

GEOVANI ZANELLA

ESTUDO DE SOLUÇÕES PARA PROBLEMAS DE POLUIÇÃO NA INDÚSTRIA
TÊXTIL UTILIZANDO-SE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química Analítica no Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta - Zamora.

Co- Orientador: Prof. Dr. Mauro Scharf

CURITIBA
2010

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória de minha mãe Aurélia Zanella que foi um exemplo de coragem, força e perseverança na luta pela vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida e por todos os sonhos concretizados e outros que virão.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta-Zamora, da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela disponibilidade em compartilhar sua experiência, seus conselhos, por acreditar na minha capacidade.

Ao meu co-orientador, prof. Dr. Mauro Scharf, da Universidade Regional de Blumenau (FURB), por sempre ter uma palavra de apoio.

Ao prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, da UFPR, pela colaboração na banca de qualificação e defesa, por suas palavras positivas e conselhos.

Ao prof. Dr. Gilberto Abate, da UFPR, pela correção dos meus relatórios, pela colaboração na banca de qualificação e defesa, por seus ensinamentos e experiência.

Ao prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus da UFSC, pela colaboração na banca de defesa e correção da tese.

Ao prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins da UFSM, pela colaboração na banca de defesa e correção da tese.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR em especial aqueles que contribuíram com a minha formação.

Ao amigo, prof. Dr. Sérgio Renato Vaz, da UFPR, pelo seu apoio e acima de tudo, seus conselhos e carinho.

A todos colegas do LABQAM, agradeço a acolhida e apoio. Aos colegas do Grupo Tecnotrater em especial a Gilcélia Aparecida Cordeiro pela sua acolhida, seu apoio, e sua experiência com equipamentos.

A amiga Giovana Aparecida Vieira, do laboratório têxtil, do Departamento de Química da Universidade Regional de Blumenau, por sua dedicação, apoio e repasse da sua experiência em tingimentos de tecidos.

A amiga, Clarissa Fleury Rocha, pela compreensão, dedicação, entusiasmo, companheirismo e que muito contribuiu para a realização dos experimentos de Biodegradabilidade, inclusive partilhando horas aos Domingos e feriados para a conclusão desse trabalho.

A profa. Dra. Josmaria Lopes de Moraes, da (UTFPR) que contribuiu com sua experiência e na liberação de bolsista para a realização do teste de Biodegradabilidade.

Aos professores do Departamento de Química da FURB, em especial ao chefe de Departamento, prof. Dr. Paulo de Jesus, por ceder os laboratórios de têxteis para a etapa de tingimento de tecido.

Aos meus colegas de trabalho, Carmelo Perotto Zocoli, Flávia Keller Alves e Tatiana Carvalho de Souza em especial ao meu chefe prof. Ms. Fred Duerk Wachholz pela paciência e dispensa para a conclusão do Doutorado.

A profa. Dra. Beate Frank, da FURB, que sempre incentivou e apoiou a realização do doutorado. Inclusive como coordenadora do Instituto de Pesquisas Ambientais em 2003, liberando para cursar as primeiras disciplinas, na época como aluna especial.

Agradeço a compreensão e apoio de meus familiares, em especial a Norma Vargas que sempre apoiou este trabalho. As amigas muito especiais que as considero da minha família como a Marisa da Silva e a sua mãe, Hilda da Silva.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xxiii
RESUMO	xxv
ABSTRACT	xxvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	2
2.2 POTENCIAL POLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	4
2.2.1 Corantes Têxteis	6
2.2.2 Tingimento de Fibras Têxteis	9
2.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	12
2.4 NOVAS TENDÊNCIAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	13
2.4.1 Fotocatálise Heterogênea	14
2.4.2 Sistema UV/H ₂ O ₂	16
2.4.3 Processos Fenton e Foto-Fenton	17
2.4.4 Processos Redutivos envolvendo Ferro Zero-Valente.....	18
2.4.5 Outros Tratamentos Modernos.....	21
2.5 REUSO DA ÁGUA	21
2.6 ECOTOXICIDADE	24
3 JUSTIFICATIVA	26
4 OBJETIVOS	27
4.1 OBJETIVO GERAL.....	27

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
5 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
5.1 REAGENTES.....	27
5.2 BANHOS DE TINGIMENTO.....	29
5.2.1 Tingimento dos Tecidos	29
5.2.2 Tratamento dos Banhos Exauridos	30
5.2.2.1 Fotocatálise Heterogênea.....	30
5.2.2.2 Sistema UV/H ₂ O ₂	31
5.2.2.3 Processo Redutivo	31
5.2.2.4 Processos Fenton e Foto-Fenton	33
5.2.3 Reuso da Água Tratada	34
5.3 CONTROLES ANALÍTICOS.....	34
5.3.1 Métodos Analíticos para a Caracterização dos Banhos de Tingimento	34
5.3.1.1 Determinação da Alcalinidade	34
5.3.1.2 Determinação de Cloreto	34
5.3.1.3 Determinação de pH	34
5.3.1.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	35
5.3.1.5 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	35
5.3.1.6 Determinação da Condutividade	36
5.3.2 Métodos Analíticos para Controle dos Processos de Degradação	36
5.3.2.1 Espectroscopia UV- Visível (UV/Vis).....	36
5.3.2.2 Determinação de Ferro Solúvel	36
5.3.2.3 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual	36
5.3.3 Métodos Analíticos para Controle de Qualidade dos Tecidos Tintos	37
5.3.3.1 Determinação da Intensidade Colorística e da Diferença de Cor Residual.....	37

5.3.3.2 Grau de Solidez à Fricção	38
5.3.3.3 Ensaio de Solidez ao Suor Ácido e Alcalino.....	38
5.3.3.4 Ensaio de Solidez à Lavagem	40
6 TESTES DE ECOTOXICIDADE	41
6.1 TOXICIDADE AGUDA FRENTE À <i>ARTEMIA SALINA</i>	41
6.2 TOXICIDADE AGUDA FRENTE À <i>DAPHNIA MAGNA</i> E <i>VÍBRIO FISCHERI</i>	42
6.3 TOXICIDADE AGUDA FRENTE A SEMENTES.....	43
6.4 ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	43
6.4.1 Biodegradabilidade Inerente.....	43
6.4.1.1 Sólidos Totais Suspensos - STS	45
6.4.2 Biodegradabilidade Imediata	46
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
7.1 ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA TÊXTIL	47
7.1.1 Descrição do Processo Produtivo.....	47
7.1.2 Produtos Químicos.....	50
7.1.3 Efluentes Líquidos.....	51
7.1.4 Sistema de Tratamento	53
7.1.5 Caracterização dos Efluentes.....	56
7.2 DEGRADAÇÃO DE CORANTES.....	59
7.2.1 Fotocatálise Heterogênea	59
7.2.2 Sistema UV/H ₂ O ₂	64
7.2.3 Sistema Redutivo envolvendo Ferro Metálico e Processos Fenton	67
7.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE BANHOS DE TINGIMENTO.....	71
7.3.1 Degradação do Banho Marrom	71
7.3.2 Degradação do Banho Vermelho	73
7.3.3 Degradação do Banho Marinho.....	75
7.3.4 Degradação do Banho Azul.....	77

7.3.5	Degradação do Banho Bordô	79
7.3.6	Considerações sobre os Tratamentos de Banhos de Tingimento.....	80
7.4	BIODEGRADABILIDADE	81
7.4.1	Biodegradabilidade Imediata	82
7.4.2	Biodegradabilidade Inerente.....	87
7.4.3	Considerações sobre a Avaliação da Biodegradabilidade	98
7.5	AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE	99
7.5.1	<i>Daphnia magna</i>	99
7.5.2	<i>Vibrio fischeri</i>	102
7.5.3	Ensaio envolvendo <i>Artêmia Salina</i>	104
7.5.4	Sementes.....	110
7.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS TRATAMENTOS E REUSOS DE BANHOS DE TINGIMENTO	122
7.6.1	Banho Marrom	122
7.6.2	Banho Marinho.....	127
7.6.3	Banho Bordô	131
8	CONCLUSÕES.....	136
9	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da Estrutura Química das Principais Fibras Têxteis Naturais	3
Figura 2. Representação da Estrutura Química das Principais Fibras Têxteis Sintéticas	3
Figura 3. Fluxograma Representativo dos Efluentes Provenientes do Processamento de Tecidos Sintéticos e de Algodão.	4
Figura 4. Escala de Reatividade de Grupos Funcionais de Corantes.....	9
Figura 5. Equilíbrio de Fixação de Corantes em Fibras Têxteis	10
Figura 6. Representação da fixação e hidrólise de corantes: mono e bifuncionais...	11
Figura 7. Representação dos princípios da Fotocatálise Heterogênea.....	15
Figura 8. Representação das vias reacionais redutivas e oxidativas viabilizadas pelo uso de ferro metálico	19
Figura 9. Proposta de mecanismo de redução de azo corantes mediado por bactérias.....	25
Figura 10. Estrutura química dos corantes Amarelo Intracon 3RL (A), Vermelho Intracon 3SR (B) e Preto Reativo 5 (C).....	28
Figura 11. Máquina de Tingimento Mathis (A) e detalhe do caneco de 5 litros (B)...	30
Figura 12. Esquema representativo do reator fotoquímico de bancada utilizando os sistemas fotocatalise heterogêna, UV/H ₂ O ₂ e Foto-Fenton.....	31

Figura 13. Esquema representativo do equipamento utilizado na degradação redutiva dos substratos em estudo.	32
Figura 14. Esquema representativo do equipamento em maior escala utilizado na degradação redutiva dos substratos em estudo.	33
Figura 15. Aparelho Crockmeter para determinação da solidez à fricção.	38
Figura 16. Detalhes da montagem dos corpos de prova no Perspirômetro utilizado na avaliação da solidez ao suor ácido e alcalino.	39
Figura 17. Cabine de luz para avaliar a transferência de cor do tecido	40
Figura 18. Espectrofotômetro de Remissão com funções para determinação da diferença de cor, desvio de tonalidade, desvio de pureza e desvio de claridade entre tecidos	40
Figura 19. <i>Artemia parthenogenetica</i>	41
Figura 20. Esquema do procedimento utilizado para avaliação da toxicidade aguda frente a <i>Artêmia salina</i>	42
Figura 21. Detalhes do teste de toxicidade fundamentado na germinação de sementes	43
Figura 22. Reatores utilizados para avaliação da biodegradabilidade inerente	44
Figura 23. Determinação do oxigênio dissolvido através do sensor Schot	46
Figura 24. Fluxograma do Processo de Produção da Indústria Têxtil	48
Figura 25. Processo Produtivo Têxtil com as linhas de Efluentes da Indústria Têxtil	54

