

II-093 - OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DE CORANTES AZO E ANTRAQUINÔNICO

Francisco Bruno Monte Gomes

Tecnólogo em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Sobral.

Damille Gondim Leite

Graduanda do curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Sobral.

Paulo Igor Milen Firmino

Doutor em Engenharia Civil –Saneamento Ambiental pela UFC. Pesquisador Pós-doc do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Sarah de Abreu Moreira

Doutora em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professora do IFCE – Campus Sobral.

Marcos Erick Rodrigues da Silva⁽¹⁾

Doutor em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental pela UFC. Professor do IFCE Campus Sobral.

Endereço⁽¹⁾: Av. Dr. Guarani, 317, Derby Clube - Sobral - CE - CEP: 62042-030 - Brasil - Tel: (88) 3112-8146 - e-mail: marcoserick16@gmail.com

RESUMO

A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador (Fe^{2+}), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais importantes na descoloração de uma solução contendo o corante azo Congo red (50mg/L) e outra contendo o corante antraquinônico Reactive Blue 4 (50mg/L) utilizando o processo fenton. Os experimentos foram realizados em reatores com volume útil de 250mL operados em batelada. Os estudos de otimização mostraram que para a remoção de 99% do corante azo CR (50mg/L), as condições ótimas do processo fenton nos limites estudadas foram: pH = 2,2, Fe^{2+} = 7,1 mM e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ = 14. Já para os experimentos realizados com o corante antraquinônico RB4 as condições ótimas foram: pH = 3, Fe^{2+} = 7,1 mM e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ = 31. Embora os requisitos do íon ferroso tenham sido semelhantes, destaca-se a maior concentração de peróxido de hidrogênio requerida para a remoção do corante antraquinônico RB4, atentando, assim, para a maior recalcitrância desse corante

PALAVRAS-CHAVE: Congo red, corantes azo, remoção de cor.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor econômico no mundo, tendo sido responsável por 1,6% das exportações mundiais em 2012, o que correspondeu ao montante de US\$ 285,7 bilhões (WTO, 2013). No Brasil, essa indústria tem sido bastante relevante no desenvolvimento do país, sendo o Ceará o Estado nordestino que mais tem atraído empresas têxteis (VIANA, 2005).

Assim, com a crescente demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, observou-se um crescimento proporcional na geração de efluentes, por meio dos quais grandes quantidades de corantes e outros produtos químicos são descartados nas águas superficiais.

O descarte de efluentes coloridos no meio ambiente é indesejável não somente por afetar a estética, a transparência e a solubilidade de gases dos corpos hídricos, mas também por muitos corantes e seus subprodutos serem tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos (WEISBURGER, 2002).

Os corantes azo representam a maior fração dos corantes produzidos atualmente no mundo, representando cerca de 60 a 70% de todos os corantes produzidos. Nos últimos anos tem sido muito investigado os Processos

Oxidativos Avançados (POAs), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos, ou de menor potencial tóxico, visto que se sabe como tratá-los).

Entre os POAs, o reagente Fenton tem sido considerado uma tecnologia de tratamento atraente para descoloração e mineralização de corantes têxteis. Além disso, o reagente Fenton vem sendo aplicado em uma grande faixa de poluentes orgânicos, devido a sua simplicidade e fácil implantação (VANDERVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

A oxidação com o reagente Fenton pode ser descrito como um processo de catálise homogênea (embora ocorra também de forma heterogênea) que é baseado na geração de radicais hidroxila a partir da dissociação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido, catalisada por íons ferrosos (Fe^{+2}). O processo é bastante complexo, entretanto pode ser representada de forma resumida pela reação mostrada abaixo.



A eficiência da oxidação do processo Fenton depende de várias variáveis, a citar: pH do meio, a temperatura, o tempo de reação (sistema em batelada), a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalizador (Fe^{+2}), e, a concentração dos poluentes presentes no efluente.

A maioria dos estudos reportados na literatura avalia o efeito de cada variável independentemente, mantendo-se constante as outras variáveis. Entretanto, essa abordagem não é eficiente, uma vez os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis não são levados em consideração.

