA 10 - PARÂMETROS ANALISADOS, SEUS RESPECTIVOS MÉTODOS E METODOLOGIAS UTILIZADAS.....	77
TABELA 11 - NÍVEIS DOS FATORES EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	78
TABELA 12 - MATRIZ DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	79
TABELA 13 - RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO IODOMÉTRICO (APHA, 2012).....	85
TABELA 14 - COMPRIMENTOS DE ONDA MÁXIMOS REPORTADOS NA LITERATURA PARA O CORANTE REACTIVE BLACK 5 (RB 5).....	88
TABELA 15 - LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO, SENSIBILIDADE DO MÉTODO E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA O CORANTE RB 5.....	89
TABELA 16 - EFICIÊNCIAS MÉDIAS DE REMOÇÃO DO RB 5 NOS 11 PERFIS PARA CADA PONTO DE COLETA AO LONGO DE 60 MINUTOS DE TRATAMENTO.....	92
TABELA 17 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE OZÔNIO DISSOLVIDO, OFF- GAS, OZÔNIO CONSUMIDO E TRANSFERÊNCIA DE O ₃	99
TABELA 18 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ACORDO COM OS FATORES EXPERIMENTAIS EM 6 MIN DE OZONIZAÇÃO.....	100
TABELA 19 - EFEITOS ESTIMADOS PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5.....	101
TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 POR OZONIZAÇÃO.....	102
TABELA 21 - MODELO MATEMÁTICO E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R ²) DO MODELO AJUSTADO.....	103
TABELA 22 - VALORES DE EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO CALCULADOS DE ACORDO COM O MODELO.....	107

TABELA 23 - VALORES DE PH NA OXIDAÇÃO DO RB 5 COM PERSULFATO DE SÓDIO.....	112
TABELA 24 - RESULTADOS DOS FATORES EXPERIMENTAIS E DAS VARIÁVEIS RESPOSTA.	118
TABELA 25 - EFEITOS ESTIMADOS PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5.....	119
TABELA 26 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 POR OXIDAÇÃO COM PS.....	121
TABELA 27 - MODELO MATEMÁTICO E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R ²) DO MODELO AJUSTADO.....	121
TABELA 28 - CONDIÇÕES DOS PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO VALORES DE EFICIÊNCIA REMOÇÃO DO CORANTE RB 5 COM PERSULFATO DE SÓDIO.....	125
TABELA 29 - DETERMINAÇÃO DE FERRO E NÍQUEL POR ABSORÇÃO ATÔMICA.....	127
TABELA 30 - CONSTANTES CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE RELAÇÃO.....	129

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CLASSIFICAÇÕES DOS CORANTES E SUAS CARACTERÍSTICAS.....	28
QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR CLASSE QUÍMICA E FIXAÇÃO... ..	28
QUADRO 3 - PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE TRATAMENTO E SUAS RESPECTIVAS VANTAGENS E DESVANTAGENS NA REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES TÊXTEIS.	35
QUADRO 4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO.	44
QUADRO 5 - SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB 5.....	49
QUADRO 6 - PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO PERSULFATO DE SÓDIO.	55
QUADRO 7 - PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS GERAIS DO CORANTE UTILIZADO.....	66

RESUMO

TREVIZANI, J. L. B. **Ozonização e oxidação com persulfato de sódio do corante azo Reactive Black 5: cinética, formação de subprodutos e metodologia de superfície de resposta** 2019. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O efluente da indústria têxtil é geralmente caracterizado por alto pH, cor intensa e salinidade extremamente alta. Devido às complexas características deste efluente, cada vez mais estudos vêm sendo desenvolvidos para seu tratamento. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de remoção do corante *Reactive Black 5* pelos processos de ozonização e oxidação com persulfato de sódio. Para a ozonização foi feito um planejamento fatorial 2^2 com as variáveis pH (2, 3,5, 7, 10,5 e 12) e vazão de O_3 (5, 6,5, 10, 13,5 e 15 $L\ min^{-1}$) e para oxidação com persulfato de sódio foi feito um fatorial 2^3 com as variáveis, pH (2, 4, 7, 10 e 12), temperatura (20, 28, 40, 52 e 60 $^{\circ}C$) e concentração de persulfato de sódio (500, 905, 1500, 2095, 2500 $mg\ L^{-1}$). O tempo de oxidação de ambos os processos foi de 60 minutos e ao longo do tempo foram analisadas as eficiências de remoção do corante. A produção de ozônio utilizada neste trabalho foi de 1,265 $gO_3\ h^{-1}$ correspondente à vazão de ar de 15 $L\ min^{-1}$ e transferência máxima de O_3 para a solução de 60% em condições alcalinas (pH 12). Pela aplicação do delineamento de composto central rotacional (DCCR) pode-se determinar a condição ótima de pH (11,30) e vazão de O_3 (14,31 $L\ min^{-1}$) para 6 min de ozonização. Ao final de 60 min, a eficiência de remoção foi acima de 90% nas condições avaliadas. Na oxidação com persulfato de sódio, a eficiência de remoção máxima foi de 100% nos perfis realizados com temperatura superior a 40 $^{\circ}C$, e na faixa ótima de pH 7,50, temperatura de 52 $^{\circ}C$ e concentração do PS de 1731 $mg\ L^{-1}$ ao final de 60 minutos de tratamento. A cinética para os dois processos de tratamento resultou em pseudo-primeira ordem com constante cinética para oxidação com persulfato de sódio de $k = 0,1798\ min^{-1}$ e para ozonização de $k = 0,1358\ min^{-1}$. A concentração de sulfato aumentou ao longo do tempo de tratamento em 298 $mg\ L^{-1}$ ao final dos 60 min de tratamento. Não foi verificada presença de metais nas amostras avaliadas, indicando a não influência da resistência na ativação do persulfato de sódio. De acordo com as análises cromatográficas para determinação de subprodutos, foi determinado benzeno etenil-sulfonil como produto intermediário da ozonização e da oxidação com persulfato de sódio e em ambos os tratamentos foi possível observar que o pico deste subproduto diminuiu ao longo do tempo. Ao longo deste trabalho pode-se observar que tanto a ozonização quanto a oxidação com persulfato de sódio apresentaram resultados eficientes na oxidação do corante têxtil RB 5.

Palavras-chave: Degradação, Subprodutos, Ozônio, Persulfato de sódio, Efluente têxtil.

ABSTRACT

TREVIZANI, J. L. B. **Ozonation and persulphate oxidation of azo dye Reactive Black 5: kinetics, by-product formation and response surface methodology**. 2019. 163 p. Thesis (Doctorate in Civil Engineering) - Graduate Program in Civil Engineering - Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2019.

Industrial textile effluent is generally characterized by high pH, intense color and extremely high salinity. Due to the complex characteristics of this effluent, more studies are being developed for its treatment. This study sought to evaluate the removal efficiency of Reactive Black 5 dye by ozonation and oxidation with sodium persulfate. For the ozonation a factorial design 2^2 was made with the variables pH (2, 3.5, 7, 10.5 and 12) and O_3 flowrate (5, 6.5, 10, 13.5 and 15 L min^{-1}), and to the oxidation with sodium persulfate, a factorial design 2^3 prepared with the variables pH (2, 4, 7, 10 and 12), temperature (20, 28, 40, 52 and $60 \text{ }^\circ\text{C}$) and sodium persulfate concentration (500, 905, 1500, 2095, 2500 mg L^{-1}). The oxidation time of both processes was 60 minutes and the dye removal efficiencies over time were analyzed. The ozone production used in this study was $1.265 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ corresponding to air flowrate of 15 L min^{-1} and maximum O_3 transfer to the solution of 60% in alkaline conditions (pH 12). By applying the central compound design (CCRD) the optimal condition of pH (11.30) and O_3 flow (14.31 L min^{-1}) for 6 min of ozonation was determined. At the end of 60 min the removal efficiency was above 90% to the evaluated conditions. For the oxidation with sodium persulfate, the maximum removal efficiency was 100% in the profiles with temperature above $40 \text{ }^\circ\text{C}$, and in the optimum range of pH of 7.50, temperature of $52 \text{ }^\circ\text{C}$, and concentration of SP of $1,731 \text{ mg L}^{-1}$ after 60 minutes of treatment. The kinetics for both treatment processes resulted in pseudo-first order with kinetic constant to the sodium persulfate oxidation of $k = 0,1798 \text{ min}^{-1}$ and to the ozonation of $k = 0,1358 \text{ min}^{-1}$. Sulphate concentration increased over the treatment in 298 mg L^{-1} at the end of 60 minutes of treatment. No presence of metals was verified in the evaluated samples, indicating no influence of the resistance on the sodium persulfate activation. According to the chromatographic analysis to the determination of byproducts, ethenyl sulfonyl benzene was determined as an intermediate product of ozonation and sodium persulfate oxidation and in both treatments it was observed that the peak of this byproduct decreased over the time. Both ozone and sodium persulphate oxidation showed efficient results in the oxidation of textile dye RB 5.

Keywords: Degradation, By-products, Ozone, Sodium Persulphate, Textile Effluent.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. OBJETIVOS	22
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i>	22
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL.....	23
2.1.1 <i>Água na indústria têxtil</i>	25
2.2. CORÂNTES TÊXTEIS	26
2.3. EFLUENTES TÊXTEIS	31
2.3.1 <i>Tratamento de efluentes têxteis</i>	33
2.4 OZÔNIO	35
2.4.1 <i>Propriedades físico-químicas</i>	36
2.4.2 <i>Mecanismos de ação do ozônio em solução aquosa</i>	37
2.4.2.1 <i>Reações Diretas</i>	38
2.4.2.2 <i>Reações indiretas</i>	39
2.4.3 <i>Principais fatores que afetam as reações com ozônio</i>	41
2.5 OZONIZAÇÃO.....	42
2.5.1 <i>Subprodutos da Ozonização</i>	45
2.6 CONSTANTE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO CORANTE	50
2.7 APLICAÇÕES DO OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DE CORANTE	51
FONTE: AUTORIA PRÓPRIA, 2019.....	54
2.8 PERSULFATO DE SÓDIO	55
2.8.1 <i>Ativação do persulfato de sódio</i>	56
2.8.1.1 <i>Ativação do persulfato de sódio por aumento de temperatura</i>	57
2.8.1.2 <i>Ativação alcalina do persulfato de sódio</i>	58
2.8.1.3 <i>Ativação eletroquímica do persulfato de sódio</i>	59
2.8.2. <i>Fatores adicionais que influenciam o persulfato de sódio ativado</i>	60
2.8.3 <i>Aplicações do persulfato de sódio ativado em efluentes industriais</i>	61
3. MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 CORANTE TÊXTIL.....	64
3.2 OZONIZAÇÃO.....	66
3.2.1 <i>Gerador de ozônio</i>	68
3.2.2 <i>Coluna de ozonização</i>	69
3.2.3 <i>Frasco lavador de gás</i>	70

3.2.4 Perfis de amostragem temporal	72
<i>Fonte: autoria própria, 2019.</i>	72
3.2.5 Análise Estatística	73
3.3 PROCESSO OXIDATIVO COM PERSULFATO DE SÓDIO	74
3.3.1 Perfis de amostragem temporal	76
3.3.2 Análise Estatística	78
3.4 ESTUDO CINÉTICO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	80
3.5 DETERMINAÇÃO DE SUBPRODUTOS	81
3.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS.....	82
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
4.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE AR	84
4.2 VARREDURA E CURVAS ANALÍTICAS DO CORANTE RB 5	87
4.2.1 Corante RB 5.....	87
4.3 ANÁLISES DA OZONIZAÇÃO DO CORANTE <i>REACTIVE BLACK5</i>	89
4.3.1 Análise do ozônio dissolvido, off-gas e consumido.....	95
4.3.2 Análise estatística dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção do corante.....	100
4.4 ANÁLISES DA OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO DO CORANTE RB 5.....	107
4.4.1 Influência do pH no processo.....	111
4.4.2 Influência da temperatura no processo	114
4.4.3 Influência da concentração inicial do PS.....	115
4.4.4 Análise estatística dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção do corante.....	116
4.4.5 Determinação do íon sulfato na condição ótima	126
4.4.6 Determinação de ferro e níquel.....	127
4.5 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS PARA CONDIÇÃO ÓTIMA ENCONTRADA	128
4.6 DETERMINAÇÃO DOS SUBPRODUTOS ORIUNDOS DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB 5	131
4.7 OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO E OZONIZAÇÃO DO CORANTE <i>REACTIVE BLACK 5</i>	134
5. CONCLUSÕES.....	137
REFERÊNCIAS.....	138

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial têxtil é classificado como um dos maiores consumidores industriais de água do mundo, pois a maior parte da água utilizada no processo não é incorporada ao produto, dessa forma apresenta elevada relação de volume de água consumido por volume de material têxtil processado (SANTOS *et al.*, 2017).

Na produção de tecidos de algodão, por exemplo, o consumo de água pode variar de 100 a 300 L kg⁻¹ de tecido, gerando assim grandes quantidades de efluentes a serem tratados. (HASSEMER, 2006).

Atualmente a quantidade exata de corantes orgânicos sintéticos produzidos em todo mundo nos dias atuais não é conhecida. Todavia, os gastos anuais com a sua produção têm crescido continuamente. Anualmente produz cerca de 700.000 toneladas de corantes têxteis (BURKINSHAW; SALIHU, 2013), o que caracteriza o setor têxtil como responsável pelo maior uso e descarte de efluentes com corantes (DILARRI *et al.*, 2016).

No Brasil o consumo de corantes têxteis no Brasil chega a aproximadamente 26.500 t por ano (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010).

Durante a produção e consumo, cerca de 10% a 20% destes corantes são perdidos durante o processo e descartados para o ambiente, dessa forma os efluentes têxteis possuem elevada carga orgânica, alto teor de sais inorgânicos, sólidos suspensos, solventes, amaciadores, biocidas, pH variável, metais pesados tóxicos, amins cancerigenas presença de surfactantes e, principalmente, uma alta concentração de corantes (GHAZI MOKRI *et al.*, 2015, JADHAV *et al.*, 2015)

Segundo Eren (2012) os produtos químicos são substâncias xenobióticas e entre eles os corantes são considerados um dos mais importantes e de maior dificuldade de remoção.

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor da água residuária, pois além da poluição visual, a carga orgânica liberada por essas substâncias aumenta a turbidez na água, o que dificulta a penetração da radiação solar e gera modificações na atividade fotossintética e no regime de solubilidade dos gases (GARG *et al.*, 2004; SARAYU E SANDHYA, 2012; MENDES *et al.*, 2015).

Ademais, as moléculas de corantes possuem compostos, como: benzeno, tolueno, etilbenzeno, naftaleno, antraceno e xileno. Essas substâncias podem permanecer por mais de anos no ambiente, o que causa perigo de bioacumulação e riscos de ecotoxicidade (MENDES *et al.*, 2015).

Para que a água possa ser utilizada em lavanderias e tinturarias de indústrias têxteis, a mesma não pode apresentar qualquer tipo de cor. Dessa forma o reuso de água nos processos têxteis dificilmente ocorre, pois normalmente não há remoção total da cor nos processos de tratamento convencionais, o que impossibilita seu reuso na indústria têxtil.

Existem vários processos e operações para remoção de corantes que incluem coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, filtração em membranas, adsorção e oxidação através de processos de tratamento avançados com peróxidos, reatores ultravioletas e ozônio (SOTTORIVA, 2002).

O sistema de lodos ativados é o mais utilizado na maioria das indústrias têxteis principalmente para redução da matéria orgânica, porém, com limite de eficiência na remoção de corantes sendo necessária a aplicação de tratamentos adicionais para a redução da cor (GALINDO; JACQUES; KALT, 2011).

A utilização de processos integrados que envolvem combinações entre processos biológicos e físico-químicos são utilizados para eliminação dos corantes (ROBINSON *et al.*, 2001). O benefício da utilização de processos físico-químicos é a degradação de moléculas complexas, as quais seria de difícil degradação biológica. Assim, o tratamento biológico pode complementar o processo, degradando moléculas com menor massa molecular (KUNZ *et al.*, 2002).

A utilização dos processos oxidativos avançados (POA) tem se mostrado eficiente como método alternativo na degradação de diferentes tipos de poluentes (NAPOLEÃO *et al.*, 2015). Segundo o mesmo autor a aplicação desses métodos tem apresentado ótimas porcentagens de remoção de corantes têxteis em solução aquosa.

A ozonização é um método eficiente para tratamento de efluentes têxteis. O ozônio é um oxidante eficaz que pode decompor diversas substâncias, incluindo corantes. Estudos também constatam que entre os processos de oxidação avançada, a ozonização é a menos afetada por auxiliares têxteis e por condições salinas, que compõe a matriz dos efluentes têxteis (BILIŃSKA *et al.*, 2015; BILIŃSKA *et al.*, 2016; BILIŃSKA *et al.*, 2017).

A aplicação do ozônio tem sido estudada por diversos autores, na remoção de corantes têxteis e de matéria orgânica (KASPRZYK-HORDERN, 2003; CHU e MA, 1998; PEYTON e GLAZE, 1988; BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; ZHAO *et al.*, 2004, IRANIFAM, 2011; SHARMA, 2013; PAŹDZIOR *et al.*, 2017; KÖRLÜ *et al.*, 2018; BILIŃSKA *et al.*, 2019).

Silva (2006) avaliou a eficiência da ozonização na degradação dos corantes Orange II e *Acid Red 27*, em meio salino e em valores de pH de 5,0, 7,5 e 9,0. A autora obteve remoção de cor de 96% em 40 min de ozonização em meio ácido. Somensi (2005) verificou eficiência de remoção de cor e de DQO de 61,5% e 22,5%, no tratamento de efluente têxtil real, aplicando uma vazão de 20 gO₃ h⁻¹.

Trevizani *et al.* (2018) utilizaram o delineamento composto central e a metodologia de superfície de resposta para otimizar parâmetros operacionais de pH e concentração de corante no processos de descoloração por ozonização. Os autores observaram eficiências de descoloração significativas na solução aquosa com 50 mg L⁻¹ corante AAR, sendo 98% em condições alcalinas (pH 10) e 90 % em condições ácidas (pH 4,0) após 60 minuto de tratamento.

Bilińska *et al.* (2019) estudaram a remoção do corante Reactive Black 5 com processos de eletrocoagulação e ozonização de forma separada e combinada. Quando o O₃ foi investigado como um único tratamento, os autores obtiveram mais de 90% de remoção do corante com 50 min de exposição ao ozônio.

Além da ozonização, o persulfato tem sido investigado dentre os processos oxidativos avançados por sua capacidade de degradar orgânicos recalcitrantes (FANG *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2014; CHEN e HUANG, 2015).

O persulfato é um forte oxidante comumente utilizado *in situ* para remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. Com potencial *redox* ($E^0 = +2,01$ V) semelhante ao O₃ ($E^0 = +2,07$ V), o persulfato pode ser aplicado na remoção de corantes em efluentes têxteis (MORA *et al.*, 2014).

Uma vantagem para utilização do persulfato quando ativado é sua dissociação em radicais sulfato, que assim como o radical hidroxila (SCHWARZ E DODSON, 1984), possui elevado potencial de oxidação ($E^0 = 2,40$ V) e não é seletivo (HUANG *et al.*, 2002; HAO *et al.*, 2014).

Os radicais formados a partir da ativação do persulfato reagem com produtos químicos orgânicos, o que possibilita sua aplicação em remediações ambientais

(CHEN et al., 2014; WANG et al., 2014; ZHAO et al., 2014), com mineralização parcial ou completa (PAUL et al., 2014; WANG E LIANG, 2014; ZHANG et al., 2015).

Considerando os pontos abordados anteriormente, tem aumentado o interesse em aplicar este oxidante para remoção de corantes, fármacos, dentre outros poluentes recalcitrantes. Estudos vem sendo desenvolvidos para remoção de corantes com outros agentes oxidantes, dentre eles o persulfato de sódio (DA COSTA, 2013; XU et al., 2018; XUEMING et al., 2019).

Lin et al. (2019) obtiveram remoção máxima de 95% do corante Orange G. A na oxidação com solução de persulfato 4 mM e 0,3 g L⁻¹ ativado com FeMoO₄ sintetizado (ZHANG et al., 2011) em 40 minutos.

Costa (2013) afirma que há três sais de persulfato disponíveis comercialmente, sendo amônio, sódio e potássio. Destes sais, o sódio é o mais adequado para as aplicações devido a maior solubilidade e estabilidade.

Por outro lado, a oxidação de corantes por ambos os processos pode acarretar na formação de subprodutos e existe preocupação com relação à toxicidade (PARASKEVA et al., 2005 e MONARCA et al., 2000).

Na degradação de corantes merece destaque conhecer a cinética do processo que segundo Levenspiel (2000) indica a velocidade da reação de remoção dos corantes.

Neste contexto, foi avaliada a eficiência de degradação do corante têxtil azo *Reactive Black 5* pela aplicação com ozônio e persulfato de sódio neste trabalho. Para isto foram feitas variações do pH e vazão de entrada de O₃ na ozonização e do pH e temperatura na oxidação com persulfato de sódio devido a sua interferência na ativação e na eficiência de oxidação reportada na literatura (PAZDZIOR et al., 2017, BILIŃSKA et al., 2019).

Além disto foi avaliada a cinética de degradação do corante RB 5 pelo processo de ozonização e de oxidação com persulfato de sódio, bem como a geração de subprodutos oriundos da oxidação do corante.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi analisar os processos oxidativos com Ozônio e Persulfato de Sódio, na remoção do corantes *Reactive Black 5 (RB 5)*.

1.1.2. Objetivos Específicos

Para auxiliar no desenvolvimento deste trabalho e cumprir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar o processo de oxidação por ozônio do corante *Reactive Black 5* pela combinação das variáveis pH e vazão de O₃ por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e validar o modelo matemático proposto;
- Avaliar o melhor ajuste dos dados obtidos na remoção dos corantes pelo processo de ozonização e de oxidação por persulfato de sódio aos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem;
- Determinar os subprodutos oriundos da ozonização e da oxidação com persulfato de sódio para condição ótima obtida no planejamento estatístico;
- Quantificar o ozônio aplicado, dissolvido, residual gasoso (*off-gas*) e consumido para determinação da transferência de O₃ da condição de otimização;
- Otimizar o processo de oxidação do corante *Reactive Black 5* e com Persulfato de Sódio pela combinação das variáveis: pH, temperatura e concentração de Persulfato de Sódio por meio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), bem como validar o modelo matemático proposto e;
- Quantificar o Sulfato durante a oxidação dos corantes *Reactive Black 5*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil desempenha papel importante na economia e no desenvolvimento de muitos países, de forma que o aumento da produção têxtil aumenta de acordo com crescimento da população mundial. No Brasil, esta indústria ocupa lugar de destaque entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando o 2º lugar em geração de empregos e entre os primeiros em faturamento, sendo o Brasil 5º maior produtor têxtil do mundo (HEYMANN, 2011; ABIT, 2017).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil (Abit), o setor cresceu 3,5% em 2017 em relação à produção de vestuário, e os investimentos chegaram a quase R\$ 2 bilhões.

Na Tabela 1 podem ser observados alguns dados gerais publicados pela ABIT referentes a 2017 com atualização em outubro de 2018:

Tabela 1 - Dados Gerais sobre a Indústria Têxtil referentes a 2017.

Dados	2016	2017
Faturamento da Cadeia têxtil e Confecção	US\$ 42,94 bilhões	US\$ 51,58 bilhões
Exportações (sem fibra de algodão)	US\$ 1,0 bilhão	US\$ 1,0 bilhão
Importações (sem fibra de algodão)	US\$ 4,2 bilhões	US\$ 5,0 bilhões
Investimentos no setor	R\$ 2,9 milhões	R\$ 3,1 milhões
Produção média de confecção	5,7 bilhões de peças	8,9 bilhões de peças
Produção média têxtil	1,6 milhão de toneladas	1,3 milhão de toneladas

Fonte: ABIT (2017)

De acordo com dados do relatório do Instituto de Estudo e Marketing Industrial (IEMI) de 2017, o mercado têxtil do Brasil consiste de aproximadamente 27 mil indústrias formais atuando na cadeia têxtil/confecção, sendo 21 mil no segmento vestuário. Com faturamento da ordem de US\$ 52 bilhões e 1,5 milhão de empregos gerados, a indústria têxtil e de confecção está presente no território nacional, embora,

a maioria das fábricas esteja concentrada na região Sudeste, que abriga 46,1% das unidades produtivas, seguida pelas regiões Sul com 31,5% e Nordeste com 17,6%. Ainda de acordo com IEMI, a produção têxtil brasileira é de 2 milhões de toneladas ano, e da confecção, que inclui vestuário, meias, acessórios e roupas de cama, mesa e banho, é de aproximadamente 6 bilhões de peças/ano com investimento na cadeia têxtil de US\$ 398 milhões em tecnologia e estrutura de produção.

O setor têxtil é o 2º maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntos) e o 2º maior gerador do primeiro emprego; com aproximadamente 1,5 milhões de empregados diretos e 8 milhões se forem contabilizados os indiretos e efeitos de renda. Destes, 75% são de mão de obra feminina. Desta forma, este setor representa 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação (IEMI, 2018).

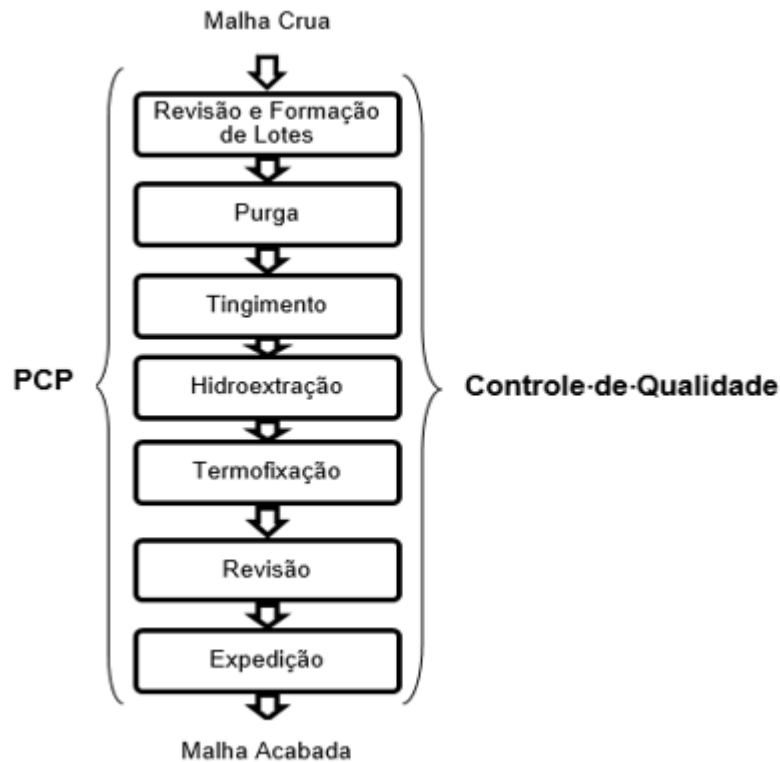
Na indústria de tingimento têxtil, as etapas que compõem o processo produtivo são:

- revisão e formação de lotes: ocorre revisão dos tecidos para verificação de defeitos na malha;
- purga: limpeza do tecido para remoção óleos, graxas, poeiras, dentre outras impurezas, o que permite um tingimento uniforme principalmente em cores escuras;
- termofixação: proporciona a estabilidade dimensional do tecido;
- tingimento: coloração do tecido de maneira permanente;
- hidroextração: extração do excesso de água dos tecidos;
- revisão e expedição: detecta prováveis defeitos no tecido e formar rolos com metragens adequadas para expedição e;
- plano e controle da produção (PCP): realizado pela coordenação dos departamentos com vistas ao atendimento das solicitações de vendas e controle de qualidade. Assim como o PCP, esta etapa ocorre durante todas as etapas dentro do processo industrial afim de verificar se os padrões de qualidade estão sendo obedecidos (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Os principais processos industriais têxteis são dimensionamento, lavagem, branqueamento, tingimento (montagem, fixação e tratamento final) e acabamento (KAMMRADT, 2004; KHANDEGAR *et al.*, 2013).

Na Figura 1 pode ser observado um fluxograma com as etapas de uma indústria e tinturaria têxtil.

Figura 1 - Fluxograma das etapas de produção de uma indústria de tinturaria têxtil



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2009.

2.1.1 Água na indústria têxtil

A água é indispensável na maioria das etapas dos processos industriais têxteis, sendo utilizada como meio de transporte, mistura de produtos químicos e remoção do excesso de produtos indesejáveis para o substrato têxtil. Em tinturarias e lavanderias são gastos em torno de 75 L de água para cada kg de produto beneficiado (TWARDOKUS, 2004; ROSA, 2013).

Segundo Kant (2012) o consumo diário de água uma indústria têxtil de médio porte com uma produção aproximada de 8000 kg de tecido por dia é cerca de 1,6 milhões de litros. A quantidade específica de água para o tingimento varia de acordo com o tipo de corante usado e as tecnologias aplicadas e pode ser aproximadamente de 60 L kg⁻¹ de fio.

Os processos têxteis de tinturaria, estampagem e acabamento geram a maior parte dos efluentes. Cada etapa do processo de tingimento requer lavagens sucessivas que representam de 60% a 90% do consumo total de água. Como produto

destas lavagens o efluente têxtil contém uma mistura complexa de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas que são liberadas durante as várias operações industriais. Assim, a indústria têxtil é um dos principais setores que produzem grandes volumes de poluentes altamente tóxicos (HASSEMER e SENS, 2002; PENG e FAN, 2005, XU, 2018).

De acordo com o Banco Mundial estimativas, a indústria têxtil é a fonte de 17 a 20% da poluição industrial da água, que é altamente colorido com uma quantidade significativa de corantes.

Este setor industrial é dominado por pequenas e médias empresas e é um dos que apresentam elevada relação de volume de água consumido por material têxtil processado, dessa forma se torna responsável pelo descarte de grandes volumes de efluentes, que apresentam elevada carga orgânica, alto teor de sais inorgânicos, sólidos suspensos, pH variável, presença de surfactantes e, principalmente, uma alta concentração de corantes (HASANBEIGI, 2012; SILVA, 2015).

No Brasil a Política Nacional dos Recursos Hídricos e as Resoluções 357/05 (BRASIL, 2005) e 430/11 (BRASIL, 2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) têm sido aplicadas na proteção da qualidade das águas.

2.2. CORANTES TÊXTEIS

Segundo Clark e Anliker (1980), corantes são substâncias que ao serem aplicadas em algum substrato, levam à transmissão de luz. Substâncias que criam a sensação do preto ou do branco também são consideradas corantes ou pigmentos, ou seja, possuem capacidade de atribuir cor à fibra ou substrato, reagindo ou não com o material durante o processo de tingimento (ABIQUIM, 2010).

O corante normalmente é escolhido de acordo com o material a ser tingido, e desta forma o efluente têxtil está de acordo com o produto têxtil a ser produzido (O'NEIL *et al.*, 1999).

Os corantes representam parte importante dos efluentes têxteis, uma vez que são descartados em abundância por muitas indústrias principalmente indústrias de tingimento. Este processo é considerado altamente poluente por possuir altos teores

de produtos químicos e por esses serem descarregados para corrente de águas residuárias (VERMA *et al.*, 2012; ARAÑA *et al.*, 2013, XU *et al.*, 2018).

Mais de 100.000 corantes têxteis estão comercialmente disponíveis no mercado e aproximadamente 700000–1000000 toneladas de corantes são produzidos, enquanto 280000 toneladas são descarregadas no ambiente anualmente (XU *et al.*, 2018).

Segundo Silva (2006) aproximadamente 15% da produção mundial de corantes é descartada no ambiente. Como a fixação do corante é feita através de reações químicas, lavagens e banhos, aproximadamente 10 a 20% do corante original que não foi fixado a fibra é descartado ao ambiente nos efluentes têxteis (GUARANTINI *et al.*, 2000).

A molécula do corante utilizada para tingimento de fibras pode ser dividida em duas partes principais, a estrutura que é responsável pela fixação à fibra e o grupo cromóforo responsável pela cor. Desta forma, os corantes podem ser classificados de acordo com a constituição química ou de acordo com o método pelo qual são fixados às fibras (GREGORY, 1990; GUARANTINI e ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes podem ser classificados baseados na estrutura, cor e método de aplicação e carga da partícula dissolvida em meio aquoso. Dentro deste contexto, as formas mais comuns de classificação são: quanto à fixação à fibra e quanto à estrutura química (CLARKE ANLIKER, 1980; TRIPATHY, 1993; PURKAIT *et al.*, 2005; ALI, 2010).

Na Quadro 1 podem ser observadas as classificações dos corantes quanto à fixação à fibra, com as principais fibras e suas respectivas fixações típicas.

Quadro 1 - Classificações dos corantes e suas características.

Classe do Corante	Características	Tipos de Fibras	Fixação Típica (%)
Ácido	Aniônicos, altamente solúveis em água, pouco resistentes a lavagem	Lã, seda e poliamida	80-93
À tina	Coloidais após reação com a fibra, insolúveis São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel	Celulósica	70-95
Básico	Catiônicos, solúveis em água	Acrílico e alguns tipos de poliéster	97-98
Direto	Aniônico, altamente solúvel, podem ser aplicados em solução aquosa diretamente sobre as fibras em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Menor teor no efluente	Celulósica	70-95
Disperso	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensão coloidal que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão, bem resistentes à lavagem	Poliéster, acetato e outras fibras sintéticas	80-90
Reativo	Aniônicos, altamente solúveis, bem resistentes à lavagem	Celulósica	60-90
Sulforoso enxofre)	(ao Insolúveis em água, maior afinidade para com a fibra, obtenção de cores escuras,	Celulósica	60-70

Fonte: Adaptado de Sottoriva, 2002; Bastian *et al.*, 2009; Rosa, 2013.

No Quadro 2 podem ser observados alguns dos principais corantes têxteis e suas respectivas classificações quanto à estrutura química e por fixação.

Quadro 2 - Classificação de corantes têxteis por classe química e fixação.

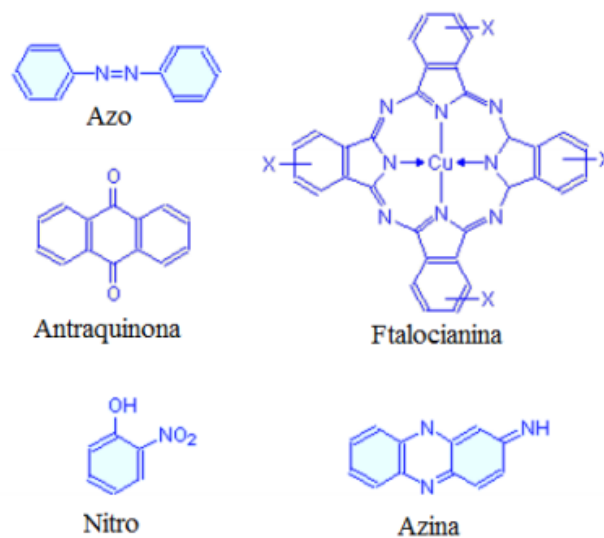
Classe Química	Classificação por aplicação (fixação)
Acridina	Básicos
Aminocetona	À tina
Antraquinona	Ácidos, à tina, dispersos, básicos, diretos, reativos
Azina	Ácidos, básicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, reativos
Estilbeno	Diretos, reativos
Ftalocianina	Ácidos, diretos, reativos
Indigóide	À tina
Metina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos
Nitroso	Ácidos, dispersos
Oxazina	Básicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos
Tiazol	Básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos
Xanteno	Ácidos, básicos

Fonte: Adaptado de Beltrame, 2000; Abiquim, 2016.

A classificação com base na estrutura química e no tipo de interação do corante com o substrato está relacionada com o grupo cromóforo responsável por conferir cor ao corante (FORGACS *et al.*, 2004; CATANHO *et al.*, 2006; SOUZA, 2006; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2009; SANTOS, 2016).

Dentre as principais estruturas dos grupos cromóforos estão os grupos: azo, antraquinona, ftalocianina, nitro, azina, dentre outros (Figura 2) (ABIQUIM, 2013).

Figura 2 - Fórmulas estruturais de alguns dos principais cromóforos.



Fonte: ABIQUIM (2013)

Segundo Christie (2014) a estrutura dos corantes é composta por cromóforos e auxocromos, que são grupos substituintes considerados doadores ou removedores de elétrons, e responsáveis pela fixação do corante à fibra têxtil e intensificação da cor. Os grupos auxocromos mais comuns são etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA *et al.*, 1999).

As classes de corantes mais utilizadas em escala industrial são as dos corantes azos (50% a 65% das formulações comerciais), caracterizados por possuírem ciclos benzenos e ligações azo (-N=N-), e por serem capazes de formar ligação covalente entre a molécula do corante e a fibra. Muitos corantes azo são tóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e não biodegradáveis, e representam riscos para o ecossistema e saúde humana a longo prazo (CHUNG e STEVENS, 1993;

NIGAM *et al.*, 1996; KUNZ *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2005; ERDEMOGLU *et al.*, 2008; AVEIRO *et al.*, 2018).

Segundo Martínez-Huitle *et al.* (2009) e Ribeiro *et al.* (2013) os corantes azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor devido a facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados, ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível.

As ligações azo não são encontradas na natureza, o que dificulta sua degradação (CHENGALROYEN *et al.*, 2013). Além disso, suas taxas de fixação à fibra variam de 50 a 90% devido à hidrólise do corante na água. Por consequência, a utilização deste corante resulta em um efluente com altas concentrações de corantes de difícil degradação (JONSTRUP *et al.*, 2011).

Como dito anteriormente, os corantes podem ser classificados dentro do grupo azo de acordo com a fixação à fibra como ácidos, diretos, dispersos, básicos e reativos.

Dentre os corantes azo os mais utilizados no Brasil são os corantes reativos para fibras celulósicas, como algodão e viscose (SANTOS, 2016). Os grupos reativos dos corantes azo formam ligações covalentes com -OH, -NH ou -SH em fibras (algodão, lã, seda e náilon) (DOS SANGOS *et al.*, 2007).

Os corantes reativos caracterizam-se por serem altamente solúveis em água, estabelecerem ligações covalentes com a fibra, possuírem amplo espectro de cores e garantirem boa estabilidade da cor. Apresentam um grupo cromóforo, responsável pela cor, e um grupo eletrolítico (reativo) que reage com o radical hidroxila da fibra celulósica, com os agrupamentos amino de poliamidas e com os grupos hidroxila, amina e tióis de fibras proteicas (GUARANTINI *et al.*, 2000; BASTIAN *et al.*, 2009).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) os corantes reativos possuem boa solidez a tratamentos úmidos e são relativamente fáceis de aplicar. Desta forma seu uso e comércio representam aproximadamente 57% dos corantes utilizados no Brasil (ABIQUIM, 2009; SALEM, 2010). No entanto, devido a sua baixa fixação à fibra e a variação no processo de produção, aproximadamente 30% da concentração inicial utilizada nos banhos de tingimentos são descartadas no efluente final. Dentro deste contexto, pode-se afirmar que os corantes azo-reativos são os mais utilizados em indústrias têxteis e são descartados ao ambiente em larga escala devido à baixa fixação a fibra (ABIQUIM, 2009).

Isso se torna um problema ambiental, pois como foi dito anteriormente os corantes azo são de difícil degradação e mesmo em pequenas quantidades afetam negativamente a qualidade dos recursos hídricos, além de possuírem características cancerígenas e portanto trazerem riscos à saúde humana (SWAMI *et al.*, 2012).

2.3. EFLUENTES TÊXTEIS

A produção têxtil é uma questão complexa e consiste em operações que incluem processos como lavar, branquear e tingir (KALLIALA *et al.*, 2000).