Figura 26. Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).....	55
Figura 27. Diagrama de Pareto utilizando o planejamento fatorial para otimização do processo de Fotocatálise Heterogênea.....	60
Figura 28. Variação do sinal espectral (A) e das áreas integradas (B) durante o tratamento fotocatalítico da mistura de corantes.....	62
Figura 29. Estudo do efeito da oxigenação na degradação fotocatalítica da mistura de corantes	63
Figura 30. Variação do sinal espectral durante o processo de degradação fotocatalítica da mistura de corantes, utilizando-se aeração	63
Figura 31. Diagrama de Pareto utilizando o planejamento fatorial para otimização do processo UV/H ₂ O ₂	65
Figura 32. Variação do sinal espectral durante a degradação da mistura de corantes pelo processo UV/H ₂ O ₂	66
Figura 33. Variação do sinal espectral do cromóforo (595 nm) e das áreas espectrais integradas durante o tratamento da mistura de corantes pelo processo UV/H ₂ O ₂	67
Figura 34. Modificação do perfil espectral do corante Preto Reativo 5 após tratamento redutivo em coluna seguido de tratamento Foto-Fenton	68
Figura 35. Modificação do perfil espectral da mistura de corantes após tratamento redutivo em coluna seguido de tratamento Fenton e Foto-Fenton	69
Figura 36. Modificação do perfil espectral do corante preto reativo 5 após tratamento redutivo em maior escala	70

Figura 37. Degradação do Banho Marrom submetido a processos: UV/H ₂ O ₂ , Fotocatálise Heterogênea, Redutivo e Foto- Fenton até 180 minutos.....	72
Figura 38. Avaliação espectrofotométrica do Banho Marrom através dos tratamentos Redutivo e Foto- Fenton	73
Figura 39. Degradação do Banho Vermelho através dos tratamentos Redutivo, Fenton, Foto -Fenton, UV-H ₂ O ₂ e UV-TiO ₂ até 180 minutos	74
Figura 40. Avaliação espectrofotométrica do Banho Vermelho através dos tratamentos Redutivo, Fenton e Foto- Fenton.....	75
Figura 41. Degradação do Banho Marinho através dos tratamentos: Redutivo, Fenton, Foto -Fenton, UV/H ₂ O ₂ e UV/TiO ₂ até 180 minutos.....	76
Figura 42. Modificação do perfil espectral da amostra Banho Marinho após tratamento por processos redutivo, Fenton e Foto-Fenton.....	76
Figura 43. Degradação do Banho Azul através dos tratamentos Redutivo, Fenton, Foto- Fenton, UV/H ₂ O ₂ e UV/TiO ₂ até 180 minutos.....	78
Figura 44. Modificação do perfil espectral da amostra Banho Azul após tratamento por processos redutivo, Fenton e Foto- Fenton.....	78
Figura 45. Degradação do Banho Bordô através dos Processos: Redutivo, Fenton, Foto- Fenton, UV/H ₂ O ₂ e UV/TiO ₂ até 180 minutos.....	79
Figura 46. Modificação do perfil espectral do Banho Bordô após tratamento por processos redutivo, Fenton e Foto -Fenton.....	80
Figura 47. Resultados dos Tratamentos dos Banhos por processos de (UV/TiO ₂), UV/H ₂ O ₂ , Redutivo, Fenton, Foto-Fenton em tempos de reação de 60 minutos	81

Figura 48. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho bordô in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H ₂ O ₂ e fotocatalise heterogênea (B).....	83
Figura 49. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho azul in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H ₂ O ₂ e fotocatalise heterogênea (B).....	83
Figura 50. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho marinho in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H ₂ O ₂ e fotocatalise heterogênea (B).....	84
Figura 51. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho vermelho in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H ₂ O ₂ e fotocatalise heterogênea (B).....	84
Figura 52. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho marrom in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H ₂ O ₂ e fotocatalise heterogênea (B).....	85
Figura 53. Degradação biológica do banho marrom concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente	88
Figura 54. Degradação biológica do banho marrom concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos).....	89
Figura 55. Degradação biológica do banho marrom concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H ₂ O ₂ : 180 minutos, fotocatalise heterogênea:180 minutos).....	89

Figura 56. Degradação biológica do banho vermelho concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente	91
Figura 57. Degradação biológica do banho vermelho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos).....	91
Figura 58. Degradação biológica do banho vermelho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H ₂ O ₂ : 180 minutos, fotocálise heterogênea: 180 minutos).....	92
Figura 59. Degradação biológica do banho azul concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente	93
Figura 60. Degradação biológica do banho azul concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos).....	93
Figura 61. Degradação biológica do banho azul concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H ₂ O ₂ :180 minutos, fotocálise heterogênea:180 minutos).....	94
Figura 62. Degradação biológica do banho bordô concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente	95
Figura 63. Degradação biológica do banho bordô concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos).....	95

Figura 64. Degradação biológica do banho bordô concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H ₂ O ₂ :180 minutos, fotocálise heterogênea:180 minutos).....	96
Figura 65. Degradação biológica do banho marinho concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente	97
Figura 66. Degradação biológica do banho marinho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos).....	97
Figura 67. Degradação biológica do banho marinho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H ₂ O ₂ :180 minutos, fotocálise heterogênea:180 minutos).....	98
Figura 68. Sensibilidade do Bioindicador <i>Daphnia magna</i> ao cloreto de potássio...	100
Figura 69. Sensibilidade do bioindicador <i>Vibrio fischeri</i> ao dicromato de potássio..	102
Figura 70. Efeito do Dodecil Sulfato de Sódio - SDS (A); banho marrom após tratamento redutivo (B); após o tratamento foto- Fenton (C); seguido do tratamento Fenton (D) na mobilidade da <i>Artemia salina</i>	105
Figura 71. Banho marrom após o tratamento UV/H ₂ O ₂ (A) seguido, do tratamento fotocátalise heterogênea (B) na sensibilidade da <i>Artemia Salina</i>	106
Figura 72. Banhos: vermelho e bordô após tratamento fotocátalise heterogênea (A); seguido do tratamento UV/H ₂ O ₂ (B), sistema foto- Fenton (C) e tratamento redutivo (D) na mobilidade da <i>Artemia salina</i>	108
Figura 73. Banhos: azul e marinho após tratamento foto- Fenton (A); seguido do tratamento Fenton (B) na mobilidade da <i>Artemia salina</i>	109

- Figura 74. Banhos: azul e marinho após tratamento UV/H₂O₂ na mobilidade da *Artemia salina*. 110
- Figura 75. Taxa de crescimento das raízes das espécies *Lactuca sativa*; *Brassica nigri* e *Raphanus sativus* frente às diferentes concentrações de cloreto de sódio utilizando dez sementes de cada espécie. 111
- Figura 76. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho azul frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto- Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 112
- Figura 77. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho azul frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto -Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 113
- Figura 78. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho bordô frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto- Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 114
- Figura 79. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho bordô frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto -Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 115
- Figura 80. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marinho frente aos tratamentos fotocatalise

heterogênea (FH), foto -Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 116

Figura 81. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marinho frente aos tratamentos fotocátalise heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 117

Figura 82. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marrom frente aos tratamentos fotocátalise heterogênea (FH), foto- Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 118

Figura 83. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marrom frente aos tratamentos fotocátalise heterogênea (FH), foto -Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 119

Figura 84. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho vermelho frente aos tratamentos fotocátalise heterogênea (FH), foto- Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 120

Figura 85. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho vermelho frente aos tratamentos fotocátalise heterogênea (FH), foto - Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie. 121

Figura 86. Avaliação espectrofotométrica de degradação do banho de tingimento marrom por processos redutivo e foto-Fenton 123

Figura 87. Percentagem de esgotamento do tingimento, das águas de Reuso 1 e 2 que compõem o banho marrom	125
Figura 88. Avaliação espectrofotométrica da degradação do banho de tingimento marinho por processos redutivo e foto - Fenton	127
Figura 89. Percentagem de esgotamento de cada um dos corantes no tingimento padrão e nos reusos 1 e 2 que compõem o banho marinho.....	129
Figura 90. Escala de cinza para alteração de cor	131
Figura 91. Avaliação espectrofotométrica da degradação do banho de tingimento bordô por processos redutivo e foto-Fenton	132
Figura 92. Percentagem de esgotamento de cada um dos corantes no tingimento do padrão e reusos para o banho bordô	134
Figura 93. Escala de cinza para manchamento.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Carga típica das águas residuais das indústrias têxteis	5
Tabela 2. Relação de Afinidade entre Corante e Fibras.....	12
Tabela 3. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	14
Tabela 4. Produtos utilizados nos banhos de Tingimentos	29
Tabela 5. Classificação dos tecidos tintos, em função da diferença de cor residual (ΔE) frente a tecidos tingidos em condições padrão.....	37
Tabela 6. Índice numérico de solidez da escala cinza.....	40
Tabela 7. Condições de trabalho adotadas neste estudo para avaliação da biodegradabilidade Inerente.....	45
Tabela 8. Capacidade de Produção das Máquinas de Tingimento.....	49
Tabela 9. Auxiliares Químicos utilizados no Tingimento	51
Tabela 10. Valor de Balanço Hidrofílico Lipofílico e Aplicação de Tensoativos	51
Tabela 11. Principais banhos coletados em 2004 no beneficiamento têxtil.....	52
Tabela 12. Custos dos Insumos Químicos utilizados na Estação de Tratamento de Efluentes.....	55
Tabela 13. Principais características dos efluentes sem tratamento, coletados na ETE	57

Tabela 14. Principais características dos efluentes tratados, coletados na ETE (saída do decantador).....	58
Tabela 15. Planejamento fatorial 2^2 para otimização do processo de Fotocatálise Heterogênea.....	59
Tabela 16. Planejamento fatorial 2^2 para otimização do processo de UV/H ₂ O ₂	64
Tabela 17. Principais Características dos Banhos de Tingimento Concentrados.....	71
Tabela 18. Razão entre DBO e DQO para os banhos de tingimentos concentrados	82
Tabela 19. Resultados da variação na concentração de oxigênio específico para banhos têxteis sem e com tratamentos.....	86
Tabela 20. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L ⁻¹) durante o tratamento biológico do banho marrom concentrado e tratado pelos processos em estudo	90
Tabela 21. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L ⁻¹) durante o tratamento biológico do banho vermelho concentrado e tratado pelos processos em estudo	92
Tabela 22. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L ⁻¹) durante o tratamento biológico do banho azul concentrado e tratado pelos processos em estudo	94
Tabela 23. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L ⁻¹) durante o tratamento biológico do banho bordô concentrado e tratado pelos processos em estudo	96
Tabela 24. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L ⁻¹) durante o tratamento biológico do banho marinho concentrado e tratado pelos processos em estudo.....	98
Tabela 25. Toxicidade dos Banhos de Tingimento frente ao Bioindicador <i>Daphnia magna</i>	100