Recentemente, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento. Dentro deste contexto, destaca-se os estudos envolvendo processos biotecnológicos, sínteses orgânicas, psicologia, processos químicos e, o que nos parece mais importante, otimização de processos industriais (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005).

O planejamento fatorial é uma técnica na qual as variáveis de interesse, que apresentam influências significativas na resposta do fenômeno estudado, são avaliadas conjunta e simultaneamente. Assim, é representado por um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

Entre os benefícios do uso de planejamento fatorial destacam-se: redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação; estudo simultâneo de diversas variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios e elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

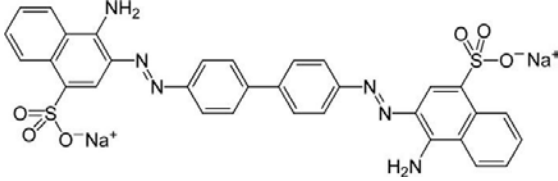
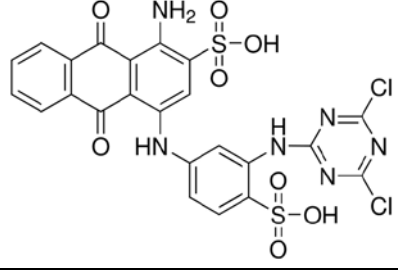
Dessa forma, o objetivo geral desse trabalho foi realizar um estudo de otimização multivariada do processo oxidativo avançado do tipo fenton na remoção de corantes azo e antraquinônicos utilizando o planejamento fatorial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os efluentes têxteis sintéticos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir da dissolução do corante azo *Congo red* (Vetec) e do corante antraquinônico RB4 (Sigma Aldrich) em água destilada com concentração de 50 mg/L. As principais características dos corantes CR e RB4 são mostradas na Tabela 1. Os reagentes utilizados no processo fenton foram: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Vetec) e H_2O_2 (30% Dinâmica). O pH da solução era ajustado para o valor desejado usando uma solução de H_2SO_4 (5M) ou uma solução de NaOH (5M). Para interromper a reação nas amostras coletadas ao longo do tempo elevava-se o pH para próximo de 10 e adicionava-se Na_2SO_3 (Vetec) para remover o residual de H_2O_2 .

Tabela 1: Características dos corantes estudados.

Corante/Classe	Estrutura Química / Fórmula Molecular	Peso molecular (g/mol)	λ_{max} (nm)
Congo red (CR) Azo	 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	696,66	496
Reactive Blue 4 (RB4) Antraquinônico	 $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$	637,43	596

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de oxidação química das soluções de corante CR (50 mg/L) foram realizados em bateladas utilizando béqueres com capacidade de 600 mL. Os béqueres eram acoplados a hastes com paletas que eram responsáveis pela agitação da solução. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, em torno de 26°C.

Antes de cada batelada, 250mL da solução de corante era adicionada aos béqueres, após a correção do pH para o valor desejado, adicionava-se o catalisador (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio, a partir de soluções estoques.

Depois da adição do peróxido de hidrogênio, iniciava-se a contagem do tempo de reação. Ao final de cada ciclo, cerca de 20mL de amostra era coletada e a reação era interrompida pela elevação do pH e adição, em excesso, da solução de sulfito de sódio para garantir o consumo instantâneo do peróxido de hidrogênio residual. Esperava-se a decantação do lodo gerado, e o sobrenadante era coletado e filtrado antes de ser feito a leitura da absorbância para o comprimento de onda definido para cada corante.

2.3 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO PROCESSO

Nos ensaios de otimização do processo fenton na descoloração dos efluentes sintéticos foi utilizado o Planejamento Fatorial Completo ou Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com três fatores e dois níveis (2^3), como descrito nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Níveis dos fatores estudados no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Fatores	Níveis				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
(A) pH	2,3	3	4	5	5,7
(B) Fe^{2+} (mM)	0,3	2,0	4,5	7,0	8,7
(C) $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	6	20	40	60	74

Tabela 3. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) na otimização do processo fenton para a remoção dos corantes azo CR e antraquinônico RB4

Ensaio	Fatores		
	(A) pH	(B) Fe ²⁺ (μM)	(C) [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	-1,682	0	0
13	+1,682	0	0
14	0	-1,682	0
15	0	+1,682	0
16	0	0	-1,682
17	0	0	+1,682

Para esse DCCR foi necessário a realização de 17 ensaios (8 ensaios fatoriais representados pelos vértices do cubo +6 ensaios nos pontos axiais para testar o modelo de 2ª ordem +3 ensaios repetidos no ponto central para avaliar a reprodutibilidade do processo). Os níveis -1 e +1 fazem referência aos valores máximos e mínimos adotados para as variáveis independentes no domínio experimental, assim como os níveis ±1,682 referem-se aos níveis extremos e finalmente, o ponto central é denotado como 0.