Portanto os efluentes têxteis tem matriz complexa e contêm muitos produtos químicos como corantes, metais pesados e tóxicos, pentaclorofenol e outros compostos clorados, aminas carcinogênicas, formaldeído, biocidas, sais, surfactantes, desinfetantes, solventes, e amaciadores (JADHAV *et al.*, 2015).

Os efluentes têxteis são caracterizados por possuírem elevadas concentrações de sólidos suspensos totais, matéria orgânica, elevado pH, salinidade, auxiliares químicos e solventes de limpeza. Esta variedade de características e de composição torna esse tipo de efluente um dos mais difíceis a serem tratados (KALLIALA *et al.*, 2000, KOSEOGLU-IMER, 2013; BILÍNSKA *et al.*, 2019).

As características dos corantes variam de acordo com o tipo de processamento e fibra utilizados, de qualquer forma, todo efluente têxtil têm como principal característica a coloração forte (SARASA *et al.*, 1998; ZANONI, 2001; SILVA, 2006; KHANDEGAR *et al.*, 2013).

As altas concentrações de corantes, quando lançados no ambiente, afetam diretamente a fotossíntese, acarretando na diminuição do oxigênio dissolvido no ambiente aquático e conseqüentemente em elevada matéria orgânica (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2013).

Na Tabela 2 podem ser observadas algumas características físico-químicas de efluentes têxteis reportadas na literatura.

Tabela 2 - Características físico-químicas dos efluentes têxteis.

pH	DBO (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	ST (mg L ⁻¹)	SS (mg L ⁻¹)	Autores
10-11	-	-	950	-	-	Kunz (2001)
5-10	60 kg t ⁻¹	-	-	70	25	CPRH (2001)
8-13	150-800	-	-	1000-1600	50-200	Schifter <i>et al.</i> (2004)
10, 1	-	1805	1799,25	-	-	Kamrardt (2004)
8-11	-	-	-	100-1600	30-50	Dellamatrice (2005)
5,6	-	1178	-	-	-	Silva (2006)
6-12	60-600	-	-	-	-	Vasques (2011)
7-13	172-450	320-925	124-324	3112-5125	200-391	Shehzadi <i>et al.</i> (2014)
9-12	-	2680-2840	-	-	-	Morali, Uzal e Yetis (2016)
7,8	-	202	-	4260	43	Ribeiro <i>et al.</i> (2016)
9,53	278	990	340	-	-	Ledakowicz <i>et al.</i> (2017)
11,82	-	1315	264	-	-	Bilińska <i>et al.</i> (2019)

Legenda: pH = potencial Hidrogeniônico; DBO = demanda bioquímica de oxigênio, DQO = demanda química de oxigênio, COT = carbono orgânico total, ST = sólidos totais, SS = sólidos suspensos.

Fonte: autoria própria, 2019.

Os efluentes têxteis normalmente são difíceis de tratar, uma vez que os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis à luz, calor e agentes oxidantes (SUN *et al.*, 2003). Assim, é necessário promover a combinação de diferentes processos biológicos, químicos, físico-químicos, processos oxidativos, para obter resultados que atendam à legislação ambiental vigente (FU *et al.*, 2011).

Segundo Khandegar *et al.* (2013) a remoção da cor de efluentes se torna mais importante do que a remoção de substâncias incolores por conta do risco de contaminação e pelo aumento da concentração de matéria orgânica causada pelos corantes.

Recentemente, uma nova preocupação ambiental surgiu diante da descoberta da formação de subprodutos de oxidação em processos como a ozonização. Estes subprodutos são formados através da oxidação parcial das moléculas de corante. Esses novos compostos formados podem apresentar maior toxicidade que a própria molécula do corante original (ULSON *et al.*, 2010). De tal forma, a toxicidade dos compostos deve ser avaliada para evitar problemas no descarte deste efluente em corpos hídricos ou tratamentos biológicos posteriores (CASTRO *et al.*, 2016).

2.3.1 Tratamento de efluentes têxteis

O tratamento convencional de efluentes industriais, pode ser dividido em três grupos principais: tratamento físico, tratamento químico e tratamento biológico. Os tratamentos físicos (decantação e sedimentação) visam separação e remoção de sólidos grosseiros, sedimentáveis, em suspensão. Os tratamentos químicos (coagulação-floculação, oxidação e neutralização) compreendem a utilização de produtos químicos com intuito de alterar características ou estruturas de algum contaminante para facilitar sua remoção. O tratamento biológico envolve micro-organismos para remoção de matéria orgânica (lodos ativados, lagoas anaeróbias) (CHAKRABORTY, 2005; DAYARAM e DASGUPTA, 2008; TÜRGAY, 2011 e MATINS, 2011; SARAYU, 2012).

No tratamento biológico de efluentes têxteis, os lodos ativados são os processos mais utilizados (KUNZ, 2002, CRINI *et al.*, 2006; KHANDEGAR *et al.*, 2013).

Os processos de tratamento de efluentes como decantação e floculação apresentam eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal, mas não apresentam eficiência significativa de remoção para cor (KAMMRADT, 2004; FU *et al.*, 2011; PÁZDZIOR, 2017).

Nas indústrias têxteis o tratamento de efluentes pode ser descrito nas seguintes etapas:

- Pré-Tratamento: são utilizadas peneiras e grades para remoção de sólidos grosseiros (FIEMG e FEAM, 2015);
- Tratamento Primário: adição de produtos químicos com objetivo de neutralizar o efluente e remover sólidos suspensos (FIEMG e FEAM, 2015);
- Tratamento Secundário: remoção de matéria orgânica (em suspensão ou dissolvida) por meio de processos biológicos (FIEMG e FEAM, 2015) e;
- Tratamento Terciário: processos como coagulação química, adsorção por carvão ativado, oxidação por oxidantes (Ozônio, Persulfatos, Peróxidos), osmose reversa, dentre outros (MARTINS, 2011).

Segundo o mesmo autor, o tratamento terciário tem como finalidade a remoção de corantes do efluente na indústria têxtil.

Os métodos convencionais empregados na indústria têxtil (físico-químicos e lodos ativados) alcançam níveis de remoção de matéria orgânica satisfatórios. No entanto, sua aplicação é limitada pois alguns corantes não são facilmente degradados e alguns microrganismos são sensíveis à toxicidade causada pela formação de subprodutos de oxidação (SHAO *et al.*, 2000, GALINDO *et al.*, 2011).

Os processos de tratamento físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados tem sido muito utilizados em indústria têxteis e podem resultar em remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE e CAVALCANTI, 1993; BENVENUTI, 2013).

Ainda assim, devido ao custo mais acessível e a facilidade de implantação, os sistemas biológicos são mais utilizados em indústrias têxteis. A principal desvantagem deste tratamento é a geração e acúmulo de lodo, uma vez que seu reaproveitamento é dificultado pela presença de metais pesados, sulfetos e corantes adsorvidos durante o tratamento (SOTTORIVA, 2002).

Conceição *et al.* (2013) analisaram o tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante azul índigo por meio de um reator UASB seguido por uma unidade de adsorção. Os materiais adsorventes utilizados foram carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar. Os autores verificaram remoção de matéria orgânica (DQO) e cor verdadeira de 84% e 69% no sistema de tratamento, respectivamente. A remoção de cor por meio do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente alternativo foi de 85%, na condição de 30 g de adsorvente por litro de efluente, e duração total do ensaio de 360 min.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se tornado interessantes na remoção de corantes azoicos visto que os tratamentos convencionais (físico-químicos e lodos ativados) podem não degradar e mineralizar os corantes azo em águas residuárias. Estudos têm sido desenvolvidos incluindo Fenton, oxidação com ozônio, fotólise, dentre outros (LI *et al.*, 2016; BAENA-NOGUERAS *et al.*, 2017; LAROUK *et al.*, 2017).

Tecnologias avançadas de oxidação por ozônio, persulfato e outros oxidantes também têm sido aplicadas na remoção de corantes (SHAO *et al.*, 2012; BYBERG *et al.*, 2013; SHARMA *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2014, XU *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2019).

No Quadro 3 podem ser observados diferentes processos de tratamento para efluentes têxteis, com suas principais vantagens e desvantagens.

Quadro 3 - Processos físico-químicos de tratamento e suas respectivas vantagens e desvantagens na remoção de corantes de efluentes têxteis.

Processos físico-químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente Fenton	Descoramento efetivo de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em fase gasosa: sem alteração de volume	Elevado custo, ser gerado no local
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de subprodutos
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Elevado custo, geração de resíduos
Filtração por membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Produção significativa de lodo
Persulfato	Alta estabilidade e solubilidade em água e alto potencial de oxidação	Necessita de algum método de ativação para melhores eficiências de degradação

Fonte: Adaptado de Robinson *et al.* (2001); Costa (2013).

2.4 OZÔNIO

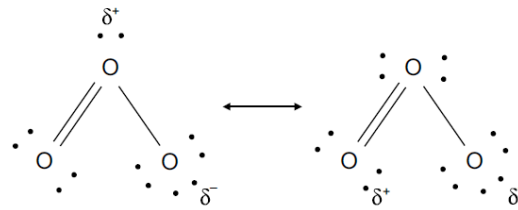
O ozônio é um gás alotrópico do oxigênio descoberto pelo químico alemão Cristian Friedrich Schönbein, em 1834 e foi descrito como uma substância oxidante e também desinfetante. Teve aplicação inicial na década de 70 para desinfecção de água, a fim de remover cor, sabor e odor (BOCCI, 1996, RUSSEL; *et al.*, 1999; LAPOLLI *et al.*, 2003; DI BERNARDO *et al.*, 2005; SILVA, 2006).

Por ser um gás instável, esta é uma característica desejável, pois quando o efluente é lançado no ambiente não haverá oxidante que possa ser danoso à biota aquática (ORNELAS e AISSE, 2004).

Quimicamente o ozônio possui arranjo molecular triatômico alotrópico, instável e parcialmente solúvel em água, com duas ligações oxigênio-oxigênio com comprimento de ligação de 1,278 (0,003) Å (BOCCI, 1996, SILVA, 2006).

A ressonância da estrutura das moléculas de ozônio é mostrada na Figura 3.

Figura 3 - Formas do ozônio devido à ressonância magnética.



Fonte: Langlais *et al.* (1991).

2.4.1 Propriedades físico-químicas

Segundo Rice *et al.* (1986) em temperatura ambiente o ozônio é um gás de coloração azulada porém nas concentrações utilizadas com propósitos de desinfecção, torna-se incolor.

O gás ozônio possui odor penetrante e é facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05 mg L⁻¹) (LAPOLLI *et al.*, 2003; RICE *et al.*, 1981), sendo que em atmosfera com concentração superior a 0,25 mg L⁻¹, este gás é considerado perigoso de modo que, exposições a concentrações moderadas causam irritação no sistema respiratório e nas mucosas oculares. Em concentrações maiores e com aumento do tempo de exposição, este gás causa dores de cabeça e náuseas (ARMAROLI, 2007). Algumas características relevantes do ozônio são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características Físico-Químicas.

Propriedades Físico-químicas	Valor
Massa molar	47,998 g mol ⁻¹
Massa Específica (0°C e 101,3 kPa)	2,154 kg m ⁻³
Ponto de Fusão	-192,5 °C
Ponto de Ebulição	-111,9 °C
Solubilidade em água 0 °C	20 g m ⁻³
Solubilidade em água 30 °C	1,5 g m ⁻³
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão Crítica	5,46 MPa
Massa Volumétrica a 0 °C e 1 atm	2,15 g L ⁻¹
Entalpia a partir de O ₂	142,12 kJ mol ⁻¹ O ₃
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm
Potencial de Oxidação a 25 °C	2,076 V

Fonte: Adaptado de Vidal (2003); Guzel-Seydim *et al* (2004), Silva (2006).

De acordo com Parson e Willians (2004), a oxidação por ozônio pode ser gerada a partir de compostos inorgânicos, em que se tem remoção de elétrons para produzir maior estado de oxidação; ou de compostos orgânicos, em que a combinação do material carbonáceo com o oxigênio produz um composto mais oxigenado.

Segundo Khandegar (2013), o ozônio possui melhor ação oxidante do que o cloro e outros compostos, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Potencial de oxidação dos principais oxidantes.

Oxidante	Potencial de Oxidação
Radical Hidroxila (OH ⁻)	2,80
Radical Sulfato (SO ₄ ⁻)	2,40
Ozônio (O ₃)	2,07
Persulfato	2,01
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,50
Cloro (Cl)	1,36

Fonte: Adaptado de Grabowski (2006).

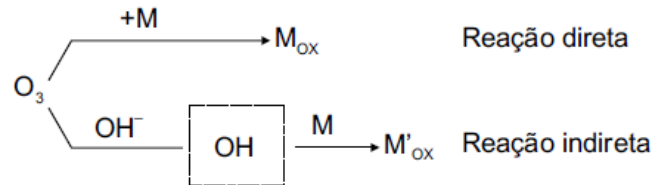
Desta forma, o ozônio é capaz de degradar pesticidas, hidrocarbonetos clorados, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos (LATIMER, 1952; HUIE *et al.*, 1991; MASTEN e DAVIES, 1994, CHAMARRO *et al.*, 1996; KAMMRADT, 2004; LAU *et al.*, 2007).

2.4.2 Mecanismos de ação do ozônio em solução aquosa

O mecanismo de reação do ozônio com os contaminantes possui duas rotas, a direta e a indireta. No mecanismo de oxidação direta, o ozônio ataca diretamente o composto, levando a quebra das ligações químicas, e conseqüentemente a degradação. No mecanismo de reação indireta, o ozônio reage com os íons hidroxila presentes na solução, formando radicais hidroxila, que são espécies altamente reativas. Nesse mecanismo os radicais hidroxila atacam os contaminantes, promovendo a degradação dos compostos (HOIGNÉ E BADER, 1977; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2012) .

Na Figura 4 podem ser observados os caminhos das reações do ozônio em soluções aquosas.

Figura 4 - Reatividade do ozônio em soluções aquosas.



Fonte: Adaptado de Langlais *et al.* (1991).

As reações diretas do ozônio molecular com compostos dissolvidos são bastante lentas e seletivas. As reações indiretas são consideradas mais rápidas e menos seletivas que as reações diretas, podendo reagir de forma mais fácil e rápida com os diversos constituintes orgânicos presentes na água (LAPOLLI *et al.*, 2001).

Von Gunten (2003) destaca que para diferentes aplicações, as duas espécies de ozônio (O_3 molecular e radicais $\bullet OH$) possuem importâncias diferentes. O processo de oxidação pode ocorrer por meio de ambas as espécies oxidantes enquanto a desinfecção ocorre a partir da reação com o ozônio molecular.

Segundo este mesmo autor, a desinfecção e a oxidação podem ocorrer simultaneamente se a reação direta com o ozônio é responsável pela oxidação. Caso contrário, se os compostos mostram-se resistentes à oxidação direta, o ozônio é transformado em radicais $\bullet OH$, o que resulta na menor eficiência do processo em relação à desinfecção.

2.4.2.1 Reações Diretas

A maioria das reações diretas do ozônio com compostos orgânicos são baseadas na divisão da dupla ligação carbono = carbono comportando-se como um dipolo (agente 1,3-dipolo), um agente eletrofílico em aromáticos e um agente nucleofílico na dupla ligação $C = N$ (BABLON *et al.*, 1991).

Devido a sua estrutura dipolar, a molécula de ozônio reage com compostos insaturados, ou seja que possuem duplas ou triplas ligações e dessa forma constitui uma estrutura cíclica chamada de ozonídeo (mecanismo de Criegee) (BABLON *et al.*, 1991).

Segundo a mesma autora, o ozonídeo primário gerado, quando em solução protônica, se decompõe em compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e íons híbridos (compostos químicos eletricamente neutros, mas com cargas opostas em diferentes átomos) que podem se converter em compostos carbonílicos e peróxido de hidrogênio.

As reações eletrolíticas ocorrem em sítios moleculares com elevada densidade eletrônica e principalmente em soluções em que compostos aromáticos sejam verificados. Os grupos doadores de elétrons (OH, NH₂ e compostos similares) localizados no anel aromático possuem elevada densidade eletrônica nos carbonos localizados nas posições *orto* e *para*, sendo mais reativos com o ozônio. As reações com anilina e fenol são exemplos dessa reação (LAPOLLI *et al.*, 2001).

A hidroxilação ocorre quando compostos aromáticos são substituídos por grupos receptores de elétrons (–COOH e –NO₂), que por sua vez, apresentam baixa densidade eletrônica e reagem fracamente com o ozônio. Para estes compostos (aldeídos, acetonas e ácidos), são caracterizadas as reações nucleofílicas que ocorrem essencialmente nos sítios com *déficit* eletrônico (LANGLAIS *et al.*, 1991).

2.4.2.2 Reações indiretas

As reações indiretas são favorecidas em meio alcalino, com a decomposição do ozônio e ataque aos íons hidroxila presentes em excesso, formando radicais hidroxila. Três diferentes etapas são consideradas na reação: iniciação radicalar propagação e finalização (GOTTSCHALK *et al.*, 2000; VON GUNTEN, 2000; KUNZ *et al.*, 2002).

A iniciação radicalar ocorre através da decomposição do ozônio, na presença de ânions OH⁻ em excesso. Em pH básico é favorecida a formação dos radicais superóxido O₂⁻, induzido pela presença de iniciadores de radicais. Dentre esses compostos, pode-se citar: OH⁻, HO[•], cátions metálicos, ácido fórmico, peróxido

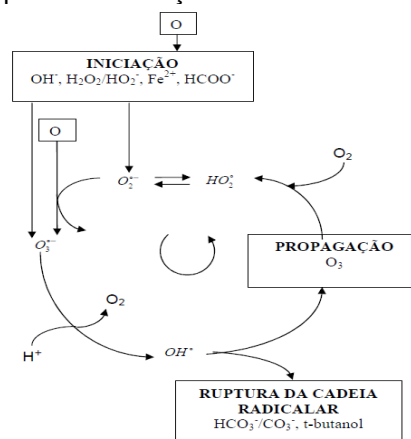
hidrogênio e luz ultravioleta que fornece energia necessária para ruptura homolítica de uma ligação oxigênio-oxigênio (VON GUNTEN, 2000).

Na etapa da propagação, os radicais reagem para gerar outros radicais. Esta etapa é diretamente influenciada pela presença de propagadores de radicais, isto é, os compostos capazes de regenerar o íon superóxido a partir de um radical hidroxila $\cdot\text{OH}$. Após a propagação, os radicais podem reagir entre si ou com outras moléculas formando uma molécula inerte. As reações de finalização produzem espécies não radicalares a partir de espécies radicalares. A decomposição do ozônio na água é ilustrada na Figura 5.

As reações diretas são altamente seletivas e somente os compostos que contém grupos funcionais altamente atacados via ozônio eletrofílico tornam-se oxidados. A reação direta não funciona para oxidar poluentes derivados de solventes como alcanos, benzenos ou compostos organoclorados. Contudo, hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos fenólicos, aminas livres (não protonadas) ou sulfitos podem ser oxidados via reação direta. Os produtos da ozonização de compostos orgânicos normalmente são espécies químicas mais polares (em geral ácidos), menos voláteis e menos lipofílicas e tendem a ser menos odoríferas e tóxicas (LAPOLLI *et al.*, 2001).

Outro fato que pode afetar as reações e decomposição do ozônio são os chamados “sequestradores ou inibidores”, que competem pela reação com os radicais $\cdot\text{OH}$, limitando a ação do oxidante. Dentre estas substâncias, destacam-se a matéria orgânica natural e espécies carbonatadas como o bicarbonato de sódio.

Figura 5 - Esquema das reações radicalares em meio aquoso.



Fonte: adaptada de López, 2004.

Em vários casos é observada uma maior eficiência de degradação de corantes em meio alcalino, devido ao potencial de oxidação do radical hidroxila, ser maior que o do ozônio. Desta forma, a cinética de oxidação através das reações indiretas ocorre de forma mais rápida, quando comparada as reações diretas (BABLON *et al.*, 1991; FARIA *et al.*, 2009; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; KUSVURAN *et al.*, 2010; SHAO *et al.*, 2012; BILINSKA *et al.*, 2019).

2.4.3 Principais fatores que afetam as reações com ozônio

O nível de decomposição do ozônio depende da temperatura, pH, concentração de ozônio e concentração de promotores (OH⁻) e inibidores na água (COD e alcalinidade) (TAKIĆ *et al.*, 2004). A eficiência do ozônio na degradação do contaminante alvo será determinada em função das condições de decomposição do oxidante. Dependendo da qualidade e da quantidade de compostos oxidáveis e também de fatores como temperatura, pH e concentração de "sequestradores" o tempo de reação pode mudar de poucos segundos para alguns minutos (CSÉFALVAY *et al.*, 2007).

A temperatura tem efeito direto sobre a solubilidade do ozônio. De acordo com a lei de Henry, a solubilidade de um gás diminui com o aumento da temperatura no meio líquido. De tal forma, o ozônio possui uma maior solubilidade no meio líquido em baixas temperaturas (GALDEANO *et al.*, 2018). Porém, o aumento da temperatura promove uma aceleração na decomposição do ozônio, e conseqüentemente eleva a taxa de reação do ozônio com contaminantes (CSÉFALVAY *et al.*, 2007; ERSHOV *et al.*, 2009).

Segundo Gottschalk *et al.* (2000), o aumento da temperatura em 10 °C pode dobrar a taxa de reação do ozônio. Temperaturas muito elevadas, no entanto, tendem a reduzir a eficiência global do processo de oxidação, em virtude da redução da quantidade de ozônio disponível para ocorrência da reação (YASAR *et al.*, 2007).

Os mesmo autores observaram redução na eficiência de remoção de DQO (demanda química de oxigênio) quando a temperatura aumentou de 30 para 60 °C. Cséfalvay *et al.* (2007) observaram redução no tempo de decomposição com o

aumento da temperatura, com desaparecimento do ozônio após 600 s para 8 °C e 200 °C para 27 °C.

Como destaca Von Gunten (2003), o pH da água é considerado um fator importante devido à presença de ânions hidroxila os quais são responsáveis pela etapa de iniciação na decomposição do ozônio. O aumento na concentração de íons OH⁻ em virtude do maior pH na água, tende a acelerar a fase de iniciação de decomposição do ozônio.

Os radicais •OH apresentam potencial oxidativo mais elevado e são menos seletivos em comparação ao ozônio molecular de modo que a taxa de reação com os constituintes tende a ser aumentada. Ershov e Morozov (2008) observaram aumento substancial na taxa de decomposição do ozônio com aumento do pH de 4 para 8, sendo o valor de pH restabelecido na solução após completa decomposição do ozônio.

Segundo Gottschalk *et al.* (2000), a reação direta é predominante em meio ácido (pH < 4), enquanto que a reação indireta é predominante em meio alcalino (pH > 10). Ambas as reações podem ser encontradas quando o pH é neutro.

Segundo Von Gunten (2003) a matéria orgânica natural (MON) pode afetar a estabilidade do ozônio diretamente a partir de sua reação direta com a molécula de O₃ ou indiretamente pelo sequestro dos radicais •OH. Cséfalvay *et al.* (2007) afirmam que os radicais •OH podem apresentar taxa de reação constante mais elevada com os “sequestradores” do que com o ozônio.

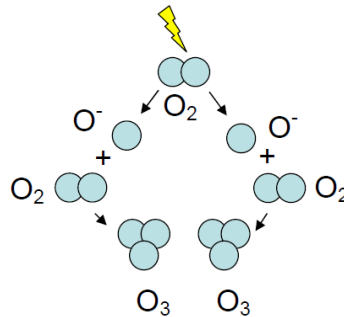
2.5 OZONIZAÇÃO

A tecnologia mais comum para produção de ozônio é o Processo Corona, no qual um gás seco, ar ou oxigênio puro, é submetido a uma descarga elétrica silenciosa. Esta é a tecnologia mais utilizada nos geradores de ozônio para produção comercial (HOIGNÉ, 1976; SILVA, 2003).

O processo Corona consiste em uma descarga elétrica em um tubo de inox chamado de reator de ozônio, através do qual se aplica uma descarga elétrica de alta tensão juntamente com um fluxo de ar (CHANG *et al.*, 1991).

O campo elétrico gerado fornece energia suficiente aos elétrons para que estes rompam as duplas ligações da molécula de O_2 , gerando dois átomos de oxigênio que reagem com outra molécula de O_2 para formar O_3 , gerando o gás ozônio. Este gás possui alto poder oxidante e apresenta melhor eficiência se for produzido a partir de oxigênio (SILVA, 2008). Uma molécula de ozônio nada mais é do que uma molécula de oxigênio que recebeu um átomo de oxigênio extra por uma descarga elétrica de alta tensão. O Processo Corona pelo qual o ozônio é gerado pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema do Processo Corona para geração de Ozônio.



Fonte: adaptado de Silva (2008).

Segundo Kasprzyk-Hordern (2003), a ozonização é um dos métodos de oxidação eficazes para tratar águas de abastecimento e águas residuárias. Como o ozônio destrói as cadeias de moléculas de conjugados de corantes que imprimem cor (GÄHR, 1994; SEVIMLI, 2002), a ozonização se torna uma tecnologia muito eficaz no tratamento de efluentes têxteis, sendo considerada uma das alternativas mais promissoras para remove corantes (CHU e MA, 1998; PEYTON e GLAZE, 1988; BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; KOCH *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2004, IRANIFAM, 2011; SHARMA, 2013, BILINSKA *et al.*, 2019).

Segundo Rice (1981) o ozônio é usado no tratamento de água e efluentes na:

- Desinfecção bacteriana, descoloração, desodorização e desintoxicação de efluentes e melhoria da biodegradabilidade;
- Inativação de vírus;
- Oxidação de ferro solúvel e/ou manganês;
- Remoção de cor (oxidação);

- Remoção de algas (oxidação) e;
- Oxidação de compostos orgânicos.

No Quadro 4 podem ser observadas vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

Quadro 4 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização.

Vantagens	Desvantagens
O ozônio é mais eficiente que o cloro, cloraminas e dióxido de cloro para inativação de vírus, <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i>	Baixas dosagens de ozônio podem não ser efetivas na inativação de alguns vírus, esporos e cistos
Possui alto potencial de oxidação, sendo eficiente para remoção de corantes.	Deficiência dos métodos de injeção de ozônio
Remove a cor e oxida os corantes de forma mais rápida e eficiente do que outros processos de tratamento	A geração de ozônio requer muita energia devendo ser gerado no local de uso
Não geração de lodo	O ozônio é extremamente irritante e possivelmente tóxico, portando o gás não é utilizado deve ser destruído para prevenir a exposição dos trabalhadores.
Eleva a concentração de oxigênio dissolvido no efluente, podendo assim eliminar a necessidade de reaeração e também a necessidade de elevar a concentração de oxigênio dissolvido no corpo receptor	Subprodutos orgânicos halogenados são formados particularmente na presença de bromo e matéria orgânica
Tratamento de água com ozônio não conduz a elevação dos sólidos totais dissolvidos	Decai rapidamente em altos valores de pH e temperaturas

Fonte: Adaptado de Vigneswaran e Visvanathan (1985); Usepa (1999c); Wef (1996).

A ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes, de forma que o pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação dos corantes transformando-os em degradáveis (KAMMRADT, 2004).

A ozonização possui vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como na oxidação com cloro, no entanto tem como desvantagem o tempo de meia vida de aproximadamente 20 min. Este tempo pode ser reduzido se a estabilidade for afetada pela presença de sais, pH e temperaturas elevadas (KMMRADT, 2004).

Somensi (2006) tratou três amostras de efluentes têxteis com diferentes concentrações de matéria orgânica (em termos de DQO) em tempos diferentes pelo processo de ozonização. A ozonização ocorreu através de um gerador de ozônio, alimentado com ar e capacidade de produção de 20 g O₃ h⁻¹ a vazão de ar de 0,45 m³ h⁻¹.

A primeira amostra com DQO de 671 mg L⁻¹ foi submetida ao processo de ozonização por 150 min, sendo obtida DQO de 520 mg L⁻¹; a segunda amostra com DQO de 545 mg L⁻¹ por 180 min sendo obtida DQO de 437 mg L⁻¹; e a terceira amostra com DQO de 880 mg L⁻¹ por 210 min, sendo obtida DQO de 602 mg L⁻¹. Ao final, o autor obteve eficiência média de remoção da matéria orgânica em termos de DQO de aproximadamente 24,8%.

Silva (2006) avaliou a eficiência da ozonização na degradação dos corantes *Orange II* e *Acid Red 27* em meio salino e em valores de pH de 5,0, 7,5 e 9,0. A ozonização foi realizada em uma coluna de borbulhamento com um gerador de ozônio, alimentado com oxigênio puro e produção de 20 gO₃ h⁻¹.

A autora obteve remoção de cor significativa pelo processo de ozonização nas três condições de pH, sendo mais efetiva em meio ácido com remoção de aproximadamente 96% em 40 min de tratamento.

2.5.1 Subprodutos da Ozonização

Devido ao alto potencial de oxidação do ozônio e sua eficiência na remoção de corantes utilizados em indústrias há preocupação quanto à natureza dos subprodutos possivelmente formados durante a ozonização (PARASKEVA *et al.*, 2005 e MONARCA *et al.*, 2000).

Segundo Silva (2008) devido à dificuldade prática de identificar e quantificar compostos individuais, são poucas as informações quanto aos subprodutos formados pela ozonização.

Entretanto, mesmo com essa dificuldade a identificação dos subprodutos pode ser feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS) ou cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas (HPLC-ES) (HE *et al.*, 2007; ZHENG *et al.*, 2015; HASSAAN *et al.*, 2017).

Segundo Miltner *et al.* (1992) e Chiang *et al.* (1999) alguns compostos específicos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos podem ser identificados como subprodutos da ozonização.

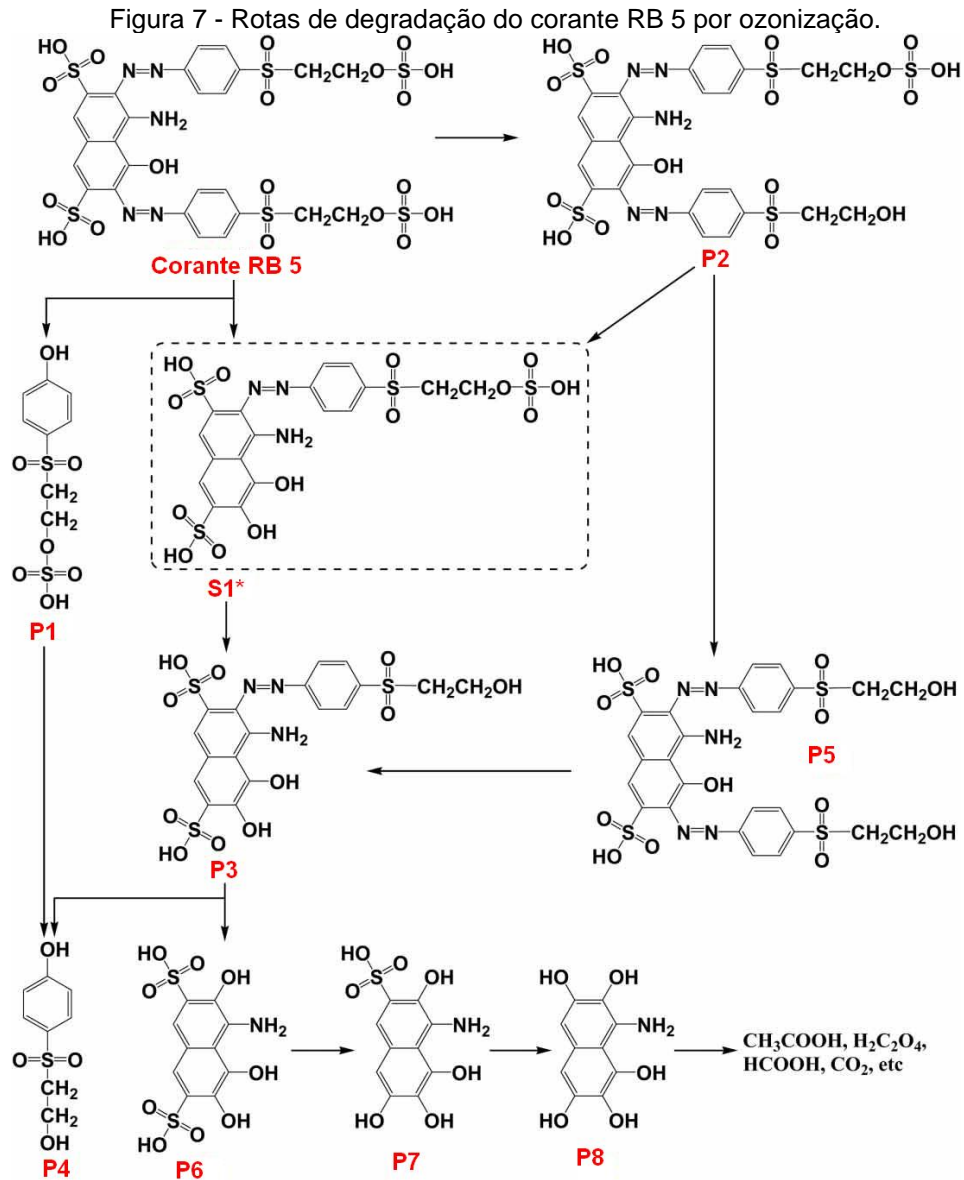
Os intermediários e subprodutos formados na degradação de alguns corantes podem apresentar periculosidade, como os corantes azo (aminas aromáticas), por

serem tóxicos e carcinogênicos (PÉREZ-URQUIZA *et al.*, 2000, MUTHUKUMAR *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2006). Estes compostos são difíceis de serem removidos da água devido à alta solubilidade e potencial de dispersão, permanecendo nos corpos receptores. Ainda assim, os corantes azo são considerados a maior classe de corantes utilizados na indústria têxtil (ABRAHAM *et al.*, 2003).

A fim de avaliar o risco ambiental do tempo de exposição de corantes azo ao ozônio e das substâncias auxiliares de tingimento usados no acabamento em indústrias têxteis, os testes de toxicidade tem mostrado ser meio econômico e efetivo, e podem ser incluídos na rotina de monitoramento desses efluentes (WANG *et al.*, 2002).

Hassaan, Nemr e Madkour (2017) estudaram a degradação do azul de ftalocianina BN e a geração dos subprodutos pela ozonização. A verificação dos subprodutos de oxidação foi realizada através de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. Os autores observaram formação dos subprodutos ácido 2,4,6,8,10-tetradecapentaenóico, 1-monolinoleiglicerol-trimetilsilil éter, ftalato de dibutila e o ftalato de diisooctil.

Zheng, Dai e Han (2015) verificaram a degradação do corante RB 5 por ozonização e verificaram presença de subprodutos através de cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas (HPLC-ES). A rota de degradação está descrita na Figura 7.



Fonte: Zheng, Dai e Han (2015).

As duas reações principais na degradação do RB 5 são a quebra dos grupos sulfônicos e quebra das ligações azo, juntamente com a introdução de grupos OH⁻ na oxidação. A remoção dos grupamentos sulfônicos da molécula de corante inicial leva a formação do composto P2, representado na Figura 7, onde os grupos (-O-SO₃H) são eliminados. A quebra da ligação azo (N=N) leva a formação dos compostos S1 e P1. Esse mecanismo é similar ao observado por Gao *et al.* (2012) na ozonização do corante vermelho ácido 14, que notaram a substituição de OH em naftalenos induzido pela quebra das ligações azo.

O composto S1 também pode ser gerado a partir da quebra da ligação azo a partir da oxidação do composto P2. Assim, a formação do composto P3 pode ocorrer via eliminação dos grupos sulfônicos do composto S1 ou através do composto P5, via quebra da ligação azo e subsequente hidroxilação. A quebra similar da ligação azo pode ocorrer no composto P3, com formação de um composto naftalênico (P6) e um composto alquilsulfonil fenólico (P4). Assim, a quebra dos grupos sulfônicos e adições de OH na molécula P6 levam a formação do produto P7, que pode ser transformado ao produto P8.

Além disso, o composto P1 pode ser convertido no composto P4 pela quebra dos grupos sulfônicos. Finalmente, a oxidação do produto P8 leva a formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como os ácidos fórmico, oxálico e acético, com posterior decomposição a CO₂ e água.

He *et al.* (2007) estudaram a degradação do corante RB 5 pela ozonização acoplada à sonólise em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas. Os autores verificaram a produção de subprodutos de degradação, conforme pode ser observado no Quadro 5.

Quadro 5 - Subprodutos de degradação do corante RB 5.

N°	Composto	Fórmula estrutural
1	RB 5	
2	5-aminonaftaleno-1,4-diol ou 8-aminonaftaleno-1,2-diol	
3	(2Z)-4,5-dioxi-8-thio-2,3-diazabicyclo [7,2,2]-trideca-1-(11)-2,9,12-tetraen-6-ona-8,8-dioxi	
4	Composto 4	
5	Ácido 2,2-difenil-4,4-o-diacético	
6	N-formilformamida	
7	(4-Nitrosifenil) acetaldeído	
8	Ácido mucônico	
9	Ácido (2Z)-pent-2-enedióico	
10	Ácido Malico	

Fonte: adaptado de He *et al.* (2007)

Os autores destacaram como principais pontos de ataque do ozônio as posições 9, 10, 14 e 15, apresentadas no Quadro 5. Em processos de oxidação, os

grupos sulfônicos são primeiramente atacados. Os grupos hidroxila presentes nos anéis naftalênicos formam compostos fenólicos *orto* e *para* substituídos. O composto 3, apresentado no Quadro 5, é formado na reação do ozônio molecular com o corante inicial, sendo transformado ao composto 4 via ataque da hidroxila, ou ao composto 5, devido à interação de radicais aromáticos.

No composto 2, a maioria dos grupos amino são substituídos por grupos hidroxila, e alguns são oxidados a derivados nitrosos, como apresentado no composto 7. As reações de oxidação formam compostos hidroxilados heterogêneos e sua degradação até ácidos carboxílicos como o Ácido (2Z)-pent-2-enedióico e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, como o ácido maléico.

2.6 CONSTANTE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO CORANTE

A cinética química analisa e estuda os fatores que influenciam a velocidade das reações químicas (MASTERTON, 1990). Desta forma é importante a determinação das constantes cinéticas em reações químicas como degradação de corantes.

As leis de velocidade da transformação constituem a cinética química que estuda reatores químicos, velocidades das reações químicas e fatores que influenciam nas reações. Dentre estes fatores destacam-se concentração, temperatura, pressão, natureza do solvente e do substrato (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002).

Um dos principais objetivos da cinética química é a obtenção de uma expressão matemática que traduza o comportamento do sistema (LEVENSPIEL, 2000).

Em uma investigação cinética mede-se a concentração de um determinado parâmetro ou reagente ao longo do tempo e procura-se estabelecer uma lei que exprima a variação da velocidade de acordo com as concentrações dos reagentes e assim determinar as velocidades específicas de reação (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2002).

A ordem da equação indica a proporção da velocidade com a ordem, ou seja, se a equação for de segunda ordem, a velocidade da reação química é proporcional à segunda potência da concentração de um reagente. A ordem global das reações

pode variar e, para diferentes valores, tem-se reação de ordem zero; primeira ordem e de segunda ordem (LEVENSPIEL, 2000).

2.7 APLICAÇÕES DO OZÔNIO NA OXIDAÇÃO DE CORANTE

Sens (1997) avaliou o tratamento de efluente sintético baseado em receitas de banhos de tingimento realizados por uma indústria têxtil. O tratamento foi realizado pelo processo de ozonização com um ozonizador modelo LABO 6LO com capacidade de produção média de $10 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$ de gás e concentração de $15 \text{ gO}_3 \text{ m}^{-3}$ a partir de oxigênio. O autor obteve eficiência de remoção de cor verdadeira de aproximadamente 50% em 5 min e 92% durante 40 min de exposição ao ozônio com concentração de $7,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Colindres, Yee-Madeira e Reguera (2010) estudaram a remoção do corante têxtil *Reactive Black 5* (concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1}) de efluente sintético por meio de ozonização em um reator semi-contínuo (400 mL) por 50 minutos com concentração de ozônio de 2 mg L^{-1} até a descoloração total. Os autores coletaram amostras de 5 mL a cada 10 min de tratamento e observaram que a cor desapareceu quase completamente durante os primeiros 10 min de ozonização, suficiente para permitir a reutilização dessa água em uma indústria têxtil.