Tabela 26. Toxicidade dos banhos de tingimento frente ao biondicador <i>Vibrio fischeri</i>	103
Tabela 27. Caracterização do banho de tingimento marrom (preparado em escala laboratorial) pelos processos: redutivo e foto - Fenton com reuso do banho.....	124
Tabela 28. Caracterização espectrofotométrica dos tecidos tingidos na cor marrom.	125
Tabela 29. Caracterização da solidez à fricção e à lavagem dos tecidos tingidos na cor marrom.	126
Tabela 30. Caracterização da solidez da cor ao suor ácido e alcalino nos tecidos tingidos na cor marrom.	126
Tabela 31. Caracterização do banho de tingimento marinho (preparado em escala laboratorial) pelos processos: redutivo e foto - Fenton com reuso do banho.....	128
Tabela 32. Caracterização espectrofotométrica dos tecidos tingidos na cor marinho	130
Tabela 33. Caracterização da solidez à fricção e à lavagem dos tecidos tingidos na cor marinho.....	130
Tabela 34. Caracterização da solidez da cor ao suor ácido e alcalino nos tecidos tingidos na cor marinho.....	131
Tabela 35. Caracterização do banho de tingimento bordô (preparado em escala laboratorial) pelos processos: redutivo e foto- Fenton com reuso do banho.....	133
Tabela 36. Caracterização espectrofotométrica dos tecidos tingidos na cor bordô.	135

Tabela 37. Caracterização da solidez à fricção e à lavagem dos tecidos tingidos na cor bordô. 135

Tabela 38. Caracterização da solidez da cor ao suor ácido e alcalino nos tecidos tingidos na cor bordô 136

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- APHA – American Public Health Association
- BC- Banda de Condução
- BN – *Brassica nigri*
- BV - Banda de Valência
- DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- CE₂₀ - Concentração Efetiva da amostra inibidora a 20 % da luminescência do organismos indicador
- CE₅₀ - Concentração Efetiva da amostra inibidora a 50 % da luminescência do organismos indicador
- CL₅₀ - Concentração Letal para 50 % da população
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DCT – Dicloro Triazina
- ETE - Estação de Tratamento de Efluente
- FF – Foto- Fenton
- FH - Fotocatálise Heterogênea
- FT_B - Fator de Toxicidade para *Vibrio fischeri*: menor diluição da amostra em que não se observa efeito significativo de inibição de luminescência do organismo indicador.
- FT_D - Fator de Toxicidade para *Daphnia magna*: menor diluição da amostra em que não se observa efeito significativo de inibição da capacidade natatória do organismo indicador.
- h⁺ - Buraco (ou lacuna)
- HLB – Hydrophilic Lipophilic Balance
- hν – Radiação
- ICI- Imperial Chemical Industries
- K/S – Intensidade colorística
- LS – *Lactuca sativa*
- MCT – Monocloro Triazina
- HO[·] – Radical Hidroxila
- POAs – Processos Oxidativos Avançados
- R – Remissão
- RS – *Raphanus sativus*

SDS - Dodecil Sulfato de Sódio

SSV - Sólidos Suspensos Voláteis

STS - Sólidos Totais Suspensos

TCO – Taxa de Consumo de Oxigênio

USEPA- United States Environmental Protection Agency

UV - Radiação Ultravioleta

UVa - Radiação Ultravioleta com comprimento de onda entre 315-400 nm

UVc - Radiação Ultravioleta com comprimento de onda entre 200-280 nm

Vis – Visível

VS - Vinilsulfônico

λ - Comprimento de onda

ΔC - Desvio de Pureza

ΔE - Diferença de Cor Residual

ΔH - Desvio de Tonalidade

ΔL - Desvio de Claridade

RESUMO

De maneira geral, a indústria têxtil apresenta um elevado potencial poluente, principalmente, em razão da geração de elevados volumes de resíduos líquidos, contendo elevada carga orgânica proveniente dos insumos utilizados neste processo e forte coloração derivada dos corantes. Embora grande parte dos parâmetros que caracterizam os efluentes têxteis possa ser remediada por rotinas convencionais de tratamento, a presença de corantes residuais do tipo azo, normalmente associados à carcinogenicidade e recalcitrância, continua representando um problema de difícil solução. Este trabalho teve como principal objetivo estudar a potencialidade de processos redutivos (fundamentados no uso de lâ de aço) e oxidativos avançados (fundamentados em processos de fotocatalise heterogênea, sistema UV/H₂O₂, sistemas Fenton e Foto-Fenton), em relação ao tratamento e ao reuso de resíduos líquidos provenientes de operações de tingimento. Os processos oxidativos avançados permitiram uma eficiente degradação de corantes têxteis em solução aquosa, viabilizando a completa remoção da cor e a degradação praticamente completa das estruturas aromáticas características, em tempos de reação nas condições experimentais utilizadas. O processo redutivo, aplicado no modo contínuo e na presença de lâ de aço, permitiu uma eficiente remoção da cor das soluções aquosas de corantes. Entretanto, a remoção de carga orgânica foi pouco significativa, o que justificou a aplicação de processos Fenton sequenciais, aproveitando-se a geração de formas ferrosas solúveis durante o processo redutivo preliminar. A associação de processos redutivos com processos foto-fenton permitiu avançados graus de descoloração, o que redundou em completa remoção da cor e das estruturas aromáticas dos corantes. Nos estudos envolvendo o tratamento dos banhos de tingimento, a degradação observada foi menos favorável, principalmente em razão da elevada carga orgânica apresentada pelos resíduos (DQO entre 9.000 a 58.000 mg O₂ L⁻¹). De maneira geral, os melhores resultados foram observados com a associação redutiva-oxidativa (foto-Fenton), que permitiu redução praticamente completa da cor dos banhos marrom, marinho e bordô, assim como significativa remoção da carga orgânica (remoção entre 40 a 70% de DQO). A associação do processo redutivo com o processo foto-Fenton permitiu a eliminação de praticamente toda a cor dos banhos têxteis. Nestas condições, os banhos tratados foram objeto de reuso, com resultados que sugerem uma boa potencialidade da rotina de tratamento proposta. Em geral, os tecidos tintos com água tratada apresentaram solidez comparável aos obtidos pelo processo padrão de tingimento. Diferenças significativas somente foram observadas em relação ao valor da diferença de cor, o que mostra incompatível com o mercado externo, mas adequado para o mercado nacional.

Palavras-chave: Banhos têxteis; Processos Avançados de Oxidação; Tratamento; Reuso.

ABSTRACT

In general, the textile industry shows an elevated pollutant potential, mainly, because of the generation of high volumes of liquid residues, containing elevated organic load arising from the inputs used in this process and intense coloration derived from dyeing. Though great part of the parameters that characterize the textiles effluents can be redressed by conventional routines of treatment, the presence of residual dyeing of the kind azo, normally associated to carcinogenicity and recalcitrance, keeps on representing a trouble of difficult solution. This essay had as main goal to study the potentiality of reductive processes (based in the use of steel wool) and advanced oxidative (based in processes of heterogenic photo catalyses, system UV/H₂O₂, systems Fenton and Photo-Fenton), in regards to the treatment and to reuse of liquid residues coming from dyeing operations. The oxidative advanced processes allowed an efficient degradation of textile dyeing in aqueous solution, enabling the complete removal of the color and the degradation practically complete of the aromatic structures characteristics, in times of reaction in the experimental conditions utilized. The reductive process, applied in the continuous mode and in the presence of steel wool, allowed an efficient removal of color of aqueous solution of dyeing. Nevertheless, the removal of organic load was little significant, which justified the application of processes Fenton sequential, taking advantages of the generation of soluble ferrous forms during the preliminary reductive process. The association of reductive processes with photo-Fenton processes allowed advanced levels of discoloration, which redounds in complete removal of color and of aromatic structures of dyeing. In the studies involving the treatment of dyeing bathes, the degradation observed was less favorable, mainly due to the elevated organic load presented by the residues (DQO between 9.000 to 58.000 mg O₂ L⁻¹). In general, the best results were observed with the association oxidative-reductive (photo-Fenton), which allowed reduction practically complete of color of brown, marine and maroon bathes, as well as significant removal of organic load (removal between 40 to 70% from DQO). The association of reductive process with the photo-Fenton process allowed the elimination of practically all the color of textile bathes. Under these conditions, the treated bathes were object of reuse, with results that suggest a good potentiality of routine of treatment proposed. In general, the fabrics tinged with treated water showed solidity comparable to those obtained by the standard process of dyeing. Significant differences were observed only in regards to the value of difference of color, which shows incompatible with the international market, but adequate to the domestic market.

KEY WORDS: Textile Bathes; Oxidation Advanced Process; Treatment; Reuse

1 INTRODUÇÃO

Diversas formas de contaminação ambiental estão de certa maneira associadas ao crescente processo de industrialização, fenômeno que foi intensificado em razão da necessidade de atender a demanda de uma população cada vez mais numerosa e exigente. Em geral, percebe-se que o desenvolvimento de novas tecnologias, processos de produção e produtos favorecem o desenvolvimento da sociedade, ao mesmo tempo em que, infelizmente, contribui com a degradação dos ecossistemas, introduzindo substâncias nocivas ao ser humano e ao seu habitat.

Após a sua emissão por uma fonte qualquer, o poluente pode percorrer diversos caminhos até chegar ao solo, ao ar e à água, em níveis de concentração que dependem da taxa de emissão, das características da dispersão e da taxa de remoção através de agentes físicos, químicos e biológicos. Os rios são meios receptores que têm sido utilizados como vias de escoamento de produtos, meio de irrigação de áreas cultivadas e fonte de abastecimento, motivo pelo qual representam um recurso fundamental para a sobrevivência da humanidade. São eles que espelham de forma indireta as atividades humanas desenvolvidas nas bacias hidrográficas, sofrendo muitas vezes em função da escala e da intensidade das descargas industriais e urbanas.

O uso da água gera conflitos, em razão da sua multiplicidade e finalidade. A água é usada para abastecimento público, hidroeletricidade, agricultura, transporte, recreação e turismo e, infelizmente, disposição de efluentes. Contudo, amplia-se à percepção de que a água é um recurso finito, de que há limites em seu uso e de que os custos associados ao seu tratamento estão cada vez mais elevados.

A contaminação química é uma das grandes ameaças à sobrevivência da humanidade. O aumento na fabricação de substâncias químicas após a 2ª Guerra Mundial, a chamada "Revolução Química", produziu uma grande diversidade de compostos químicos sintéticos (cerca de 87.000) muitos dos quais, orientados ao controle de doenças, permitiram aumentar a expectativa de vida da população. Ironicamente, muitas destas substâncias se tornaram uma ameaça à saúde pública e à biodiversidade do planeta.

Muitas espécies químicas não podem ser retiradas da água pelos sistemas de tratamento convencional, permanecendo na água potável e provocando "disrupção endócrina" permanente. Certos poluentes podem descontrolar o sistema endócrino, mesmo quando presentes em concentrações da ordem de partes por trilhão (ppt).

Nos últimos anos, as exigências em relação às leis ambientais aumentaram em todo o planeta, principalmente em razão da conscientização em relação aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental. De maneira geral, observa-se que as leis

têm se tornado cada vez mais restritivas, exigindo o desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias orientadas ao tratamento de efluentes.

De maneira geral, os efluentes têxteis são tratados por sistemas que envolvem processos físicos, químicos e biológicos, este último, representado principalmente por sistemas de lodo ativado. Embora sistemas deste tipo permitam a remediação praticamente completa dos efluentes têxteis, grande parte dos substratos é removida por simples adsorção, em razão da elevada capacidade de adsorção da biomassa. O caráter não destrutivo desta seqüência de procedimentos representa um sério problema no setor, incentivando a criação de processos destrutivos de maior eficiência.