2.4 ANÁLISES

Para avaliar a remoção do corante (cor) ao longo do processo oxidativo a cor era determinada fotometricamente (Thermo – Nicolet Evolution 100). As amostras eram previamente filtradas e as absorbâncias eram lidas no comprimento de onda (λ) de 496 nm para o corante CR e 596 nm para o RB4. A partir das curvas de concentração do corante em função da absorbância, eram obtidas as concentrações inicial (Co) e final (C) dos corantes nas soluções.

3. RESULTADOS

3.1 Ensaios de otimização multivariada do processo fenton na remoção dos corantes CR e RB4

A descrição dos experimentos, com os dois corantes CR e RB4, e a relação entre os seus valores experimentais reais e codificados podem ser observados nas Tabelas 3 e 4. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos. Os valores utilizados no programa STATGRAPHICS foram codificados para que todas as variáveis tivessem a mesma relevância (peso) no tratamento dos dados estatísticos.

Na oxidação com o processo Fenton quatro variáveis foram consideradas. As variáveis independentes utilizadas foram o pH (A), a concentração de íon ferroso Fe²⁺ (B) e a razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] (C), sendo que a variável dependente ou variável-resposta foi a porcentagem da remoção de cor do corante. Em todos os ensaios utilizou-se um tempo de reação de 30 minutos.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados dos ensaios de otimização do processo fenton na descoloração dos efluentes sintéticos contendo o corante CR e o RB4.

Tabela 4. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) na otimização do processo fenton para a remoção dos corantes CR e RB4

Ensaio	Fatores			Variável-Resposta	
	(A) pH	(B) Fe ²⁺ (μM)	(C) [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Remoção do CR (%)	Remoção do RB4 (%)
1	3,0	7,0	60	97,2	97,9
2	4,0	8,7	40	96,4	99,5
3	3,0	2,0	60	85,3	86,4
4	2,3	4,5	40	86,3	98,1
5	3,0	2,0	20	82,9	74,6
6	4,0	4,5	40	88,4	95,4
7	4,0	4,5	74	97,8	96,5
8	5,0	7,0	60	98,4	98,4
9	4,0	4,5	6	92,8	88,8
10	5,7	4,5	40	93,9	93,8
11	4,0	0,3	40	64,8	74,3
12	3,0	7,0	20	92,7	95,2
13	5,0	7,0	20	87,6	96,5
14	4,0	4,5	40	85,6	95,2
15	4,0	4,5	40	85,4	94,3
16	5,0	2,0	20	75,9	62,9
17	5,0	2,0	60	82,9	81,2

3.2 Efeito das variáveis Fe²⁺, pH e [H₂O₂/Fe²⁺] na remoção dos corantes CR e RB4

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de pareto, no qual é possível verificar dentre os fatores, quais são relevantes na remoção dos corante CR e RB4.