Santana (2010) estudou o tratamento de solução aquosa contendo o corante *Solophenyl Yellow Arle* 154% por meio de ozonização e avaliou a remoção de cor durante 5 min e 60 min. O ozônio foi introduzido por meio de um difusor nos experimentos realizados em semi-batelada com circulação, concentração de ozônio de 10 a 40 mg L^{-1} , concentração inicial de corante de 20 a 100 mg L^{-1} e pH de 3,0 a 10. Os autores obtiveram remoção de cor de 62% e 99% nos tempos de 5 min e 60 min de exposição ao ozônio com concentração de 40 mg L^{-1} e pH de 10,0, respectivamente. Porém com pH de 3,0, os autores verificaram remoção de cor de 98% em 5 min e 99% em 60 min nas mesmas condições operacionais.

Tabrizi *et al.* (2011) notaram remoções praticamente totais ao final de 30 min de oxidação de corantes pelo processo de ozonização. A concentração de ozônio aplicada foi de $52,5 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ e as concentração do corante analisadas foram de 25,

50 e 100 mg L⁻¹. A remoção foi verificada principalmente entre 15 e 30 min do início do processo.

Shao *et al.* (2012) observaram remoção do corante azo Vermelho Ácido 14 com concentração inicial de 200 mg L⁻¹ pelo processo de ozonização. O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro por um gerador de ozônio (GF-G10, *Shanmeishuimei Ambiental Technologies*, Beijing, China) e a ozonização foi conduzida com concentração de 10 mgO₃ L⁻¹.

A taxa de fluxo de oxigênio para o gerador foi controlada usando um medidor de fluxo de gás e os parâmetros, concentração inicial de corante, vazão inicial do gás e pH foram ajustados para valor desejado variando apenas um parâmetro a cada operação. Os autores obtiveram eficiência de descoloração de 64% e 82% para pH 2 e 12, respectivamente.

Sharma *et al.* (2013) analisaram ozonização de soluções aquosas de corante Vermelho Reativo 135 (1,5 L) em concentrações iniciais de 500, 1000 e 1500 mg L⁻¹. O ozônio foi gerado a partir de oxigênio pelo processo corona através de um gerador de ozônio com geração de aproximadamente 0,45 g h⁻¹. Nesse estudo os autores observaram aumento gradual do tempo necessário para descoloração completa (99,99%) com o aumento da concentração inicial de corante de 500, 1000 e 1.500 mg L⁻¹ com remoções em 48, 55 e 67 min, respectivamente.

Pazdzior *et al.* (2017) analisaram a toxicidade aguda e remoção de cor de efluente têxtil por tratamento combinado físico-químico por ozonização, biológico e biológico combinado. O processo de ozonização foi o mais efetivo na remoção de cor com eficiências de remoção de até 97% com aplicação de 0,42 gO₃ dm⁻³. Com relação à toxicidade para *Vibrio fisheri*, em nenhum dos tratamentos utilizados os autores verificaram geração de subprodutos mais tóxicos do que o efluente têxtil bruto.

Nadeem *et al.* (2017) estudaram diferentes processos avançados de oxidação (AOPs) no tratamento de um efluente têxtil com objetivo de remoção da cor, DQO e outros compostos orgânicos refratários. Os experimentos foram realizados usando um reator de 1000 L com aplicação de O₃ de 8 e 15 mgO₃ L⁻¹ a partir de oxigênio puro. As eficiências de remoção de cor para 8, 12 e 15 mgO₃ L⁻¹ foram 95,2%, 96,2% e 97,3% respectivamente, tendo o efluente final sendo praticamente incolor ao final de 30 minutos de tratamento.

Belinska *et al.* (2019) aplicaram a ozonização em uma cuba de vidro agitada de 1 L para remoção de cor de efluente sintético contendo 500 mg L⁻¹ do corante RB 5

em pH 12 (aplicação de ozônio = 5 mg O₃ L⁻¹). Os autores obtiveram remoções de mais de 90% da cor no tempo de ozonização de aproximadamente 50 minutos.

Na Tabela 5 são dispostos diversos estudos com aplicação do ozônio em efluente têxtil, efluente sintético e corantes.

Tabela 5 - Estudos com ozônio para remoção de cor de solução aquosas contendo corantes

Efluente	Produção de Ozônio a partir de	O ₃	pH	Tempo de ozonização	Tipo de corante	Concentração de corante (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	Autores
Sintético	Oxigênio Puro	7,2 (mg L ⁻¹)	8,5 a 11	5 e 40 (min)	-	-	50 e 92	Sens <i>et al.</i> (1997)
Têxtil Tratado por coagulação	Oxigênio Puro	8,0 (mg L ⁻¹)	6,5 a 7,5	4 (min)	-	-	97	Hassemer e Sens (2002)
Solução Aquosa	Oxigênio Puro	40 (mg L ⁻¹)	3,0 e 10,0	5 (min)	Direto-Azo	100 (mgL ⁻¹)	99 e 62	Santana (2010)
Solução Aquosa	Oxigênio Puro	52,5 (mg L ⁻¹)	8,7	15 (min)	Reativo-Azo	25,50 e 100 (mgL ⁻¹)	99, 85 e 80	Tabrizi <i>et al.</i> (2012)
Solução Aquosa	Oxigênio Puro	10 (mg L ⁻¹)	2 e 12	15 (min)	Acido-Azo	200 (mgL ⁻¹)	64 e 82	Shao <i>et al.</i> (2012)
Efluente sintético	Oxigênio Puro	-	-	48 (min)	Reativo-Azo	500 (mgL ⁻¹)	99,9	Sharma <i>et al.</i> (2013)
Efluente têxtil	Oxigênio puro	0,42 gO ₃ dm ⁻³	9,51	-	-	-	Até 97%	Pazdzior <i>et al.</i> (2017)
Efluente têxtil	Oxigênio puro	8, 12 e 15 mgO ₃ L ⁻¹	7,9	30 (min)	-	-	95,2%, 96,2%, e 97,3%,	Nadeem <i>et al.</i> (2017)
Efluente sintético	Oxigênio puro	5 mgO ₃ L ⁻¹	12	50 (min)	Reactive Black 5 (RB 5)	500 (mgL ⁻¹)	90%	Belinska <i>et al.</i> (2019)

Fonte: autoria própria, 2019.

2.8 PERSULFATO DE SÓDIO

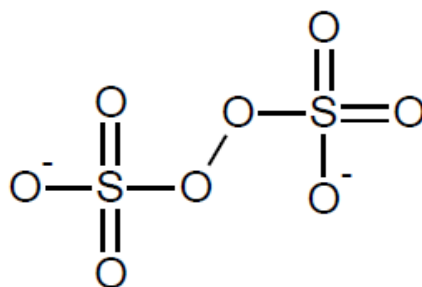
O persulfato é denominado como peroxissulfato e é representado pelo ânion $S_2O_8^{2-}$. É comumente fornecido como persulfato de sódio (sal sólido $Na_2S_2O_8$), como persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) e persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) (GRAÇA, 2017). Segundo Costa (2013), o persulfato de sódio é o mais adequado para aplicações em tratamento de efluentes por ser o mais solúvel dentre estes sais. As propriedades químicas e físicas do persulfato de sódio são apresentadas no Quadro 6 e sua fórmula estrutural na Figura 8.

Quadro 6 - Propriedades químicas e físicas do Persulfato de Sódio.

Propriedades	
Fórmula	$Na_2S_2O_8$
Massa Molar	$238,11 \text{ g mol}^{-1}$
Estado Físico	Sólido
Cor	Branco
Odor	Inodoro
Densidade relativa em 20 °C	$1,2 \text{ g cm}^{3(-1)}$
Solubilidade em água em 20 °C	545 g L^{-1}

Fonte: Adaptado de Graça (2017)

Figura 8 - Fórmula estrutural do Persulfato de Sódio



Fonte: Adaptado de Graça (2017).

Lau *et al.* (2007) mencionaram alta solubilidade em água (2,5 M a 20 °C), elevado potencial de oxidação, alta estabilidade, fácil transporte e baixo custo como algumas das características do persulfato de sódio que o torna atrativo para aplicação na oxidação química.

2.8.1 Ativação do persulfato de sódio

O persulfato de sódio normalmente é ativado para ser utilizado em tratamento de efluentes, ou seja decomposto em radicais reativos. Neste tópico serão descritas as formas de ativação do Persulfato bem como as reações envolvidas no processo.

Mesmo que o persulfato de sódio possa reagir diretamente com os contaminantes, quando utilizado em tratamento de efluentes é comum que seja feita sua ativação, que ocorre a partir de sua decomposição em radicais altamente reativos como por exemplo o radical sulfato e o radical hidroxila e dessa forma são esses radicais que reagem com as moléculas dos contaminantes (PETRI *et al.*, 2011).

Sem ativação, o ânion persulfato reagirá com os poluentes orgânicos, mas o grau de remoção é menor do que o obtido com os radicais oriundos da ativação do persulfato, pois o potencial de oxidação do ânion persulfato ($E^{\circ} = 2,01 \text{ V}$) é menor do que o potencial de oxidação dos radicais sulfato ($E^{\circ} = 2,4 \text{ V}$) e hidroxila ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$) (LATIMER, 1952; OH *et al.*, 2010; LE *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2012; SHIH *et al.*, 2012). Desta forma os ativadores ou formas de ativação do persulfato influenciam diretamente na eficiência de oxidação dos contaminantes (TSITONAKI *et al.*, 2010; XIONG *et al.*, 2014; FANG *et al.*, 2015).

A ativação do persulfato por calor, luz UV e ultrassom transmitem energia ao ânion persulfato, o que faz a clivagem da ligação do peróxido e forma dois radicais sulfato (Reação 1) (KOLTHOFF E MILLER, 1951; WALDEMER *et al.*, 2007). O persulfato de sódio pode sofrer reação de oxidação com um doador de elétrons de um metal de transição ou a radiólise da água, gerando um único radical sulfato (Reação 2) (HAYON *et al.*, 1972; ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004).



O efeito da degradação de contaminantes com o persulfato de sódio ativado melhora com os radicais secundários que são oriundos das reações do radical sulfato (JOHNSON *et al.*, 2008; TSITONAKI *et al.*, 2010). Os radicais sulfato reagem com a água em todos os pHs formando radicais hidroxila (Reação 3) (HAYON *et al.*, 1972),

que são as espécies reativas primárias em condições básicas (Reação 4) (LIANG; SU, 2009). No $\text{pH} < 7$ os radicais sulfato são as espécies reativas dominantes, contudo, tanto os radicais hidroxilas quanto os sulfatos participam das reações em pHs neutros (LIANG; SU, 2009).



Durante a degradação de contaminantes orgânicos ocorrem reações em cadeia (Reação 5) ativação do persulfato com calor, e (Reação 6) síntese de intermediários mais reativos como radicais sulfatos e radicais hidroxilas (PETRI *et al.*, 2011).

O potencial de oxidação destes radicais são superiores ao potencial de oxidação do ânion persulfato. Dessa forma se torna viável a ativação do persulfato de sódio para degradação de contaminantes.

Segundo House (1962) as principais formas de ativação são realizadas por processo químico, térmico, fotoquímico e catalítico, ou seja, a oxidação química com persulfato de sódio se torna mais eficiente quando são otimizadas e controladas variáveis como temperatura, pH, concentração de persulfato e concentração de ferro.

2.8.1.1 Ativação do persulfato de sódio por aumento de temperatura

O persulfato de sódio pode ser ativado pelo calor em dois radicais sulfato (Reação 5) (KOLTHOFF E MILLER, 1951). Desta forma, a taxa de decomposição do oxidante também aumenta com o aumento da temperatura, e conseqüentemente a degradação do contaminante (GRAÇA, 2017).



Huang *et al.* (2005) investigaram a degradação de 59 compostos orgânicos voláteis (COV) listados no método EPA SW-846 8260B com oxidação por persulfato de sódio ativado termicamente.

Os COV (misturados) reagiram com persulfato de sódio nas concentrações de 1 e 5 g L⁻¹ e em temperaturas de 20, 30 e 40 °C. Os resultados indicam que os mecanismos de oxidação de persulfato são eficazes na degradação de vários compostos orgânicos voláteis como etenos clorados, BTEXs e tricloroetanos.

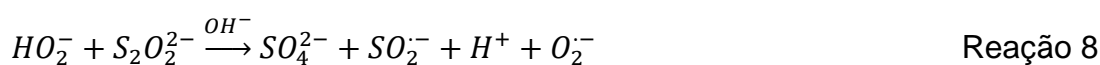
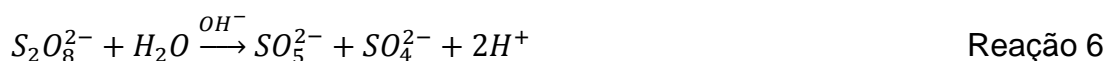
Em todos os experimentos, a temperatura da reação foi crítica, resultando no aumento da degradação e solubilidade dos contaminantes na fase aquosa em temperaturas elevadas (COSTANZA *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2014; QI *et al.*, 2015; TAN *et al.*, 2015).

Ji *et al.* (2015) estudaram a degradação do herbicida atrazina (ATZ) com persulfato de sódio ativado por aumento de temperatura na faixa de 20 °C a 60 °C. Neste estudo os autores observaram que a ativação do persulfato de sódio por calor degradou efetivamente o ATZ, com maiores eficiências de acordo com aumento da concentração do persulfato e com o aumento da temperatura.

2.8.1.2 Ativação alcalina do persulfato de sódio

Para a ativação alcalina do persulfato é necessária adição de uma solução base concentrada (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio por exemplo) para que ocorra a elevação do pH na faixa entre 11 e 12 (FURMAN *et al.*, 2010; PETRI *et al.*, 2011, GRAÇA, 2017).

De acordo com Furman *et al.* (2010), na ativação alcalina do persulfato ocorre a hidrólise dos catalisadores de base do persulfato para o ânion hidroperóxido e sulfato, e logo depois ocorre a redução da outra molécula de persulfato por hidroperóxido (Reação 6, 7 e 8).



Segundo Graça (2017) as taxas de reação do processo envolvendo persulfato de sódio em oxidação de contaminantes variam de acordo com a natureza destes

compostos orgânicos. Porém na maioria dos estudos desenvolvidos ocorre aumento da taxa de degradação de acordo com o aumento do pH e da temperatura.

Os radicais hidroxilas possuem alto potencial oxidativo e são espécies reativas dominantes encontradas em pH >12. Desta forma ocorre a degradação orgânica e o radical superóxido pode desempenhar papel na reatividade extensa do persulfato ativado por base (LIANG; SU, 2009; FURMAN *et al.*, 2011).

2.8.1.3 Ativação eletroquímica do persulfato de sódio

Segundo MATZEK *et al.* (2016) existem poucos estudos sobre combinação eletroquímica do persulfato ativado e seus efeitos sinérgicos, além do que, a maioria desses estudos envolve parâmetros como adição e regeneração de ferro, regeneração do persulfato e efeitos de materiais.

O persulfato quando ativado eletroquimicamente sofre uma reação de oxirredução, com doador de elétrons a partir de uma transição metálica ou radiólise da água, gerando um único radical sulfato (HAYON *et al.*, 1972; ANIPSITAKIS and DIONYSIOU, 2004).

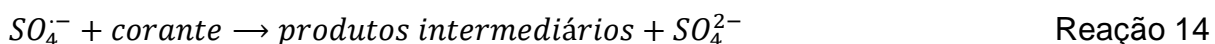
Ferro sólido produz Fe^{2+} por meio de reações químicas e anódicas, ativa o persulfato (Reação 9), e pode ser regenerado no cátodo (Reação 10) pelo persulfato adicional ativado (YUAN *et al.*, 2014).



Na Reação 11 é representada a reação entre o ferro e o persulfato, que é produzido a partir das reações indicadas nas Reações 12 e 13.

A influência do radical sulfato na oxidação de corantes e formação de produtos intermediários pode ser observada nas Reações 11 a 14 (COSTA, 2013).





A ativação do persulfato de sódio com Fe (II) pode ser considerada um mecanismo eficaz na degradação de contaminantes. No entanto na utilização desta forma de ativação deve-se levar em consideração o fato de que o Fe (III) pode regenerar-se e consumir os radicais sulfato, que é insolúvel em pH superior a 4 (LIANG *et al.*, 2007).

2.8.2. Fatores adicionais que influenciam o persulfato de sódio ativado

Efeitos da concentração de persulfato de sódio na degradação do analito têm sido amplamente estudados visto que as taxas de remoção de analitos aumentam à medida que a quantidade de persulfato aumenta (ZHANG *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2015).

A proporção do analito típico para proporção de persulfato de sódio varia de 1:20 a 1:250, mas a remoção efetiva do analito pode ser alcançada com razão molar mínima de 1:2 (OH *et al.*, 2009; RAO *et al.*, 2014).

Estudos sugerem que há quantidade ideal de persulfato de sódio, acima da qual, a degradação é inibida pela reação do persulfato em excesso com radicais sulfato, de modo que a eficiência da oxidação orgânica tende a diminuir (DRZEWICZ *et al.*, 2012; SHIH *et al.*, 2012; MOGHADDAM *et al.*, 2014).

O controle dos níveis de persulfato de sódio pode otimizar a degradação de analitos alvo do estudo. No entanto isto se torna inviável na presença de múltiplos analitos com diferentes taxas de degradação ou na presença de sequestradores. As reações de oxidação por persulfato com base nas concentrações do contaminante normalmente são relatadas como de pseudo-primeira ordem (LEE *et al.*, 2009; LIN *et al.*, 2014; ZOU *et al.*, 2014; QI *et al.*, 2015). As taxas de reações com relação ao analito e concentração de persulfato geralmente são classificadas como cinética de segunda ordem. Este estudo da cinética e avaliação das constantes em todas as categorias

dos contaminantes orgânicos pode ajudar a minimizar a quantidade de persulfato de sódio utilizada na degradação.

O pH da reação do persulfato ativado tem efeito significativo na remoção do analito, mesmo que, na maioria dos casos o pH seja inferior ao do intervalo necessário para ativação do persulfato. Embora as reações de degradação em pH ácido melhorem a degradação dos contaminantes formando radicais hidroxila, a eficiência de remoção também foi observada em pH neutro (entre 6 e 8) e em pH ligeiramente básico (entre 9 e 10). Isto varia de acordo com o contaminante e com o tipo ativador (HOUSE, 1962; OH *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013; HUSSAIN *et al.*, 2014; MOGHADDAM *et al.*, 2014).

O processo de aquecimento é um método estudado de ativação de persulfato, especialmente após algumas remediações térmicas *in situ* se mostrarem eficientes na remoção de contaminantes emergentes. O persulfato de sódio termicamente ativado é considerado uma fonte limpa de radicais sulfato e já foi aplicado na remoção de numerosos compostos orgânicos contaminantes e corantes (GHAUCH *et al.*, 2012, TAN *et al.*, 2012, GAO *et al.*, 2015).

Ghauch *et al.* (2012) afirmam que a utilização de persulfato ativado por calor é eficiente para remoção de ibuprofeno em pequenos volumes concentrados de efluentes hospitalares e fabricantes farmacêuticos.

2.8.3 Aplicações do persulfato de sódio ativado em efluentes industriais

O persulfato de sódio ativado pode ter aplicações mais amplas para tratar efluentes concentrados contendo uma variedade de contaminantes e produtos farmacêuticos, incluindo fluoroquinolonas, penicilinas e piperacilinas, bem como corantes têxteis (KUSIC *et al.*, 2011; CAI *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2014; JI *et al.*, 2014).

Costa (2013) estudou a degradação do corante *Orange G* em solução aquosa mediante a aplicação do persulfato de sódio ativado com Ferro em diferentes valências (0, II e III). A oxidação do corante com o persulfato foi confirmada de forma que todos os processos permitiram rápida remoção dos grupos cromóforos, conseqüentemente da eliminação da cor, com remoção média de 94%.

As melhores condições encontradas pelo autor foram para pH 3,5, concentração de corante de 0,1 mM, concentração de persulfato de 1 mM e concentração de ferro de 1 mM. Nestas condições otimizadas foi observada rápida remoção completa do contaminante em até 30 minutos com Fe (II) e Fe (III). No que se refere ao Fe (0), o autor verificou tempo total de 3 h para completa degradação do corante.

Estudos tem sido desenvolvidos com aplicações específicas de efluentes, incluindo descarga industrial e lixiviado de aterro sanitário. Chou *et al.* (2015) obtiveram remoção de 79,4% do COT em lixiviado de aterro maduro em 30 min com calor de microondas a 85 °C; Zhang *et al.* (2014) alcançaram 62% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) do aterro lixiviado em um sistema eletroquímico (Fe^2) de ativação do persulfato.

Shang *et al.* (2017) avaliaram combinações de tratamentos em um sistema com persulfato (PS) de sódio e bissulfato (BS) de sódio/Vis para degradação do corante Laranja Ácido 7. Em relação à degradação do corante, os autores verificaram que eficiência insignificante do sistema PS/Vis e de 29% e 40% para os sistemas BS/Vis e BS/PS em 30 min, respectivamente. Os autores notaram melhora expressiva para o sistema BS/PS/Vis com remoção máxima de 94% em 30 min.

Os autores obtiveram melhores eficiências de remoção nas condições iniciais de concentração de 20 mg L⁻¹ do corante, concentração de PS de 0,2 g L⁻¹, 2 mM de bissulfito e 500 W de luz Vis.

Lin *et al.* (2019) estudaram a degradação do corante azo Laranja G com persulfato ativado com FeMoO_4 sintetizado de acordo com Zhang *et al.* (2011). Dentre as condições testadas pelos autores, mais de 95% do corante foi removido após 40 min de tratamento nas condições de reação de 4 mM de persulfato, 0,3 g L⁻¹ de FeMoO_4 e 0,2 mM de corante. Alguns estudos com aplicação de persulfato de sódio para oxidação de diversos poluentes podem ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Aplicação da oxidação por persulfato de sódio (PS) ativado de várias formas na remoção de poluentes.

Método de ativação	Poluente	Concentração de PS (Mmol⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Tempo (min)	Eficiência de remoção (%)	Autores
Ferro 2 e 3	<i>Orange G</i>	1	-	3,5	30	100	Costa (2013)
Calor	Anilina	2,5	60	-	60	100	Hussain <i>et al.</i> (2014)
Calor	Atrazina	1	90	-	90	100	Ji <i>et al.</i> (2015)
Calor	<i>Acid Orange 7</i>	0,57	80	6,5		18,37	Yang <i>et al.</i> (2010)
Calor	<i>Acid Orange 7</i>	0,57	80	6,5	180	99	Yang <i>et al.</i> (2010)
Ferro	<i>Orange G</i>	1	-	-	30	100	Rodriguez <i>et al.</i> (2014)
Luz UV	<i>Acid Blue 113</i>	6,3	-	5,8	-	97	Shu <i>et al.</i> (2015)
Ultrassônico	<i>Acid orange 7</i>	1,3	-	-	20,4	96	Wang <i>et al.</i> (2014)
Ferro	<i>Orange G</i>	4	-	-	40	95	Lin <i>et al.</i> (2019)

Fonte: autoria própria, 2019.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da tese realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

O trabalho corresponde à operação de um gerador de ozônio utilizado no processo de ozonização para oxidação de um azo corante têxtil comumente utilizado em indústrias de tingimento.

Para o corante Reactive Black 5 foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com variações de pH e vazão de entrada de O_3 , totalizando 11 ensaios.

Cada perfil de ozonização teve duração de uma hora, durante a qual, foram realizadas coletas de amostras ao longo do tempo para análises de remoção dos corantes, concentração do ozônio dissolvido, pH e *off-gas*.

Neste estudo também foi utilizado o persulfato de sódio como oxidante para remoção do corante citado anteriormente.

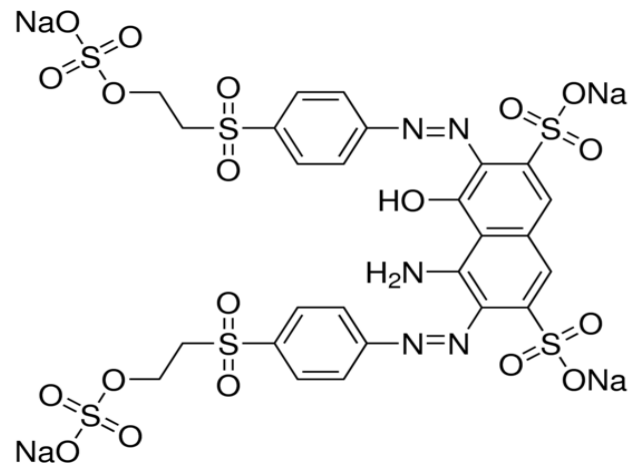
Para este tratamento foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^3 , com variação do pH, temperatura e concentração do persulfato de sódio, totalizando 17 ensaios.

Assim como para oxidação com ozônio, com o persulfato de sódio também foram verificadas condição ótima e modelo matemático.

3.1 CORANTE TÊXTIL

Neste estudo foi analisado o corante têxtil azo utilizado em indústrias têxteis: *Reactive Black 5* (RB 5) com fórmula de $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ (Figura 9).

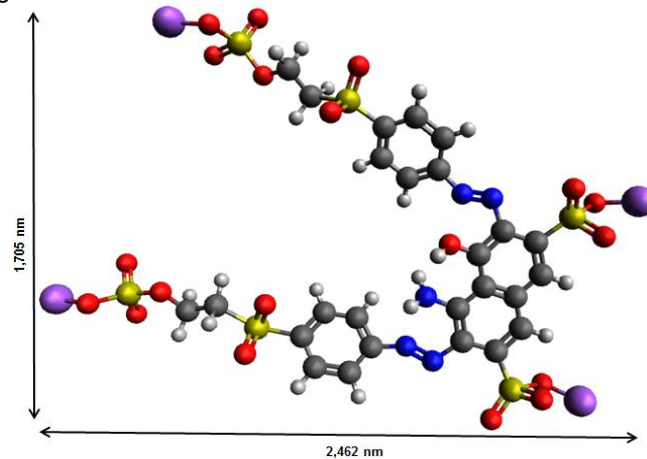
Figura 9 - Estrutura química do corante Reactive Black 5 (Preto Reativo 5)



Fonte: Sigma-Aldrich [S.d.] (2019)

O comprimento longitudinal da molécula do corante RB 5 (Figura 10) e suas disposições eletrônicas foram determinados no *software* Avogadro (versão 1.2.0 - durante o período da licença gratuita).

Figura 10 - Estrutura molecular e o tamanho do corante RB5.



Fonte: autoria própria, 2019.

No Quadro 7 são apresentadas as características e propriedades do corante azo da empresa Sigma-Aldrich.

Quadro 7 - Propriedades e características gerais do corante utilizado

Corante	Reactive Black 5 (Preto Reativo 5)
índice de cor	RB5
Fórmula Química	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Massa molecular (g mol ⁻¹)	991,82
Nº CAS de identificação	17095-24-8
Absorbância (λ máx, nm)	597
Referência do Produto	306452
Classe Química	Reativo
Cromóforo	Azo (-N=N-)

Fonte: Adaptado de Vasques (2008) e Sigma-Aldrich [S.d.]

As soluções de corante foram utilizadas sem qualquer processamento ou tratamento prévio, ou seja, o corante foi utilizado conforme recebido da empresa fornecedora.

As soluções foram preparadas por dissolução do pó de cada corante em água potável da rede de abastecimento em concentração de 25 mg L⁻¹.

A concentração dos corantes estudados varia de acordo com o tipo de corante e tipo de tratamento. Ghorban *et al.* (2012) avaliaram ozonização do corante RB 5 com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ e Pirkarami *et al.* (2017) estudaram a remoção do corante *Reactive Red 120* com concentração inicial de 150 mg L⁻¹.

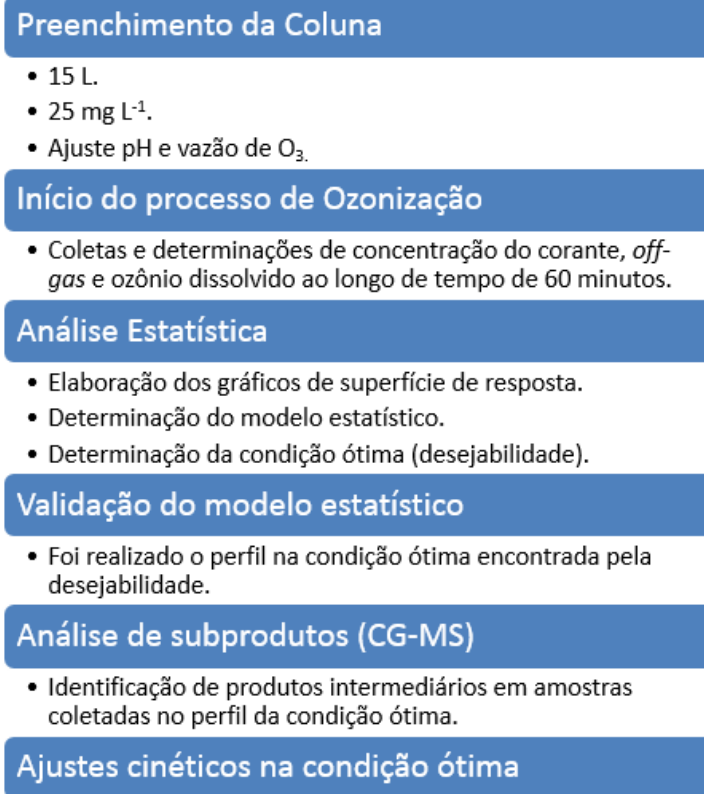
Para determinação da concentração a ser utilizada no presente estudo, foram feitos pré-testes em escala bancada com concentrações de 10 a 150 mg L⁻¹ com intuito de atingir pelo menos 95% de remoção em 60 min de tratamento.

A ozonização da solução aquosa foi feita em várias condições de vazão de O₃ e pH, que foram estabelecidas no planejamento fatorial. O ajuste do pH foi feito a partir de soluções de ácido sulfúrico 3 M (H₂SO₄) e hidróxido de sódio 3 M (NaOH).

3.2 OZONIZAÇÃO

Para o tratamento de oxidação com ozônio o aparato experimental foi instalado no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, sede Ecoville, Curitiba, Paraná. Um fluxograma com as etapas da ozonização pode ser observado na Figura 11.

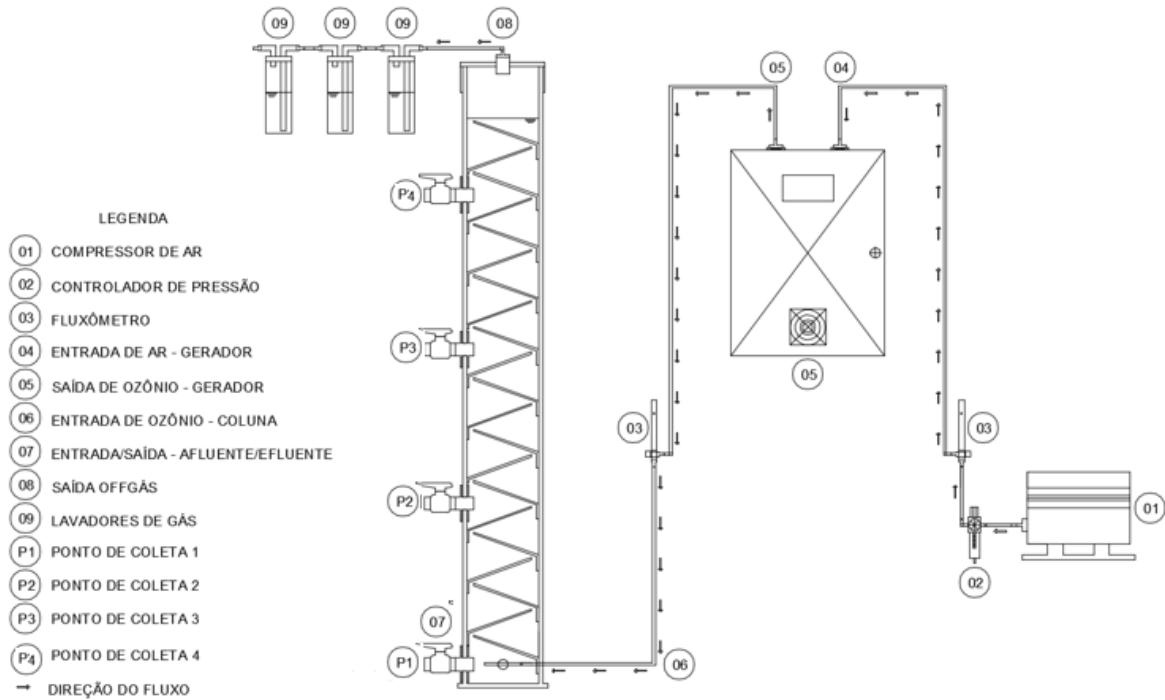
Figura 11 - Fluxograma das etapas da ozonização desenvolvida neste estudo



Fonte: autoria própria, 2019.

O aparato experimental consistiu de um compressor de ar, um gerador de ozônio, dois fluxômetros, uma coluna de ozonização, 2 frascos lavadores de gás e um frasco para destruição do ozônio residual (Figura 12).

Figura 12 - Aparato experimental para ozonização



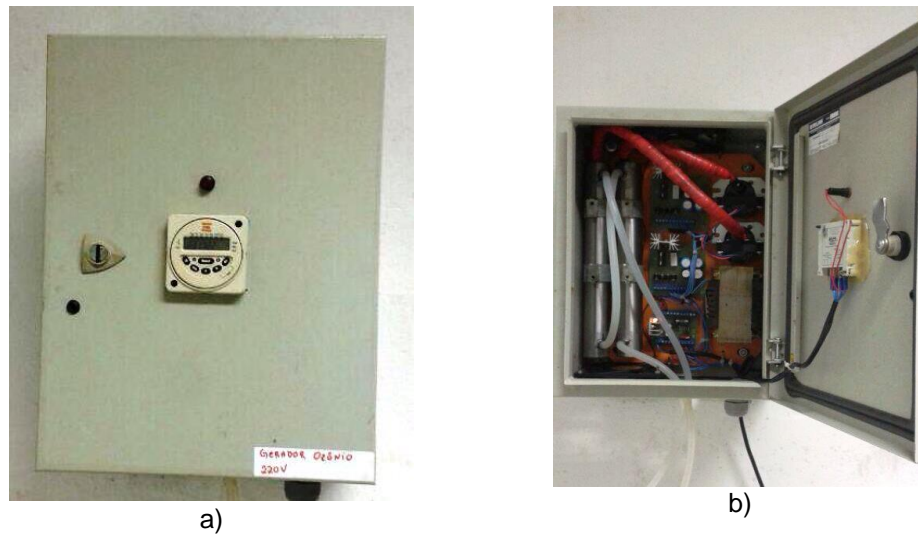
Fonte: autoria própria, 2019.

Foram utilizados um compressor de ar *Motomil* MAWV 60/425 e fluxômetros (UNITEC) para medição da vazão de ar, calibrados a 1 atm e com vazão de 0 a 15 L min⁻¹.

3.2.1 Gerador de ozônio

O gerador de ozônio utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Gilson Junior Schiavon que o desenvolveu em seu doutorado (SCHIAVON, 2012) (Figura 13).

Figura 13 - Gerador de ozônio - a) parte externa do gerador, b) parte interna do gerador.



Fonte: autoria própria, 2019.

Como citado anteriormente, a geração de ozônio foi realizada por meio do processo corona que consiste em uma descarga elétrica de alta tensão em um tubo de aço *inox* que é chamado reator de ozônio.

Dentro do reator existem dois tubos de aço *inox*, sendo um no qual é aplicada uma alta tensão juntamente com o fluxo de ar e outro sem tensão (0 volts).

Esta diferença faz com que os elétrons se desloquem da maior para a menor tensão e neste deslocamento se rompem as duplas ligações do O_2 , gerando dois átomos de oxigênio (O) que por sua vez se juntam a outras moléculas de O_2 formando a molécula do ozônio (O_3).

3.2.2 Coluna de ozonização

A coluna retangular de ozonização foi desenvolvida em *plexiglass* com espessura de 8 mm, 15 cm de comprimento, 6 cm de largura 1,30 m de altura.

As aletas foram instaladas com distância de 10 cm uma da outra com angulação de 45° e 13 cm de comprimento. Apesar deste modelo não ter sido encontrado na literatura, ele foi desenvolvido com intuito de aumentar o tempo de

contato entre a bolha de ozônio e o líquido e conseqüentemente melhorar a eficiência de remoção e transferência de O_3 para o líquido.

Ao longo da altura de 1,30 m foram instalados três registros de esfera de $\frac{3}{4}$ ", distantes 31 cm, que foram utilizados como pontos de coleta de amostras durante o processo de tratamento. O volume das soluções aquosas contendo o corante utilizado no tratamento foi de 15 L.

Para melhor difusão e distribuição do ozônio foram utilizadas duas pedras porosas cilíndricas (diâmetro de 4,8 mm) de tamanho médio (15 x 25 mm) integradas à mangueira de entrada do ozônio no interior da coluna de ozonização. Estes difusores foram utilizados para promover maior formação de bolhas, favorecendo o contato do ozônio com o líquido.

3.2.3 Frasco lavador de gás

O gás ozônio, após percorrer a coluna de ozonização, era capturado por um frasco lavador de gás preenchido com solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Este procedimento era feito para quantificação do ozônio residual gasoso (*off-gas*) e produção de O_3 pelo método iodométrico (APHA, 1988). Após o frasco lavador de gás foi utilizado um outro frasco com intuito de destruir o ozônio residual de forma a evitar que o mesmo fosse liberado para a atmosfera.

A produção de ozônio ($mg\ h^{-1}$) e o ozônio aplicado ($mg\ L^{-1}$) foram determinadas de acordo com a Equação 1 e 2.

$$P = \frac{N_{tio} V_{tio} V_{KI}}{tV_{AM}} \quad \text{Equação 1}$$

$$O_{3\text{aplicado}} = \frac{P}{V_{coluna}(60)} (1000) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

P = produção de Ozônio ($mg\ h^{-1}$);

N_{tio} = normalidade do tiossulfato (N);

T = tempo de contato (min);

V_{tio} = Volume do tiossulfato (mL);

V_{am} = Volume da amostra a ser titulada (mL);

V_{KI} = Volume da solução de iodeto de potássio (mL).

$O_{3aplicado}$ = ozônio aplicado ($mg L^{-1}$);

V_{coluna} = Volume do efluente a ser tratado na coluna.

Ao longo de cada perfil de amostragem temporal foi determinada também a concentração do ozônio residual nas amostras de acordo com o método colorimétrico 4500- O_3 (APHA, 2005) utilizando o reagente índigo trissulfonato. As amostras foram analisadas no espectrofotômetro Hach uv-vis, modelo DR 5000, no comprimento de onda de 600 nm.

A molécula do reagente e índigo trissulfonato contém apenas uma dupla ligação C=C, o que possibilita uma reação direta com o ozônio em elevada taxa de reação, de forma que a concentração de ozônio medida é diretamente proporcional à coloração azul da solução de índigo (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

A dose de ozônio consumido ao longo de cada perfil de amostragem temporal foi determinada de acordo com a Equação 3.

$$O_{3consumido} = O_{3aplicado} - (O_{3dissolvido} + O_{3off-gas}) \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

$O_{3consumido}$ = Ozônio consumido na oxidação ($mg L^{-1}$);

$O_{3aplicado}$ = Ozônio gerado e aplicado no tratamento ($mg L^{-1}$);

$O_{3dissolvido}$ = Ozônio dissolvido no líquido ($mg L^{-1}$);

$O_{3off-gas}$ = Ozônio residual gasoso ($mg L^{-1}$).