Nos últimos anos, inúmeros trabalhos têm demonstrado a elevada eficiência de degradação dos processos oxidativos avançados frente a inúmeros substratos recalcitrantes, incluindo efluentes têxteis. Neste contexto, o presente trabalho visa contribuir para a implementação de processos oxidativos avançados orientados ao tratamento de banhos têxteis, visando complementar sistemas de tratamento já instalados e a reutilização das diversas águas residuárias provenientes do processo de tingimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O caráter industrial das atividades têxteis ocorreu no Brasil somente após a proclamação da independência em 1822. Inicialmente, mesmo apresentando aspectos meramente artesanais, já se previa a evolução econômica desta atividade, a qual estava ligada diretamente às culturas de fibras naturais como o algodão, a juta, a lã, o rami, o linho, a seda, o sisal, entre outros (COELHO, 1996).

A indústria têxtil se modernizou com máquinas e equipamentos e atualmente encontra-se entre as oito maiores atividades industriais, desempenhando um importante papel no aspecto sócio-econômico do país (SOTTORIVA, 2002). Existem, no Brasil, cerca de 5000 indústrias têxteis, sendo que, destas, 11% correspondem a empresas de grande porte, 21% de pequeno e médio porte e 68 % às micro empresas. Dentro da cadeia produtiva nacional, os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil (HASSEMER e SENS, 2002).

As fibras naturais ou sintéticas são as principais matérias primas do setor. Dentre as fibras naturais, figuram: algodão, lã, linho, entre outros. Por outro lado, as fibras artificiais e sintéticas são fabricadas a partir de produtos naturais de composição

macromolecular (animal/vegetal) como a viscosa, o acetato de celulose, dentre outros. Nas Figuras 1 e 2 se apresenta a estrutura química de algumas fibras têxteis de importância comercial.

Mesmo depois da inserção das fibras sintéticas, o algodão ainda continuou a ser a fibra mais beneficiada e industrializada (MARTINS, 1997). O consumo anual de fibras têxteis no Brasil é de 8 quilos por habitante, sendo que, para 2020, existe uma projeção de consumo de aproximadamente 9 quilos de fibras por habitante/ano (TOLEDO, 2003).

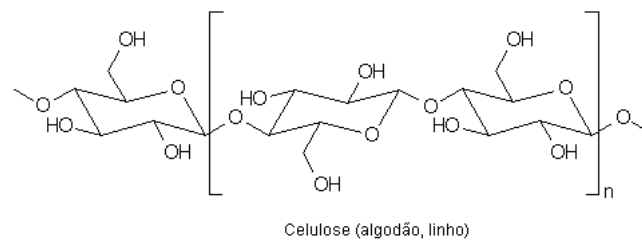


Figura 1. Representação da estrutura química das principais fibras têxteis naturais

Fonte: (DE SOUZA, 2009)

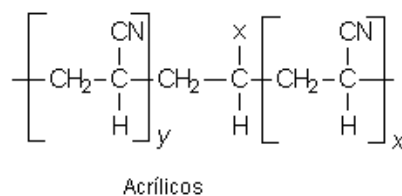
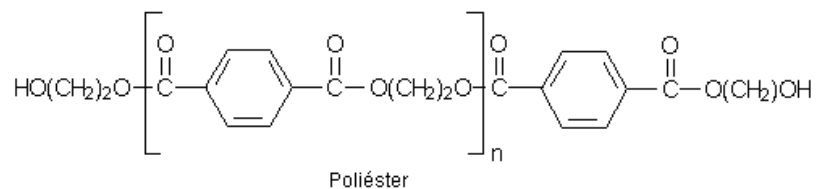
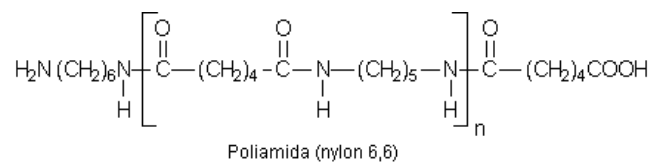


Figura 2. Representação da estrutura química das principais fibras têxteis sintéticas

Fonte: (DE SOUZA, 2009)

2.2 POTENCIAL POLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Em seu conjunto, o potencial poluidor da indústria têxtil é considerado bastante elevado (BALCIUNAS, 1990; CERVANTES *et al.*, 2009). Especificamente, a tinturaria e o acabamento são considerados mais contaminantes do que a fiação e a tecelagem, em função de estarem constituídas por processos que são realizados em meio aquoso, o qual atua como suporte dos agentes químicos utilizados como insumos. Tais agentes químicos não são utilizados em sua totalidade, permanecendo como efluentes do processo (MORELL *et al.*, 1996). De acordo com informações de (SILVA FILHO 1994 a,b), esse resíduo aquoso pode conter até 50% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento, o que faz com que o seu tratamento seja essencial.

A Figura 3 apresenta um fluxograma das principais etapas do beneficiamento têxtil, destacando-se os efluentes gerados em cada fase do processamento.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que indica o oxigênio consumido para degradação biológica de compostos orgânicos biodegradáveis, está relacionada principalmente com as operações de desengomagem e tingimento. Um efluente têxtil típico, cuja composição média é representada pelos agentes apresentados na Tabela 1, pode apresentar DBO equivalente a seis vezes a registrada para esgotos sanitários (CONCHON, 1995).

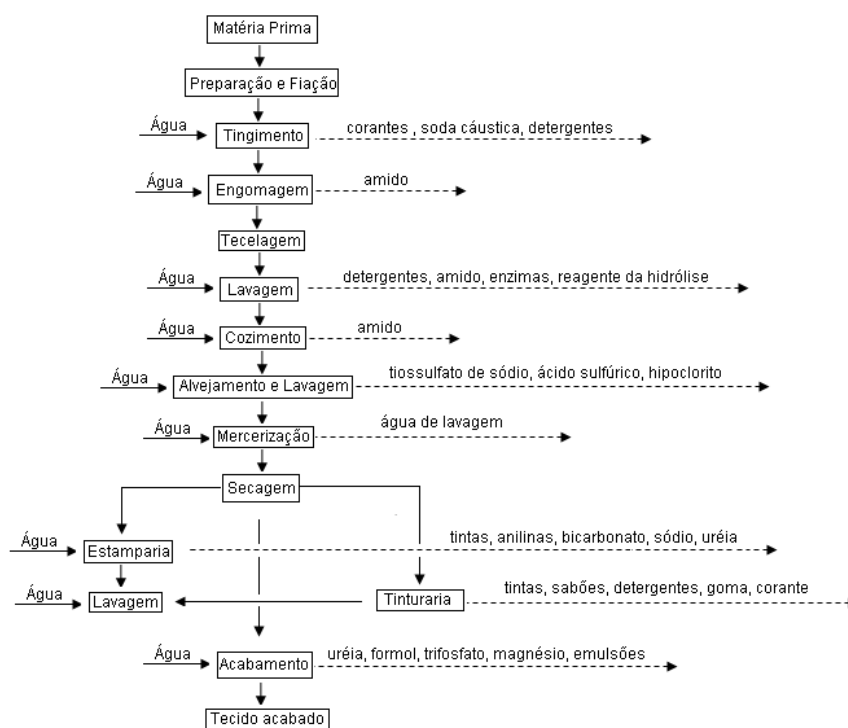


Figura 3. Fluxograma representativo dos efluentes provenientes do processamento de tecidos sintéticos e de algodão.

Fonte: (DE SOUZA, 2009)

Tabela 1. Carga típica das águas residuais das indústrias têxteis

TIPO DE PRODUTO	% SOBRE O TOTAL
Agentes de engomagem	57
Umectantes e detergentes	18
Auxiliares de tingimento	7
Ácidos orgânicos	7
Preparação da fição	5
Redutores	3
Corantes/ branqueadores óticos	1
Outros	1

Fonte:(DE SOUZA, 2009)

Segundo (HART, 1994), que pesquisou 100 empresas da Alemanha, uma tinturaria utiliza cerca de 80 L de água para cada kg de malha beneficiada. Nos países da América Latina este índice pode chegar a 150 L kg⁻¹, utilizando-se o mesmo tipo de insumos (corantes reativos do mesmo fornecedor e algodão 100%). Além das vazões elevadas, há o agravante destas serem variáveis, portanto, com elevado potencial de choque para os processos biológicos utilizados na remediação e para os corpos d'água receptores.

A água é virtualmente ausente de cor, entretanto, a presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão faz com que este parâmetro seja significativamente alterado. De maneira geral, águas naturais apresentam cor devido à presença de ácidos húmicos e tanino, os quais, em combinação com o ferro, podem produzir cor de intensidade elevada (AZEVEDO NETTO e RICHTER, 2000), mas sem risco ao ser humano.

A introdução de corantes nas águas superficiais provoca efeitos estéticos facilmente perceptíveis, uma vez que o olho humano tem capacidade para detectar concentrações da ordem de 5 µg L⁻¹, particularmente nas cores roxo e púrpura (GUTIÉRREZ *et al.*, 2006 e 2007).

O problema da cor na indústria têxtil está associado principalmente aos corantes solúveis na água. Os corantes insolúveis como pigmentos dispersos, tintas, e sulfurosos são eliminados durante os tratamentos convencionais, tipicamente sistemas de coagulação química, enquanto que outros corantes solúveis, como os diretos, básicos e muito ácidos, são adsorvidos pelo lodo ativado, ocorrendo bioeliminação, (SANIN, 1997; GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003; OLIVEIRA e LEÃO, 2009).

As restrições sobre descargas coloridas já entraram em vigor na Europa, acentuando-se sistematicamente. No Brasil, a Resolução CONAMA (Conselho

Nacional do Meio Ambiente) nº 357 de 2005 estabelece condições e padrões para lançamento de efluentes. Com relação à cor, dispõe-se que o lançamento de efluentes não pode alterar a cor natural do corpo de água (BRASIL, 2005).

Em geral, os corantes não são biodegradados nos processos aeróbicos convencionais. Entretanto, alguns corantes azo podem ser degradados sob condições anaeróbicas, desde que as condições biológicas e a estrutura do corante assim o permitam (GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003).

Nos últimos anos, o caráter carcinogênico de alguns corantes tem sido objeto de muita discussão. Em geral, admite-se que corantes azo podem levar à geração de aminas com potencial carcinogênico, em razão da clivagem das ligações (-N=N-). Esta característica foi confirmada pela International Agency for Research on Câncer-IARC (SANIN, 1997), para diversos corantes. Adicionalmente, há indícios justificados de efeitos carcinogênicos causados por determinados corantes azo, principalmente os derivados da benzidina, os quais, por serem metabolizados no organismo, podem gerar aminas aromáticas comprovadamente cancerígenas.

Em função deste fato, a legislação alemã proíbe desde 1994 o uso de corantes que se degradam em arilaminas, sob condições redutoras. As listas publicadas foram: MAK III A1 (Químicos carcinógenos em humanos); MAK III A2 (Químicos carcinógenos em animais) e MAK III B2 (Químicos sob suspeita de serem carcinogênicos). Dos 3200 corantes azóicos registrados, somente 130 tem potencial para produzir arilaminas carcinogênicas (SANIN, 1997).