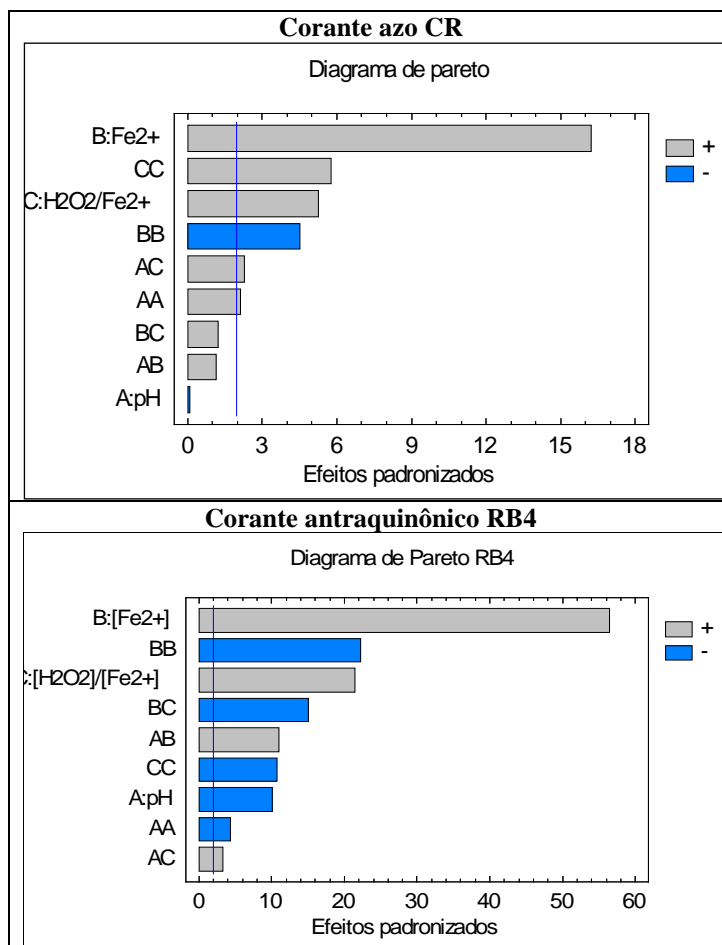


Figura 1 – Diagrama de pareto para DCCR do processo fenton com os corantes CR e RB4

De acordo com o diagrama de pareto (Figura 1), verifica-se que dentre as variáveis independentes estudadas na remoção do corante azo CR apenas o pH não se mostrou relevante na variável-resposta (remoção de cor). Dentre os efeitos secundários, despreza-se também os efeitos AB e BC.

Destaca-se que a concentração do íon ferroso foi a variável de maior relevância na descoloração no processo fenton a 5% de significância. Além disso, para as condições operacionais utilizados, tanto a concentração do íon ferroso quanto a razão H_2O_2/Fe^{2+} apresentaram efeitos positivos na remoção do corante CR.

Na Equação 2 é mostrado o modelo de segunda ordem reparametrizado para a descoloração do corante CR durante o processo de oxidação do tipo fenton. Vale ressaltar que, os parâmetros estatisticamente não significativos foram eliminados do modelo (mencionados anteriormente).

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 108,373 + 4,58538*B - 0,800636*C + 1,07642*A^2 + 0,068125*A*C - 0,365174*B^2 + 0,00728723*C^2$$

equação (2)

Com relação ao corante RB4, segundo o diagrama de pareto, verifica-se que dentre as variáveis independentes estudadas todas se mostraram relevantes na variável-resposta. Dessa forma, assim como ocorreu para o corante azo CR, a concentração do íon ferroso foi a variável de maior relevância na descoloração do RB4 no processo fenton a 5% de significância e a concentração do íon ferroso quanto a razão H_2O_2/Fe^{2+} apresentaram efeitos positivos na remoção do corante RB4. Entretanto, o aumento do pH do meio do meio provocou um decréscimo na eficiência do processo.

Na Equação 3 é mostrado o modelo de segunda ordem reparametrizado para a descoloração do corante RB4 durante o processo de oxidação com o reagente fenton. Como verificado pelo diagrama de pareto, todos os parâmetros foram estatisticamente significativos.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 56,6137 - 1,1585*A + 8,18656*B + 0,704903*C - 0,763651*A^2 + 0,935*A*B + 0,035625*A*C - 0,634129*B^2 - 0,06375*B*C - 0,00482592*C^2 \quad \text{equação (3)}$$

Na tabela 5 estão apresentados os resultados experimentais e estimados pelo modelo ajustado para a remoção dos corantes CR e RB4 através do processo fenton.

Observa-se que o modelo gerado para o corante CR ($R^2 = 91,3\%$) apresentou um ajuste ligeiramente inferior aos dados experimentais que o modelo do RB4 ($R^2 = 92,8\%$). Em geral, obteve-se uma boa correlação para os dois modelos. Arslan et. al (2009) sugerem que os modelos ajustados apresentam um bom ajuste quando possuem no mínimo $R^2 = 0,8$.