A eficiência de transferência foi determinada pela diferença entre a concentração do ozônio aplicado e a concentração do ozônio residual gasoso (*off-gas*), conforme Equação 4.

$$E(\%) = \frac{(O_{3aplicado} - O_{3off-gas})100}{O_{3aplicado}} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

$E(\%)$ = Eficiência de transferência de ozônio;

$O_{3\text{aplicado}}$ = Ozônio gerado e aplicado no tratamento (mg L^{-1});

$O_{3\text{off-gas}}$ = Ozônio residual gasoso (mg L^{-1}).

3.2.4 Perfis de amostragem temporal

A ozonização da solução aquosa foi conduzida por um período de uma hora e as coletas das amostras foram feitas em cada ponto de coleta ao longo da coluna em intervalos de 3 min nos primeiros 30 min e de 5 min nos próximos 45 min de tratamento, com determinação dos parâmetros pH (com pHmetro de bancada modelo PHS-3E da marca pHtek), remoção da concentração de corante, ozônio consumido, dissolvido e gasoso (*off-gas*), apresentados na Tabela 7.

A concentração de corante foi determinada por meio da absorbância em espectrofotômetro (Hach uv-vis, modelo DR 5000) no comprimento de onda de 595 nm para o corante *Reactive Black 5*.

Tabela 7 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologias utilizadas

Parâmetro	Un.	Método de Análise	Método N°	Referência	Equipamento
Temperatura	°C	-	-	-	pHmetro PHS-3E (pHtek)
pH	-	Potenciométrico	4500_H+	Eaton <i>et al.</i> (2005)	pHmetro PHS-3E (pHtek)
Corante	mg L^{-1}	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)
Ozônio Residual gasoso	mg L^{-1}	Iodométrico	4500_B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)
Ozônio Residual Dissolvido	mg L^{-1}	Colorimétrico Índigo	4500_B	Eaton <i>et al.</i> (2005)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)
Subprodutos		Cromatografia gasosa			CG-MS

Fonte: autoria própria, 2019.

3.2.5 Análise Estatística

As análises de ozonização foram realizadas com o intuito de verificar a influência dos fatores pH e vazão de ar na eficiência de remoção do corante afim de elaborar gráficos de superfície de resposta.

Desta forma, foi efetuado um delineamento composto central rotacional tipo estrela (DCCR) a nível de 95% de confiança, que compreendeu fatorial (2^2) com os níveis (-1 e +1), e três repetições no ponto central (0).

A determinação dos níveis foi feita com objetivo de atingir a maior amplitude possível no aparato experimental, dessa forma foi estipulado como mínimo de vazão 5 L min^{-1} (mínimo necessário para que a bolha alcançasse o topo da coluna) e máximo de 15 L min^{-1} (máximo medido no fluxômetro). Os pHs estudados em tratamento de efluentes são 2 e 12, respectivamente. Dessa forma pode-se realizar a interpolação entre os fatores e determinar os níveis das variáveis estudadas.

Os níveis dos fatores analisados na coluna de ozonização são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento experimental.

Fatores experimentais/Unidade		Variáveis codificadas				
		-1,414	-1	0	1	1,414
Fator 1	pH	2	3,5	7	10,5	12
Fator 2	Vazão de ar (L min^{-1})	5	6,5	10	13,5	15

Fonte: autoria própria, 2019.

Na Tabela 9 é apresentada a matriz do planejamento estatístico DCCR, contendo as duas variáveis investigadas e seus respectivos níveis dos fatores analisados, apresentando as variáveis codificadas e decodificadas.

A escolha pelo planejamento DCCR é justificada pela escolha em obter superfícies de respostas com termos quadráticos. Estas condições de pH foram estipuladas englobando pH neutro, ácido e básico para verificar a influência e

eficiência de remoção nas faixas de pH avaliadas. Os valores especificados da vazão de O₃ também foram escolhidos para contemplar uma faixa ampla.

A variável resposta avaliada foi a eficiência de remoção da concentração de cada corante. A matriz do delineamento experimental é descrita na Tabela 9.

Tabela 9 - Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas	
	pH	Vazão de O ₃ (mg L ⁻¹)	pH	Vazão de O ₃ (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	3,5	6,5
2	+1	-1	10,5	6,5
3	-1	+1	3,5	13,5
4	+1	+1	10,5	13,5
5	-1,414	0	2,0	10
6	+1,414	0	12,0	10
7	0	-1,414	7,0	5
8	0	+1,414	7,0	15
9	0	0	7,0	10
10	0	0	7,0	10
11	0	0	7,0	10

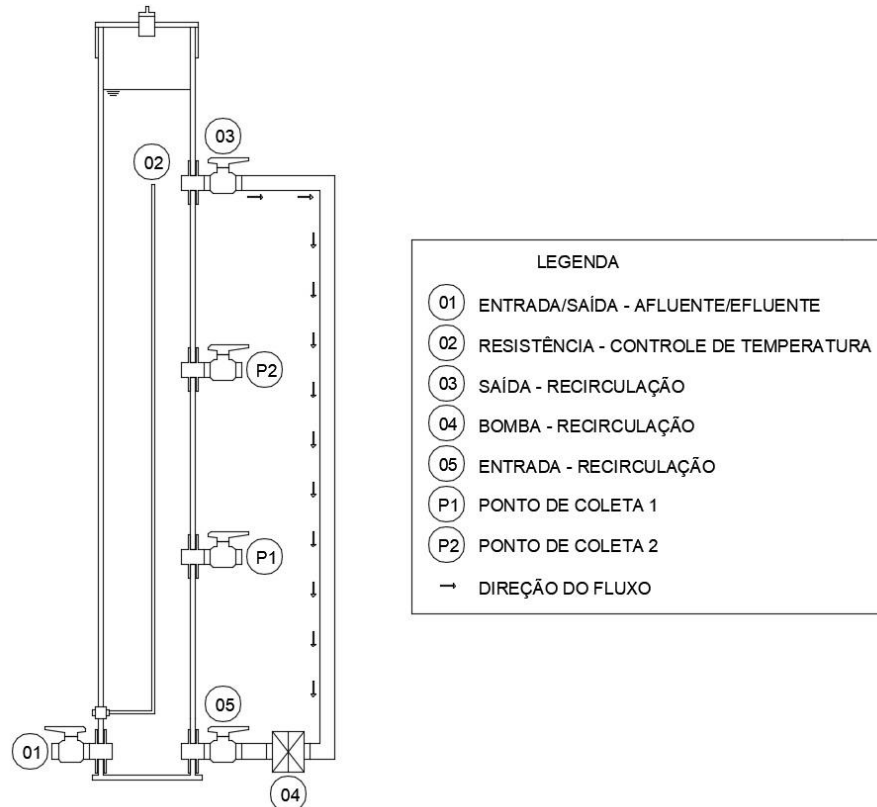
Fonte: autoria própria, 2019.

3.3 PROCESSO OXIDATIVO COM PERSULFATO DE SÓDIO

Para o tratamento de oxidação com persulfato o aparato experimental foi instalado no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville, Paraná.

A oxidação foi feita com persulfato de sódio (cadastrado no IBAMA como PERSULGEO®) cedido gentilmente para este trabalho pela empresa GEOAMBIENTE® (Curitiba-PR) e foi realizado em uma coluna confeccionada em *plexiglass* de 8 mm de espessura em forma retangular 15 cm x 5 cm com 1,30 m de altura (Figura 14).

Figura 14 - Aparato experimental para oxidação da solução aquosa do corante RB 5 com persulfato de sódio



.Fonte: autoria própria, 2019.

Na base da coluna foi instalada uma eletrobomba de drenagem de água do fabricante Emicol de 25 L min^{-1} que foi conectada ao topo da coluna por um tubo de 25 mm de policloreto de vinil (PVC) de aproximadamente 93 cm de comprimento para promover mistura da solução aquosa contendo corante com o persulfato de sódio.

Este modelo de coluna com aquecimento através de resistência não foi encontrado na literatura, pois a maioria dos estudos são feitos em escala bancada, o que possibilita outras formas de aquecimento.

No tratamento de 15 L de efluente foi necessário acoplar uma resistência para que fosse possível aumentar a temperatura.

Um fluxograma com as etapas da oxidação pelo persulfato de sódio pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma com as etapas da oxidação pelo persulfato de sódio.

Preenchimento da Coluna

- 15 L.
- 25 mg L⁻¹.
- Ajuste pH, temperatura, e concentração de Persulfato de Sódio (PS).

Início do processo de Oxidação (PS)

- Coletas e determinações de concentração do corante ao longo do tempo de 60 minutos.

Análise Estatística

- Elaboração dos gráficos de superfície de resposta.
- Determinação do modelo estatístico.
- Determinação da condição ótima (desejabilidade).

Validação do modelo estatístico

- Foi realizado o perfil na condição ótima encontrada pela desejabilidade.

Determinação do Sulfato na condição ótima

Determinação de metais Ferro e Níquel

Análise de subprodutos (CG-MS)

- Identificação de produtos intermediários em amostras coletadas no perfil da condição ótima.

Ajustes cinéticos na condição ótima

Fonte: autoria própria, 2019.

3.3.1 Perfis de amostragem temporal

A oxidação com persulfato de sódio da solução aquosa foi conduzida por um período de uma hora e as coletas das amostras do sistema foram feitas em cada ponto de coleta ao longo da altura da coluna em intervalos de 3 min nos primeiros 30 min e de 5 min nos 30 min finais, com determinação dos parâmetros pH (com pHmetro de bancada modelo PHS-3E da marca pHtek), remoção da concentração do corante, sulfato e determinação de subprodutos..

A concentração do corante foi determinada por meio da absorbância em espectrofotômetro (Hach uv-vis, modelo DR 5000) no comprimento de onda de 595 nm para o corante *Reactive Black 5*.

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros analisados juntamente com os métodos utilizados.

Tabela 10 - Parâmetros analisados, seus respectivos métodos e metodologias utilizadas.

Parâmetro	Un.	Método de Análise	Método N°	Referência	Equipamento
Temperatura	°C	-	-	-	pHmetro PHS-3E (pHtek)
pH	-	Potenciométrico	4500_H+	Eaton <i>et al.</i> (2012)	pHmetro PHS-3E (pHtek)
Concentração de Corante	mg L ⁻¹	Espectrofotométrico	5220_D	Eaton <i>et al.</i> (2012)	Espectrofotômetro DR 5000 (Hach)
Sulfato	mg L ⁻¹	Turbidimétrico	4500_E	Eaton <i>et al.</i> (2012)	Turbidímetro
Níquel Ferro		Absorção atômica Absorção atômica			
Suprodutos		Cromatografia gasosa			CG-MS

Fonte: autoria própria, 2019.

Liang *et al.* (2008) descreveram uma abordagem para determinação de persulfato de sódio que é baseada na metodologia do método de titulação iodométrico adaptada por Kolthoff e Stenger (1947).

As etapas componentes deste método de Kolthoff e Stenger (1947) são: (1) diluição da solução da amostra para cerca de 30 mL; (2) adição de bicarbonato de sódio (0,1 g) na solução para evitar oxidação-oxidação de iodeto; (3) adição de 4 g de iodeto de potássio PA; (4) adição de aproximadamente 2 mL do indicador de amido (cor da solução se torna azul escura); (5) acidificação da solução com 1 a 2 mL de ácido acético; (6) titulação da solução com tiosulfato de sódio PA (0,01 N) até que a cor retorne ao transparente.

3.3.2 Análise Estatística

As análises de oxidação com persulfato sódio foram realizadas com o intuito de verificar a influência dos fatores pH, temperatura e concentração do persulfato de sódio na eficiência de remoção de cada corante afim de elaborar gráficos de superfície de resposta.

Desta forma, foi efetuado um delineamento composto central rotacional tipo estrela (DCCR) a nível de 95% de confiança, que compreendeu fatorial (2^3) com os níveis (-1 e +1), e três repetições no ponto central (0).

Os níveis das variáveis estudadas foram determinados com objetivo de atingir a amplitude máxima de acordo com as limitações experimentais existentes.

Os valores mínimos e máximos estudados para persulfato de sódio variam de 20 a 85 °C, respectivamente. No presente estudo a coluna utilizada é feita de *plexiglass* que suporta aproximadamente 60 a 65 °C de calor, dessa forma os valores de temperatura foram estipulados entre 20 e 65 °C.

Os valores de concentração de persulfato de sódio utilizados em tratamento de corantes também variam de acordo com o objetivo do estudo, dessa forma foram realizados pré-testes de bancada visando um tempo de tratamento de aproximadamente 60 minutos.

Dessa forma pode-se obter os seguintes níveis dos fatores analisados no tratamento com persulfato de sódio (Tabela 11).

Tabela 11 - Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento experimental

Fatores experimentais		Variáveis codificadas				
		-1,681	-1	0	1	1,681
Fator 1	pH	2	4	7	10	12
Fator 2	Temperatura (°C)	20	28	40	52	60
Fator 3	Concentração de persulfato (mg L ⁻¹)	500	905	1500	2095	2500

Fonte: autoria própria, 2019

Na Tabela 12 é apresentada a matriz do planejamento estatístico DCCR (delineamento experimental), contendo as duas variáveis investigadas e seus

respectivos níveis dos fatores analisados, apresentando as variáveis codificadas e decodificadas.

A escolha pelo planejamento DCCR é justificada pela escolha em obter superfícies de respostas com termos quadráticos. Estas condições de pH foram estipuladas englobando pH neutro, ácido e básico para verificar a influência e eficiência de remoção em ampla faixa de pH. Os valores especificados de temperatura e concentração do persulfato sódio também foram escolhidos para englobar ampla faixa.

Tabela 12 - Matriz do delineamento experimental

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	pH	Temperatura (°C)	Concentração de PS (mg L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	Concentração do PS (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	-1	4	28	905
2	+1	-1	-1	10	28	905
3	-1	+1	-1	4	52	905
4	+1	+1	-1	10	52	905
5	-1	-1	+1	4	28	2095
6	+1	-1	+1	10	28	2095
7	-1	+1	+1	4	52	2095
8	+1	+1	+1	10	52	2095
9	0	0	-1,681	7	40	500
10	0	0	+1,681	7	40	2500
11	0	-1,681	0	7	20	1500
12	0	+1,681	0	7	60	1500
13	-1,681	0	0	2	40	1500
14	+1,681	0	0	12	40	1500
15	0	0	0	7	40	1500
16	0	0	0	7	28	905
17	0	0	0	7	28	905

Fonte: autoria própria, 2019

Após a realização dos ensaios das combinações de pH, temperatura, e concentração de persulfato de sódio foi utilizado o *software* estatístico *Statistica* 10.0 (durante o período da licença gratuita) para análise dos dados. Esta análise compreendeu a determinação dos efeitos das variáveis independentes, cálculo dos coeficientes de regressão e obtenção dos gráficos de curva de nível e superfície de resposta.

Posteriormente, o conjunto de dados analisados forneceu um valor de otimização da variável resposta, ou seja, um valor no qual as melhores combinações

do pH, temperatura e concentração de persulfato de sódio apresentaram maior remoção do corante (variável resposta).

Além disso, foi obtido um modelo matemático por meio da desejabilidade, o qual foi validado experimentalmente com as condições otimizadas verificadas. A validação experimental dos modelos propostos para a remoção de cada corante foi realizada em triplicata na condição ótima obtida.

Dessa forma, pôde-se determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção dos corantes RB 5.

3.4 ESTUDO CINÉTICO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Na condição ótima obtida foram feitas coletas ao longo do tempo para análise da remoção dos corantes e com esses resultados foi feito o estudo cinético de oxidação.

Para ambos os processos oxidativos, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (k_1) e pseudo-segunda ordem (k_2) foram ajustados linearmente aos dados experimentais. Foram considerados os coeficientes de determinação (R^2) mais próximos de 1,0 como melhor ajuste aos resultados de remoção dos corantes em estudo.

Na condição ótima obtida foram feitas coletas ao longo do tempo para análise da remoção dos corantes e com esses resultados foi feito o estudo cinético de oxidação.

Para determinação da constante cinética de pseudo-primeira ordem (k_1) foi utilizada a Equação 5 e 6.

$$-k_1 = \frac{\ln C_{a0}}{C_a} \quad \text{Equação 5}$$

$$\ln \frac{C_{a0}}{C_a} = -k_1(t-t_0) \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

k_1 = Constante de velocidade de primeira ordem (h^{-1});

C_A = concentração final de corante ($mg L^{-1}$);

C_{A0} = concentração inicial de corante (mg L^{-1});

t = Tempo final (min);

t_0 = Tempo inicial (min).

A Equação 7 foi utilizada para o cálculo da constante cinética de pseudo-segunda ordem (k_2).

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = K_2 (t - t_0)$$

Equação 7

Em que:

K_2 = Constante de velocidade de segunda ordem (h^{-1});

C_A = concentração final de corante (mg L^{-1});

C_{A0} = concentração inicial de corante (mg L^{-1});

t = Tempo final (min);

t_0 = Tempo inicial (min).

3.5 DETERMINAÇÃO DE SUBPRODUTOS

A determinação de subprodutos foi feita por cromatografia realizada em parceria com a empresa GEOAMBIENTE® no LABGEO® Laboratório e Pesquisa, situada no município de Fazenda Rio Grande, Paraná.

As coletas foram feitas nos tempos de 5, 15 30 e 60 minutos e as análises cromatográficas foram realizadas em caráter qualitativo com intuito de identificar os produtos intermediários da ozonização e da oxidação com persulfato de sódio.

A cromatografia foi realizada tanto para fase líquida quanto para fase gasosa das amostras de forma que para fase líquida as amostras (1 L) foram coletadas e acondicionadas em frasco âmbar. Na análise de formação de compostos orgânicos voláteis, através da amostragem *head space*, as amostras foram acondicionadas em vials de 45 mL sem prévia acidificação.

Em ambas as amostras foi adicionado metanol a fim de inibir a reação com o persulfato de sódio. As amostras foram conservadas em temperaturas abaixo de 10 °C e encaminhadas para o LABGEO®.

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso Agilent 5977B (Figura 16) equipado com uma coluna com fase estacionária 5% fenil-metilpolisiloxano com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme, utilizando gás hélio (He) como gás de arraste em fluxo de 1,2 mL min⁻¹ e pressão de 11,1 psi.

Para a análise dos compostos em fase líquida foi utilizada uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 220 °C durante 17 minutos e após de 15 °C min⁻¹ até a temperatura máxima de 300 °C durante 28 minutos. O detector de espectro de massas quadrupolo foi configurado para detecção de moléculas na faixa de 60 a 450 daltons.

Figura 16 - Cromatógrafo gasoso Agilent 5977B



Fonte: autoria própria, 2019.

3.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS

As análises de determinação dos metais ferro e níquel foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC, modelo Avanta. As amostras de 15 mL foram

coletadas nos intervalos de tempo de 0, 30 e 60 minutos de tratamento. Estas amostras foram acidificadas com HNO_3 , acondicionadas em tubos falcon e encaminhadas para o LAMAQ.

Para determinação do ferro o equipamento foi configurado com chama de acetileno no fluxo de 2 L min^{-1} utilizando uma lâmpada de cátodo oco com emissão em 248,3 nm. Na determinação do níquel foram utilizadas condições semelhantes as da determinação do Fe, com exceção da lâmpada de cátodo oco com emissão em 232 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são descritos os resultados e discussões referentes aos procedimentos citados no tópico Material e Métodos.

Primeiramente são apresentados os resultados referentes à geração de ozônio em função da vazão de ar (calibração do gerador) seguidos dos resultados referentes aos procedimentos experimentais relativos às varreduras e curvas analíticas dos corantes *Reactive Black 5*.

Em seguida serão apresentados os resultados da ozonização e da oxidação com persulfato de sódio (PERSULGEO® - GEOAMBIENTE®) em termos de eficiência de remoção, análise estatística, determinação de subprodutos, varreduras e estudo cinético destes processos.

4.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE AR

Na Tabela 13 podem ser observados os resultados da produção de ozônio pelo método iodométrico (APHA, 2012) para diferentes vazões pré-estabelecidas.

Tabela 13 - Resultados da produção de ozônio obtidos a partir do método iodométrico (APHA, 2012).

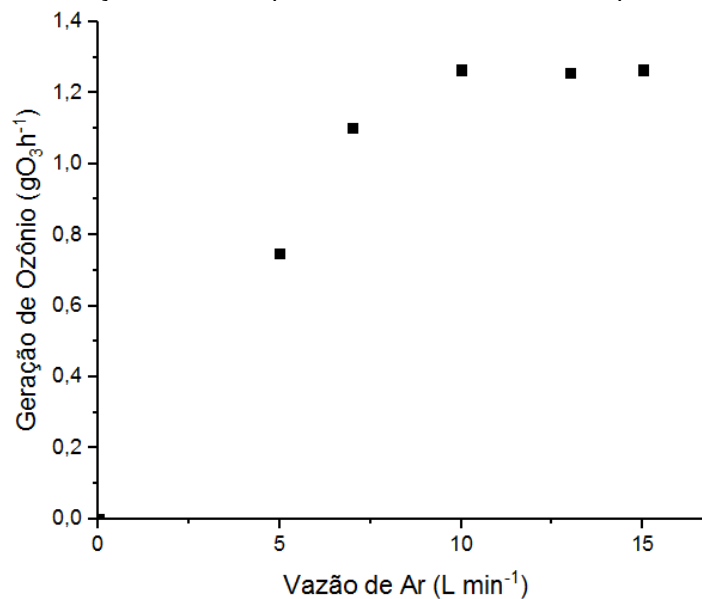
Vazão de ar (L min ⁻¹)	Tempo de borbulhamento de O ₃ no KI (min)	Volume de KI (mL)	Volume de tiosulfato consumido (mL)	Ozônio Gerado (gO ₃ h ⁻¹)	Média de O ₃ (g O ₃ h ⁻¹)
5	1,5	250	7,68	0,737	0,748
5	1,5	250	7,90	0,758	
7	1,5	250	11,44	1,098	1,102
7	1,5	250	11,52	1,106	
10	1,5	250	12,77	1,226	1,265
10	1,5	250	13,58	1,304	
13	1,5	250	13,16	1,263	1,257
13	1,5	250	13,02	1,250	
15	1,5	250	13,16	1,263	1,265
15	1,5	250	13,18	1,265	

Fonte: Autoria própria, 2019.

A partir dos resultados experimentais obtidos foi possível verificar a produção média de ozônio (gO₃ h⁻¹) para cada valor de vazão de ar (L min⁻¹).

Na Figura 17 é apresentada a geração de ozônio para cada vazão de ar estipulada no planejamento estatístico (5, 7, 10, 13 e 15 L min⁻¹).

Figura 17 - Geração de ozônio para diferentes vazões de ar pré-determinadas.



Fonte: Autoria Própria, 2019.

Na Figura 17 foi possível notar que a produção de ozônio aumentou de acordo com a vazão de entrada de ar com geração média nas vazões de 10 e 15 L min⁻¹. A geração máxima obtida de 1,265 gO₃ h⁻¹ corresponde à vazão máxima de ar de 15 L min⁻¹ medida no fluxômetro utilizado.

Com a produção de ozônio determinada pode-se calcular a concentração de O₃ na coluna de aproximadamente 1,405 mg O₃ L⁻¹.

Na literatura tem sido reportadas faixas de valores para geração de ozônio na oxidação de diversos efluentes, como por Pasqualini (2010) que verificou geração máxima de ozônio de aproximadamente 5,37 gO₃ h⁻¹ para vazão de ar de 96 L min⁻¹; e por Silva (2006) que observou capacidade de produção de 0,26 gO₃ h⁻¹ em um gerador com vazão de ar variável de 5 a 20 L min⁻¹.

Trevizani *et al.* (2018) obtiveram produção de ozônio de 0,702 gO₃ h⁻¹ na oxidação de soluções aquosas com o corante azo Corafix Red BR na concentração inicial de 50, 100 e 150 mg L⁻¹ em pH 4, 7 e 10. A remoção máxima de eficiência alcançada pelos autores foi de 98% para concentração inicial de 50 mg L⁻¹ em pH 10.

Nadeem *et al.* (2017) utilizaram um gerador de ozônio (Modelo, LAB2B, Ozonia Triogen, Degremont Technologies Ltda.) com produção de ozônio a partir de oxigênio puro que variou entre 8 e 15 mg L⁻¹ para remoção de cor de cor de um efluente têxtil real.

No estudo de Belinska *et al.* (2019) o ozônio foi produzido por um gerador de ozônio alimentado com oxigênio puro (*Ozonek*). As concentrações de ozônio na entrada e na saída do reator foram medidos com um analisador de Ventilação BMT 963 e foram utilizados 5 mg O₃ L⁻¹ em vazão de 20 L min⁻¹ no tratamento do efluente sintético com RB 5 e 42 mg O₃ L⁻¹ em vazão de 40 L min⁻¹ no tratamento do efluente têxtil.

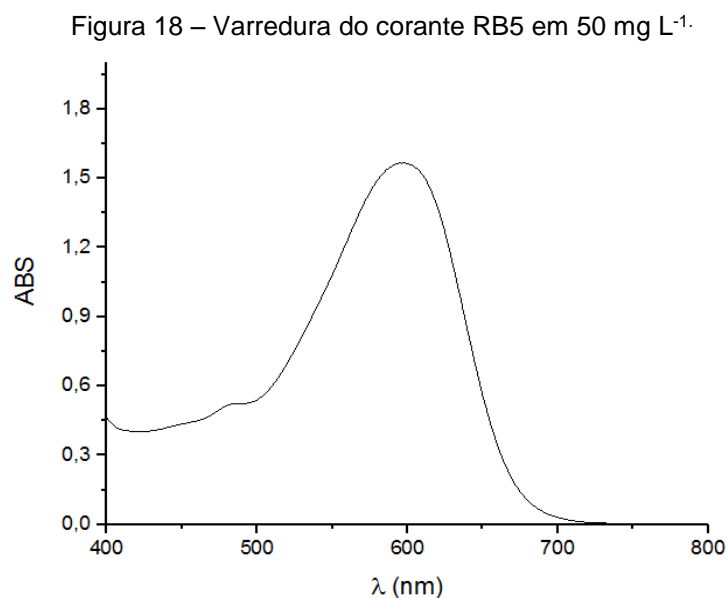
Scandelai *et al.* (2019) verificaram produção de ozônio de 14,6 gO₃ m⁻³ no tratamento de lixiviado em um sistema composto por um gerador de oxigênio (mantido a 4,0 LO₂ min⁻¹), um gerador de ozônio e um reator de ozonização operado em batelada.

4.2 VARREDURA E CURVAS ANALÍTICAS DO CORANTE RB 5

Primeiramente foram feitas varreduras das soluções aquosas dos corantes na concentração inicial de 50 mg L^{-1} em pH 2, 4, 7, 10 e 12 para verificar se havia variação no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) e preparar uma curva analítica para cada solução em seu respectivo comprimento de onda.

4.2.1 Corante RB 5

Na Figura 18 é apresentado o espectro da varredura da solução aquosa do corante RB 5 com concentração de 50 mg L^{-1} .



Fonte: Autoria própria, 2019.

O mesmo valor da absorvância máxima e mesma característica do espectro de varredura foi verificada em meio ácido (pH 4,0), neutro (pH 7,0) e alcalino (pH 12). Desta forma, as análises espectrofotométricas foram realizadas no comprimento de onda de 595 nm. Na literatura são indicados valores máximos para este corante de

592 a 600 nm (OZEDERMIR, 2004; LEE, 2006). Na Tabela 14 podem ser observados alguns autores e os comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$) obtidos para o corante *Reactive Black 5*.

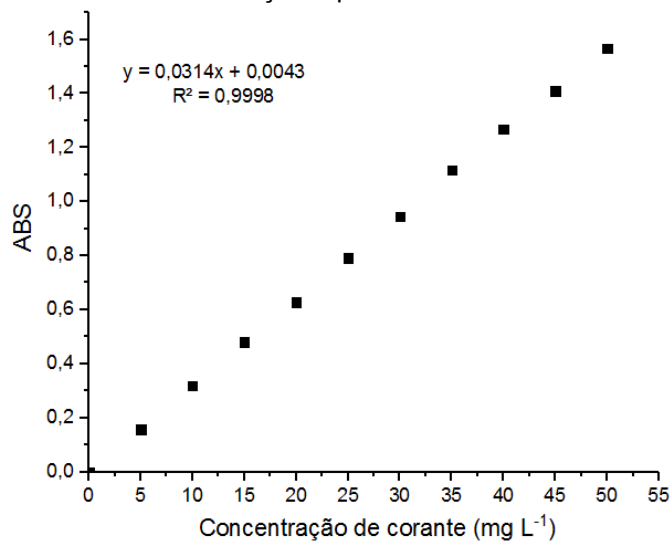
Tabela 14 - Comprimentos de onda máximos reportados na literatura para o corante Reactive Black 5 (RB 5).

Autor	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Catanho <i>et al.</i> (2006)	597
Zanella <i>et al.</i> (2010)	592
Ferreira (2011)	599
Santos <i>et al.</i> (2015)	598
Nossol <i>et al.</i> (2016)	598
Vasconcelos <i>et al.</i> (2016)	600

Fonte: autoria própria, 2019.

Na Figura 19 pode ser observada a curva analítica referente à concentração do corante RB 5 com as respectivas absorvâncias lidas no espectrofotômetro UV-Vis.

Figura 19 - Curva analítica da solução aquosa do corante RB 5 no $\lambda_{\text{máx}}$ de 595 nm



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Tabela 15 são apresentados os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), bem como a sensibilidade do método aplicado e o coeficiente de

determinação (R^2) de acordo com a Resolução nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Tabela 15 - Limites de detecção e quantificação, sensibilidade do método e coeficiente de determinação para o corante RB 5

Limite de detecção (LOD) (mg L⁻¹)	0,415
Sensibilidade do método (mg L⁻¹)	0,310
Limite de quantificação (LOQ) (mg L⁻¹)	1,258
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9998

Fonte: Autoria própria, 2019

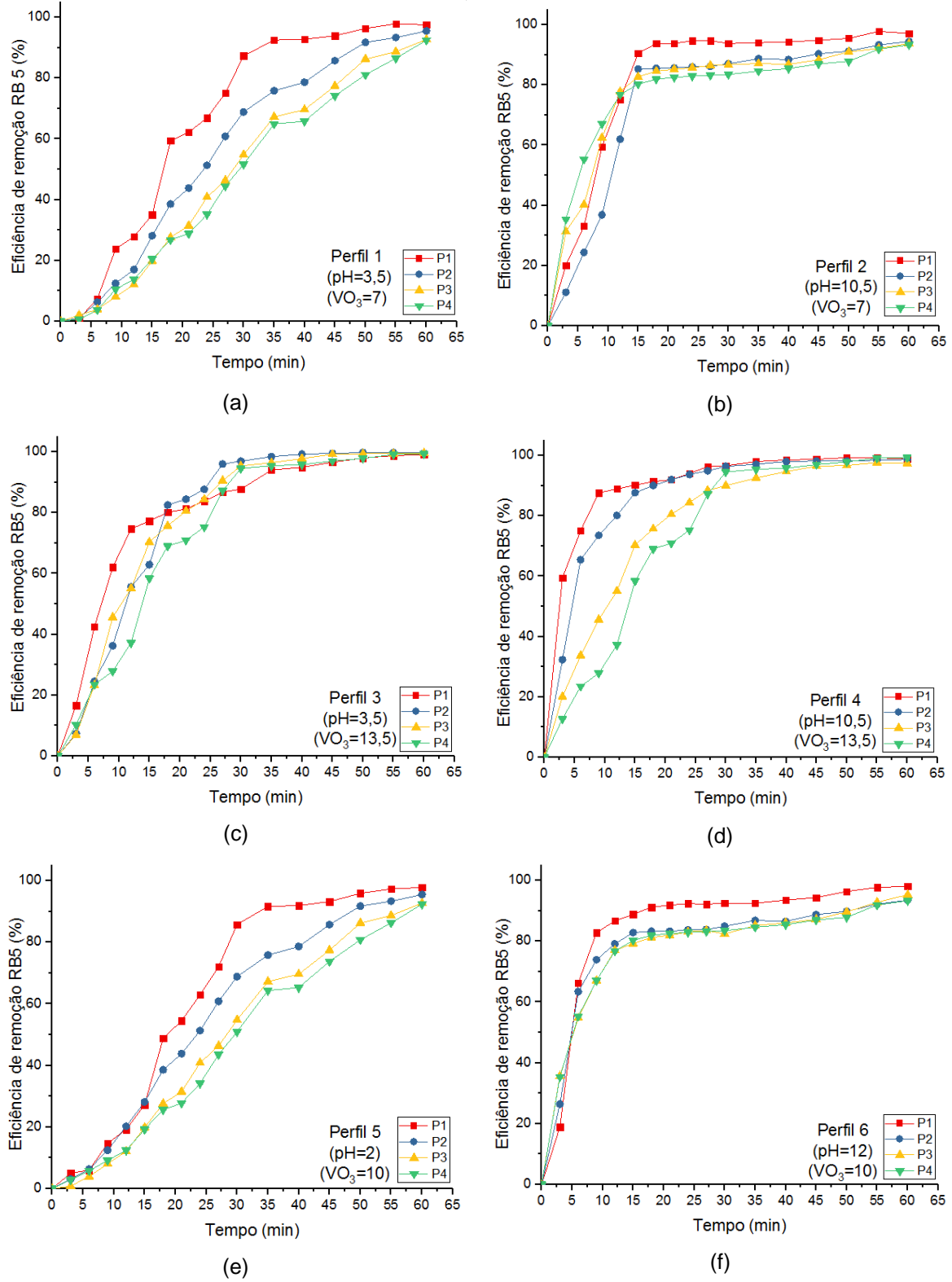
De acordo com a referida a Resolução, o limite de detecção (LOD) é definido como a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Assim, o limite de detecção é o valor da menor concentração de analito que pode ser detectada confiavelmente, mas não necessariamente quantificado na concentração em que um valor for medido.

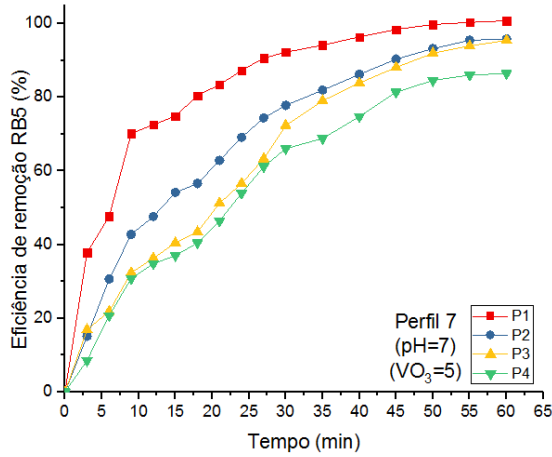
O limite de quantificação (LOQ) é definido como a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão (ANVISA, 2003).

4.3 ANÁLISES DA OZONIZAÇÃO DO CORANTE *REACTIVE BLACK 5*

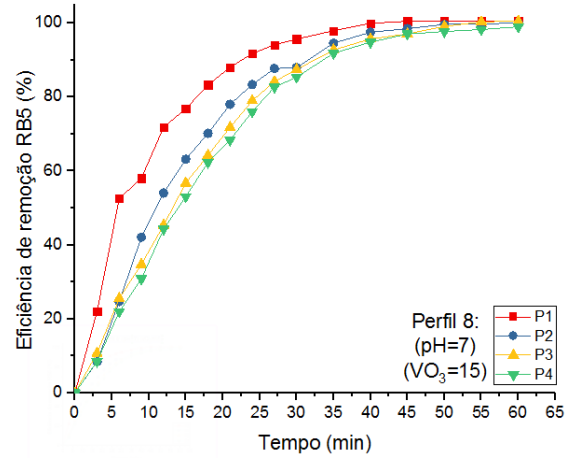
Na Figura 20 podem ser observadas as eficiências de remoção do corante RR 5 para cada perfil nos diferentes valores de pH e vazão de O₃ estipulados no planejamento estatístico DCCR com aplicação de ozônio de 1,405 mgO₃ L⁻¹.

Figura 20 - Eficiências de remoção nos pontos de coleta P1, P2, P3 e P4 ao longo da altura da coluna de ozonização de acordo com o planejamento fatorial 2^2 para as variações de pH e vazão de O_3 ($gO_3 h^{-1}$).

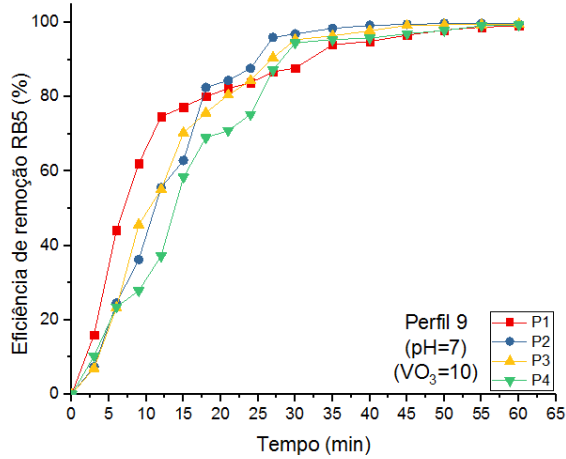




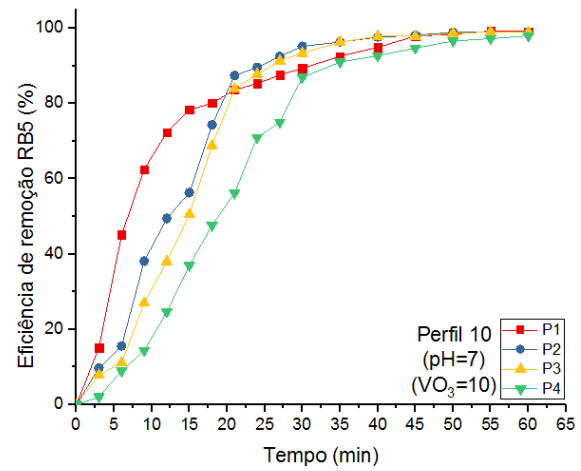
(g)



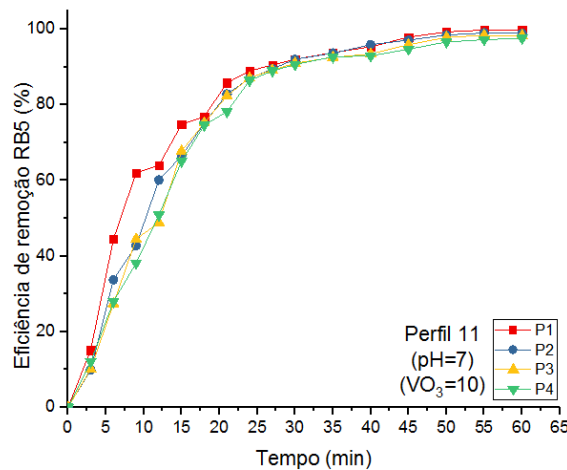
(h)



(i)



(j)



(k)

Fonte: Autoria própria, 2019

A remoção da concentração de corante pelo processo de oxidação por ozônio ao final de 60 minutos de tratamento foi superior a 95% para as variações de pH e vazão de ozônio avaliadas. Foi possível notar remoções mais rápidas nos primeiros

15 minutos de ozonização na maioria dos perfis com aproximadamente 50% do corante removido.

A eficiência de remoção foi também analisada ao longo da coluna de ozonização através dos 4 pontos de coletas distanciados aproximadamente 40 cm, sendo o Ponto 1 (P1) o mais próximo da base, ou seja, da entrada do O₃.