Existem ainda casos de sensibilização alérgica em seres humanos que trabalham manipulando corantes reativos, independentemente do grupo reativo. Tal sensibilização pode ser evitada mediante o uso de corante granulado (não produzem poeira) e uso de equipamentos de proteção individual como luvas, máscaras e óculos (FERRAGINA, 1988).

2.2.1 Corantes Têxteis

A era dos corantes artificiais foi iniciada em 1856, quando, acidentalmente, Guilherme A. H. Perkin produziu malveína (anelina), um corante que tingia a seda de cor violeta, por reação entre anilina e dicromato potássio (SALEM, 2000 a).

Devido à grande variedade produzida atualmente, os corantes foram classificados de acordo com o tipo de interação com as fibras têxteis (SOBRINHO, 1966), destacando os tipos apresentados a seguir:

- a) **Corantes Ácidos:** não tem afinidade com a fibra de algodão. Geralmente são utilizados em banhos ácidos diluídos, para serem absorvidos pelas

fibras protéicas (de animais), como a lã. São corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, os quais, sendo ionizáveis, tornam o corante solúvel em água.

- b) Corantes com Mordentes:** São corantes que se fixam sobre as fibras com o auxílio de certos sais metálicos, chamados mordentes. São aplicados principalmente na lã, proporcionando resistência à luz e à lavagem.
- c) Corantes Básicos:** São empregados na forma de sais, os quais são dissolvidos no banho, dissociando-se na anilina básica e no ácido correspondente.
- d) Corantes derivados do Anidrido Ftálico:** São rodaminas que são aplicadas em banhos neutros.
- e) Corantes ao Enxofre (Sulfurosos):** Pertencem ao grupo dos corantes substantivos para o algodão. Trata-se de uma mistura de compostos orgânicos, nos quais o enxofre é constituinte. São altamente insolúveis em água. Entretanto, estes corantes apresentam efluentes solúveis altamente tóxicos (GUARATINI E ZANONI, 2000).
- f) Corantes Diretos:** Tem afinidade direta com o algodão, sendo constituídos principalmente por corantes contendo um grupo azo (diazotriazo). A sua vantagem é o alto grau de exaustão durante a aplicação.
- g) Azocorantes Insolúveis:** São corantes que se formam diretamente sobre as fibras com o auxílio de um agente de revelação, que geralmente é o β naftol. Normalmente trata-se de uma solução diazotizada de uma base, como a p-nitro anilina.
- h) Corantes a Cuba:** São caracterizados pela sua alta resistência à ação da luz e lavagem. O mais utilizado é o índigo, também utilizado para corantes baseados em tioindigóides e antraquinóides. São insolúveis em água. Durante o processo de tingimento são reduzidos com ditionito em solução alcalina, transformando-se em compostos solúveis.

- i) **Corantes Dispersos:** São insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e fibras hidrofóbicas, através de dispersão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma inicialmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa. Usualmente esse processo ocorre na presença de agentes dispersantes que estabilizam a suspensão do corante, facilitando a fixação do corante à fibra hidrofóbica. São aplicados principalmente em acetato celulose, Nylon, polyester e poliacrilonitrila.
- j) **Corantes Branqueadores:** São corantes brancos também denominados de branqueadores óticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. São corantes que apresentam grupos carboxílicos, azometino e etilênicos, juntamente com sistemas benzênicos, naftalênicos e pirênicos e que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm, quando excitados por luz visível.
- k) **Corantes Reativos:** Foram descobertos em 1956 pela fabricante ICI e obtidos a partir de cloreto cianúrico. Os grupos reativos desses corantes eram a dicloro triazina e a monocloro triazina.

O corante reativo contém três tipos de grupos funcionais na sua estrutura. Um grupo cromóforo, responsável pela manifestação da cor, um grupo de solubilização (normalmente sulfônico), que contribui à solubilidade e modifica características como migração, substantividade e lavabilidade das fibras, e grupo reativo, do qual depende a reatividade do corante frente à fibra.

A fixação do corante na fibra pode se dar por: a) ligações físicas (Forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio), como no caso de corantes diretos com fibras celulósicas, b) ligações químicas, como no caso de corantes reativos e fibras celulósicas, corantes ácidos e fibras poliamídicas e corantes catiônicos com fibras acrílicas, e c) insolubilização do corante na fibra mediante oxidação do grupo temporariamente solúvel (corantes sulfurosos com fibras celulósicas).

Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) que forma ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas. Este grupo de corante apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre corante e fibra, cuja ligação determina maior estabilidade à cor da malha tingida, quando em comparação com outros corantes, (GUARATINI e

ZANONI, 2000). A relação entre reatividade e grupos funcionais característicos é apresentada na Figura 4.

Cerca de 10.000 compostos sintéticos são produzidos em escala industrial como insumos para a indústria têxtil. Atualmente, estima-se que aproximadamente 2.000 tipos de corantes são utilizados em operações de tingimento (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2000b).

A indústria têxtil utiliza grandes quantidades de corantes sintéticos (consumo mundial estimado em 50.000 t/ano, principalmente para atender a grande demanda por tecidos tintos (ABIQUIM, 2010). Embora alguns estudos recentes indiquem que a quantidade esgotada de corantes possa alcançar valores de até 50%, (GUTHRIE *et al.*, 2003), é comum considerar que cerca de 20% de toda a carga utilizada permaneça no banho de tingimento (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1999), aparecendo nos efluentes líquidos do processo. O antecedente acima comentado faz com que a presença de cor nos efluentes têxteis seja um problema crônico, mesmo nas sofisticadas indústrias modernas.

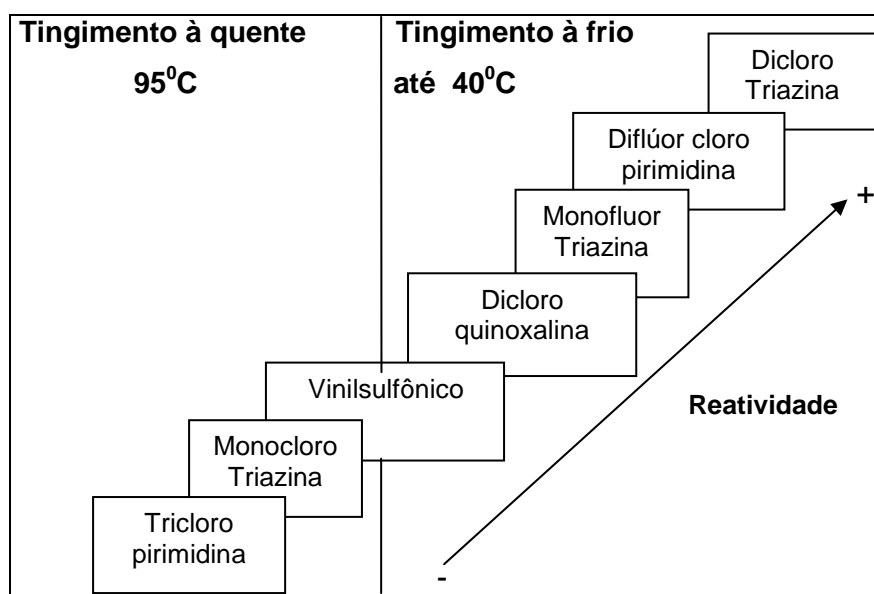


Figura 4. Escala de reatividade de grupos funcionais de corantes.

Fonte: (SALEM, 2000 b)

2.2.2 Tingimento de Fibras Têxteis

Os processos de tingimento têm o objetivo de colorir os substratos têxteis de forma homogênea e permanente, mediante a aplicação de corantes. O processo costuma envolver um equilíbrio entre as três etapas que a continuação se indicam (Figura 5):

- 1) **Migração** do corante, do banho em direção à superfície da fibra;
- 2) **Adsorção** do corante em camadas superficiais do substrato têxtil;
- 3) **Difusão-Fixação**: corante adsorvido difunde-se no interior da fibra fixando-se nela por meio de ligações salinas, de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações covalentes, dependendo do tipo de corante.

A difusão do corante dentro da fibra depende principalmente das propriedades da fibra. Fibras hidrófilas (lã, algodão, seda e viscose) possuem uma rede interna de poros e canais cheios de água, através dos quais o corante pode difundir. Fibras hidrófobas adsorvem menos água e um espaço para a difusão do corante deverá ser criado.

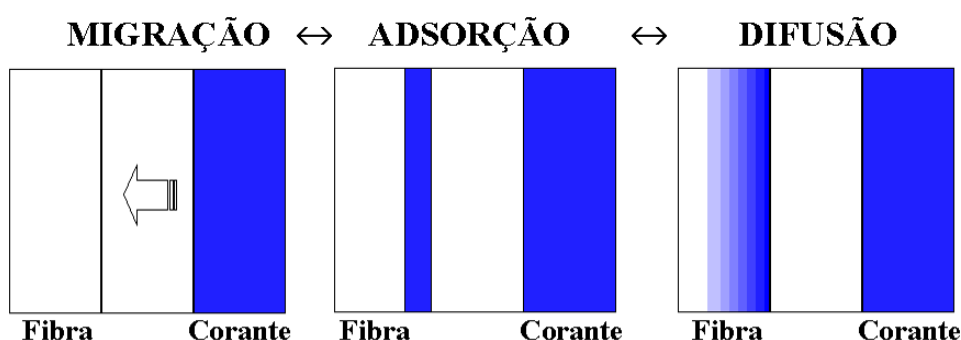
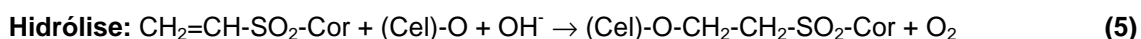
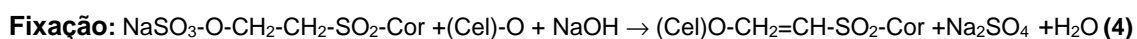
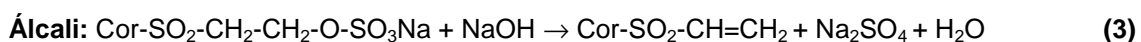
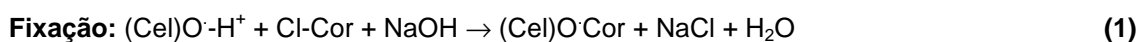


Figura 5. Equilíbrio de fixação de corantes em fibras têxteis

Fonte: (SALEM, 2000b)

Em solução alcalina ocorrem basicamente dois tipos de reação: uma desejada, entre o corante e a fibra, e outra, indesejável, representada pela hidrólise do corante (SALEM, 2000b). Referidas reações na presença de álcali podem ser consideradas de substituição (Equações 1 e 2), quando associadas ao uso de corantes com grupos reativos contendo átomos de cloro ou flúor (ex. Monocloro triazina, Dicloro triazina, Tricloro pirimidina, Diflúor, Monocloro pirimidina, entre outros), ou de adição (Equações 3 a 5), quando associadas ao uso de corantes contendo a função vinilsulfona.