Tabela 5: Resultados experimentais e estimados pelo modelo ajustado para remoção dos corantes CR e RB4 através do processo fenton.

<i>Ensaio</i>	<i>Remoção do CR (%)</i>		<i>Remoção do RB4 (%)</i>	
	<i>Valores Observados</i>	<i>Valores Ajustados</i>	<i>Valores Observados</i>	<i>Valores Ajustados</i>
1	97,2	96,9	97,9	96,7
2	96,4	92,6	99,5	99,5
3	85,3	81,8	86,4	89,4
4	86,3	89,6	98,1	95,9
5	82,9	81,2	74,6	77,5
6	88,4	86,5	95,4	95,3
7	97,8	98,8	96,5	95,7
8	98,4	100,0	98,4	99,5
9	92,8	90,7	88,8	84,0
10	93,9	89,5	93,8	90,4
11	64,8	67,5	74,3	68,7
12	92,7	93,3	95,2	97,5
13	87,6	91,8	96,5	97,5
14	85,6	86,5	95,2	95,3
15	85,4	86,5	94,3	95,3
16	75,9	77,0	62,9	68,1
17	82,9	83,1	81,2	82,9
Coefficiente de regressão		$R^2 = 91,3\%$		$R^2 = 92,8\%$

3.3 Condições ótimas do processo fenton na remoção dos corantes CR e RB4

Na Tabela 6 são apresentadas as condições ótimas de operação do processo fenton para manter a eficiência de remoção dos corantes azo CR e antraquinônico RB4 em 99%. Ressalta-se que essas condições otimizadas foram obtidas pelo programa estatístico STATGRAPHICS, sendo permitida a otimização para qualquer valor estimado para a variável resposta.

Tabela 6. Condições ótimas das variáveis do processo fenton para a remoção de 99% dos corantes azo CR e antraquinônico RB4.

Fatores	Baixo	Alto	Ótimo (CR)	Ótimo (RB4)
pH	2,0	6,0	2,2	3,0
Fe ²⁺ (mM)	0,2	8,0	7,1	7,1
[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	5,0	75,0	13,9	31,1

Dentro da faixa estudada para o pH, que variou de 2 até 6, obteve-se pH ótimo de 2,2 e 3,0 para os corantes CR e RB4, respectivamente. Esses resultados contrastam com os apresentados por Perez *et al.* (2002) os quais relataram que obtiveram baixas eficiências de remoção do corante azo RB5 para ensaios realizados com pH abaixo de 3.

Destaca-se ainda que, para Chang *et al.* (2008), Nogueira *et al.* (2007), Teixeira e Jardim (2004) e Gulkaya *et al.* (2006), o pH do meio reacional é fator essencial para que ocorra a máxima produção de radicais hidroxila e definem que o pH ótimo para o processo Fenton está na faixa de 3,0. Já segundo Pérez *et al.* (2002), a queda na eficiência do processo em pH acima desse valor é explicada pela formação e precipitação de ferro na forma Fe(OH)₃, prejudicando a produção de •OH.

Em relação às condições otimizadas para os corantes CR e RB4, observa-se que os valores ótimos do pH inicial do meio pouco diferiram. Entretanto, quando se toma para análise a relação [H₂O₂]/[Fe²⁺], fica evidente a maior recalcitrância do corante antraquinônico RB4 ao processo oxidativo do tipo fenton utilizado nesse estudo.

Na Figura 2, são apresentados os efeitos simultâneos das variáveis Fe²⁺ e [H₂O₂]/[Fe²⁺] para o pH ótimo na remoção de 99% dos corantes CR e RB4.

Com relação aos resultados do azo CR, verifica-se que, para baixas concentrações de ferro, mesmo em elevadas relações [H₂O₂]/[Fe²⁺], a eficiência do processo é relativamente baixa. No entanto, para concentrações do íon ferroso acima de 6 mM são obtidas elevadas eficiências de remoção do corante CR, ainda que a relação [H₂O₂]/[Fe²⁺] esteja próxima de 5. Dessa forma, fica clara a importância da análise multivariada dos parâmetros na otimização do processo fenton.