Para análise da variação na eficiência de remoção nestes pontos de coleta foram feitas médias dos 11 perfis em cada intervalo de tempo estipulado. Por exemplo: para o tempo inicial (tempo 0) foram reunidas todas as eficiências de remoção do ponto P1 dos 11 perfis e feita a média aritmética. O mesmo foi feito para os pontos P2, P3 e P4 nos intervalos de tempo até 60 min de tratamento.

Dessa forma pode-se verificar em qual ponto de coleta obteve-se melhores eficiências de remoção independente da vazão de O₃ e do pH.

Na Tabela 16 são apresentadas as eficiências médias de remoção do RB 5 obtidas nos 11 perfis para os 4 pontos de coletas (P1, P2, P3 e P4) no intervalo de tempo de até 60 minutos.

Tabela 16 - Eficiências médias de remoção do RB 5 nos 11 perfis para cada ponto de coleta ao longo de 60 minutos de tratamento.

Tempo (min)	Eficiência de remoção P1 (%)	Eficiência de remoção P2 (%)	Eficiência de remoção P3 (%)	Eficiência de remoção P4 (%)
0	0	0	0	0
3	21	12	14	13
6	42	28	24	25
9	59	41	38	31
12	66	53	47	41
15	72	62	57	52
18	68	71	64	59
21	82	75	69	62
24	79	79	74	68
27	90	84	78	75
30	91	87	82	80
35	93	90	87	84
40	95	91	88	86
45	97	94	91	89
50	98	96	94	91
55	99	97	95	93
60	99	97	97	95

Fonte: autoria própria, 2019.

Pela Tabela 16 pode-se observar que com 30 minutos de tratamento no P1 de coleta a descoloração do Reactive Black 5 foi de 30%. Venkatesh *et al.* (2015) também estudaram a ozonização de três corantes Acid Red 14, Congo Red e Reactive Black 5 e com 25 minutos de tratamento também obtiveram remoção de cor de 93%, 92% e 94% respectivamente, esses valores são próximos aos encontrados neste estudo.

A Tabela 16 foi elaborada para determinar o par ótimo pH e Vazão de O₃ e discutir a influência destes fatores na remoção do RB 5 nas soluções aquosas.

É possível verificar diferença na remoção média do corante em cada intervalo de tempo, principalmente no início do tratamento. Nos primeiros 15 minutos, é evidente a diminuição da remoção ao longo da altura da coluna com eficiências de 72, 62, 57 e 52% nos pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente.

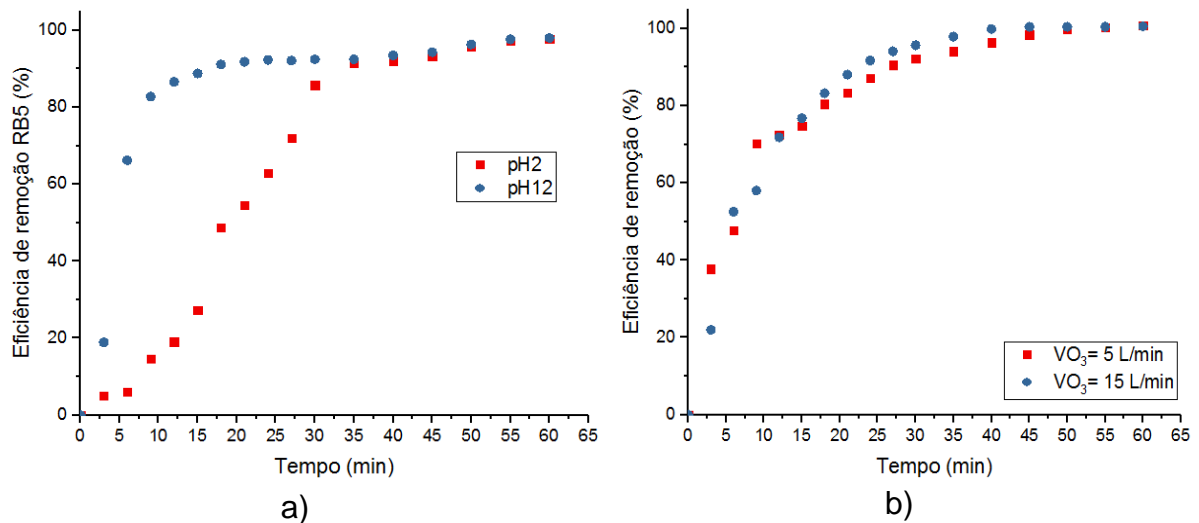
Este decréscimo do efeito da oxidação pode estar diretamente relacionado às aletas afixadas ao longo da altura da coluna de ozonização 1 que formaram obstáculos à passagem do O₃ e conseqüentemente aumentaram o tempo de percurso das bolhas formadas até o topo da coluna e do tempo de contato das bolhas com a solução aquosa.

No entanto foi verificado aumento significativo de tamanho das bolhas ao longo da coluna provavelmente devido à formação de bolsões de O₃ ao longo das aletas. Segundo Summerfelt e Hocheimer (1977) a área de superfície das bolhas é inversamente proporcional ao diâmetro das mesmas, bolhas menores tem maior área de superfície para mesmo volume de gás e mesmo volume de líquido. Portanto, quanto menor o tamanho da bolha maior será a eficiência de transferência O₃- líquido, o que pode explicar as melhores remoções observadas no P1, ponto mais próximo do difusor de O₃ no qual era verificada maior concentração de bolhas de menor diâmetro por ainda não terem sido formados os bolsões de O₃.

Apesar das diferenças entre as eficiências de remoção observadas entre os pontos de coleta, a diferença máxima obtida foi de 12%, e por isto as demais discussões deste trabalho foram embasadas nos resultados obtidos no ponto P1.

De acordo com o planejamento estatístico, na Figura 21 são apresentadas as variações das condições mínimas e máximas do par pH em meio ácido e alcalino (2 e 12) e vazão constante de O₃ de 10 L min⁻¹ e os extremos de vazão de O₃ (5 e 15 L min⁻¹) com pH constante de 7.

Figura 21 - Condições máximas e mínimas de pH e vazão de O₃ (a): meio ácido (pH 2) e alcalino (pH 12) em vazão 10 L min⁻¹ (b): Pontos axiais de vazão (5 e 15 L min⁻¹) para pH 7.



Fonte: autoria própria, 2019.

É possível notar maior velocidade de remoção no início do tratamento, evidenciando as diferenças nas eficiências de remoção nos primeiros minutos da ozonização. Ao final de 60 minutos de tratamento, a remoção foi superior a 95%, independentemente do pH e da vazão de O₃ aplicados.

Na Figura 21a é possível notar a diferença com 3 minutos de tratamento com eficiências de 5 e 19% para pH 2 e 12, respectivamente. Com 15 minutos a eficiência foi de aproximadamente 88% em meio alcalino (pH 12) e de 28% (pH 2) meio ácido.

Assim como verificado neste trabalho, Shao (2012) também observou aumento na eficiência de remoção de 64% para 82% com aumento do pH de 2 para 12 em solução aquosa contendo o corante *Acid Red 14* (AR 14) com uma hora de tratamento com concentração de ozônio de 10 mg L⁻¹.

Este autor atribuiu o aumento da eficiência de remoção do AR 14 em meio alcalino ao mecanismo indireto de reação do ozônio por meio de radicais hidroxila oriundos da decomposição do O₃.

Faria (2009) verificou remoção do corante reativo Orange 122 de 99,9% em tempos inferiores a 15 min de ozonização tanto para condições ácidas (pH 4,5) quanto para condições alcalinas (pH 12) com produção de ozônio de 0,25 gO₃ h⁻¹. O autor atribuiu este comportamento ao fato de que a oxidação ataca primeiramente as duplas ligações que são mais abundantes no início do tratamento com concentração do corante e cor mais evidentes.

Kusvuran *et al.* (2010) observaram melhoria na eficiência de remoção do corante Amarelo básico 28 em solução aquosa com aumento do pH de 2 para 11 com descoloração por ozonização de 86% e 95%, respectivamente. Os autores atribuíram este aumento ao mecanismo indireto de oxidação por meio do radical hidroxila OH^\cdot que tem maior potencial oxidativo do que o O_3 .

Bilinska *et al.* (2017) obtiveram 90 a 95% de eficiência de remoção ao aplicaram 40 mg L^{-1} de ozônio para tratar efluente têxtil em pH neutro em 30 minutos de tratamento. Os mesmos autores também avaliaram a remoção do corante Reactive Blue em solução aquosa e obtiveram 95-100% com aplicação de $26,1 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ em 30 minutos de tratamento.

Farag *et al.* (2017) estudaram a ozonização de efluente contendo o corante alarajando de metila previamente tratado por processo biológico. Os autores aplicaram $26,1 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ durante 4 horas de tratamento e obtiveram melhores eficiências em condições alcalinas com descoloração de 67,5% (pH 9) e 40,6% (pH 3,0).

Comportamento similar foi observado neste trabalho, pois as remoções foram mais rápidas em condições alcalinas, pois a eficiência de remoção foi de 6% em pH 2 e de 66% em pH 12 de 66% em 6 minutos de tratamento.

4.3.1 Análise do ozônio dissolvido, *off-gas* e consumido

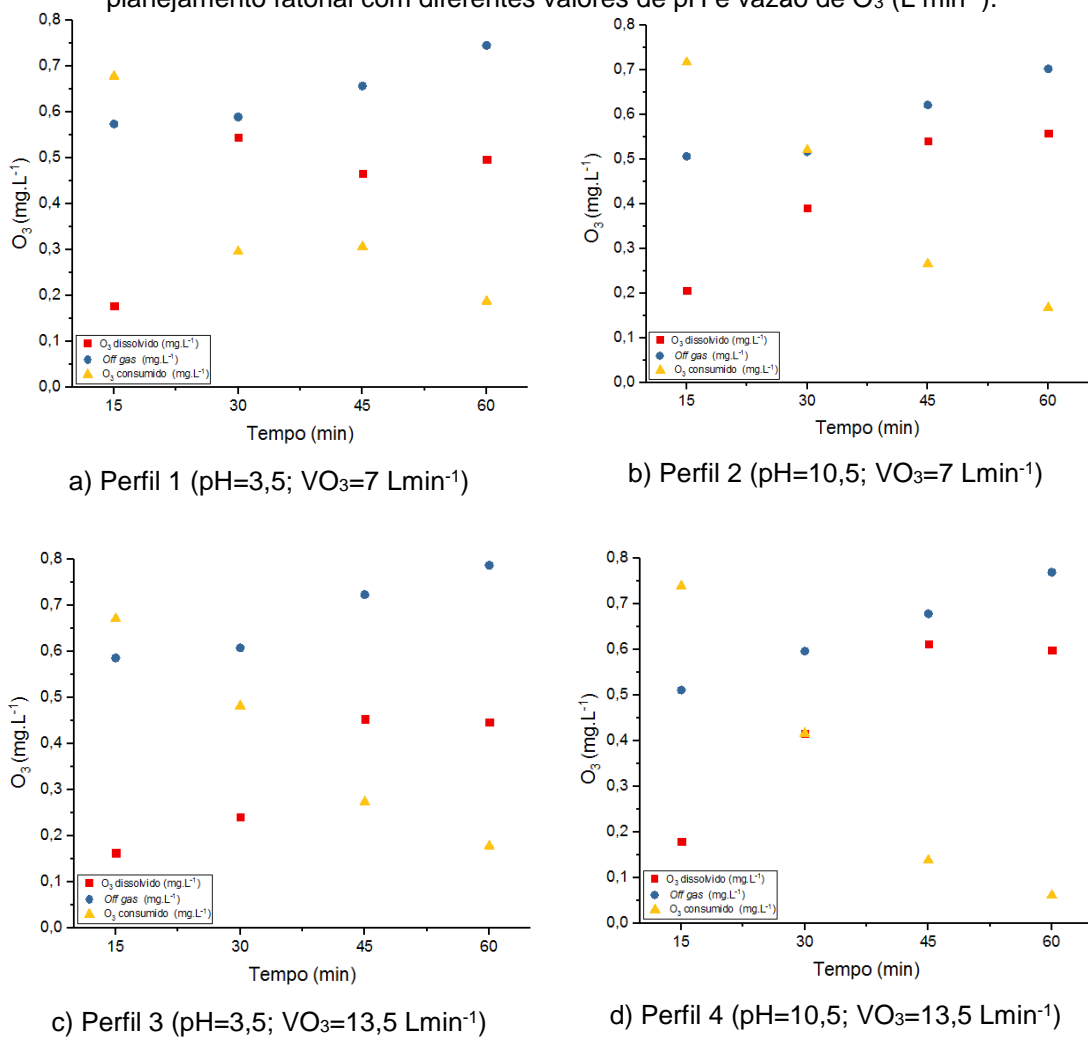
Na oxidação do corante RB 5 a produção do ozônio foi constante nos perfis realizados e igual a $1,265 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1}$, visto que a vazão de ar do compressor foi mantida constante em 15 L min^{-1} .

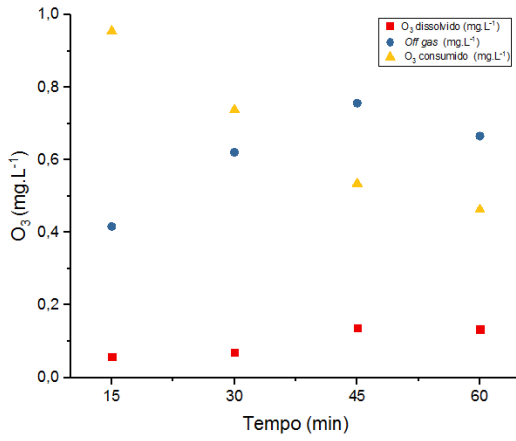
De acordo com Cséfalvay *et al.* (2007) e Ershov e Morozov (2009), a produção de ozônio tende a diminuir devido à aceleração de sua decomposição em maior temperatura ambiente. De acordo com estes autores, a decomposição de O_3 tende a ser menor em temperaturas mais baixas e na faixa de 5 a 10 °C. Neste trabalho, os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 16 a 23 °C, e não houve variação significativa da capacidade de produção de ozônio pelo equipamento. Silva

(2008) também não observou mudança na produção de ozônio com variação da temperatura entre 20 e 30 °C.

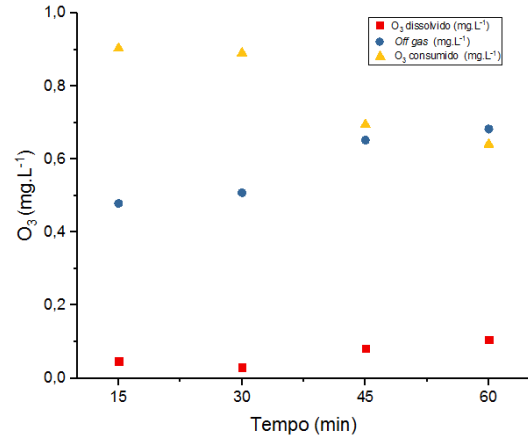
Na Figura 22 são apresentados os valores médios das concentrações do ozônio dissolvido, *off-gas* e ozônio consumido em intervalos de 15 min durante 60 min para os 11 perfis determinados pelo planejamento estatístico, com aplicação média de 1,405 mgO₃ L⁻¹.

Figura 22 - Concentrações de ozônio dissolvido, *off-gas* e ozônio consumido obtidas nos perfis do planejamento fatorial com diferentes valores de pH e vazão de O₃ (L min⁻¹).

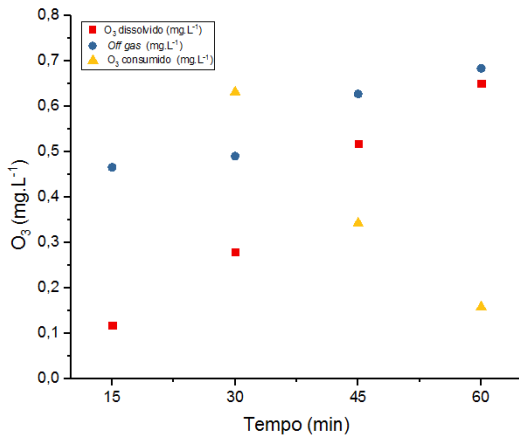




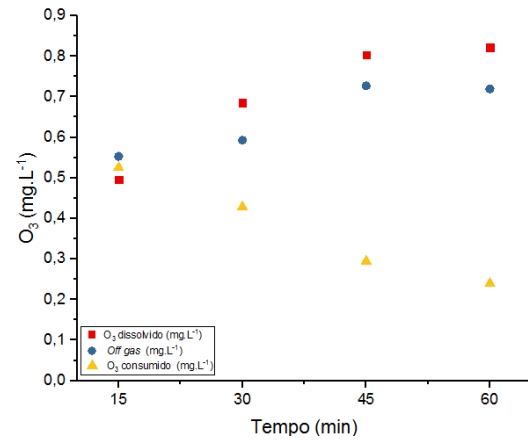
e) Perfil 5 (pH=2; VO₃=10 Lmin⁻¹)



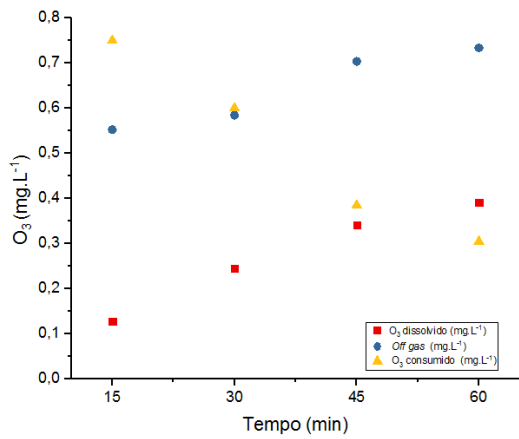
f) Perfil 6 (pH=12; VO₃=10 Lmin⁻¹)



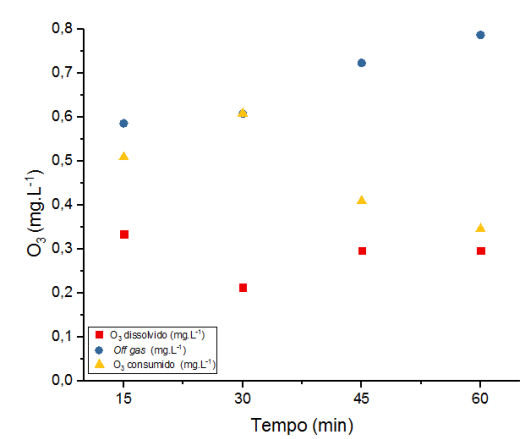
g) Perfil 7 (pH=7; VO₃=5 Lmin⁻¹)



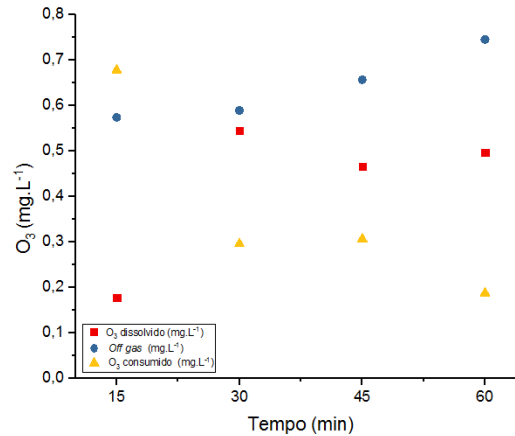
h) Perfil 8 (pH=7; VO₃=15 Lmin⁻¹)



i) Perfil 9 (pH=7; VO₃=10 Lmin⁻¹)



j) Perfil 10 (pH=7; VO₃=10 Lmin⁻¹)



k) Perfil 11 (pH=7; VO₃=10 Lmin⁻¹)

Fonte: autoria própria, 2019.

Não foi observada influência significativa nas concentrações do O₃ dissolvido, *off-gas* e O₃ consumido das variações de pH e vazão de O₃ aplicadas nos perfis de amostragem temporal realizados.

Nos perfis realizados foi observado aumento da concentração do O₃ dissolvido e do *off-gas* ao longo do tempo e conseqüentemente diminuição da concentração do O₃ consumido. Isso condiz com o fato das eficiências de remoção terem sido verificadas de forma mais rápida e efetiva nos primeiros minutos da ozonização. As duplas ligações são mais abundantes no início do tratamento assim a velocidade da oxidação é maior.

Ershov e Morozov (2009) observaram que a concentração de ozônio em solução de água com de 0,8 mol L⁻¹ de ozônio diminuiu 90% em aproximadamente 100 h em pH 1,7 e em apenas 30 min com aumento do pH para 7,9.

Segundo os mesmos autores a decomposição do ozônio é favorecida em condições alcalinas devido a maior concentração de íons OH⁻ que tende a acelerar a fase inicial deste processo, o que pode acarretar na diminuição do ozônio dissolvido e no aumento da transferência e da parcela do ozônio consumido.

Galdeano *et al.* (2018) estudaram a concentração de saturação de ozônio em água deionizada e observaram melhores resultados em temperaturas baixas e em pH alcalino. Os autores obtiveram melhores eficiências a temperatura de 8 °C e pH 3,0 nos tempos de saturação de 17,70 min e 19,03 min e concentrações de saturação de 4,50 e 8,03 mg L⁻¹ para as concentrações iniciais de 13,3 e 22,3 mgO₃ L⁻¹. Segundo

os mesmos autores, este maior teor de ozônio pode resultar em maior eficiência de descontaminação.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados obtidos das parcelas de O₃ nas condições de pH e vazão de O₃ do planejamento estatístico.

Tabela 17 - Resultados das concentrações médias de ozônio dissolvido, *off-gas*, ozônio consumido e transferência de O₃.

Perfil	pH	Vazão de O ₃ (L min ⁻¹)	Ozônio Dissolvido (L min ⁻¹)	<i>Off-gas</i> (L min ⁻¹)	Ozônio Consumido (L min ⁻¹)	Transferência (%)
1	3,5	7	0,15	0,57	0,71	59
2	10,5	7	0,42	0,59	0,42	59
3	3,5	13	0,33	0,68	0,40	53
4	10,5	13	0,45	0,64	0,34	55
5	2,0	10	0,26	0,65	0,52	54
6	12,0	10	0,07	0,57	0,79	60
7	7,0	5	0,39	0,57	0,49	59
8	7,0	15	0,70	0,65	0,18	54
9	7,0	10	0,28	0,64	0,51	55
10	7,0	10	0,28	0,68	0,47	53
11	7,0	10	0,42	0,65	0,36	54

Fonte: autoria própria, 2019.

Neste trabalho notou-se que a transferência de O₃ para a solução aumentou de 54% em meio ácido (perfil 5 com pH 2) para 60% em meio alcalino (perfil 6, pH 12) com vazão de ar de 10 L min⁻¹. Isto pode ser justificado pela maior concentração dos íons OH⁻ em condições básicas como comentado anteriormente por Ershov e Morozov (2009).

A eficiência média dos valores de transferência de O₃ para a fase líquida na coluna de ozonização com aletas foi de 56 (2,73)%. Silva (2008) obteve valor superior de transferência de 77,8% para concentração aplicada de 5,0 mgO₃ L⁻¹ e de 66,9% para a concentração aplicada de 8,0 mgO₃ L⁻¹ em solução aquosa com pH variável de 7 a 8 em uma coluna com dimensões similares a deste trabalho, porém sem aletas.

Esta diferença de transferência pode estar relacionada ao fato das aletas no interior da coluna favorecerem o aumento significativo do tamanho das bolhas e conseqüentemente diminuïrem a transferência ao longo da altura da coluna. Não foi possível encontrar na literatura estudos reportados com colunas de ozonização com aletas.

Não foram verificadas variações na concentração de ozônio com relação ao tempo, o que pode estar relacionado às vazões constantes de ar (15 L min^{-1}) e de ozônio ($1,265 \text{ gO}_3 \text{ h}^{-1}$) aplicadas durante o tratamento.

Variações, mesmo que não muito significativas, foram observadas no *off-gas* e na concentração de ozônio consumido. Estas concentrações foram inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a parcela de ozônio consumido, menor foi a parcela liberada no *off-gas*.

Como a transferência de ozônio está relacionada com as concentrações de ozônio dissolvido e consumido, pode-se observar que quanto maior a concentração de ozônio consumido maior será a transferência do ozônio.

4.3.2 Análise estatística dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção do corante

Os testes estatísticos foram realizados com os resultados da eficiência de média remoção do corante RB 5 (variável resposta) em 6 min de ozonização para possibilitar a melhor observação da influência do pH e da vazão do O_3 (Tabela 18).

Tabela 18 – Eficiência de remoção de acordo com os fatores experimentais em 6 min de ozonização.

Perfil	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		Eficiência de remoção - 6 min (%)
	Vazão de O_3 (L min^{-1})	pH	Vazão de O_3 (L min^{-1})	pH	
1	-1	-1	7	3,5	10
2	-1	1	7	10,5	33
3	1	-1	13	3,5	42
4	1	1	13	10,5	75
5	0	-1,414	10	2	19
6	0	1,414	10	12	66
7	-1,414	0	5	7	22
8	1,414	0	15	7	52
9	0	0	10	7	44
10	0	0	10	7	45
11	0	0	10	7	44

Fonte: autoria própria, 2019

As maiores eficiências obtidas na remoção do corante RB 5 foram de 75% no perfil 4 em solução aquosa com pH 10,5 e vazão de O_3 de 13 L min^{-1} e de 66% no

perfil 6 em solução aquosa com pH 12 e vazão de O₃ de 10 L min⁻¹. As menores eficiências foram observadas nos perfis 1 com 7% em solução aquosa com pH 3,5 e vazão de O₃ de 6,5 L min⁻¹ e de 6% no perfil 5 em solução aquosa com pH 2 e vazão de O₃ de 10 L min⁻¹.

Por fim pode-se constatar que as melhores eficiências ocorrem em vazões mais altas de O₃ e em condições alcalinas devido ao aumento da velocidade de decomposição do ozônio e da oxidação realizada de forma indireta (OH⁻).

Os efeitos estimados para eficiência da remoção da concentração do corante RB 5 devido à variação do pH e da vazão de O₃ são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Efeitos estimados para remoção do corante RB 5.

	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão¹	T	p-valor	Erro Padrão²
	Média/Intercepto	44,3337	6,0041	7,3839	0,0007	6,0041
	Vazão de O ₃ (L/min)(L)	35,9654	7,3540	4,8906	0,0045	3,6770
	Vazão de O ₃ (L/min)(Q)	-9,2110	8,7542	-1,0522	0,3409	4,3771
	pH (L)	23,4955	7,3540	3,1949	0,0241	3,6770
	pH (Q)	0,7921	8,7542	0,0905	0,9314	4,3771
Remoção do RB 5 (%)	Vazão de O ₃ x pH	3,5000	10,3994	0,3366	0,7501	5,1997

Nota: (L) - Linear; (Q) – Quadrático; ¹ Erro padrão do efeito; ² Erro padrão do coeficiente; T – t de Student. Fonte: Autoria própria (2019)

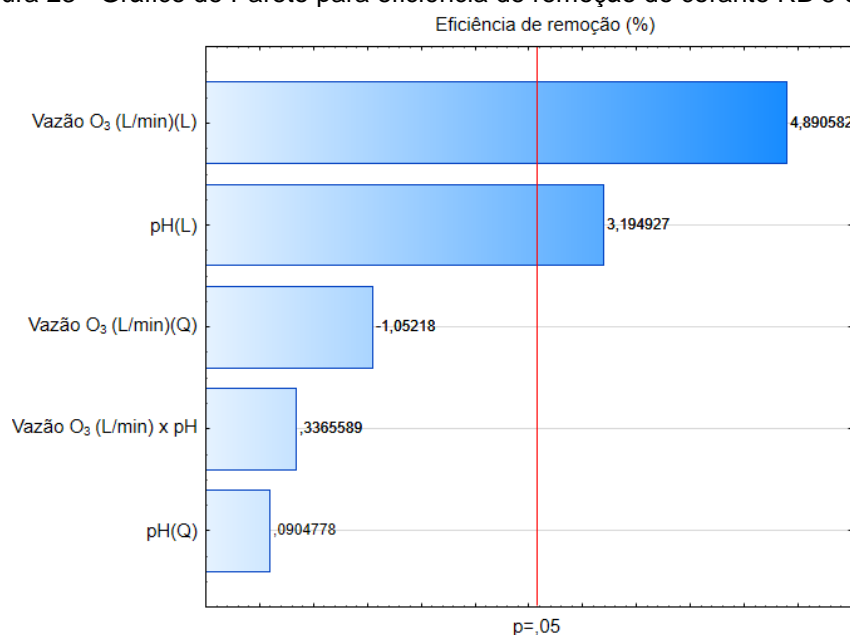
Na Tabela 19 é possível observar que apenas os fatores vazão de O₃ linear (L) e pH linear (L) exerceram efeitos significativos ao nível de 5% de significância para remoção do corante RB 5, com p-valores inferiores a 0,05.

Ambos os fatores exerceram efeitos positivos na ozonização do corante RB 5, ou seja, quanto maior o pH e maior a vazão de O₃, maior será a eficiência de remoção.

Nas análises da intersecção entre os fatores (vazão de O₃ x pH) não foi observada significância, pois o p-valor obtido foi de 0,7501 (> 0,05) superior ao nível de confiança de 95%.

Na Figura 23 é apresentado o gráfico de Pareto no qual estão ilustradas a significância dos fatores pH e vazão de O₃ na remoção do corante RB 5 por ozonização.

Figura 23 - Gráfico de Pareto para eficiência de remoção do corante RB 5 em 6 min de ozonização



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Figura 23 é possível visualizar os efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis estudadas. As significâncias das variáveis da Tabela 19 são corroboradas pelo gráfico de Pareto no qual também as variáveis com p-valor menor que 0,05 foram consideradas significativas. Todas as colunas horizontais que representam os efeitos são consideradas significativas, situadas à direita da linha vermelha vertical p de 0,05.

A análise de variância (ANOVA) para remoção do corante RB 5 é apresentada na Tabela 20. Foram desconsiderados os fatores não significativos na aplicação da ANOVA para os modelos de regressão.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para remoção do corante RB 5 por ozonização.

Variável resposta (%)	Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Eficiência Remoção (%)	Regressão (modelo)	3690,549	2	1845,274	17,062	3,780	4,513
	Resíduo	540,734	5	108,147	-	-	-
	Total	4382,182	10	-	-	-	-

Legenda: F_{cal} - distribuição de Fisher calculada; F_{tab} - distribuição de Fisher tabelada com 5% de probabilidade.

Fonte: Autoria própria (2019).

Como a estatística dos dados foi analisada a 5% de significância, foi utilizada a tabela unilateral da distribuição F de Fisher a 5%, cruzando os dados dos graus de liberdade da regressão e do resíduo.

Na Tabela 20 é possível verificar a significância do modelo de regressão para remoção do corante RB 5 pela razão de F_{cal} e F_{tab} . Os efeitos dos fatores na remoção de corante são considerados significativos quando $F_{cal} > F_{tab}$, como pode ser observado para o fator regressão de vazão de O_3 e pH (F_{cal} de 17,062 > F_{tab} de 3,780).

Segundo Barros Neto *et al.* (2007), para que uma regressão seja, não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser maior que 4, o que foi observado para o fator regressão de vazão de O_3 e pH de 4,513 neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos na ANOVA com os efeitos estimados, foi possível elaborar o modelo codificado de 1ª ordem da remoção do corante RB 5 por ozonização (Tabela 21), não considerando os fatores não significativos (p -valor > 0,05).

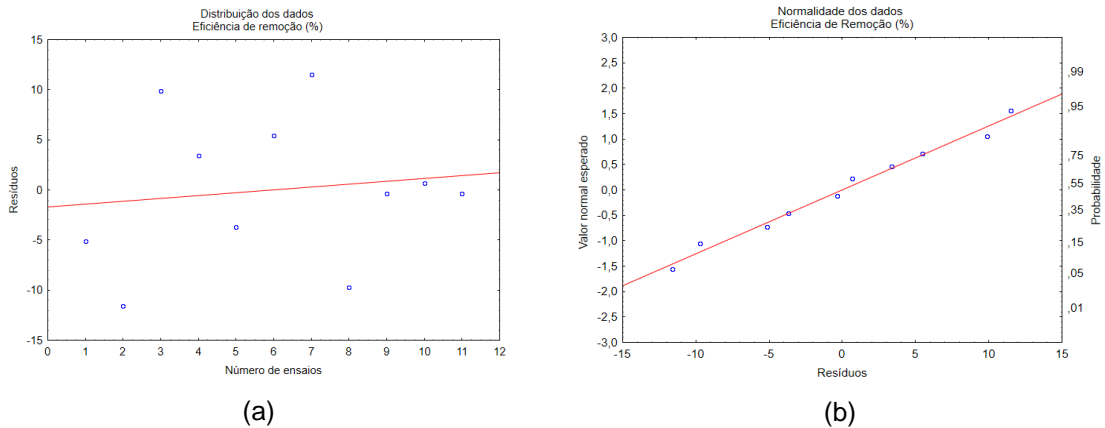
Tabela 21 - Modelo matemático e coeficiente de determinação (R^2) do modelo ajustado.

Variável resposta (%)	Modelo	R^2 (%)
Eficiência de remoção	$44,23 + 17,98 (\text{Vazão } O_3) + 11,74 (\text{pH})$	88

Fonte: autoria própria, 2019.

O coeficiente de determinação (R^2) do modelo estatístico resultou em 0,88, indicando que 88% das variações na eficiência de remoção do corante RB 5 são explicadas pelo modelo (Tabela 21). Para verificar e corroborar a validade do modelo de regressão foram realizadas verificações da distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal em função da variável resposta (Figura 24).

Figura 24 - Distribuição dos resíduos em função do número de ensaios (a) e probabilidade normal dos resíduos para remoção do corante RB 5 (b).



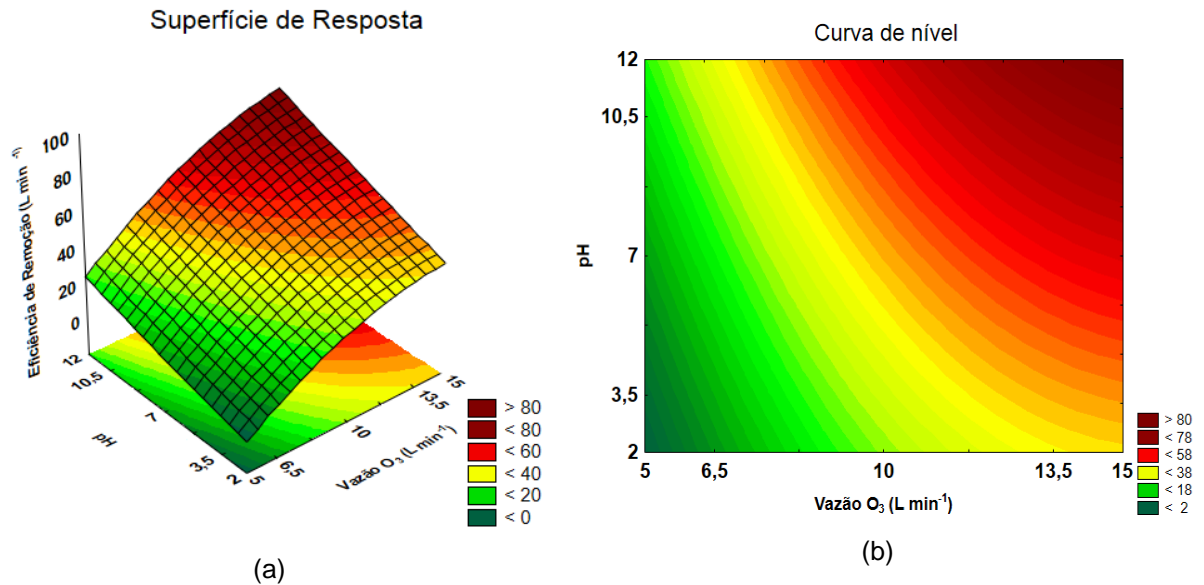
Fonte: autoria própria, 2019

Na Figura 24a pode ser observada a distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios para eficiência de remoção do corante RB 5, com erros independentes e igualmente distribuídos, de acordo com o exigido pelo modelo de regressão estatístico.

Nos gráficos de normalidade dos dados (Figura 24b) observa-se o ajuste adequado na probabilidade normal dos resíduos, nos quais não há pontos distantes da reta para a variável repostada analisada. Logo, a pressuposição exigida do modelo estatístico foi atendida.

A superfície de resposta e a curvas de nível para eficiência de remoção do corante RB 5 no processo de ozonização, geradas a partir do modelo de regressão, são apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para remoção do corante RB 5 nas condições de pH e vazão de O₃.



Fonte: autoria própria, 2019.

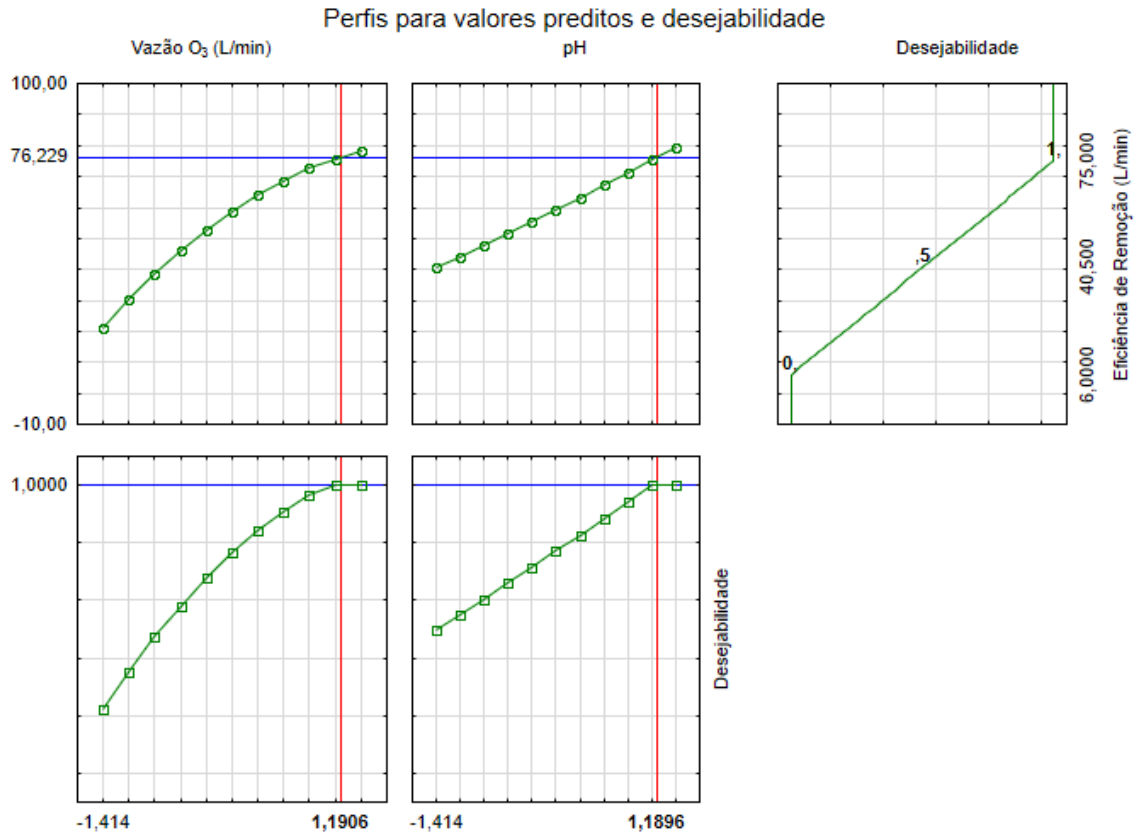
Na Figura 25 é possível verificar a existência de uma faixa ótima para a combinação do par pH e vazão de O₃ para a variável resposta eficiência de remoção do corante RB 5.