Cel = Celulose; Cor= Corante

As velocidades destas reações dependem da concentração do álcali, do pH e da temperatura do tingimento. Variando esses parâmetros ocorrerá a variação da velocidade de reação e, conseqüentemente, do rendimento do processo (grau de fixação). Assim, para cada grama de corante reativo deve-se estabelecer condições ideais de pH e temperatura, de maneira a obterem-se os maiores graus de fixação possíveis (SALEM, 2000b).

Adicionalmente, a extensão da reação de hidrólise depende da natureza química do corante. Desta forma, corantes monofuncionais apresentam taxas de fixação bastante diferentes às apresentadas, por exemplo, por corantes bifuncionais (Figura 6).

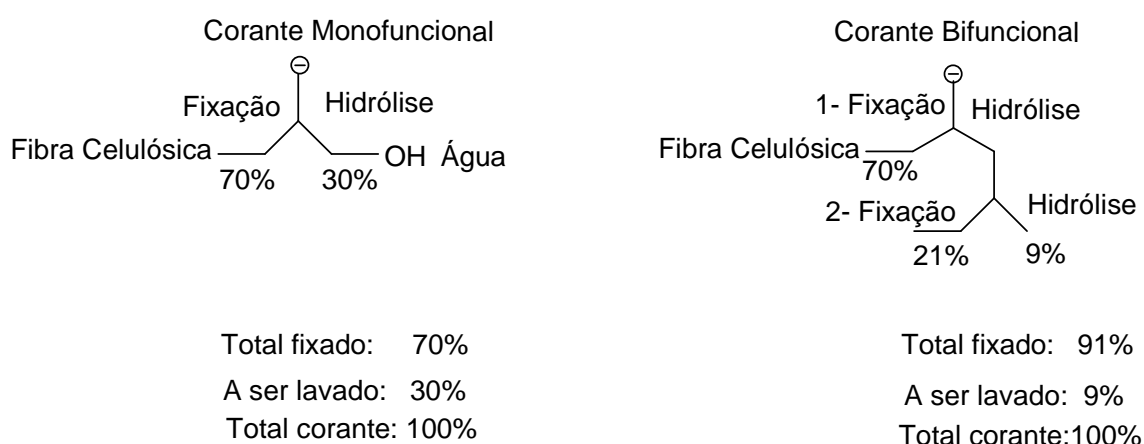


Figura 6. Representação da fixação e hidrólise de corantes: mono e bifuncionais

Fonte: (CAMPOS, 1994)

De maneira geral, o consumidor é bastante exigente em relação à qualidade dos tecidos tingidos, procurando, não apenas beleza da cor, mas também resistência à lavagem, luz e transpiração. Para que a fixação possa satisfazer estas demandas faz-se necessário que o corante apresente alta afinidade pela fibra, uniformidade na coloração e resistência aos agentes de desbotamento (SOBRINHO, 1966; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Sendo assim, o sistema de tingimento onde uma solução relativamente diluída de corante se transfere em pouco tempo para um espaço bem mais reduzido na fibra somente ocorre devido a uma força. Essa força que intervêm para induzir as moléculas dos corantes a permanecerem na fibra chama-se afinidade. A permanência do corante na fibra depende: a) da vibração da estrutura molecular da fibra, a cada momento, tomando novas configurações; b) durante o tingimento, ocorrendo o bombardeio do corante pelas moléculas da água, dificultando sua fixação na fibra; c)

com o aumento da temperatura do sistema, aumenta a vibração das moléculas da fibra e das moléculas de água. Cada classe de corante apresenta afinidade específica frente às fibras têxteis, tal como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Relação de Afinidade entre Corante e Fibras

Classe do Corante	TIPOS DE FIBRAS					
	Celulósica	Protéica	Poliamida	Poliéster	Acrílico	Acetato
Direto	+	*				
Reativo	+	+	*			
Cuba	+	*		*		
Enxofre	+					
Azóico	+		*	*		*
Ácido		+	+			
Mordente		+	*			
Pigmento (#)	*	*	*	*	*	*
Básico					+	
Disperso			+	+	*	+

Simbologia: (+) mais utilizados; (*) possível aplicação; (#) não é considerado corante.

Fonte: (SALEM, 2000 b)

2.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES TÊXTEIS

Na indústria têxtil, o processo convencional para tratamento de efluentes líquidos é fundamentado em sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamentos biológicos, principalmente por sistema de lodos ativados. Este último processo consiste, basicamente, na agitação dos efluentes na presença de microrganismos e incorporação de ar difuso, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. As bactérias oxidam a matéria orgânica, a fim de suprir a energia necessária para a produção de novas células. Uma forma de controle desse processo consiste em manter a relação alimento/ microrganismos em valores predeterminados (MANCUSO e DOS SANTOS, 2003; DE MORAIS *et al.*, 2005 e 2006).

Nesse contexto, o sistema apresenta uma eficiência de remoção de corantes da ordem de 80% (KUNZ *et al.*, 2002; GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003). Entretanto, a cor não é destruída durante o tratamento biológico, mas apenas transferida para o lodo, em razão da elevada capacidade de adsorção da biomassa (COOPER, 1995; NIGAM *et al.*, 2002; ARAÚJO e YOKOYANA, 2006; CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007).

Infelizmente, necessidades de longos tempos de residência dos efluentes (dias, chegando há semanas) e a baixa remoção dos compostos recalcitrantes e coloridos (PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004), fazem que a eficiência dos tratamentos por lodos ativados seja questionada. Adicionalmente, o sistema de lodos ativado costuma ser sensível às cargas tóxicas e às temperaturas superiores a 40°C, condições estas que são bastante comuns nos efluentes de processos de tingimento.

Hoje, os lodos são dispostos em aterros industriais classe II, sendo o custo para tal disposição da ordem de R\$ 200,00 por t, desde que o lodo tenha umidade de 70%. Nos últimos anos, esforços têm sido dedicados a estudar o potencial deste lodo para fins agrícolas. Contudo, este tipo de aplicação parece inviável, devido à grande quantidade de sais (cloretos e sulfatos), corantes e contaminantes tóxicos como aromáticos clorados (MARTINELLI, *et al.*, 2002).

2.4 NOVAS TENDÊNCIAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Dentre as novas tecnologias desenvolvidas com esta finalidade destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxilas são gerados para atuarem como principais agentes oxidantes. Devido a sua alta reatividade, estes radicais podem reagir com uma diversidade de compostos orgânicos (DANIEL *et al.*, 2001), podendo transformá-los em espécies inócuas, tipicamente CO₂, H₂O e sais inorgânicos.

Na atualidade, os POAs são considerados como uma das mais efetivas ferramentas para o tratamento de efluentes, especialmente de substratos coloridos e recalcitrantes frente a processos convencionais.

Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila (HO·), que podem ser gerados a partir de processos indicados na Tabela 3. Ao se combinarem com os substratos poluentes, estes radicais levam à formação de espécies instáveis, usualmente radicais peroxidados (Equações 6 e 7), as quais tendem a degradar até completa mineralização (RAJKUMAR *et al.*, 2007; LIN e XING, 2007; ZHIYONG *et al.*, 2008).

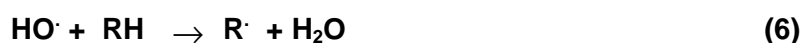


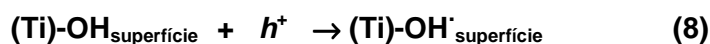
Tabela 3. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
Com irradiação	
O ₃ /UV	TiO ₂ /O ₂ /UV
H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Feixe de elétrons	
Ultra - som (US)	
H ₂ O ₂ /US	
UV/US	
Sem irradiação	
O ₃ /H ₂ O ₂	Eletro-Fenton
O ₃ /OH ⁻	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	

Fonte: (DANIEL *et al.*, 2001)

2.4.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para promover elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para a banda de condução e com a lacuna (h^+) gerada na banda de valência, criam-se simultaneamente sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Entretanto, admite-se que a principal via reacional é mediada por radical hidroxila, que surge da reação entre a lacuna e moléculas de água (ou íon hidroxila), previamente adsorvidos na superfície do semicondutor (Equação 8).



Uma representação dos princípios da fotocatálise heterogênea é apresentada na Figura 7.

Entre os fotocatalisadores mais utilizados em processos fotocatalíticos destaca-se o dióxido de titânio (ZAINAL *et al.*, 2005; DOMÍNGUEZ *et al.*, 2005; PERALTA-ZAMORA e LIMA, 2005; SIRTORI *et al.*, 2006; MAHMOODI *et al.*, 2006; DE MORAIS *et al.*, 2006; BIZANI *et al.*, 2006; SAIEN e SOLEYMANI, 2007; CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007; KAUR e SINGH, 2007; PETERNEL *et al.*, 2007; MOUNIR *et al.*, 2007; HABIBI e TALEBIAN, 2007; SAQUIB *et al.*, 2008; NIKAZAR *et al.*, 2008), devido a várias características favoráveis, como: possibilidade de ativação por luz solar (foto estabilização), insolubilidade em água, estabilidade química numa extensa faixa de

pH, baixo custo e ausência de toxicidade (FERREIRA e DANIEL, 2004; RAJKUMAR *et al.*, 2007; MURUGANANDHAM *et al.*, 2007; ZHIYONG *et al.*, 2008; RAMIER *et al.*, 2008).

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea se destaca como um dos métodos mais promissores para a destruição de contaminantes resistentes, apresentado a vantagem adicional de poder ser assistida por radiação solar (CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007).

MURUGANANDHAM *et al.* (2006), estudaram os efeitos de diversos fotocatalisadores na descoloração e degradação do azo corante reactive yellow – RY14 em solução aquosa que revelou a ordem de reatividade: $ZnO > TiO_2$ (P25) $> TiO_2$ (anatase).

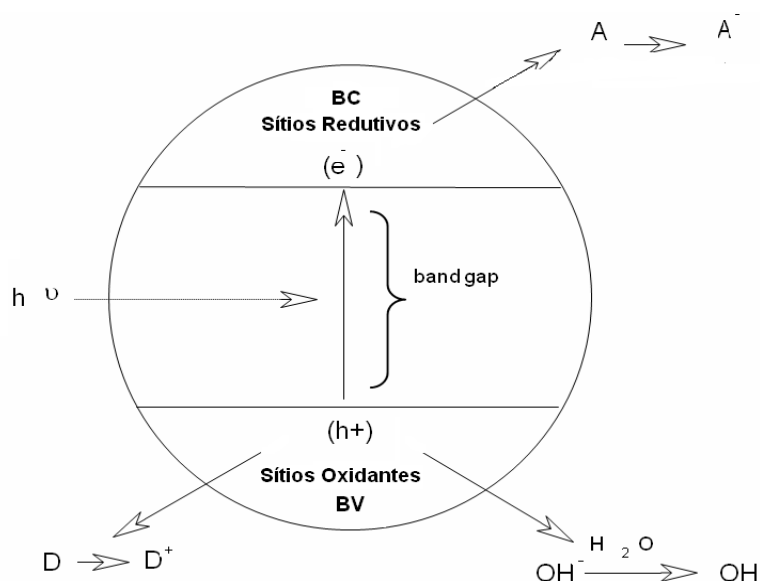


Figura 7. Representação dos princípios da Fotocatálise Heterogênea

A: Espécie aceitadora; D: Espécie doadora

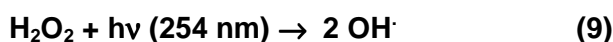
Fonte: (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2000a)

Outros estudos citados por DE SANTANA e colaboradores (2003), utilizam o TiO_2 como fotocatalisador para a degradação de azo corantes têxteis nos quais é verificado o efeito de parâmetros operacionais. Neste contexto, CLAUSEN e TAKASHIMA (2007), estudaram os efeitos de pH e da concentração de TiO_2 na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. Sendo o equilíbrio de adsorção/dessorção de DR23 na superfície de TiO_2 foi atingido em 45 min de agitação no escuro. A descoloração de 98% e posterior degradação ocorreram em 6 horas de irradiação, seguindo comportamento cinético de primeira ordem.

A degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂ foram realizadas por ZANONI *et al.*(2009), neste sentido, após 300 min de tratamento obteve-se 60% de redução da DQO e 64% de remoção do carbono orgânico total.

2.4.2 Sistema UV/H₂O₂

O radical hidroxila (HO·) pode ser gerado a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e H₂O₂, conforme mostrado na Equação 9. O mecanismo caracteriza-se pela clivagem homolítica de uma molécula de H₂O₂, na presença de radiação ultravioleta (254 nm), com formação de dois equivalentes de radical hidroxila (EL-DEIN, *et al.*, 2003).



O sistema H₂O₂/UV tem-se mostrado uma excelente alternativa para a degradação de inúmeros efluentes resistentes, permitindo, em muitos casos, a completa mineralização de ácidos alifáticos, álcoois, fenóis e numerosas espécies de caráter aromático.

Este sistema representa uma tecnologia promissora para a destruição de substâncias tóxicas ou de efluentes perigosos. O seu custo é muito menos sensível à escala de operação do que o ozônio. Além disso, uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser facilmente misturada com águas residuais, enquanto que a ozonização apresenta limitação de transferência de massa gás-líquido.

Recentes investigações sobre o uso de processos UV/H₂O₂ para degradação oxidativa de poluentes orgânicos dissolvidos ou dispersos em sistemas aquosos revelam uma série de vantagens, quando comparado aos outros métodos químicos para tratamento de água. Algumas vantagens são: a) Disponibilidade comercial do oxidante; b) Infinita solubilidade em água; c) Formação de dois radicais hidroxilas para cada molécula de H₂O₂ (FREIRE *et al.*, 2000; AL-MOMANI *et al.*, 2002; CISNEROS *et al.*, 2002; PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004; TIBURTIUS *et al.*, 2004 e 2005; DONG *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2007).

Estudos atuais de LUCILHA e TAKASHIMA, (2009) utilizam agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração de azo corantes Acid Orange 7 através da fotólise. A sua descoloração ocorreu em 90 min indicando o desaparecimento dos grupos aromáticos em 228, 255 e 307 nm.

Para o tratamento de efluente têxtil contendo corante reativo preto 5 foi utilizado UV/H₂O₂, neste contexto, MARECHAL *et al.* (2003), estudaram diversas

concentrações deste corante e em diferentes tempos para a sua degradação. Sendo assim, obtiveram a remoção de cor da ordem de 80% na concentração de 300 mg L⁻¹ em 18 min.

Outros estudos realizados por YEDILER *et al.*, (2002), investigaram a cinética de descoloração e mineralização de corantes reativos azo (Reactive Red 120, Reactive Black 5, Reactive Yellow 84) em soluções aquosas através da oxidação pelo UV/H₂O₂. Seis diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio foram utilizadas da concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Reações de pseudo primeira ordem foram calculadas através das curvas para os corantes azo. Os resultados confirmaram o uso de UV/H₂O₂ como pré-tratamento em efluentes têxteis operando em condições estáveis.

Segundo TANG 2004, a oxidação fotoquímica utilizando UV/H₂O₂ pode com eficiência decompor e descolorir corantes têxteis, principalmente com lâmpadas ultravioletas com altas intensidades. Os resultados mostram que os efluentes contendo corantes diretos, básicos, ácidos e reativos podem ser descoloridos por este processo oxidativo. Comercialmente os corantes incluindo diazo, azo, poliazó, triarilmetano, diazovinil sulfona, traiazina, antraquinona, e corantes índigos foram estudados.

2.4.3 Processos Fenton e Foto-Fenton

Uma das maneiras mais simples de se produzir radicais hidroxilas está representada pela reação de Fenton, proposta originalmente por Henry J. H Fenton em 1894, para a oxidação do ácido tartárico, a qual envolve a participação de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos, conforme apresentado na equação 10 (ASHRAF *et al.*, 2006; LUCAS e PERES, 2006 e 2007; ALATON *et al.*, 2006 e 2007; MUTHUVEL e SWAMINATHAN, 2007).



Embora bastante simples, o processo apresenta desvantagens de aplicabilidade, principalmente em função do seu baixo poder de mineralização devido a subprodutos de reação se acumular durante o processo (DE SOUZA, 2005) e do surgimento de precipitados coloidais de hidróxido férrico, que obrigam à inclusão de uma etapa de separação (MORAES *et al.*, 2000). Recentemente, ambos problemas têm sido minimizados pelo uso de processos assistidos por radiação. Nestes sistemas, a utilização de radiação ultravioleta ou visível ou solar permite o fechamento de um ciclo catalítico (TOKUMURA *et al.*, 2006; GROMBONI *et al.*, 2007), com formação de

dois equivalentes de radical hidroxila para cada equivalente de peróxido decomposto inicialmente (Equação 11).



Durante esta reação, ocorre também a formação de outros compostos intermediários, como estados excitados da matéria orgânica dissolvida, oxigênio singlete, elétron hidratado, íons superóxidos, radicais organoperóxidos, radicais hidroxilas e radicais halogênios.

Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Na geração de radical hidroxila através do H_2O_2 uma maior energia é requerida, sendo empregado o comprimento de onda da ordem de 254 nm, enquanto que no sistema foto-Fenton a reação pode se processar com radiação visível (TIBURTIUS *et al.*, 2004 e 2005).

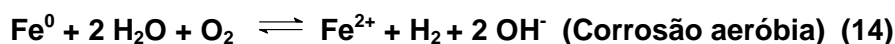
KANG e LIAO, (2000), estudaram o uso dos processos Fenton e foto-Fenton combinados a processos físico-químicos como acontece nas indústrias têxteis, onde inicialmente o material particulado e metais são removidos do efluente e, posteriormente, é aplicado o processo foto-Fenton para a remoção de cor, COT e odor. Neste contexto, NEAMTU e colaboradores (2003), verificaram como o uso de EDTA, tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos na indústria têxtil podem afetar a proliferação de microrganismos e dificultar os tratamentos biológicos. Entretanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos faz-se necessária a aplicação de tratamentos complementares. É neste contexto, que os processos Fenton e foto-Fenton surgem como alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes. Estudos realizados por OLIVEIRA e LEÃO (2009) já indicavam a possibilidade do uso da tecnologia como pré-tratamento de diversos efluentes têxteis após testar o uso de reagente Fenton como etapa complementar ao tratamento biológico por lodos ativados.

ZAWADZKI *et al.* (2008) realizaram o estudo sobre a degradação do corante azul reativo 19 por processo foto-Fenton. Sendo assim, resultados da redução no teor de COT foram da ordem de 70% em 45 min de reação aplicados em pH 3 e 5, respectivamente.

2.4.4 Processos Redutivos envolvendo Ferro Zero-Valente

Dentre as várias tecnologias desenvolvidas para a degradação de corantes têxteis, recentemente se destacam algumas aplicações fundamentadas na utilização

de ferro metálico (MA *et al.*, 2004). Trata-se de um agente de elevado poder redutivo (Equações 12-14, TANG, 2004), de baixo custo e fácil aquisição, que tem sido recentemente reportado em vários estudos relacionados com a degradação de compostos orgânicos de relevância, principalmente corantes do tipo azo (NAM e TRATNYEK, 2000; FENG *et al.*, 2000).



No sistema fundamentado no uso de ferro metálico, reações de redução são viabilizadas pelos elétrons liberados na oxidação do ferro a íon ferroso, pela oxidação do íon ferroso a férrico e pelo hidrogênio que resulta da corrosão do ferro pela água (DOONG e CHANG, 1998; WESTERHOFF e JAMES, 2003, CHOE *et al.*, 2004). Além disso, substratos reduzidos poderão ser subsequentemente oxidados por processos Fenton, foto-Fenton e tipo-Fenton (Equações 15 e 16), mediados por íon ferroso, íon férrico e óxidos férricos, espécies produzidas durante o processo redutivo preliminar (CAVALOTTI, 2008).

Uma representação esquemática das potencialidades de aplicação dos sistemas fundamentados no uso de ferro metálico é apresentada na Figura 8.

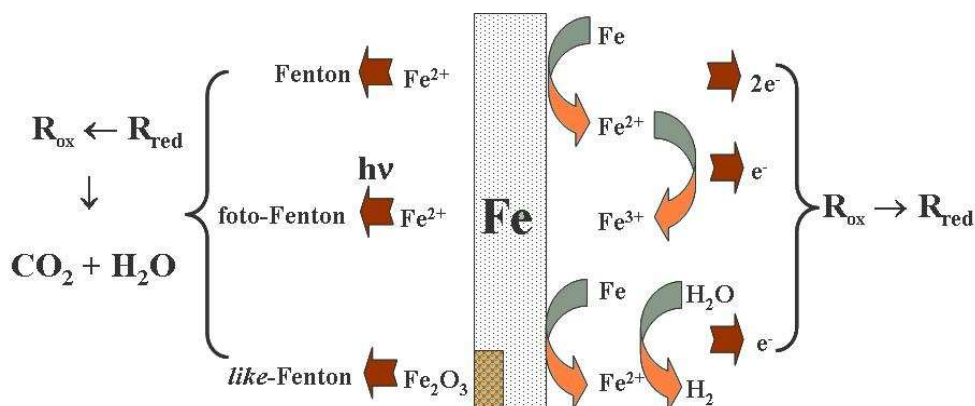
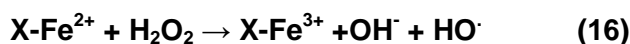
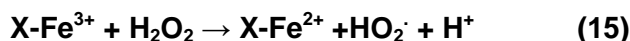


Figura 8. Representação das vias reacionais redutivas e oxidativas viabilizadas pelo uso de ferro metálico

Fonte: (WESTERHOFF e JAMES, 2003) adaptado por Peralta-Zamora, 2009.



O processo envolvendo ferro metálico pode ser empregado tanto para a remoção *in situ* de poluentes de águas subterrâneas (sistema de barreiras reativas), como para o tratamento de efluentes contaminados (WESTERHOFF e JAMES, 2003).