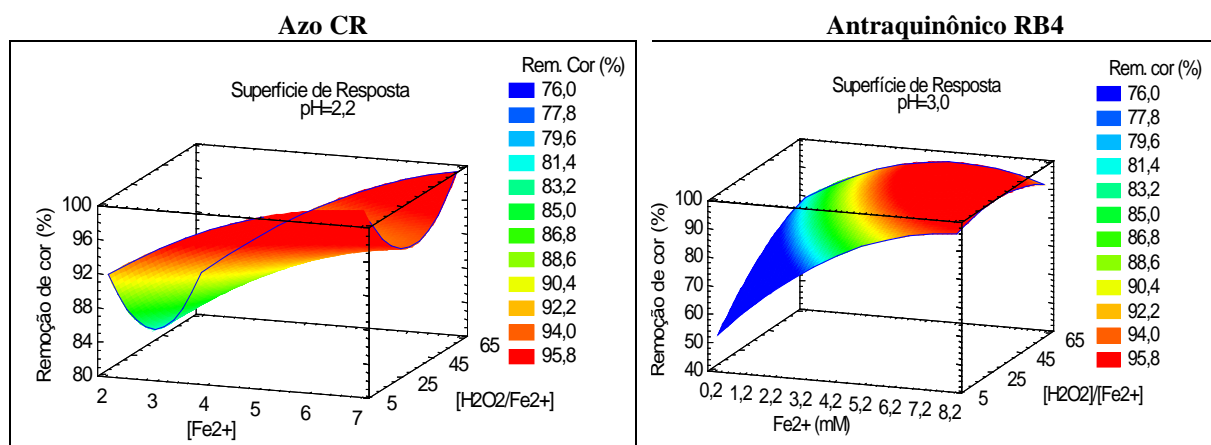


Figura 2. Gráficos dos efeitos principais das variáveis independentes no processo fenton com o corante azo CR e antraquinônico RB4.

Para o corante RB4 a avaliação dos efeitos simultâneos das variáveis concentração do íon ferroso e [H₂O₂/Fe²⁺] são mostrados para o pH do meio igual a 3. De acordo com a Figura 2, o efeito da concentração

de Fe^{2+} na eficiência de remoção do corante antraquinônico RB4 é bastante evidente, visto que, para obter remoções do corante RB4 superiores a 95%, é necessário no mínimo 6 mM do íon ferroso.

Finalmente, destaca-se que a utilização dos gráficos de superfície de resposta em rotinas operacionais é de grande valia, uma vez que proporcionam maior flexibilidade na determinação dos parâmetros operacionais de um determinado processo para uma eficiência desejada.

4. CONCLUSÕES

Verificou-se que dentre as variáveis independentes estudadas apenas o pH não se mostrou relevante na remoção do corante CR, e que a concentração do íon ferroso foi a variável de maior relevância na descoloração no processo fenton a 5% de significância.

Os estudos de otimização mostraram que para a remoção de 99% do corante azo CR (50 mg/L), as condições ótimas do processo fenton nos limites estudados foram: pH = 2,2, $\text{Fe}^{2+} = 7,1 \text{ mM}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 14$. Já para os experimentos realizados com o corante antraquinônico RB4 as condições ótimas foram: pH = 3, $\text{Fe}^{2+} = 7,1 \text{ mM}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 31$. Embora os requisitos do íon ferroso tenham sido semelhantes, destaca-se a maior concentração de peróxido de hidrogênio requerida para a remoção do corante antraquinônico RB4, atentando, assim, para a maior recalcitrância desse corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUTTON, S. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
2. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Reserach*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
3. GULKAYA, I; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Harzadous Materials*. v. B136, p. 763-769, 2006.
4. NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
5. PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.
6. SUN, S.; LI, C.; SUN, J.; SHI, S.; FAN, M.; ZHOU, Q. Decolorization of azo dye orange G in aqueous solution by fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 2-3, p. 1052-1057, 2009.
7. WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, v. 506-507, p. 9-20, 2002.
8. WORLD TRADE ORGANIZATION. *International Trade Statistics 2008*. Geneva, 2008. 255 p.
9. TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos avançados, Campinas, (Tese de Doutorado em Engenharia Civil): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2002.
10. VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, p. 289-302, 1998.
11. VIANA, F. L. E. A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p.