O aumento do pH e da vazão de O₃ inicial promoveram maior eficiência de remoção do corante RB 5, com faixa ótima de pH 12 e vazão de O₃ de 15 L min⁻¹ para 6 minutos de tratamento.

A validação do modelo foi realizada para a condição ótima verificada na desejabilidade na qual os valores das eficiências de remoção são correlacionados para obter a condição ótima do par pH x vazão de O₃ dentre os ensaios cinéticos. Com esta correlação, os valores foram analisados de forma coletiva (agrupado), de uma única vez.

Na Figura 26 são apresentados os resultados do ensaio de desejabilidade e os valores codificados do pH e vazão de O₃ para eficiência de remoção do corante RB 5.

Figura 26 - Desejabilidade do planejamento estatístico para obtenção da condição ótima da ozonização do corante RB 5.



Na Figura 26 é possível observar um conjunto de linhas verdes, azuis e vermelhas. As linhas com pontos verdes indicam o conjunto de dados analisados, ou seja, os valores de eficiências analisados conjuntamente. A linha azul indica o ponto ótimo de cada variável e a linha vermelha tracejada representa o ponto de melhor desempenho para todas as variáveis (condição ótima).

A condição ótima foi verificada para valores codificados de vazão de O_3 de 1,1906 e pH de 1,1896, que correspondem a vazão de O_3 de $14,31 \text{ L min}^{-1}$ e pH de 11,30 (valores descodificados).

Para as demais condições do planejamento estatístico os valores de eficiência de remoção foram apresentados na Tabela 22

Tabela 22 - Valores de eficiência de remoção calculados de acordo com o modelo.

Perfil	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas		[Valor experimental encontrado %]
	Vazão de O ₃ (L min ⁻¹)	pH	Vazão de O ₃ (L min ⁻¹)	pH	RB 5
1	-1	-1	6,5	3,5	[10]
2	-1	1	6,5	10,5	[33]
3	1	-1	13	3,5	[42]
4	1	1	13	10,5	[75]
5	0	-1,414	10	2,0	[19]
6	0	1,414	10	12,	[66]
7	-1,414	0	5	7,0	[22]
8	1,414	0	15	7,0	[52]
9	0	0	10	7,0	[44]
10	0	0	10	7,0	[45]
11	0	0	10	7,0	[44]

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade para remoção do RB 5.

Fonte: autoria própria, 2019

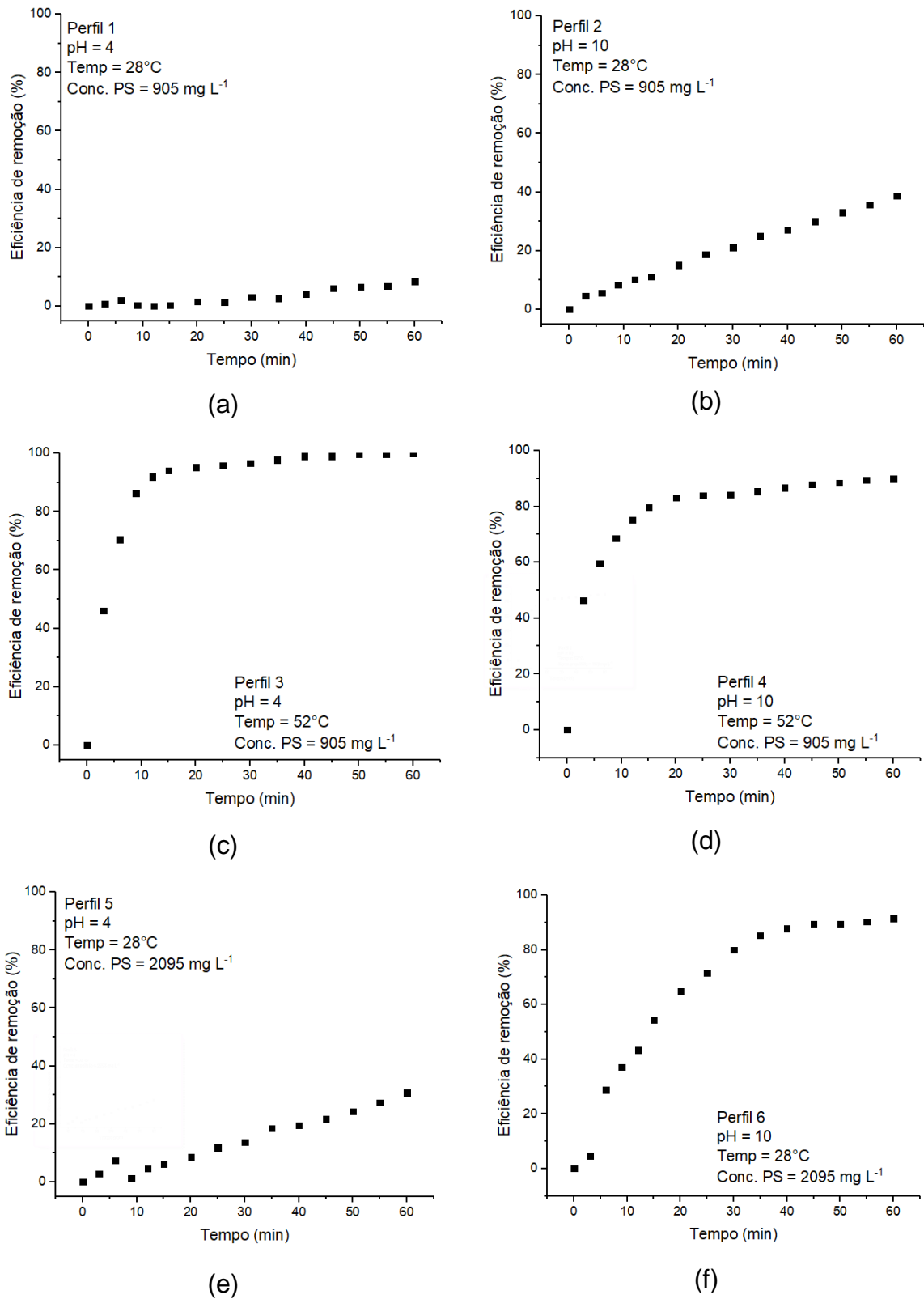
Os valores preditos calculados pelo modelo para condição ótima encontrada pela desejabilidade foram de 77% para 6 minutos de tratamento, a mesma condição foi analisada em laboratório obtendo valores de 78% de eficiência de remoção. De acordo com esses resultados pode-se concluir a validação do modelo encontrado.

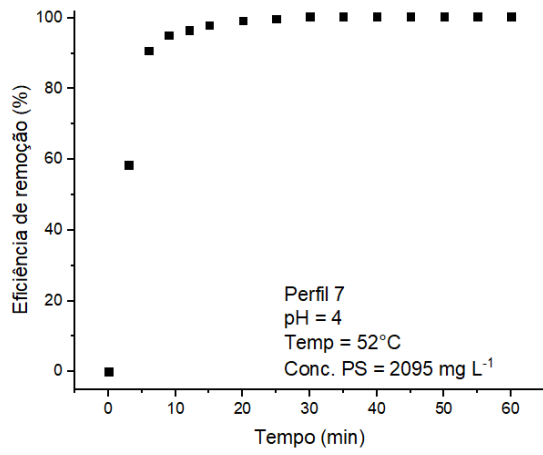
Os resultados obtidos com o DCCR possibilitam estimar a realização de condições experimentais que o DCCR, com mais de uma variável resposta ao mesmo tempo em condições desejadas pré-estabelecidas.

4.4 ANÁLISES DA OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO DO CORANTE RB 5

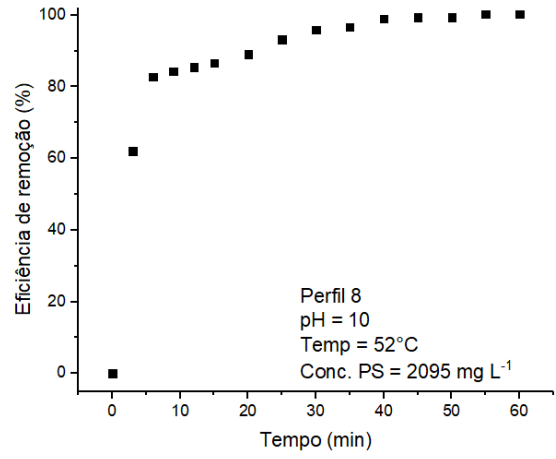
Na Figura 27 podem ser observadas as variações das eficiências de remoção do corante RB 5 nos diferentes valores de pH, temperatura e concentração de persulfato de sódio (PS) estipulados nos perfis do planejamento estatístico DCCR.

Figura 27 - Eficiências de remoção do corante RB 5 de acordo com o planejamento fatorial 2^3 para as variações de pH, temperatura e concentração do PS.

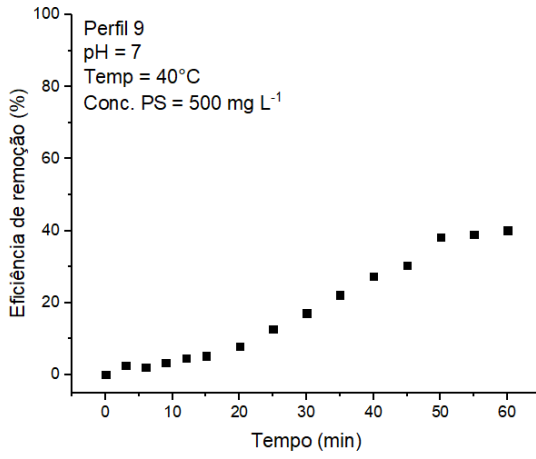




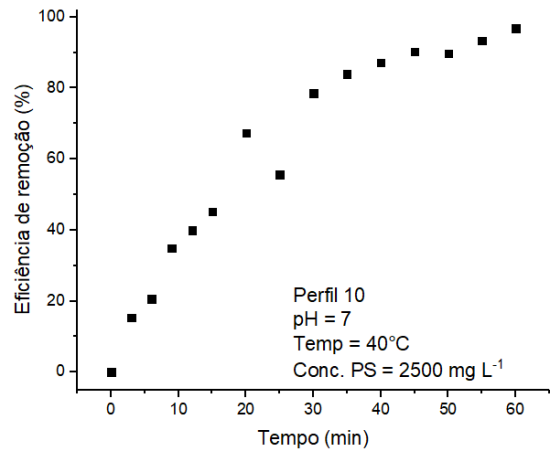
(g)



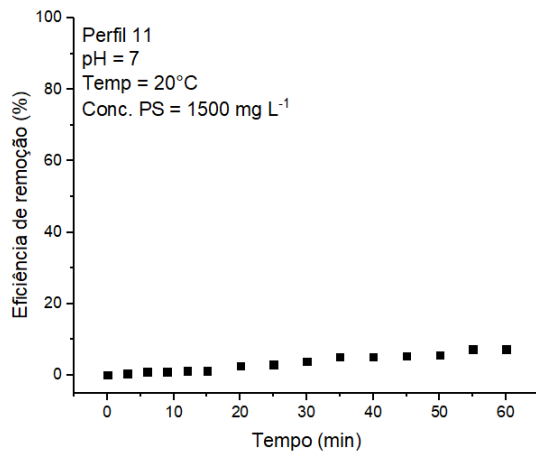
(h)



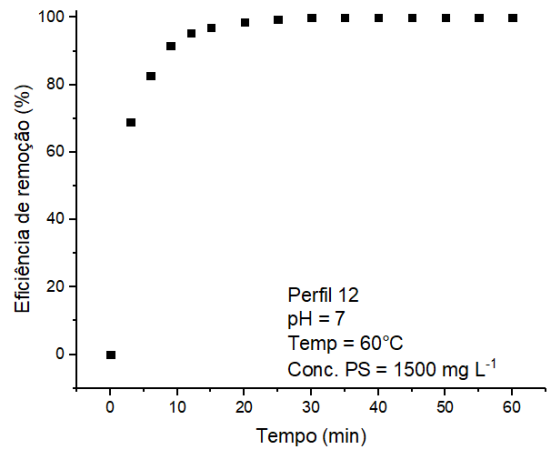
(i)



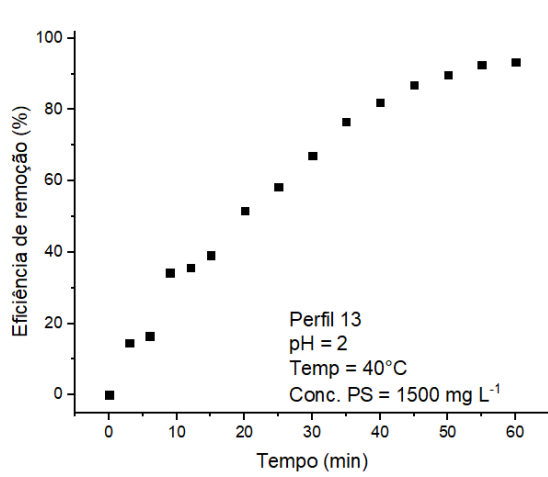
(j)



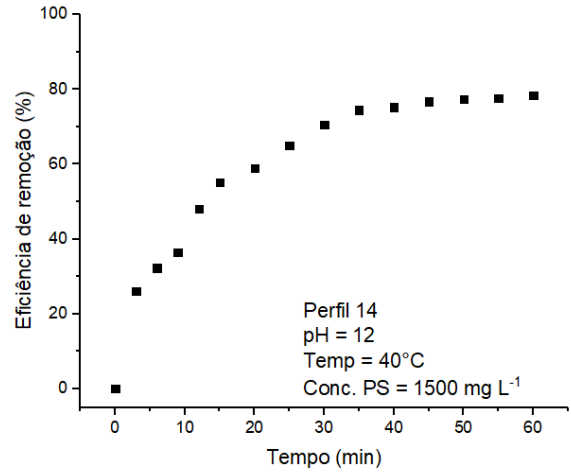
(k)



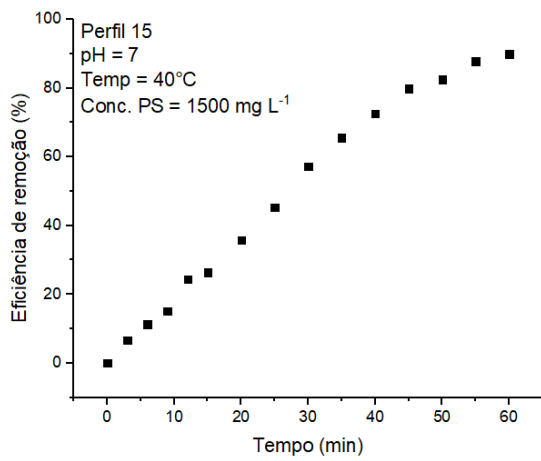
(l)



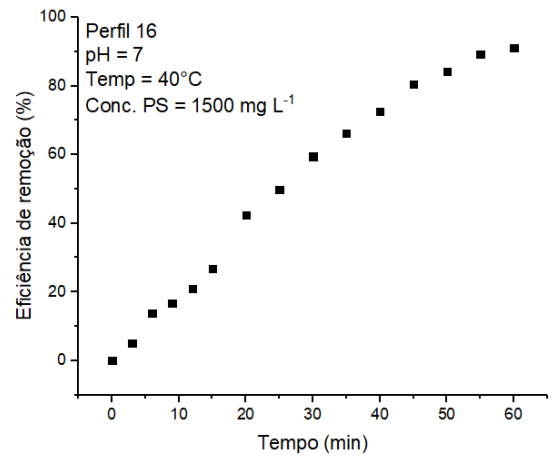
(m)



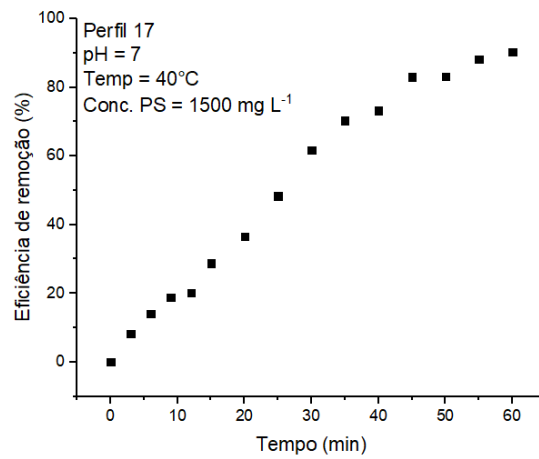
(n)



(o)



(p)



(q)

Fonte: Autoria própria, 2019

A degradação do corante RB 5 pelo processo de oxidação por persulfato de sódio ao final dos 60 minutos de tratamento resultou na faixa de eficiência de remoção de 7 a 100%.

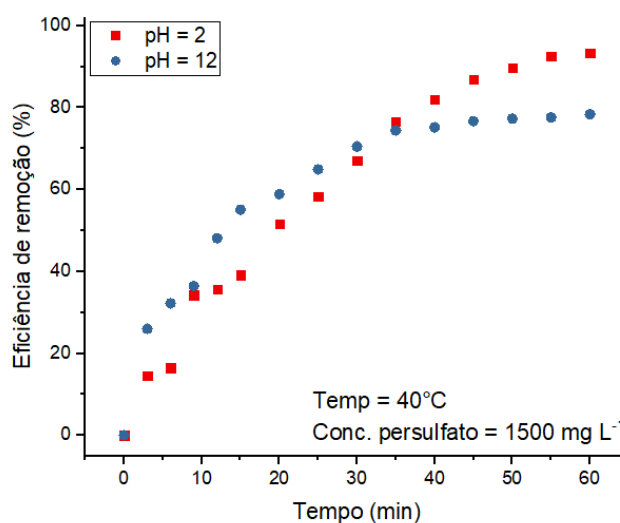
Foram observadas menores eficiências nos ensaios realizados em pH ácido e neutro e com menores temperaturas, como por exemplo, em pH 7, temperatura de 20 °C e concentração do PS de 1500 mg L⁻¹ no ensaio 11. Para os ensaios em temperaturas superiores a 40 °C, as eficiências de remoção foram próximas a 100% em 60 minutos de tratamento.

Segundo Ghauch *et al.* (2012), a oxidação por PS ativada por calor é um método viável para a completa mineralização de corantes. Em alguns estudos é reportada a influência dos fatores concentração do PS, concentração do poluente, pH inicial e temperatura de ativação do oxidante, na cinética de decomposição dos poluentes (NIE *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2014).

4.4.1 Influência do pH no processo

O efeito do pH no processo de oxidação do RB 5 com concentração inicial de 25 mg L⁻¹ a temperatura de 40 °C pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 - Comparação da eficiência de remoção do RB 5 em pH 2 e 12.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Pode-se observar remoção de 93% do corante em pH 2 e 78% de remoção em pH 12, a temperatura de 40 °C, com concentração do PS de 1500 mg L⁻¹ em 60 minutos de reação.

O pH inicial da solução foi ajustado de acordo com o planejamento experimental, porém sem controle durante a realização dos experimentos. Os resultados experimentais indicaram diminuição do pH nos ensaios realizados, como pode ser verificado na Tabela 23.

Tabela 23 - Valores de pH na oxidação do RB 5 com persulfato de sódio.

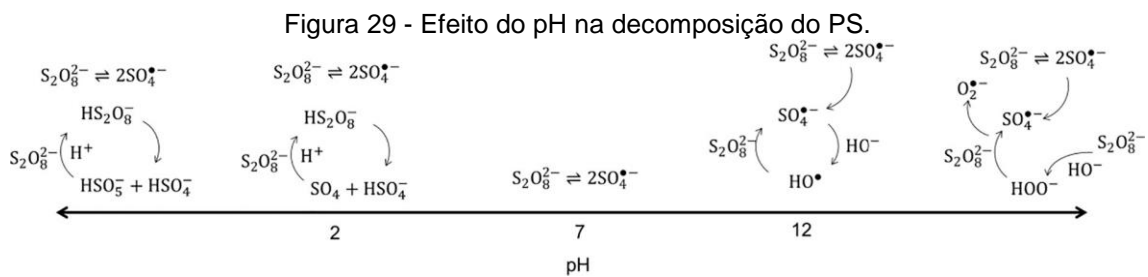
Perfil	pH inicial	pH final
1	4,00	3,05
2	10,00	7,93
3	4,00	2,79
4	10,00	8,16
5	4,00	2,83
6	10,00	7,92
7	4,00	2,73
8	10,00	7,54
9	7,00	5,95
10	7,00	4,98
11	7,00	6,51
12	7,00	4,99
13	2,00	1,79
14	12,00	9,01
15	7,00	5,78
16	7,00	5,86
17	7,00	5,91

Fonte: Autoria Própria (2019)

Variações de pH semelhantes também foram observadas em trabalhos reportados por outros autores (YANG *et al.*, 2010; LIANG; GUO, 2010; BENINCÁ *et al.*, 2018). Yang *et al.* (2010) verificaram a degradação do corante azo laranja ácido 7 pela oxidação com PS ativado termicamente com diminuição do pH da solução de 6,30 para 3,70 no tempo de 30 minutos após a ativação do persulfato de sódio no meio. Os autores atribuíram o decréscimo no pH pela liberação de íons H⁺ quando os radicais sulfato reagiram com a água, levando à formação de produtos ácidos.

Liang e Guo (2010) observaram redução do pH de 5 para valores próximos a 2,3 durante a degradação do naftaleno em um sistema contendo persulfato de sódio e ferro zero valente,. Benincá *et al.* (2018) pesquisaram a degradação do naftaleno, utilizando o processo Foto-Fenton na presença de persulfato de sódio. Os autores observaram redução do pH de 3,0 a 2,1; 5,0 a 2,1 e 7,0 a 2,0 para valores de pH iniciais e finais, respectivamente.

Liang e Su (2009) demonstraram que a presença predominante dos radicais sulfato ou hidroxila é determinada pelo pH da solução. Em valores de pH < 7, os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ são predominantes na reação de oxidação. Em pH próximo a 9 há presença de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^{\bullet} . Em pH > 12, o radical HO^{\bullet} é predominante nas reações de oxidação (Figura 29).



Fonte: Ike *et al.* (2018)

Os radicais sulfato possuem maior potencial de oxidação (2,3 V) quando comparados a radicais hidroxila (2,1 V), o que os torna mais efetivos em reações de transferência de elétrons que os radicais hidroxila. Desta forma os radicais sulfato são mais seletivos nas reações de oxidação de moléculas orgânicas (LUQUE; LAM, 2017).

Alguns autores observaram resultados de remoção semelhantes aos observados neste trabalho, de acordo com o pH da solução. Gouden e Anthony (1978) estudaram a degradação de ácido nicotínico em águas naturais, variando o pH de 1 a 13 da solução a temperatura de 100 °C. Os autores observaram maior taxa de remoção em meio ácido com pH de 3 a 6.

Kordkandi e Forouzes (2014) verificaram melhor remoção do corante azul de metileno (MB) de 96% em meio ácido (pH 2,3) em comparação ao em meio básico (pH de 9,3) de 65% utilizando ativação térmica do PS em 25 minutos de reação. Os autores notaram predomínio da formação de radicais hidroxila em meio básico com

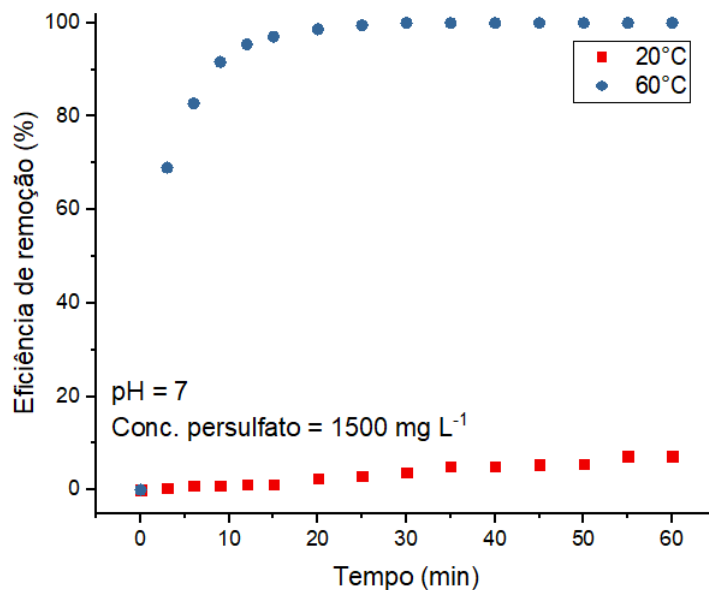
pH 9,8. Porém estes radicais podem ser sequestrados por íons sulfato em meio básico, processo que ocorre com menor magnitude em pH ácido e neutro, o que desfavorece a oxidação em pH 9,8. A presença de CO_2 , proveniente da mineralização do corante, no meio básico pode levar à formação de íons carbonato e bicarbonato que inibem a oxidação do corante.

Patil e Shukla (2015) obtiveram eficiência de remoção do corante amarelo reativo 145 em solução aquosa de 89% em pH 3, 85,7% em pH 5, 82,8% em pH 7, 79,1% em pH 9 e 71% em pH 10,5 utilizando a ativação térmica do PS variando a temperatura em 40, 50, 70 e 90 °C.

4.4.2 Influência da temperatura no processo

A influência da temperatura na oxidação do RB 5 com concentração inicial de 25 mg L⁻¹ e pH 7,0 pode ser observada na Figura 30.

Figura 30 - Comparação da eficiência de remoção do RB 5 a temperatura de 20 °C e 60 °C.



Fonte: Autoria própria, 2019

Foi observada remoção de 7% no ensaio realizado a 20 °C e de 100% com o aumento da temperatura para 60 °C em 60 minutos de PS oxidação. Como observado, a taxa de degradação aumentou de acordo com a temperatura, o que pode estar relacionado à maior produção de radicais sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) devido à clivagem homolítica do PS induzida pelo aumento da temperatura (IKE; ORBELL; DUKE, 2018).

A ativação térmica do PS promove maior eficiência de degradação do que qualquer outra técnica de ativação, incluindo ativação por metais de transição (IKE; ORBELL; DUKE, 2018). Um dos fatores que levam a isso é a estequiometria da reação de ativação do PS, como apresentado nas Reações 15 e 16.



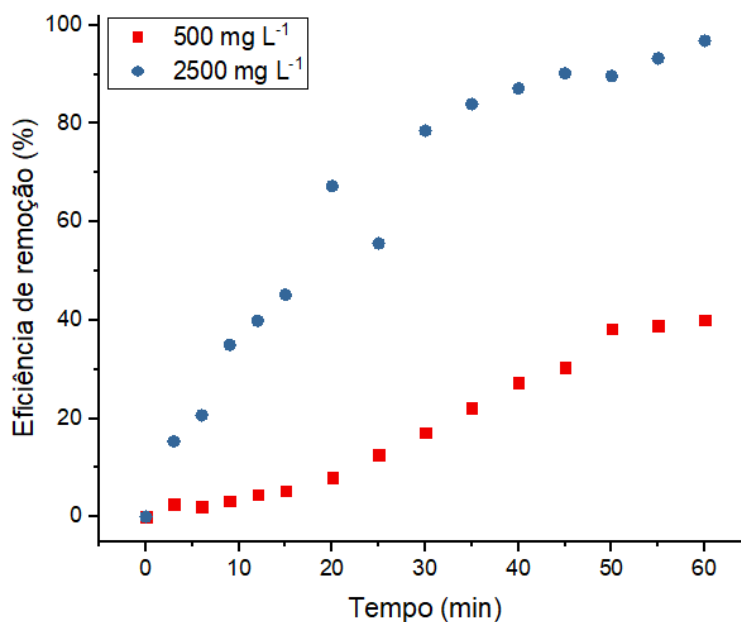
OH Yang *et al.* (2010) observaram remoções efetivas do corante azo laranja ácido 7 pela oxidação com PS ativado termicamente somente em temperaturas acima de 70 °C, sendo de 99% em 40 minutos de reação a 80 °C.

Hussain, Zhang e Huang (2014) verificaram a influência da temperatura na degradação da anilina por oxidação com PS na presença de ferro zero valente e ativação térmica (20 a 80 °C). Os autores obtiveram completa degradação do poluente em uma e duas horas a 80 °C e 60 °C, respectivamente, e de 69% a 20 °C em 300 minutos.

4.4.3 Influência da concentração inicial do PS

Na Figura 31 é apresentada a comparação do processo de degradação do corante RB 5 (25 mg L⁻¹) em diferentes concentrações do PS a 40 °C e pH 7.

Figura 31 - Comparação da eficiência de remoção do RB5 nas concentrações iniciais do PS de 500 e 2500 mg L⁻¹.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Foi possível observar aumento da eficiência de remoção do RB 5 de 40% para 97% com o aumento da concentração inicial de 500 mg L⁻¹ para 2500 mg L⁻¹ do PS. Tal efeito era esperado, visto que a dosagem do PS limita a produção de radicais sulfato (SO₄^{•-}), conforme anteriormente comentado neste trabalho.

Kordkandi e Forouzesh (2014) verificaram remoção do azul de metileno (de 75%) 66 minutos mais rápida com concentração do PS inicial de 2000 mg L⁻¹ comparada à concentração inicial de 500 mg L⁻¹.

Vários autores observaram o mesmo comportamento nos processos de oxidação de corantes com PS (HUSSAIN; ZHANG; HUANG, 2014; PATIL; SHUKLA, 2015; YANG *et al.*, 2010).

4.4.4 Análise estatística dos efeitos das variáveis e significância dos fatores na remoção do corante

Os testes estatísticos foram realizados com os resultados da eficiência de remoção média do corante RB 5 (variável resposta) em 60 min de oxidação com

persulfato de sódio (PS) para que fosse possível melhor observar a influência do pH (2; 4; 7; 10 e 12), temperatura (20; 28; 40; 52; 60 °C) e concentração do PS (500; 905; 1500; 2095 e 2500 mg L⁻¹) (Tabela 24).

Tabela 24 - Resultados dos fatores experimentais e das variáveis resposta.

Perfil	Variáveis codificadas			Variáveis descodificadas			Eficiências de remoção (%)
	pH	Temperatura (°C)	Concentração de PS (mg L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	Concentração de PS (mg L ⁻¹)	
1	-1	-1	-1	4,0	28	905	9
2	1	-1	-1	10,0	28	905	39
3	-1	1	-1	4,0	52	905	100
4	1	1	-1	10,0	52	905	90
5	-1	-1	1	4,0	28	2095	31
6	1	-1	1	10,0	28	2095	92
7	-1	1	1	4,0	52	2095	100
8	1	1	1	10,0	52	2095	100
9	0	0	-1,681	7,0	40	500	40
10	0	0	1,681	7,0	40	2500	97
11	0	-1,681	0	7,0	20	1500	7
12	0	1,681	0	7,0	60	1500	100
13	-1,681	0	0	2,0	40	1500	93
14	1,681	0	0	12,0	40	1500	78
15	0	0	0	7,0	40	1500	90
16	0	0	0	7,0	40	1500	91
17	0	0	0	7,0	40	1500	90

Fonte: autoria própria, 2019.

Os efeitos estimados para eficiência da remoção do corante RB 5 de corante devido à variação de pH, temperatura e concentração de PS são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Efeitos estimados para remoção do corante RB 5.

RB 5	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	T	p-valor	Erro Padrão ²
	Média/intercepto	90,2514	6,509460	13,86465	0,000002	6,509460
	pH (L)	8,1167	6,115373	1,32727	0,226071	3,057686
	pH (Q)	-2,2777	6,733650	-0,33826	0,745088	3,366825
	Temperatura (L)	55,2301	6,115373	9,03136	0,000042	3,057686
	Temperatura (Q)	-25,1263	6,733650	-3,73145	0,007345	3,366825
ER (%)	Concentração do PS (L)	26,5572	6,115373	4,34270	0,003385	3,057686
	Concentração do PS (Q)	-14,6237	6,733650	-2,17173	0,066447	3,366825
	pH x Temperatura	-25,3155	7,988560	-3,16898	0,015730	3,994280
	pH x Concentração do PS	10,1291	7,988560	1,26796	0,245357	3,994280
	Temperatura x Concentração do PS	-16,0286	7,988560	-2,00644	0,084810	3,994280

Nota: EF(%) – eficiência de remoção; (L) - Linear; (Q) – Quadrático; ¹ Erro padrão do efeito; ² Erro padrão do coeficiente; T – t de *Student*.

Fonte: Autoria própria (2019).

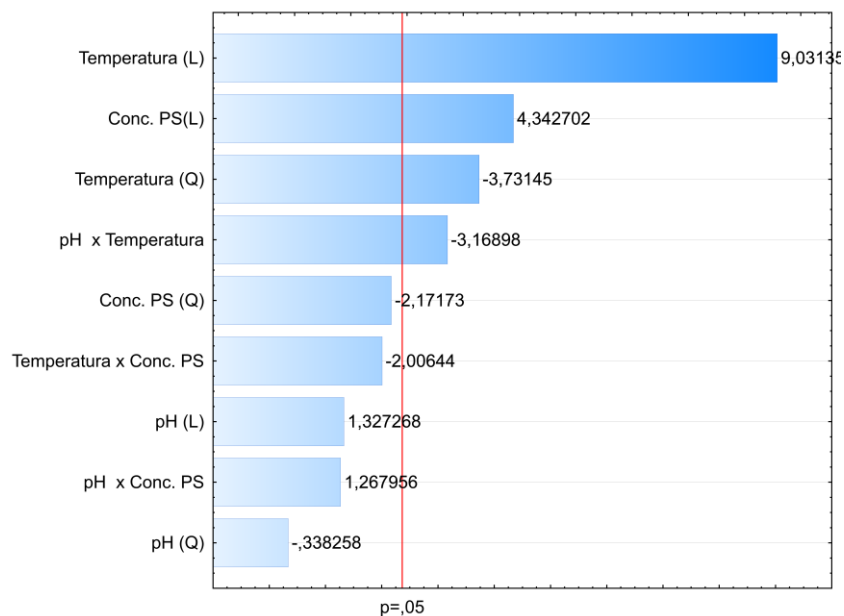
Na Tabela 25 é possível observar que os fatores temperatura linear (L, $p = 0,000042$), temperatura quadrática (Q, $p = 0,007345$) e concentração de persulfato de sódio linear (L, $p = 0,003385$) exerceram efeitos significativos ao nível de 5% de significância para remoção do corante RB 5, com p-valores inferiores a 0,05. Essa influência era esperada, visto que o aumento de temperatura fornece energia para a dissociação da ligação O–O presente no PS, ativando o oxidante (IKE *et al.*, 2018).

A interação entre temperatura e pH também apresentou efeito significativo no processo ($p = 0,015730$), provavelmente devido à forte influência do pH na predominância dos radicais presentes no meio reacional (IKE *et al.*, 2018).

Os efeitos positivos exercidos por estes fatores e suas interações na oxidação do corante RB 5 com persulfato de sódio indicam que quanto maior seus valores, maiores serão as eficiências de remoção.

Na Figura 32 é apresentado o gráfico de Pareto no qual estão ilustradas a significância dos fatores temperatura, concentração de persulfato de sódio e interação entre temperatura e pH na remoção do corante RB 5 por oxidação.

Figura 32 - Gráfico de Pareto para eficiência de remoção do corante RB 5.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Figura 32 é possível visualizar os efeitos lineares, quadráticos e da interação das variáveis estudadas. As significâncias das variáveis da Tabela 27 são corroboradas pelo gráfico de Pareto no qual também foram consideradas significativas as variáveis com p-valor menor que 0,05. Todas as colunas horizontais que representam os efeitos são consideradas significativas, situadas à direita da linha vermelha vertical p de 0,05.

A análise de variância (ANOVA) para remoção do corante RB 5 é apresentada na Tabela 26. Foram desconsiderados os fatores não significativos na aplicação da ANOVA para o modelo de regressão.

Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para remoção do corante RB 5 por oxidação com PS.

	Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Eficiência Remoção (%)	Regressão (modelo)	19703,97	4	4925,9937	40,0496	2,525	15,8612
	Resíduo	8609,81	70	122,997271			
	Total	30169,18	74				

Legenda: F_{cal} - distribuição de Fisher calculada; F_{tab} – distribuição de Fisher tabelada.

Fonte: autoria própria, 2019.

Como a estatística dos dados foi analisada a 5% de significância, foi utilizada a tabela unilateral da distribuição F de Fisher a 5%, cruzando os dados do grau de liberdade da regressão e do resíduo.

Segundo Barros Neto *et al.* (2007), para que uma regressão seja, não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão F_{cal}/F_{tab} deve ser maior que 4, o que foi observado para o fator regressão de de 15,8612 neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos na ANOVA e dos efeitos estimados, foi possível a elaboração do modelo codificado de remoção do corante RB 5 por oxidação com PS (Tabela 27), não considerando os fatores não significativos (p-valor > 0,05).

Tabela 27 - Modelo matemático e coeficiente de determinação (R²) do modelo ajustado.

Variável resposta (%)	Modelo	R ² (%)
Eficiência de remoção	$81,91 + 27,61(T) - 10,63(T^2) + 13,27(C) - 12,65(\text{pH} \times T)$	86

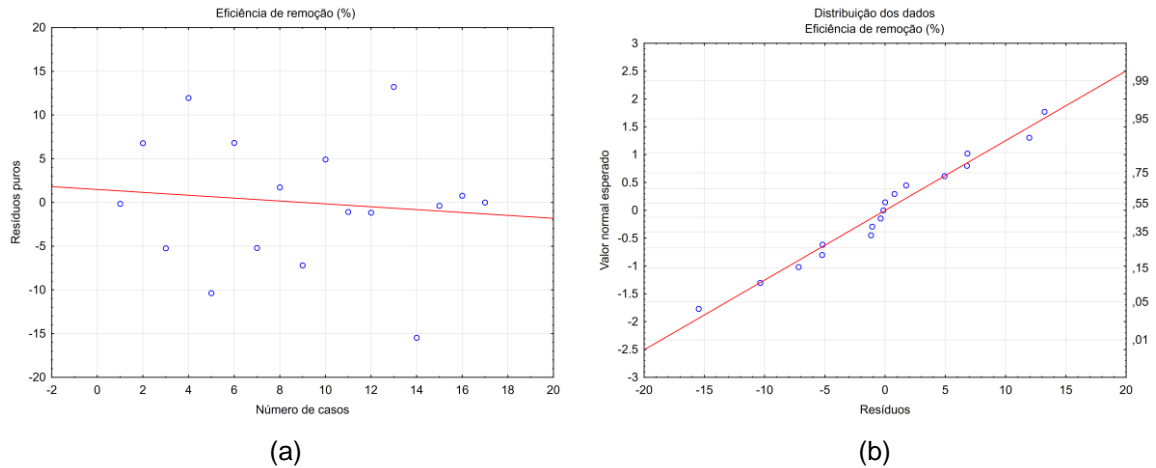
Nota: T = Temperatura (°C), C = Concentração do PS (mg L⁻¹).

Fonte: autoria própria, 2019.

O coeficiente de determinação (R²) do modelo estatístico resultou em 0,86, indicando que 86% das variações de remoção do corante RB 5 são explicadas pelo modelo (Tabela 27). nas eficiências são explicadas pelo modelo. Para verificar e corroborar a validade do modelo de regressão foram realizadas verificações da

distribuição dos resíduos em função dos números de ensaios e a probabilidade normal em função da variável resposta (Figura 33).

Figura 33 - Distribuição dos resíduos em função do número dos ensaios (a) e probabilidade normal dos resíduos para remoção do corante RB 5 (b).



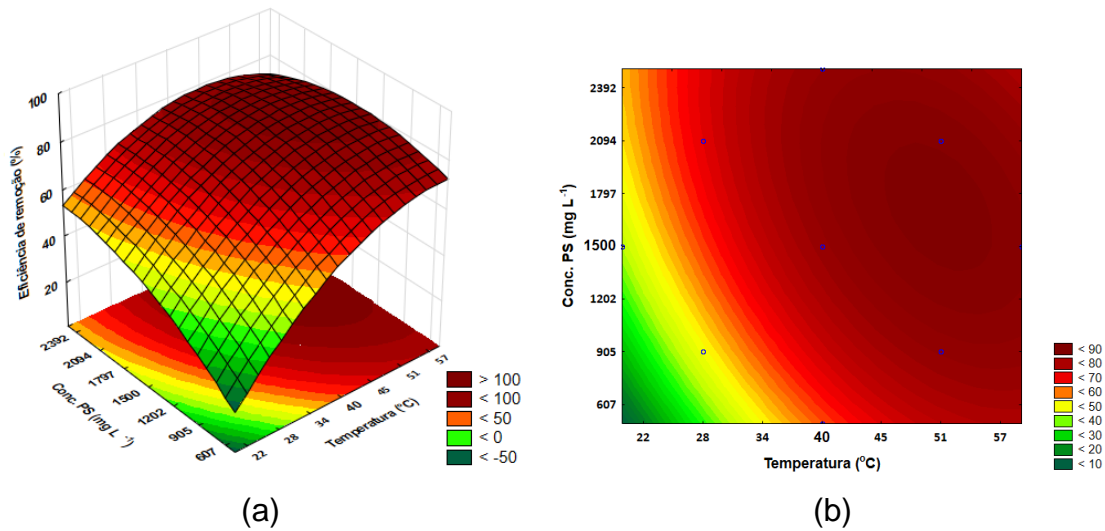
Fonte: autoria própria, 2019.

Na Figura 33a pode ser observada a distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios para eficiência de remoção do corante RB 5, com erros independentes e igualmente distribuídos, de acordo com o exigido pelo modelo de regressão estatístico.

Nos gráficos de normalidade (Figura 33b) observa-se o ajuste na probabilidade normal dos resíduos, nos quais não há pontos distantes da reta para a variável resposta analisada. Logo, a pressuposição exigida pelo modelo estatístico foi atendida.

A superfície de resposta e a curva de nível para eficiência de remoção do corante RB 5 no processo oxidação com PS, geradas a partir do modelo de regressão, são apresentadas na Figura 34.

Figura 34 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) para remoção do corante RB 5 nas condições de temperatura e concentração do PS.



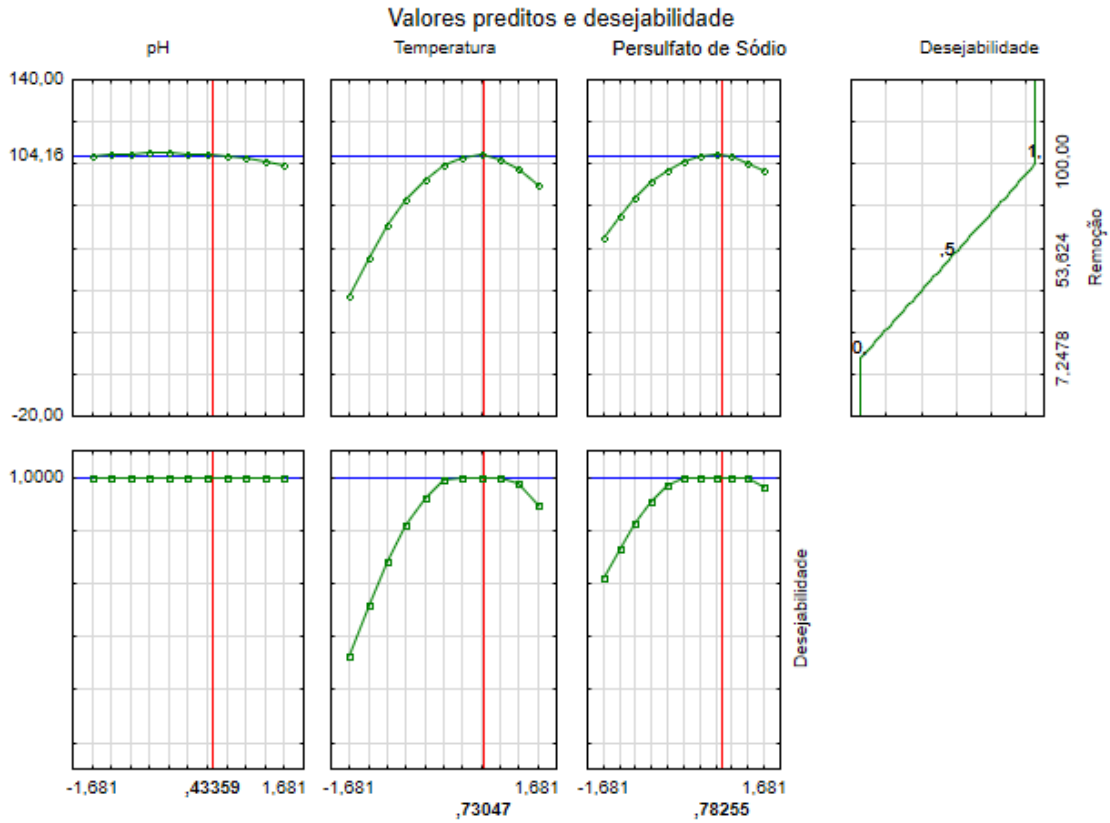
Fonte: autoria própria, 2019.

Na Figura 34 é possível verificar a existência de uma faixa ótima para a combinação do par temperatura e concentração do PS para a variável resposta eficiência de remoção do corante RB 5. O aumento da temperatura e da concentração inicial do PS promoveram maior eficiência de remoção do corante RB 5.

A validação do modelo foi realizada para a condição ótima verificada na desejabilidade (Figura 35), na qual os valores das eficiências de remoção são correlacionados para obter a condição ótima dos fatores pH, temperatura e concentração de PS dentre os ensaios cinéticos. Com esta correlação, os valores foram analisados de forma coletiva (agrupado), de uma única vez.

Na Figura 35 são apresentados os resultados do ensaio de desejabilidade e os valores codificados do pH, temperatura e concentração do PS para eficiência de remoção do corante RB 5.

Figura 35 - Desejabilidade do planejamento estatístico para obtenção da condição ótima da oxidação do corante RB 5 com PS.



Na Figura 35 é possível observar um conjunto de linhas verdes, azuis e vermelhas. As linhas com pontos verdes indicam o conjunto de dados analisados, ou seja, os valores de eficiências analisados conjuntamente. A linha azul indica o ponto ótimo de cada variável e a linha vermelha tracejada representa o ponto de melhor desempenho para todas as variáveis (condição ótima).

A condição ótima foi verificada para valores codificados de pH, temperatura e concentração do PS de 0,43359, 0,73047 e 0,78255, que correspondem a 7,5, 52 °C e 1731 mg L⁻¹, respectivamente (valores descodificados).

As condições ótimas obtidas foram analisadas experimentalmente para comparar os valores obtidos experimentalmente com os valores preditos calculados no modelo estatístico.

Para as demais condições do planejamento estatístico os valores de eficiência de remoção estão dispostos na Tabela 28.

Tabela 28 - Condições dos planejamento estatístico valores de eficiência remoção do corante RB 5 com persulfato de sódio.

Perfil	Variáveis codificadas			Variáveis descodificadas			[Valor experimental encontrado %]
	pH	Temp. (°C)	Conc. PS (mg L ⁻¹)	pH	Temp. (°C)	Conc. PS (mg L ⁻¹)	
	1	-1	-1	-1	4	28	
2	1	-1	-1	10	28	905	[39]
3	-1	1	-1	4	52	905	[100]
4	1	1	-1	10	52	905	[90]
5	-1	-1	1	4	28	2095	[31]
6	1	-1	1	10	28	2095	[92]
7	-1	1	1	4	52	2095	[100]
8	1	1	1	10	52	2095	[100]
9	0	0	-1,681	7	40	500	[40]
10	0	0	1,681	7	40	2500	[97]
11	0	-1,681	0	7	20	1500	[7]
12	0	1,681	0	7	60	1500	[100]
13	-1,681	0	0	2	40	1500	[93]
14	1,681	0	0	12	40	1500	[78]
15	0	0	0	7	40	1500	[90]
16	0	0	0	7	40	1500	[91]
17	0	0	0	7	40	1500	[90]

Legenda: *Condição ótima obtida pela desejabilidade para remoção do RB 5.

Fonte: autoria própria, 219.

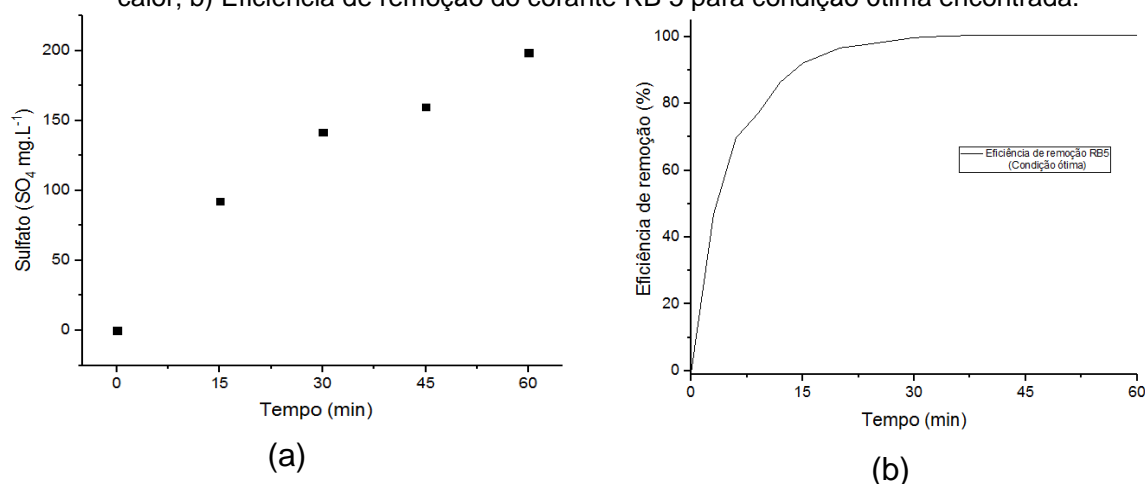
O ensaio com a condição ótima encontrada pela desejabilidade foi de aproximadamente 99%, ou seja, muito próximo ao valor encontrado pelo modelo de 100%. Dessa forma é possível notar que a aplicação do DCCR é válida para estimar as condições experimentais dentro do intervalo estudado.

4.4.5 Determinação do íon sulfato na condição ótima

Como já foi dito anteriormente o persulfato ativado é mais efetivo na degradação de contaminantes. Quando ativado por calor o persulfato resulta em dois radicais sulfato que por sua vez degradam os poluentes. Como consequência dessa degradação através dos radicais sulfato ocorre formação de sulfato (SO_4^{2-}).

Pela Figura 36 pode ser observado a formação do sulfato durante do tratamento do corante RB5 com persulfato de sódio ativado por calor.

Figura 36 - a) Formação do sulfato como consequência da degradação do corante RB 5 ativado por calor; b) Eficiência de remoção do corante RB 5 para condição ótima encontrada.



Fonte: autoria própria, 2019.

Pela Figura 36 foi possível observar que a quantidade de sulfato aumenta de acordo com a degradação do corante ao longo do tempo. Nos primeiros 15 minutos de tratamento a eficiência de remoção foi de 92% com valores de sulfato de 92 mg L^{-1} e ao final do tratamento com 100% de eficiência de remoção a formação de sulfato também aumentou para 198 mg L^{-1} .

Isso evidencia que a degradação quase que total do corante RB 5 ao final do tratamento provavelmente ocorreu pela ação dos radicais sulfato oriundos da ativação do persulfato de sódio por calor.

4.4.6 Determinação de ferro e níquel

Conforme descrito anteriormente, o sistema de aquecimento do reator é composto por uma resistência metálica composta de ferro e níquel. Foram realizados alguns ensaios para verificar corrosão da liga metálica em algumas condições reacionais, assim como observado na Tabela 29.

Tabela 29 - Determinação de Ferro e Níquel por absorção atômica

Perfil	pH	T (°C)	[] PS (mg L ⁻¹)	E (%)	Ferro (ug mL ⁻¹)	Níquel (ug mL ⁻¹)
11	7	20	1500	7	ND	ND
11 (ausência da resistência)	7	20	1500	8	ND	ND
13	2	40	1500	93	ND	ND
Condição Ótima	7,5	52	1731	100	ND	ND

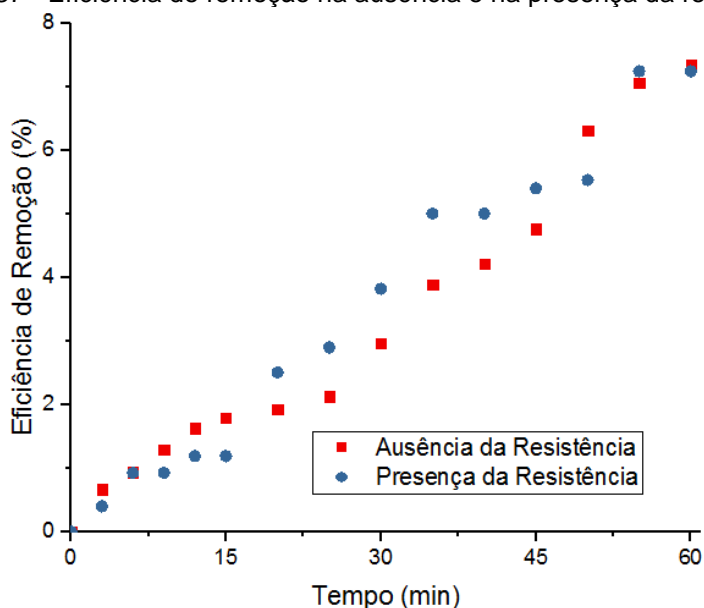
Fonte: autoria própria, 2019.

A determinação de metais em meio aquoso foi necessária para verificar se ocorreu a contribuição dos mesmos na ativação do persulfato. Os perfis foram realizados em meio ácido, devido a tendência da lixiviação de metais em pH próximo a 2 (PATIL; SHARMA, 2011). Conforme observado na descrição do ensaio 13, não houve liberação de metais para o meio aquoso. Portanto a ativação do persulfato não ocorreu via catálise metálica. O mesmo efeito ocorreu nos ensaios da condição ótima, sem a liberação de metais para o meio aquoso.

A determinação dos metais não foi realizada em meio básico, devido a tal meio não induzir a lixiviação de metais (HALLI *et al.*, 2017).

Para o Perfil 11, também não foi verificada a liberação de metais para o meio. Porém devido a degradação do corante RB 5, mesmo em temperatura próxima a ambiente, foi verificado se não houve influencia do ferro metálico que constitui a resistência. Para tal análise, o perfil 11 foi repetido em duas situações: dentro do reator contendo a resistência e sem resistência metálica. Os resultados dessa análise podem ser verificados na Figura 37.

Figura 37 - Eficiência de remoção na ausência e na presença da resistência



Fonte: autoria própria, 2019.

Pode-se observar pela Figura 37 que a eficiência de remoção na presença e ausência da resistência foi de 7% e 8%, respectivamente, ou seja, muito próxima durante todo o tempo de tratamento.

Sabe-se que o Persulfato de sódio mesmo sem ser ativado possui um potencial oxidativo, porém com uma lenta cinética de reação (DEVI; DAS; DALAI, 2016), o que explica a eficiência de remoção sem o aumento da temperatura.

4.5 DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS PARA CONDIÇÃO ÓTIMA ENCONTRADA

As constantes cinéticas foram determinadas na condição ótima encontrada de ambos os processos oxidativos: ozonização (Vazão = $14,31 \text{ L min}^{-1}$; pH = 11,30) e persulfato de sódio (pH = 7,5; PS = 1731 mg L^{-1} ; Temperatura = $52 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os resultados para constante cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as condições ótimas da oxidação do corante *Reactive Black 5* com

ozonização e persulfato de sódio ativado por calor podem ser observadas na Tabela 30.

Tabela 30 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira e segunda ordem e seus respectivos coeficientes de relação.

Processo oxidativo	Constante cinética de 1ª ordem		Constante Cinética 2ª ordem	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
Ozonização	0,1358	0,9587	0,1877	0,6967
Persulfato de Sódio	0,1798	0,9721	0,3837	0,4993

Fonte: autoria própria, 2019.

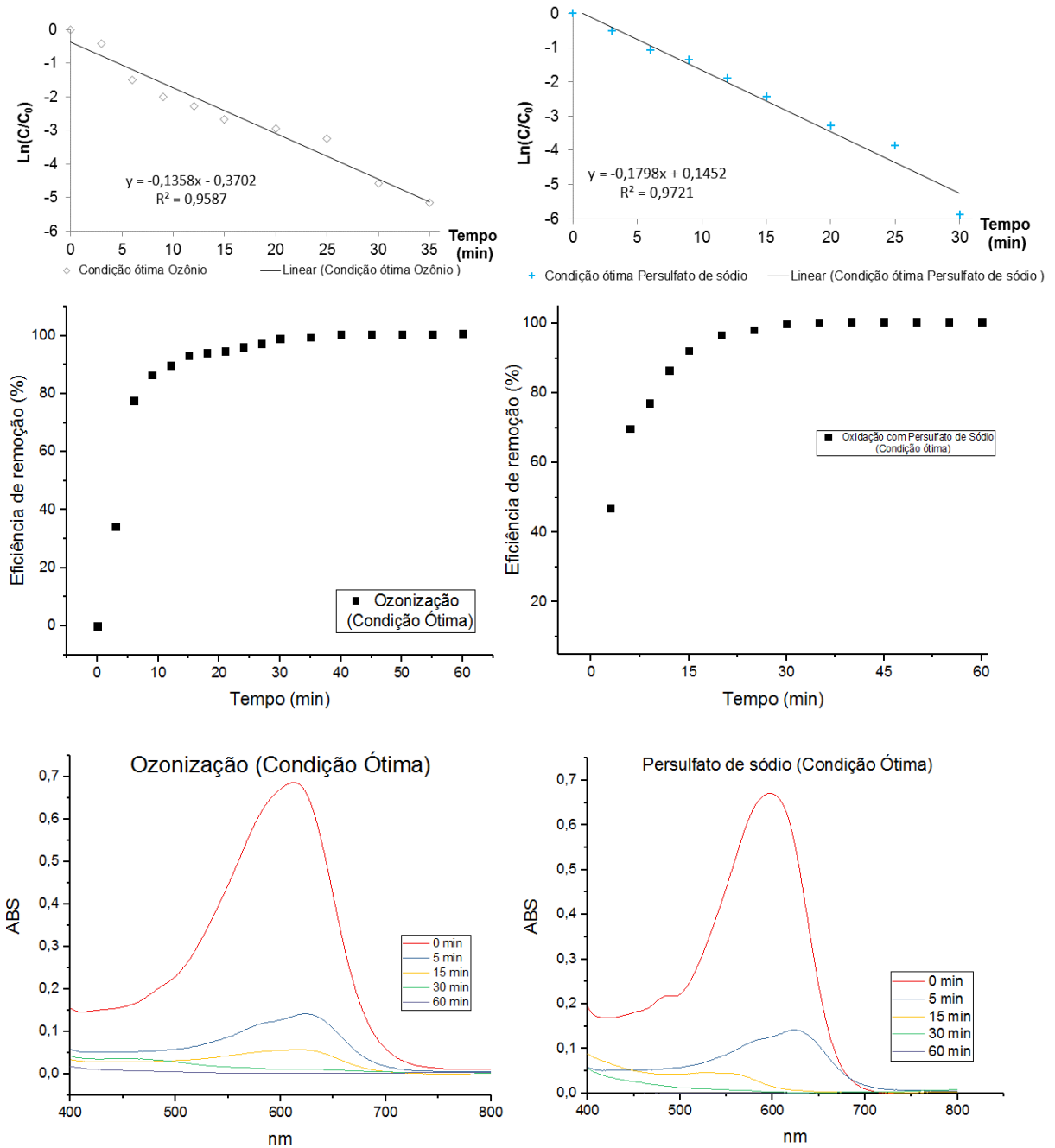
A partir da Tabela 30 é possível observar que tanto para ozonização quanto para oxidação com persulfato de sódio os valores do coeficiente de correlação R² mais próximos de 1 foram melhores para o ajuste de pseudo-primeira ordem. Desta forma rejeita-se a cinética de pseudo-segunda ordem e caracteriza-se a reação como cinética de pseudo-primeira ordem.

Trevizani *et al.* (2019) estudaram a cinética para ozonização de um afluente e efluente de uma indústria têxtil. Os autores obtiveram eficiência de remoção de cor de 85% para o efluente (bruto) em 5 horas de tratamento e 90% para o afluente (efluente tratado pela indústria) em 2 horas de ozonização. Para os modelos cinéticos de 1ª ordem foi obtido maior k cinético de 0,4993 min⁻¹ para o afluente e 6,2758 min⁻¹ para o efluente.

Bilinska *et al.* (2016) obtiveram praticamente total redução de cor, na degradação do corante *Reactive black 5* por processos oxidativos baseados em ozônio. Neste estudo os autores também observaram cinética de pseudo-primeira ordem.

Pela Figura 38 podem ser observados os gráficos lineares decrescentes para as reações de pseudo-primeira ordem para ambos os processos de tratamento. Ambos os tratamentos atingem 100% de remoção antes dos 40 minutos de tratamento, de forma que não é verificada concentração do corante após 35 minutos para ozonização e após 30 minutos para o persulfato de sódio.

Figura 38 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para oxidação do RB5 nas condições ótimas: a) Ozonização e (b) Persulfato de Sódio. Eficiência de remoção para: a) Ozonização, e b) Persulfato de sódio. Varreduras da degradação do corante Reactive Black 5: a) Ozonização e b) Persulfato de Sódio.



Fonte: autoria própria, 2019.

Na Tabela 30 foi possível observar que mesmo com R^2 próximos, de 0,9587 para ozonização e 0,9721 para oxidação com persulfato de sódio, a constante cinética para ozonização ($0,1358 \text{ min}^{-1}$) foi um pouco abaixo do que a do persulfato de sódio

(0,1798 min⁻¹). Desta forma pode-se afirmar que a velocidade de reação com a aplicação do persulfato de sódio ativado por calor é 0,044 min⁻¹ mais alta do que por ozonização.

Cavalcanti (2001) verificou cinética de primeira ordem para corante reativo azul turquesa REM G Extra e aumento da constante cinética *k* em função da diminuição do pH: 0,1114, 0,1256 e 0,1454 min⁻¹ para pH 11, 7 e 3, respectivamente.

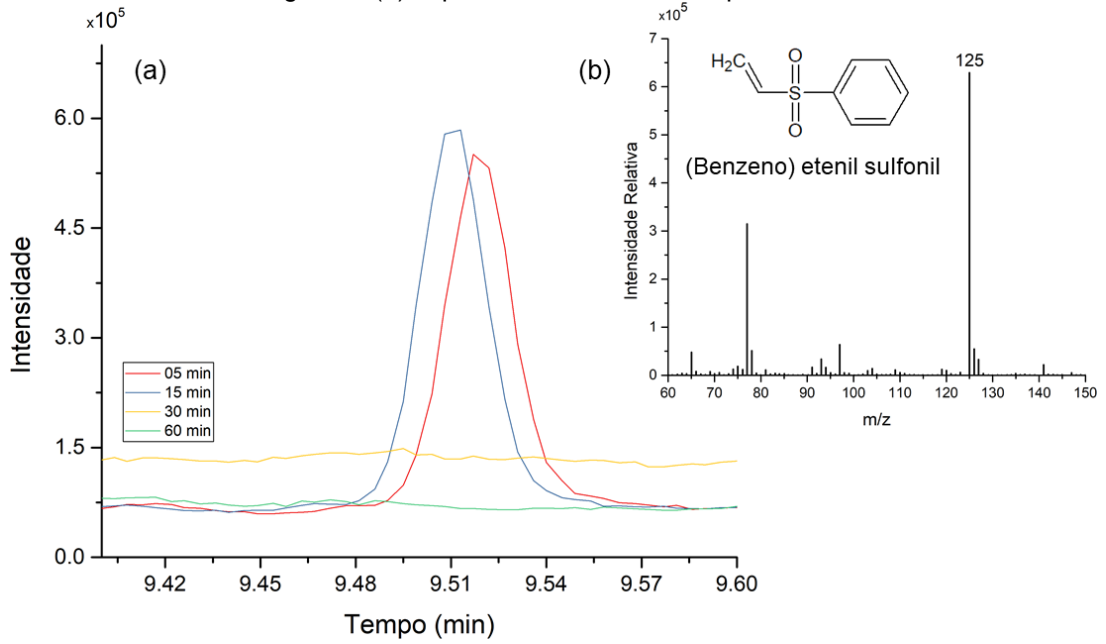
Trevizani *et al.* (2018) estudaram a oxidação do corante azo Vermelho BR em variações de pH e concentração de corante e também observaram melhores valores do coeficiente de correlação *R*² para ajuste cinéticos de pseudo-primeira ordem, com maior constante cinética de 0,0595 min⁻¹ para pH 10 e concentração 50 mg L⁻¹ o que coincide com a melhor eficiência de remoção de cor que foi de 98% em 60 min de ozonização.

Pode-se observar também na Figura 38 as eficiências de remoção juntamente com os gráficos de varredura da degradação do corante, nos quais pode-se notar que tanto para o processo de ozonização quanto para o processo de oxidação com persulfato de sódio ocorreu degradação quase total do corante *Reactive Black 5*.

4.6 DETERMINAÇÃO DOS SUBPRODUTOS ORIUNDOS DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB 5

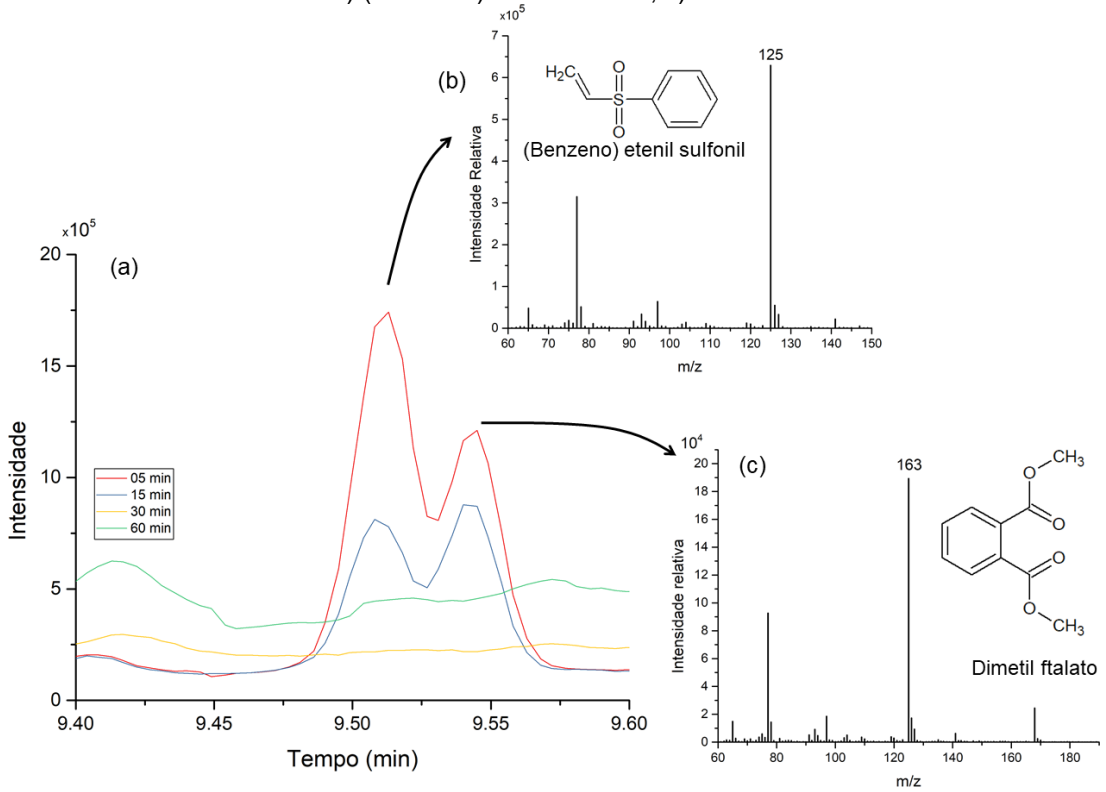
Na Figura 39 são apresentados os resultados qualitativos referentes aos subprodutos determinados nos ensaios da condição ótima da ozonização e da oxidação com persulfato de sódio. Durante a corrida cromatográfica, mais precisamente no tempo de retenção entre 9,40 a 9,60 min, tanto para ozonização quanto para o persulfato de sódio puderam ser observados os picos referentes ao benzeno etenil sulfonil

Figura 39 - Análise cromatográfica para a condição ótima no processo de ozonização (a) cromatograma, (b) espectro de massa do subproduto formado



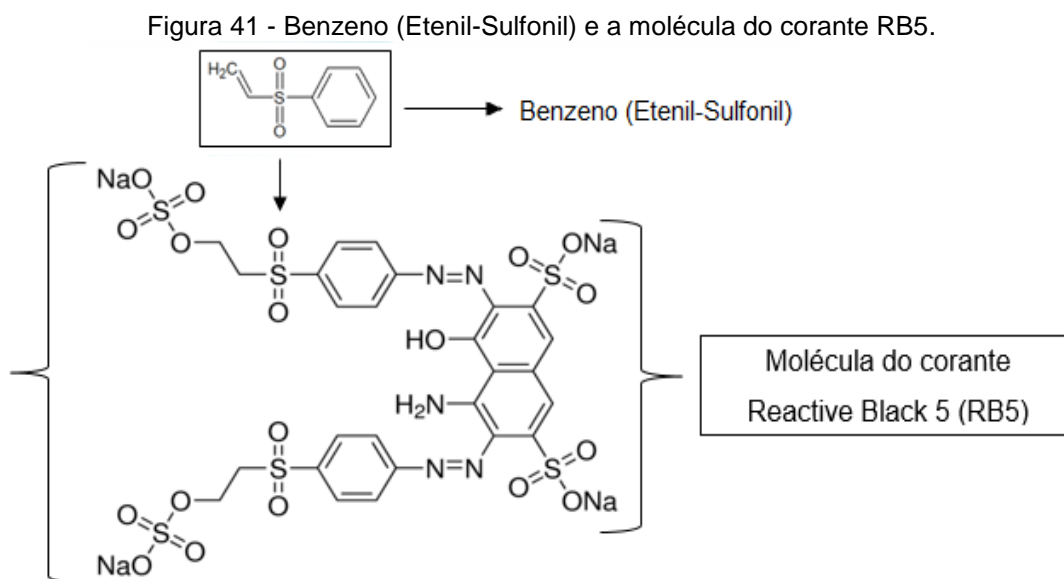
Fonte: autoria própria, 2019.

Figura 40 - Análise cromatográfica qualitativa para oxidação com persulfato de sódio. Espectro de massa b) (Benzeno) Etenil sulfonil, c) Dimetil ftalato.



Fonte: autoria própria, 2019.

A estrutura do composto identificado foi atribuída a partir do padrão de fragmentação, ou seja o benzeno etenil sulfonil pode ser considerado subproduto de degradação do corante RB 5 devido a semelhança entre os grupos sulfônicos presentes no subproduto (Figura 41).



Fonte: autoria própria, 2019.

Na Figura 40 (oxidação com persulfato de sódio) também foi possível verificar um pico referente ao ftalato de dimetila no tempo de retenção de 9,55 min. Essa substância é oriunda de plásticos e não da oxidação do corante. A presença desta substância pode ter ocorrido devido à liberação de compostos ftálicos presentes no plástico do recipiente em que as amostras foram condicionadas.

Foi possível verificar o benzeno etenil sulfonil nas amostras com 5 min e diminuição no pico para as amostras em 15 min. Após 15 min não foram verificados picos representando tal poluente. Neste estudo não foi possível verificar outros subprodutos, o que pode ser explicado pela utilização de uma coluna apolar para a eluição das amostras. Nas corridas cromatográficas com injeção por *head-space* também não foi possível verificar a presença de compostos orgânicos voláteis oriundos da degradação do corante RB 5.

Lade *et al.* (2015) estudaram a descoloração quase que total de 50 mg L⁻¹ do corante azo têxtil C.I. Azul reativo 172 (RB 172) com a bactéria *P. rettgeri* em 20 h de tratamento. Os ensaios de descoloração foram realizados em erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de cultura de *P. rettgeri* da linhagem HSL1 pré-enriquecida. Os autores identificaram os metabólitos 4- (etenilsulfonil) anilina e 1-amino-1- (4-aminofenil) propan-2-ona formados na descoloração do RB 172 por CG-MS.

Venkatesh *et al.* (2015) também estudaram a formação de subprodutos durante a ozonização de três corantes *Acid Red 14*, *Congo Red* e *Reactive Black 5*. As análises foram feitas por cromatografia iônica e foram identificados fluoreto, cloreto, sulfato, nitrato e oxalato como principais subprodutos da oxidação durante 30 min de ozonização no caso de todos os corantes. A formação de intermediários e produtos finais de corantes por ozonização depende da sua estrutura química (MASCOLO *et al.*, 2002; PERKINS *et al.*, 1999).

4.7 OXIDAÇÃO COM PERSULFATO DE SÓDIO E OZONIZAÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLACK 5.

Pela Tabela 31 pode-se observar os resultados de eficiência de remoção do corante RB 5 para condição ótima determinada pela estatística nos tratamentos de ozonização e oxidação com persulfato de sódio.

Tabela 31 – Eficiências de remoção do corante RB 5 nos tratamentos oxidativos: ozonização e persulfato de sódio.

Tempo (min)	E% (O ₃)	E % (PS)
0	0	0
3	34	46
6	77	70
9	86	77
12	89	86
15	94	92
20	94	97
25	96	98
30	99	99
35	99	100
40	100	100
45	100	100
50	100	100
55	100	100
60	100	100

Legenda: E%(O₃): Eficiência de remoção por ozonização, E%(PS): Eficiência de remoção por persulfato de sódio.

Fonte: autoria própria, 2019.

De acordo com a Tabela 31 pode-se notar que ambos os tratamentos foram eficientes na degradação do corante RB 5 com eficiências de remoção acima de 90% nos primeiros 15 minutos de tratamento e 100% ao final de 60 minutos de tratamento.

Nos dois processos oxidativos o subproduto encontrado, benzeno etenil sulfonil, foi degradado ao final de 60 minutos. Dessa forma é possível afirmar que tanto a ozonização quando a oxidação por persulfato de sódio podem ser aplicados com objetivo de degradação do corante Reactive Black 5.

Trevizani *et al.* (2019) estudaram a aplicação de ozônio em efluente têxtil bruto (antes de passar pela estação de tratamento) e em efluente têxtil tratado (na saída da estação de tratamento).

Os autores obtiveram eficiências 85% em 5 horas de ozonização e 100% em 2 horas de remoção para o efluente bruto e tratado respectivamente. Dentro deste contexto a utilização de ozônio em efluentes industriais têxteis é mais viável como um tratamento de polimento podendo ser aplicado ao final da estação de tratamento.

A geração de ozônio deve ser feita no local de aplicação e acaba não sendo muito utilizada pelo alto custo e maiores dificuldades de manutenção dos geradores de ozônio.

A oxidação com persulfato de sódio também é um método viável para tratamento de solos e efluentes, de forma que a ativação do PS por calor pode ser utilizada na mineralização de corantes de degradação de matéria orgânica (GHAUCH, *et al.* 2007).

Ambos os processos são eficientes em tratamentos oxidativos, porém a aplicação do persulfato de sódio em se torna mais viável que a ozonização devido a sua alta solubilidade em água, fácil transporte, diversas formas de ativação e baixo custo (LAU, *et al.* 2007).

Dessa forma, quando comparado com o ozônio o persulfato de sódio se torna mais atrativo para aplicação na oxidação química, e já é utilizado em tratamento de efluentes e solos, como é o caso da empresa GEOAMBIENTE® que, dentre outras aplicações, utiliza esse oxidante em remediações ambientais como recuperação de aquíferos freáticos e solos contaminados com compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs).

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na oxidação do corante RB 5 por ozonização e persulfato de sódio foi possível concluir que:

- A eficiência de remoção do corante RB 5 pelo processo de ozonização foi superior a 90% nas condições impostas de variação do pH e da vazão de entrada de O_3 e em todos os pontos de coleta ao final dos 60 minutos de tratamento.
- De acordo com os resultados obtidos na análise estatística em 6 minutos de tratamento por ozonização, verificou-se maior eficiência de remoção da corante RB 5 com aumento do pH e da vazão de O_3 (par ótimo pH 11,30 e vazão de O_3 de $14,31 \text{ L min}^{-1}$).
- De acordo com os testes estatísticos aplicados para os resultados em 60 min da oxidação com persulfato de sódio, verificou-se que os fatores que influenciaram de forma significativa na remoção do corante RB 5 foram temperatura, concentração inicial do persulfato de sódio e a interação pH x temperatura. Desta forma pode-se concluir que quanto maior a temperatura e a concentração do persulfato de sódio, melhores eficiências de remoção deste corante.
- O modelo cinético de 1ª ordem se ajustou melhor aos dados da ozonização e da oxidação com persulfato de sódio, com pequena diferença entre a constante cinética da oxidação com persulfato de sódio ($k = 0,1798 \text{ min}^{-1}$) e da ozonização ($k = 0,1358 \text{ min}^{-1}$).
- Com relação as análises de metais, não ocorreu liberação de ferro e níquel para o meio, ou seja, a resistência de ferro não influenciou na ativação do persulfato de sódio.
- A presença do benzeno etenil-sulfonil foi observada como produto intermediário da oxidação do corante RB 5 em ambos os processos de tratamento.
- Ambos os tratamentos são eficientes na remoção do corante RB5, porém persulfato de sódio se torna mais atrativo para aplicação na oxidação química..

REFERÊNCIAS

ABIQUIM-**Associação Brasileira de Indústria Química. Corantes e pigmentos.**

Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acessado em 03/05/2014

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira 2009. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/>>. Acesso em: março 2014

ABNT, NBR. 12713. **Ecotoxicologia aquática–toxicidade aguda–método de ensaio com *Daphnia spp* (Cladocera, Crustacea)**, 2004.

ABRAHAM, T. E.; SENAN, R. C.; SHAFFIQU, T. S.; ROY, J. J.; POULOSE, T. P.; THOMAS, P. P. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnology progress**, v. 19, n. 4, p. 1372-1376, 2003.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 4, p. 264-273, 2005.

ANIPSITAKIS, G. P., DIONYSIOU, D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 13, p. 3705-3712, 2004

APHA (1998). **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.

ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, R. P. A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações. Editora Rima. São Paulo, São Carlos. 478p**, p. 117-147, 2006.

ARAÑA, J.; ZERBANI, D.; MELIÁN, J. H.; SOUSA, D. G.; DÍAZ, O. G.; RODRÍGUEZ, J. D. Effect of additives in photocatalytic degradation of commercial azo dye Lanaset Sun Yellow 180. **Photochemical e Photobiological Sciences**, v. 12, n. 4, p. 703-708, 2013.

ARMAROLI, J. G. **Nova abordagem de ozonizadores para tratamento de água e esgoto por descarga corona.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.
assays. **Clean Technology. Environmental.**v 17, 709-720, 2015

ASGARI, G., AKBARI, S., MOHAMMADI, A. M. S., POORMOHAMMADI, A., RAMAVANDI, B. Preparation and catalytic activity of bone-char ash decorated with MgO-FeNO₃ for ozonation of reactive black 5 dye from aqueous solution: Taguchi optimization data. **Data in brief**, v. 13, p. 132-136, 2017.

ASSIRATI, D. M. **Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola**. 2005. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual de Campinas–UNICAMP, Campinas, 152p.

AVEIRO, L. R., DA SILVA, A. G. M., CANDIDO, E. G., ANTONIN, V. D. S., PARREIRA, L. S., PAPAI, R., SANTOS, M. C. D. Application and stability of cathodes with manganese dioxide nanoflowers supported on Vulcan by Fenton systems for the degradation of RB5 azo dye. **Chemosphere**, v. 208, p. 131-138, 2018.

AZEVEDO, E. B. **Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino**. Rio de Janeiro, 2003.

BABLON, G.; BELLAMY, W. D.; BILLEN, G.; BOURBIGOT, M. M.; DANIEL, B.; VENTRESQUE, C. Practical application of ozone: principles and case studies. **Ozone in water treatment: application and engineering**, p. 569, 1991.

BAENA-NOGUERAS, R. M., GONZÁLEZ-MAZO, E., LARA-MARTÍN, P. A. Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation. **Science of the total environment**, v. 590, p. 643-654, 2017

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C. H. L.; MATIAS, W. G.; LOPES, E. B. Avaliação da toxicidade Aguda de efluentes de uma indústria textil utilizando *Daphnia Magna*, *Poecilia reticulata* e *Vibrio fisheri* como bioindicadores. **Ecotoxicologia, Perspectivas para o século XXI**. Rima, São Paulo, São Carlos. 576p, p. 365-377, 2000.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Water research**, v. 35, n. 4, p. 1077-1085, 2001.

Benincá, C., Charao Boni, E., Gonçalves, F. F., Primel, E. G., Freire, F. B., Zanoelo, E. F. Photo-fenton and UV photo degradation of naphthalene with zero-and two-valent iron in the presence of persulfate. **Chemical Engineering Communications**, 2019, 206.1: 1-11.

BENNEDSEN, L. R., MUFF, J., SØGAARD, E. G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. **Chemosphere**, v. 86, n. 11, p. 1092-1097, 2012.

BENVENUTI, J. **Estudo de caso de avaliação da eficiência do tratamento biológico de lodos ativados**. 2013.

BILIŃSKA, L., BLUS, K., GMUREK, M., E LEDAKOWICZ, S. Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 992-1001, 2019.

BILINSKA, L., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Application of advanced oxidation technologies for decolorization and mineralization of textile wastewaters. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, n. 2, p. 185-194, 2015.

BILIŃSKA, L., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs—Biodegradability, toxicity and cost assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 550-559, 2016.

BILIŃSKA, L., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 420-428, 2017.

BOCCI, V. Ozone as a bioregulator. Pharmacology and toxicology of ozonotherapy today. **Journal of biological regulators and homeostatic agents**, v. 10, n. 2-3, p. 31-53, 1996.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W.; DE SANEAMENTO AMBIENTAL, C. D. T. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. In: **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. Cetesb, 1979.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 430**: condições e padrões de lançamento de efluentes. Ministra Izabella Teixeira. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2011. 8 p.

BRASIL. Lei nº 9433, de 8 de Janeiro de 1997, Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial**, 1997.

BURATINI, S. V.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 73, n. 5, p. 878-882, 2004.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 99, p. 548-560, 2013.

BYBERG, R., COBB, J.; MARTIN, L. D.; THOMPSON, R. W.; CAMESANO, T. A.; ZAHRAA, O.; PONS, M. Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p. 3570-3581, 2013.

CAI, C., ZHANG, H., ZHONG, X., HOU, L. **Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water**. *Water research*, v. 66, p. 473-485, 2014

CARRIÈRE, J.; JONES, J. P.; BROADBENT, A. D. **Decolorization of textile dye solutions**. 1993.

CASTRO, F. D., BASSIN, J. P., DEZOTTI, M. Treatment of a simulated textile wastewater containing the Reactive Orange 16 azo dye by a combination of ozonation and moving-bed biofilm reactor: evaluating the performance, toxicity, and oxidation by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6307-6316, 2017.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CAVALCANTI, L. F. N.; LAGO, R. M.; LEÃO, M. M. D.; POS, W. H. Degradação de corantes reativos da indústria têxtil através do processo ozônio/ultravioleta. In: **Saneamento ambiental: desafio para o século 21**. ABES, 2001. p. 1-10.

CHAGAS, E. P.; DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*, **Enzyme and Microbial Technology**, v.29, p.473-477, 2001.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; BASU, J. K.; DASGUPTA, S. Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving adsorption and nanofiltration. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 73-85, 2005.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. Use of Fenton Reagent to improve organic Chemical Biodegradability. **Water Research**. Vol. 35, n. 4, p. 1047 – 1051, 2001.

CHANG, J. S.; LAWLESS, P. A.; YAMAMOTO, T. Corona discharge processes. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 19, n. 6, p. 1152-1166, 1991.

CHEN, W. S., HUANG, C. P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate. **Chemosphere**, v. 125, p. 175-181, 2015.

CHEN, W. S., JHOU, Y. C., HUANG, C. P. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 166-172, 2014.

CHENGALROYEN, M. D., DABBS, E. R. The microbial degradation of azo dyes: minireview. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 29, n. 3, p. 389-399, 2013.

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WEN, T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.
CHIANG, P.C.; KO, Y.W.; LIANG, C.H.; CHANG, E.E. (1999) Modeling an ozone bubble column for predicting its disinfection efficiency and control of DBP formation. *Chemosphere*, v. 39, n. 1, p. 55-70

CHOU, Y. C., LO, S. L., KUO, J., YE, H. C. J. Microwave-enhanced persulfate oxidation to treat mature landfill leachate. **Journal of hazardous materials**, v. 284, p. 83-91, 2015

CHU, W.; MA, C. W. Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials. **Chemosphere**, v. 37, n. 5, p. 961-974, 1998.

CHUNG, K. T.; STEVENS, S. E. Degradation azo dyes by environmental microorganisms and helminths. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 2121-2132, 1993.

COLINDRES, P.; YEE-MADEIRA, H.; REGUERA, E. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. **Desalination**, México, v. 258, n. 1-3, p.154-158, ago. 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 357**: Classificação dos corpos de água. Ministra Marina Silva. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, 2005. 23 p.

CORAL, L. A. **Avaliação da Pré ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas**. 215 f. Tese de doutorado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M.; ESPINDOLA, E. L. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTANZA, J., OTAÑO, G., CALLAGHAN, J., PENNELL, K. D. PCE oxidation by sodium persulfate in the presence of solids. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 24, p. 9445-9450, 2010.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresour. Technol.** 97, 1061-1089, 2006.

CSÉFALVAY, E.; NÖTHE, T.; MIZSEY, P. Modelling of wastewater ozonation determination of reaction kinetic constants and effect of temperature. **Chemical Engineering**, v. 51, n. 2, p. 13-17, 2007.

CHRISTIE, R. **Colour chemistry**. Royal Society of Chemistry, 2014.

DA CONCEIÇÃO, V. M., FREIRE, F. B. Descoloração de efluente têxtil sintético em reator uasb seguido de adsorção em bagaço de cana-de-açúcar. **Revista tecnológica**, v. 1, n. 22, p. 109-122, 2013.

DA COSTA, D. I. M. **Degradação de um corante azo em solução aquosa mediante persulfato ativado com ferro**. 2013. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Químicas da Universidade Complutense de Madrid.

DAYARAM, P.; DASGUPTA, D. Decolorisation of synthetic dyes and textile wastewater using *Polyporus rubidus*. **J. Environ. Biol.** Vol.29 (6), pp 831 – 836, 2008.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**. 2005. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K.. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 571, p.643-657, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 269, 2016

DO MEIO AMBIENTE, C. P. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. CPRH, 2001.

DOMINGUES, D. F.; BERTOLETTI, E. Seleção, manutenção e cultivo de organismos aquáticos. **Ecotoxicologia Aquática-princípios e aplicações**. 1ª ed. São Carlos: Editora Rima, p. 153-184, 2006.

DRZEWICZ, P., PEREZ-ESTRADA, L., ALPATOVA, A., MARTIN, J. W., GAMAL EL-DIN, M. Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 16, p. 8984-8991, 2012.

EATON, Andrew D.; CLESCERI, Lenore S.; RICE, Eugeni W.; GREENBERG, Arnold. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation.

EIPPC – EUROPEAN INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL, **Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques for the textiles industry**, Joint Research Centre, European Commission, Seville, Spain, 626 p, 2003.

ERDEMOGLU, S.; AKSU, S.K.; SAYILKAN, F.; IZGI, B.; ASILTURK, M.; SAYILKAN, H.; FRIMMEL, F.; GUÇER, S. photocatalytic degradation of congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n.3, p. 469-476, 2008.

EREN, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 127-141, 2012.

ERSHOV, B. G.; MOROZOV, P. A. Decomposition of ozone in water at pH 4-8. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 81, n. 11, p. 1895-1898, 2008.

FANG, G., GAO, J., DIONYSIOU, D. D., LIU, C., ZHOU, D. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. **Environmental science and technology**, v. 47, n. 9, p. 4605-4611, 2013.

FARAG, H. K., ABOELENIN, R. M., FATHY, N. A. Photodegradation of methyl orange dye by ZnO loaded onto carbon xerogels composites. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 4-12, 2017.

FARIA, D. A.; URRICHI, W. M. I.; OTANI, C.; MASSI, M. **Efeitos na turbidez, cor, pH, Fe e Mn da aplicação de ozônio (O₃) em água de abastecimento**. In: XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande, 2005.

FLOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.

FUH, M. R.; CHIA, K. J. **Determination of sulphonated azo dyes in food by ion-pair liquid chromatography with photodiode array and electrospray mass spectrometry detection**, *Talanta*, v.56, p.663-671, 2002.

FURMAN, O. S., TEEL, A. L., WATTS, R. J. Mechanism of base activation of persulfate. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 16, p. 6423-6428, 2010.

GÄHR, F.; HERMANUTS, F.; OPPERMANN, W. "Ozonation- An Important Technique to Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment", **Water Science e Technology**, v. 30, n. 3, p. 255-263, 1994.

GALDEANO, M. C., WILHELM, A. E., GOULART, I. B., TONON, R. V., FREITAS-SILVA, O., GERMANI, R., CHÁVEZ, D. W. H. Effect of water temperature and pH on the concentration and time of ozone saturation. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, 2018.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 47-56, 2001.

GAO, M., ZENG, Z., SUN, B., ZOU, H., CHEN, J., SHAO, L. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 190-197, 2012.

GAO, Y. Q., GAO, N. Y., DENG, Y., YIN, D. Q., ZHANG, Y. S. Degradation of florfenicol in water by UV/Na₂S₂O₈ process. **Environmental science and pollution research**, v. 22, n. 11, p. 8693-8701, 2015.

GARG, V. K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: **a timber industry waster**. Índia, p. 243 – 250, Março 2004.

GARRIDO, R. J. A redefinição do papel do Estado e a implicação da nova política de recursos hídricos para os setores de águas e energia elétrica. **Revista Econômica do Nordeste**, 2003.

GHAUCH, A., TUQAN, A. M., KIBBI, N. Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: a kinetics study. **Chemical engineering journal**, v. 197, p. 483-492, 2012

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GIROTTI, S.; FERRI, E. N.; FUMO, M. G.; MAIOLINI, E. Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria. **Analytica Chimica Acta**, v. 608, n. 1, p. 2-29, 2008.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water - A practical guide to understanding ozone and its application**. Weinheim - Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2000.

GRABOWSKI, L. R. **Pulsed corona in air for water**, 2006. 127 f. Tese (Doutorado)-Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006.

GRAÇA, C. A. L. Degradation of Persistent Pesticides via Advanced Oxidation and Reductive Processes. 2017.

GRAÇA, C. A., FUGITA, L. T., DE VELOSA, A. C., TEIXEIRA, A. C. S. Amicarbazone degradation promoted by ZVI-activated persulfate: study of relevant variables for practical application. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5474-5483, 2018.

GRASSI, E.; SCODELLER, P.; FILIEL, N.; CARBALLO, R.; LEVIN, L. Potential of *Trametes trogii* culture fluids and its purified laccase for the decolorization of different types of recalcitrant dyes without the addition of redox mediators. **International Biodeterioration e Biodegradation**, v. 65, n. 4, p. 635-643, 2011.

GREGORY, P. Classification of dye by chemical structures. In: WARING, D., HALLAS, G. (eds) **The Chemistry and Application of Dyes**: Plenum Press, New York, 1990.

GOULDEN, P. D.; ANTHONY, D. H. J.. Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 50, n. 7, p.953-958, jun. 1978. American Chemical Society (ACS).

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, **Química Nova**, v. 23 n.1, p.71-78, 2000.

GUTIERREZ, M. F.; PAGGI, J. C.; GAGNETEN, A. M. Microcrustaceans escape behavior as an early bioindicator of copper, chromium and endosulfan toxicity. **Ecotoxicology**, v. 21, n. 2, p. 428-438, 2012.

HALLI, P. *et al.* Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 164, p.265-276, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.212>.

HAO, F., GUO, W., WANG, A., LENG, Y., LI, H. Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 554-558, 2014.

HART, E. Reciclagem de Água, um Programa Economicamente Viável e Tecnicamente Inovativo. **Química Têxtil**, p.07-10, 1994.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L.; LIN, E. Emerging energy-efficiency and CO₂ emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6220-6238, 2012.

HASSAAN, M. A., EL NEMR, A., MADKOUR, F. F. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, n. 1, p. 11-19, 2017.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica-UV/H₂O₂-para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175. Tese (Doutor em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico- Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 7, n.1 e 2, p. 30-36, 2002.

HAYON, E., TREININ, A., WILF, J. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂-, SO₃-, SO₄-, and SO₅-radicals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 1, p. 47-57, 1972.

HE, X., MEZYK, S. P., MICHAEL, I., FATTA-KASSINOS, D., DIONYSIOU, D. D. Degradation kinetics and mechanism of β -lactam antibiotics by the activation of H₂O₂ and Na₂S₂O₈ under UV-254 nm irradiation. **Journal of hazardous materials**, v. 279, p. 375-383, 2014.

HE, Z., SONG, S., ZHOU, H., YING, H., CHEN, J. Cl Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 3, p. 298-304, 2007.

HEYMANN, E. Textile and Clothing Industry – Innovation and Internationalisation as Success Factors. **Deutsche Bank Research**. 2011.

HOIGNE, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, v. 10, n. 5, p. 377-386, 1976.

HOUSE, D. A_. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. **Chemical reviews**, v. 62, n. 3, p. 185-203, 1962.

HU, M. R.; CHAO, Y. P.; ZHANG, G. Q.; XUE, Z. Q.; QIAN S. Laccase-mediator system in the decolorization of different types of recalcitrant dyes. **Journal of industrial microbiology e biotechnology**, v. 36, n. 1, p. 45-51, 2009.

HUANG, K. C., COUTTENYE, R. A., HOAG, G. E. George E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). **Chemosphere**, v. 49, n. 4, p. 413-420, 2002.

HUANG, K. C., ZHAO, Z., HOAG, G. E., DAHMANI, A., BLOCK, P. A. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 551-560, 2005.

HUSSAIN, I., ZHANG, Y., HUANG, S. Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution. **Rsc Advances**, v. 4, n. 7, p. 3502-3511, 2014.
IKE, I. A., LINDEN, K. G., ORBELL, J. D., DUKE, M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 338, p. 651-669, 2018.

IRANIFAM, M.; ZAREI, M.; KHATAEE, A.R. Decolorization of C.I. Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, Tabriz, v. 659, n. 1, p.107-112, 1 ago. 2011.

JADHAV, S.B., CHOUGULE, A.S., SHAH, D.P., PEREIRA, C.S., JADHAV, J.P. Application of response surface methodology for the optimization of textile effluent biodecolorization and its toxicity perspectives using plant toxicity, plasmid nicking **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 10-17, 2009.

JI, Y., DONG, C., KONG, D., LU, J., ZHOU, Q. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 45-54, 2015.

JI, Y., FERRONATO, C., SALVADOR, A., YANG, X., CHOVELON, J. M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 800-808, 2014

JOHNSON, R. L., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. O. B. Persulfate persistence under thermal activation conditions. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 24, p. 9350-9356, 2008

JONSTRUP, M., KUMAR, N., MURTO, M.,MATTIASSON, B. Sequential anaerobic–aerobic treatment of azo dyes: decolourisation and amine degradability. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 339-346, 2011.

KALLIALA, E., TALVENMAA, P. Environmental profile of textile wet processing in Finland. **Journal of Cleaner Production**, v. 8, n. 2, p. 143-154, 2000.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 82f. Dissertação (Mestrado em engenharia de recursos hídricos e ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural science**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—A review. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KIMURA, I. Y., GONÇALVES JR, A. C., STOLBERG, J., LARANJEIRA, M. C., FÁVERE, V. D. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). **Chemosphere**, v. 46, n. 1, p. 109-113, 2002.

KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3055-3059, 1951.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; DRIOLI, E. **Membrane Technology: Membranes for Water Treatment**. 4. ed. Kingdom Of Saudi Arabia: Wiley-vch, 2010. 229 p.

KOLTUNIEWICZ, A. B.; DRIOLI, E. Membranes in clean technologies. **Membranes**, v. 31, p. 3.1, 2008.

KORDKANDI, S. A.; FOROUZESH, M. Application of full factorial design for methylene blue dye removal using heat-activated persulfate oxidation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2597-2604, 2014

KÖRLÜ, A. Use of Ozone in the Textile Industry. In: Textile Industry and Environment. **IntechOpen**, 2018.

KOSEOGLU-IMER, D. Y. The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater. **Desalination**, v. 316, p. 110-119, 2013.

KUNZ, A., REGINATTO, V., DURÁN, N. Combined treatment of textile effluent using the sequence Phanerochaete chrysosporium—ozone. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 281-287, 2001.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; SAMIL, A.; ERBIL, M. Detection of double bond-ozone stoichiometry by an iodimetric method during ozonation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1, p. 410-416, 2010.

KUSIC, H., PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., LONCARIC BOZIC, A. Iron-activated persulfate oxidation of an azo dye in model wastewater: influence of iron activator type on process optimization. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 6, p. 454-463, 2010.

LADE, H., GOVINDWAR, S., PAUL, D. Low-cost biodegradation and detoxification of textile azo dye CI reactive blue 172 by Providencia rettgeri strain HSL1. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment: Application and engineering**. Michigan: Lewis Publishers, 1991. 298 p.

LAPOLLI, F.; SANTOS, L. F.; HASSEMER, M. E. N.; AISSE, M. M.; PIVELI, R. P. Desinfecção de Efluentes Sanitários por Meio da Ozonização. In: **Desinfecção de Efluentes Sanitários, Remoção de Organismos Patógenos e Substâncias Nocivas. Aplicações para Fins Produtivos como Agricultura, Aquicultura e Hidroponia**. Projeto PROSAB, 5º cap. 438 p. 1ª ed. Rio de Janeiro> ABES, RiMa, 2003.

LAROUK, S., OUARGLI, R., SHAHIDI, D., OHLUND, L., SHIAO, T. C., CHERGUI, N., ... AZZOUZ, A. Catalytic ozonation of orange-G through highly interactive contributions of hematite and SBA-16—To better understand azo-dye oxidation in nature. **Chemosphere**, v. 168, p. 1648-1657, 2017.

LATIMER, W. M. Oxidation potentials 2nd ed. 1 rentice Hall. **New York**, 1952.

LAU, T. K., CHU, W., GRAHAM, N. J. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S2O82-: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 2, p. 613-619, 2007.

LE, C., WU, J. H., LI, P., WANG, X., ZHU, N. W., WU, P. X., YANG, B. Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 3, p. 754-759, 2011

LEE, Y., LO, S., KUO, J., HSIEH, C. Decomposition of perfluorooctanoic acid by microwaveactivated persulfate: Effects of temperature, pH, and chloride ions. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 17-25, 2012

LEDAKOWICZ, S., ŻYŁŁA, R., PAŹDZIOR, K., WRĘBIAK, J., & SÓJKA-LEDAKOWICZ, J. Integration of ozonation and biological treatment of industrial wastewater from dyehouse. **Ozone: Science & Engineering**, v. 39, n. 5, p. 357-365, 2017.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2000.

LI, H., WAN, J., MA, Y., WANG, Y. Reaction pathway and oxidation mechanisms of dibutyl phthalate by persulfate activated with zero-valent iron. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 889-897, 2016.

Liang, C., Guo, Y. Y. Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate. **Environmental science & technology**, 2010, 44.21: 8203-8208.

LIANG, C., LEE, I. L., HSU, I. Y., LIANG, C. P., LIN, Y. L. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. **Chemosphere**, v. 70, n. 3, p. 426-435, 2008.

LIANG, C., SU, H. W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2009, v. 48, n.11, p. 5558-5562.

LIANG, C., WANG, Z. S., BRUELL, C. J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. **Chemosphere**, v. 66, n. 1, p. 106-113, 2007

LIN, C. C., WU, M. S. UV/S₂O₈²⁻ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 85, p. 209-215, 2014.

LIN, S. H.; LIN, C. M. Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation. **Water Research**. v.27, n.12, p.1743-1748, 1993.

LIN, X., MA, Y., WAN, J., WANG, Y., LI, Y. Efficient degradation of Orange G with persulfate activated by recyclable FeMoO₄. **Chemosphere**, v. 214, p. 642-650, 2019.

LÓPEZ, A.; BENDELKACEM, H.; PIC, J.S.; DEBELLEFONTAINE, H. Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 7, p. 649-655, 2007.

LUQUE, R.; LAM, F. L.. Sustainable Catalysis: Energy-efficient Reactions and Applications. John Wiley & Sons, 2018.

MA, M.; TONG, Z.; WANG, Z.; ZHU, W. Acute Toxicity Bioassay Using the Freshwater Luminescent Bacterium *Vibrio-qinghaiensis* sp. Nov. — Q67. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 62, n. 3, p. 247-253, 1999.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MARTINS, A. D. O.; CANALLI, V. M.; AZEVEDO, C. M.; PIRES, M. Degradation of pararosaniline (CI Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2, p. 227-234, 2006.

MARTINS, G. B. H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MARTINS, J.; TELES, L. O.; VASCONCELOS, V. Assays with *Daphnia magna* and *Danio rerio* as alert systems in aquatic toxicology. **Environment International**, v. 33, n. 3, p. 414-425, 2007.

MASCOLO, G., LOPEZ, A., BOZZI, A., & TIRAVANTI, G. By-products formation during the ozonation of the reactive dye Uniblu-A. **Ozone: science & engineering**, v. 24, n. 6, p. 439-446, 2002.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental science e technology**, v. 28, n. 4, p. 180A-185A, 1994.

MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI E. J.; STANITSKI C. L. **Princípios de Química**. 6. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1990.

MATZEK, L. W., CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178-188, 2016.

MELO, A. R. **Otimização do Reuso de Água em Lavadores Contínuos da Indústria Têxtil**. 204 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MENDES, R.C.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R.T. (2015) Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015

MENDONÇA, E.; PICADO, A.; PAIXÃO, S. M.; SILVA, L.; CUNHA, M. A.; LEITÃO, S.; BRITO, F. Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater treatment plants: Case study in Portugal. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 2, p. 665-670, 2009.

MILTNER, R. J.; SHUKAIRY, H. M.; SUMMERS, R. S. Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment. **Journal (American Water Works Association)**, p. 53-62, 1992

MOGHADDAM, S. K., RASOULIFARD, M., VAHEDPOUR, M., ESKANDARIAN, M. Removal of tylosin from aqueous solution by UV/nano Ag/S 2 O 8 2- process: Influence of operational parameters and kinetic study. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 9, p. 1577-1581, 2014

MONARCA, S.; FERETTI, D.; COLLIVIGNARELLI, C.; GUZZELA, L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, Z.; PEDRAZZANI, R. The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4261-4269, 2000.

MORA, V. C.; MADUEÑO, L.; PELUFFO, M.; ROSSO, J. A.; DEL PANNO, M. T.; MORELLI, I. S. Remediation of phenanthrene-contaminated soil by simultaneous persulfate chemical oxidation and biodegradation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 12, p. 7548-7556, 2014.

MORALI, E. K., UZAL, N., YETIS, U. Ozonation pre and post-treatment of denim textile mill effluents: Effect of cleaner production measures. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1-9, 2016.

MUTHUKUMAR, M.; SELVAKUMAR, N.; VENKATA, R. J. Effect of dye structure on decolouration of anionic dyes by using ozone. In: **Proceedings of the 15th Ozone World Congress of International ozone Association**. 2001. p. 410-421.

NAPOLEÃO, D. C., ZAIDAN, L. E. M. C., DE ALMEIDA SALGADO, J. B., DE LIMA SALES, R. V., DA SILVA, V. L. Degradação do contaminante emergente paracetamol empregando processos oxidativos avançados. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 19, n. 3, p. 725-734, 2015.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1, p. 27-42, 2010.

NIE, M., YANG, Y., ZHANG, Z., YAN, C., WANG, X., LI, H., DONG, W. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, 2014, 246: 373-382.

NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435-442, 1996.

OH, S. Y., KANG, S. G., CHIU, P. C. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 16, p. 3464-3468, 2010.

OH, S. Y., KIM, H. W., PARK, J. M., PARK, H. S., YOON, C. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 1, p. 346-351, 2009.

OLIVEIRA, A. C. B.; OLIVEIRA, C. R. S.; SOUZA, F. A.; SOUZA, F. P. **Lesportiff Indústria de Tecidos: Projeto Industrial Preliminar**. 171f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Textil) –Universidade Estadual de Maringá, Goioerê, 2009.

OLIVEIRA, D. P. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais-um estudo de caso**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2005

ORNELAS, A.; AISSE, M. M. **Utilização do ozônio no tratamento de efluentes: investigação experimental da taxa real de produção de ozônio**. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental. Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2004.

PARASKEVA, P.; GRAHAM, N. J. D. Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality. **Desalination** 186, p. 47–56, 2005.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA publishing, 2004.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. Toxicity assessment of organic pollutants: reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*. **Toxicology in Vitro**, v. 22, n. 7, p. 1806-1813, 2008.

PASQUALINI, L. N. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 144p. 2010.

PATIL, D. B.; SHARMA, A. R.. Study on the Corrosion Kinetics of Iron in Acid and Base Medium. **E-journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.358-362, 2011. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/294792>.

PATIL, N. N., SHUKLA, S. R. Degradation of Reactive Yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 314-327, 2015

PATZA, E. **Aplicação de modelos matemáticos para definição de parâmetros hidráulicos e cinéticos de tanques sépticos**. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

PAŹDZIOR, K.; WRĘBIAK, J.; KLEPACZ-SMÓŁKA, A., GMUREK, M.; BILIŃSKA, L.; KOS, L. E LEDAKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 166-173, 2017.

PENG, R. Y.; FAN, H. J. Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. **Dyes and pigments**, v. 67, n. 2, p. 153-159, 2005.

PÉREZ-URQUIZA, M.; BELTRÁN, J. L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods. **Journal of Chromatography A**, v. 917, n. 1, p. 331-336, 2001.

PERKINS, W. S. (1999). Oxidative Decolorization of Dyes in Aqueous Medium. **Textile Chemist & Colorist & American Dyestuff Reporter**, v. 1, n. 4, 1999.

PEYTON, G. R.; GLAZE, W. H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous zone. **Environmental science e technology**, v. 22, n. 7, p. 761-767, 1988.

PETRI, B.G., WATTS, R.J., TEEL, A.L., HULING, S.G., BROWN, R.A. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: **In situ chemical oxidation for groundwater remediation**. Springer, New York, NY, 2011. p. 33-88.

PIRKARAMI, A., OLYA, M. E. Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. S179-S186, 2017.

PROGRAMA, DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO. PROSAB. Processo de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. **São Carlos: ABES**, 2001.

QI, C., LIU, X., ZHAO, W., LIN, C., MA, J., SHI, W., XIAO, H. Degradation and dechlorination of pentachlorophenol by microwave-activated persulfate. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 6, p. 4670-4679, 2015.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 110 f. Tese (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RAHCHAMANI, J.; MOUSAVI, H. Z.; BEHZAD, M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification Desalination**, v. 267, p. 256-260, 2010.

RANGABHASHIYAM, S., ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2013.

RAO, Y. F., QU, L., YANG, H., CHU, W. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. **Journal of hazardous materials**, v. 268, p. 23-32, 2014

REGENESIS. **Principles of chemical oxidation technology for the remediation of groundwater and soil**. RegenOx™ design and application manual – Versão 2, 2007.

RIBEIRO, M. C. M., STARLING, M. C. V., LEÃO, M. M. D., DE AMORIM, C. C. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6165-6175, 2017.

RICE, R. G., BOLLYKY, L. J., e LACY, W. J. **Analytical aspects of ozone treatment for water and wastewater**. International Ozone Assoc., 1986.

RICE, R. G.; ROBSON, C. M.; MILLER, G. W.; HILL, A. G. Uses of ozone in drinking water treatment. **Journal (American Water Works Association)**, p. 44-57, 1981.

ROBINSON, T.; MULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROSA, J. M. **Efluentes no beneficiamento têxtil: reutilização do efluente tratado via fotocatalise homogênea UV/H₂O₂ no tingimento de tecidos 100% algodão**.". 2013. Tese de Doutorado. Tese". Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANIN, L. B. B. A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. **Química Têxtil**, p. 13-34, 1997.

SANTANA, C. M. **Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O₃-H₂O₂/UV e Foto-Fenton.** 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SANTOS, G. D. O. F. D. **Avaliação do tratamento de efluentes do banho de tingimento de indústria têxtil por fungos basidiomicetos em biorreatores.** 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SANTANA, M. H.; DA SILVA, L. M.; FREITAS, A. C.; BOODTS, J. F.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A. Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122.

SANTOS, E. M. A., NASCIMENTO, A. T. P. D., PAULINO, T. R. S., BARROSO, B. C. S., AGUIAR, C. R. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Eng. Sanitária e ambiental**, v. 22, n. 2, p. 285-292, 2017.

SARASA, J., ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2721-2727, 1998.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SARMA, S. S.; NANDINI, S. Review of recent ecotoxicological studies on cladocerans. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 41, p. 1417-1430, 2006.

SCHIAVON, G. J. **Modelagem, desenvolvimento e análise de um sistema gerador de ozônio, operando em alta frequência com controlador digital de sinais.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2012.

SCHIFTER, E.Z; BASTOS, A.L. **Avaliação do desempenho ambiental em processos de lavanderia de uma indústria têxtil.** XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis, SC, 2004.

SCHWARZ, H. A., DODSON, R. W. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium (II) and the oxidation potential of hydroxyl (aq). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 16, p. 3643-3647, 1984.

SELCUK, H.; EREMEKTAR, G.; MERIÇ, S. The effect of pre-ozone oxidation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 254-260, 2006.

SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. **Journal of Chemical technology and Biotechnology**, v. 77, n. 7, p. 842-850, 2002.

SHANG, K., WANG, X., LI, J., WANG, H., LU, N., JIANG, N., WU, Y. Synergetic degradation of Acid Orange 7 (AO7) dye by DBD plasma and persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 378-384, 2017.

SHAO, L.; GAO, M.; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J. Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: Decolorization and mechanism. **Chemosphere**, v. 89, n. 2, p. 190-197, 2012.

SHARMA, S.; BUDDHDEV, J.; PATEL, M.; RUPARELIA, J. P. Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 451-455, 2013.

SHEHZADI, M., AFZAL, M., KHAN, M. U., ISLAM, E., MOBIN, A., ANWAR, S., KHAN, Q. M. Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using *Typha domingensis* and textile effluent-degrading endophytic bacteria. **Water research**, v. 58, p. 152-159, 2014.

SHIH, Y. J., PUTRA, W. N., HUANG, Y. H., TSAI, J. C. Mineralization and defluorization of 2, 2, 3, 3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) by UV/persulfate oxidation and sequential adsorption. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1262-1266, 2012.

SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M.; ARTHAUD, I. **Ensaio de toxicidade e remoção de corantes têxteis por processo biológico**. In:II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa-PB–2006.

SILVA, A. C. **Degradação de corantes em meio salino por ozonização**. 2006. 123f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, ERIK CAVALCANTI. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. 2015.152 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Pernambuco, 2006

SILVA, G. H. R. **Formação de aldeídos e trihalometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**. 2008. 443 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. 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, 2014.

SOMENSI, C. A.; BERTOLI, S. L.; JUNIOR, A. W.; SIMIONATTO, E. L. **Ozonização de efluente têxtil em escala piloto: Avaliações iniciais para a redução de cor e DQO**. In: 29ª RENIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Blumenau, 2005.

SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 77 f. Dissertação de mestrado em Química Analítica da Universidade Federal do Paraná, 2006.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradation of reactive dyes by the metallic iron/hydrogen peroxide system. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgoto, Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. 3 ed: Belo Horizonte, 2005.
SULAK, M. T.; YATMAZ, C. Removal of textile dyes from aqueous solutions with eco-friendly biosorbent. **Desalination and Water Treatment**. Kocaeli, Turkey, Jan. 2012.

SUMMERFELT, S. T., HOCHHEIMER, J. N. Review of ozone processes and applications as an oxidizing agent in aquaculture. **The Progressive Fish - Culturist**, 1997, 59.2: 94-105.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, Nanjing Jiangsu Province, v. 37, n. 7, p.1534-1544, abr. 2003.

SWAMI, C.; SAINI, S.; GUPTA, V. B. A study on green dyeing of cotton with ethanolic extract of *Sesbania aculeate*. **Universal Journal Of Environmental Research And Technology**, Delhi, v. 2, n. 2, p.38-47, abr. 2012.

TABRIZI, M. T. F.; GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D. Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 2, p. 662-668, 2011.

TAKIĆ, L. M.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B.; PEJANOVIĆ, S. M. A study on the kinetics of ozone decomposition in waters of different quality. **Hemijska industrija**, v. 58, n. 3, p. 118-122, 2004.

TAN, C., GAO, N., DENG, Y., LI, L., DENG, J., ZHOU, S. Kinetic oxidation of antipyrine in heat-activated persulfate. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 1, p. 263-271, 2015

TATARAZAKO, N.; ODA, S. The water flea *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) as a test species for screening and evaluation of chemicals with endocrine disrupting effects on crustaceans. **Ecotoxicology**, v. 16, n. 1, p. 197-203, 2007.

TREVIZANI, J. L. B., NAGALLI, A., PASSIG, F. H., DE CARVALHO, K. Q., SCHIAVON, G. J., DE LIMA MODEL, A. N. Influence of pH and concentration on the decolorization and degradation of BR red azo dye by ozonation. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 40, 2018.

TREVIZANI, J. L. B., CARVALHO, K. Q. D., PASSIG, F. H., SCHIAVON, G. J., PEREIRA, I. C., SILVA-MEDEIROS, F. V. D. Determinação da cinética de ozonização de efluente têxtil na remoção de cor e matéria orgânica. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 24, n. 1, 2019.

TSITONAKI, A., PETRI, B., CRIMI, M., MOSBÆK, H., SIEGRIST, R. L., BJERG, P. L. Aikaterini *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 55-91, 2010

TÜRGAY, O.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S.; FORSS, J.; WELANDER, U. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 1, p. 26-33, 2011.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 136 p. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

ULSON, S. M. D. A. G., BONILLA, K. A. S., DE SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 35-42, 2010.

VENKATESH, S., QUAFF, A. R., PANDEY, N. D., VENKATESH, K. Impact of ozonation on decolorization and mineralization of azo dyes: biodegradability enhancement, by-products formation, required energy and cost. **Ozone: Science & Engineering**, v. 37, n. 5, p. 420-430, 2015.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

WALDEMER, R. H., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. L., NURMI, J. T. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 3, p. 1010-1015, 2007.

WANG, C. W., LIANG, C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 472-478, 2014.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*, **Chemosphere**, v. 46, pp.339-344, 2002.

WANG, T. N.; LU, L.; LI, G. F.; LI, J.; XU, T. F.; ZHAO, M., Decolorization of the azo dye reactive black 5 using laccase mediator system. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, p. 17186-7191, 2011.

WANG, X., WANG, L., LI, J., QIU, J., CAI, C., ZHANG, H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 41-46, 2014.

WANG, Z., DENG, D., YANG, L. Degradation of dimethyl phthalate in solutions and soil slurries by persulfate at ambient temperature. **Journal of hazardous materials**, v. 271, p. 202-209, 2014

WU, D., YANG, Z., WANG, W., TIAN, G., XU, S., SIMS, A. Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater. **Chemosphere**, v. 88, n. 9, p. 1108-1113, 2012.

XIE, X., ZHANG, Y., HUANG, W., HUANG, S. Degradation kinetics and mechanism of aniline by heat-assisted persulfate oxidation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 5, p. 821-826, 2012

XIONG, X., SUN, B., ZHANG, J., GAO, N., SHEN, J., LI, J., GUAN, X. Activating persulfate by Fe⁰ coupling with weak magnetic field: performance and mechanism. **Water research**, v. 62, p. 53-62, 2014.

XU, A., XIA, D., NEVSKY, A. V. Degradation of Acid Orange 7 in a persulphate-bisulfite system under visible light. 2018.

XU, L. J.; SHELDON, B. W.; LARICK, D. K.; CARAWAN, R. E. Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation. **Poultry science**, v. 81, n. 6, p. 785-792, 2002.

YANG, S., WANG, P., YANG, X., SHAN, L., ZHANG, W., SHAO, X., NIU, R. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. **Journal of hazardous materials**, 2010, 179.1-3: 552-558.

YASAR, A.; AHMAD, N.; CHAUDHRY, M. N.; REHMAN, M. S. U.; KHAN, A. A. A. Ozone for color and COD removal of raw and anaerobically biotreated combined industrial wastewater. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 2, p. 289, 2007.

YING, C., HE, Z. X., AILIAN, L. I. U., KAI, W. A. N. G., MAO, W. W., CHU, J. X., DA YUAN, C. H. E. N. Embryonic stem cells generated by nuclear transfer of human somatic nuclei into rabbit oocytes. **Cell research**, v. 13, n. 4, p. 251, 2003.

YUAN, S., LIAO, P., ALSHAWABKEH, A. N. Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 1, p. 656-663, 2013

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.

Zhang, H., Wang, Z., Liu, C., Guo, Y., Shan, N., Meng, C., Sun, L. Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 76-82, 2014

ZHANG, M., CHEN, X., ZHOU, H., MURUGANANTHAN, M., ZHANG, Y. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 39-47, 2015.

ZHANG, T.; WEX, H.; RAWSON, D. M.; THOMPSON, R. S. Rapid ecotoxicological testing using transformed BF-2 cells incorporating a luminescent reporter gene. **Toxicology in vitro**, v. 19, n. 6, p. 797-803, 2005.

ZHANG, Z., HU, C., HASHIM, M., CHEN, P., XIONG, Y., ZHANG, C. Synthesis and magnetic property of FeMoO₄ nanorods. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 9, p. 756-761, 2011.

ZHANG, Y. Q., XIE, X. F., HUANG, S. B., LIANG, H. Y. Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH. **Journal of Central South University**, v. 21, n. 4, p. 1441-1447, 2014.

ZHAO, J., ZHANG, Y., QUAN, X., CHEN, S. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 302-307, 2010.

ZHAO, L., HOU, H., FUJII, A., HOSOMI, M., LI, F. Degradation of 1, 4-dioxane in water with heat-and Fe²⁺ activated persulfate oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 12, p. 7457-7465, 2014

ZHAO, W.; SHI, H.; WANG, D. Ozonation of Cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism. **Chemosphere**, Hangzhou, v. 57, n. 9, p.1189-1199, dez. 2004.

ZHENG, Q., DAI, Y., HAN, X. Decolorization of azo dye CI Reactive Black 5 by ozonation in aqueous solution: influencing factors, degradation products, reaction pathway and toxicity assessment. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 7, p. 1500-1510, 2016.

ZOU, X., ZHOU, T., MAO, J., WU, X. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 36-44, 2014

ZOUARI-MECHICHI, H.; MECHICHI, T.; DHOUIB, A.; SAYADI, S.; MARTÍNEZ, A. T.; MARTÍNEZ, M. J. Laccase purification and characterization from *Trametes trogii* isolated in Tunisia: decolorization of textile dyes by the purified enzyme. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 1, p. 141-148, 2006.