LARSON e WEBER (1994), observaram que na presença de Fe^0 compostos aromáticos são reduzidos para aminas aromáticas pela quebra da ligação $-\text{N}=\text{N}-$ dos grupos azos, permitindo a descoloração de soluções contendo estes corantes. Com base nessas informações, CAO *et al.* (1998), aplicaram pó de ferro na degradação de soluções aquosas de azo corantes, simulando um efluente têxtil. Foram utilizados azo corantes como o alaranjado I, alaranjado ácido II, alaranjado ácido IV, alaranjado ácido GG e vermelho ácido 3B. Os resultados demonstram que o pré-tratamento superficial das partículas de ferro com HCl conduziu a um aumento na eficiência da degradação dos compostos poluentes, pois as camadas de óxidos sobre a superfície do ferro metálico são removidas, proporcionando maior área superficial efetiva. O aumento da acidez favorece a eficiência do processo remediativo, pois durante a degradação das moléculas dos azo corantes ocorre um consumo de prótons. Caso não ocorra a acidificação pode haver um aumento de pH e, conseqüentemente, diminuição da solubilidade dos íons ferro, que pode depositar-se na superfície do metal na forma de hidróxidos, dificultando o processo de transferência de elétrons entre o Fe^0 e os compostos a serem degradados.

NAM e TRATNYEK (2000), estudaram a redução de diversos azo corantes empregando Fe^0 sob condições anaeróbias e pH neutro. Esses experimentos consistiram em aplicar ferro de valência zero na forma granular em reatores contendo, separadamente, os respectivos corantes. Dentre os diversos resultados, os autores constataram que a degradação do corante alaranjado II é dada preferencialmente pela clivagem do grupo azo, levando a formação de ácido sulfanílico e 1-amino-2-naftol. Todas as soluções de azo corantes tratadas com Fe^0 foram rapidamente descoradas pela redução do grupo azo, obtendo-se subprodutos intermediários.

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para a redução de corantes têxteis, dentre os quais se destacam aquelas fundamentadas na utilização de ferro metálico. Nesses processos, o ferro zero-valente reduz substratos orgânicos por transferência de elétrons com formação concomitante de Fe^{2+} . Neste contexto, estudos desenvolvidos por DE SOUZA e PERALTA-ZAMORA, (2005), para a degradação de corantes reativos têxteis utilizando um sistema que combina peróxido de hidrogênio e ferro metálico, empregando-se lâ de aço comercial como única fonte de ferro. Como principais resultados, pode-se destacar a descoloração de 80% dos grupos cromóforos responsáveis pela coloração dos corantes.

2.4.5 Outros Tratamentos Modernos

Recentemente, outros sistemas modernos têm sido propostos para o tratamento de efluentes contendo corantes. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado à elevada eficiência de degradação apresentada por sistemas assistidos por radiação gama (SOLPAN e GÜVEN, 2002; SOLPAN *et al.*, 2003; M'GARRIECH e NCIB, 2009; RAULF e ASHRAF, 2009) e sistemas fundamentados no uso de ultrassom (INCE e TEZCANLI- GUYER, 2003).

Outros estudos enfocam a nanofiltração como uma nova alternativa (DASGUPTA *et al.*, 2003) que permite excelentes resultados na remoção de corantes (TROJONOWICZ *et al.*, 2003). Contudo, apesar desses estudos avançarem, o custo ainda é alto para escalas industriais (INCE e TEZCANLI- GUYER, 2003; DE VREESE e BRUGGEN, 2007).

Além dos tratamentos mencionados anteriormente, alternativas biotecnológicas fundamentadas no uso de bactérias e fungos têm recebido bastante atenção nos últimos anos (COSTA- FERREIRA *et al.*, 2003; QUEIROZ *et al.*, 2003; GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003; GOVINDWAR *et al.*, 2008).

2.5 REUSO DA ÁGUA

Um dos grandes problemas ambientais enfrentados pela indústria têxtil está representado pela geração de volumes extremamente elevados de efluentes líquidos, os quais contêm inúmeras espécies químicas utilizadas no beneficiamento.

O tingimento de fibras de algodão, por exemplo, envolve a geração de 500 m³ de efluentes por t de material processado, contendo, além dos corantes residuais, elevadas concentrações de detergentes, Na₂CO₃, NaCl e NaOH. (GUTIÉRREZ, *et al.*, 2007).

Dentre outras coisas, a escassez da água de boa qualidade incentiva a criação de legislações mais restritivas, o que faz com que, para preservação da água e equilíbrio de custos, a reutilização se torne especialmente importante (MORELL *et al.*, 1996; TWARDOKUS, 2004; GUTIÉRREZ, *et al.*, 2006; MENEZES *et al.*, 2006; GULNAZ, *et al.*, 2006).

A crescente conscientização ambiental pelos órgãos ambientais e pela Agência Nacional de Água (ANA) tem promovido ações para evitar o descarte inadequado das águas contaminadas. Na Lei n^o 9433 de 08 de Janeiro de 1997, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e a criação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SNGRH), se definem conceitos importantes, dentre os que se destacam os seguintes:

- a) A água é um bem de domínio público;

- b) É um recurso natural limitado de valor econômico;
- c) Em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais;
- d) A gestão dos recursos hídricos deve proporcionar o uso múltiplo das águas;
- e) A bacia hidrográfica é a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do SNGRH;
- f) A gestão de R.H. deve ser descentralizada e contar com a participação do poder público, dos usuários e das comunidades (BRASIL, 1997).

O fenômeno da escassez não é, entretanto, exclusividade de regiões áridas e semi-áridas. Diversas regiões contendo recursos hídricos abundantes, mas insuficientes para o consumo e demandas elevadas, experimentam conflitos com o uso da água e sofrem restrições ao consumo, que afetam a qualidade de vida e o desenvolvimento econômico.

Neste contexto, as águas de qualidade superiores são usadas para fins mais nobres como abastecimento doméstico. A qualidade da água utilizada e o objeto específico de reuso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados e os critérios de segurança a serem adotados. As formas de reuso dependem de características e fatores locais, tais como políticas, esquemas institucionais, disponibilidade técnica e fatores econômicos, culturais e sociais.

O reaproveitamento ou reuso da água é o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada para o mesmo ou outro fim. Essa reutilização pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não:

Reuso indireto não planejado da água: ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Caminhando até o ponto de captação para o novo usuário, a mesma está sujeita às ações naturais do ciclo hidrológico (diluição, autodepuração).

Reuso indireto planejado da água: ocorre quando os efluentes depois de tratados são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizados a jusante de maneira controlada no atendimento de algum uso benéfico.

O reuso direto não planejado da água pressupõe que exista também um controle sobre as eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que também atendam aos requisitos de qualidade do reuso objetivado.

Reuso direto planejado das águas: ocorre quando os efluentes, tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reuso, não sendo descarregados no meio ambiente.

A Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) adota uma classificação de reuso de água em duas grandes categorias: **potável e não potável**.

a) Reuso potável direto: quando o esgoto recuperado, por meio de tratamento avançado, é diretamente reutilizado no sistema de água potável;

b) Reuso potável indireto: caso em que o esgoto, após tratamento, é disposto na coleção de águas superficiais ou subterrâneas para diluição, purificação natural e subsequente captação, tratamento e finalmente utilizado como água potável.

c) Reuso não potável para fins agrícolas: embora, quando se pratica essa modalidade de reuso, haja como subproduto, recarga do lençol subterrâneo, o objetivo dela é a irrigação de plantas alimentícias, tais como árvores frutíferas, cereais e plantas não alimentícias, tais como pastagens e forrações, além de ser aplicável para dessedentação de animais;

d) Reuso não potável para fins industriais: abrangem usos industriais de refrigeração, águas de processo e para utilização em caldeiras;

e) Reuso não potável para fins recreacionais: classificação reservada à irrigação de plantas ornamentais, campos de esportes, parques e também para enchimento de lagos ornamentais;

f) Reuso não potável para fins domésticos: são considerados aqui os casos de reuso de água para a rega de jardins, para descargas sanitárias e utilização desse tipo de água em edifícios;

g) Reuso para manutenção de vazões: a manutenção de vazões de cursos de água promove a utilização planejada de efluentes tratados, visando a uma adequada diluição de eventuais cargas poluidoras a eles carregadas, incluindo-se fontes difusas, além de propiciar uma vazão mínima na estiagem.

O reuso é de extrema importância em função da escassez de água que afeta algumas regiões do País, motivada por problemas de quantidade e de qualidade da água, bem como, da existência de grande potencial para a reutilização da água em diversos meios, tais como: agricultura, indústria e usos urbanos. Portanto, o reuso não potável de água pode se tornar um excelente instrumento para a gestão dos recursos hídricos no Brasil. Na Resolução CNRH nº 54, de 28 de Novembro de 2005, são estabelecidas as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água (BRASIL, 2006).

Embora muitos trabalhos descrevam sistemas de tratamento que poderiam permitir o reuso dos efluentes têxteis, poucos são aqueles que realmente exploram o potencial de reuso. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado a sistemas de tratamento fundamentados no uso de membranas, os quais permitem eficiente remoção da cor e carga orgânica, o que, pelo menos em princípio, permite o reuso dos efluentes tratados, em novas operações de tingimento (UNLU *et al.*, 2009).

Em geral, poucos trabalhos exploram processos oxidativos avançados como rotina de tratamento que permita o reuso de efluentes têxteis. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado ao trabalho de USTÜN *et al.*, 2007, que propõe uma rotina de tratamento fundamentada em processos Fenton, seguida de coagulação química e troca iônica, para reuso de efluentes industriais em operações de beneficiamento têxtil.

Outra proposta deste tipo foi publicada por INCE e TEZCANLI, 2003. Nesses trabalhos, soluções aquosas de corantes têxteis foram tratadas por processos Fenton e foto-Fenton, objetivando-se avaliar a potencialidade de reuso. Embora estudos específicos não tenham sido realizados, os autores sugerem que o reuso seja possível, desde que o processo Fenton seja complementado com um tratamento fundamentado no uso de membranas.

2.6 ECOTOXICIDADE

A ciência que estuda os efeitos nocivos provocados por substâncias químicas sobre organismos vivos chama-se toxicologia. Ela tem como principal função identificar os riscos associados a uma determinada substância e determinar em quais condições de exposição esses riscos são induzidos. A ecotoxicologia é uma área especializada da toxicologia ambiental que concentra seus estudos nos efeitos

ocasionados por agentes físicos e químicos sobre a dinâmica das populações e comunidades integrantes dos ecossistemas existentes, segundo OLIVI *et al.*, 2008.

As utilizações de bioindicadores contribuem bastante para estudos quanto à toxicidade de efluentes industriais, principalmente os gerados na indústria têxtil; papel e celulose, segundo BAPTISTA *et al.*, 2000. O uso de invertebrados aquáticos (microcrustáceos e rotíferos), vegetais (algas), bactérias e peixes como bioindicadores e parâmetros físicos e químicos como DBO, DQO, Oxigênio Dissolvido, Carbono Orgânico Total, pH e Condutividade são relevantes para o monitoramento da qualidade e toxicidade de efluentes gerados pelas indústrias. Portanto, servem como critério para determinar a eficiência dos tratamentos de efluentes e estabelecer concentrações permissíveis para seu descarte.

Enzimas como peroxidase, cellulase, dehydrogenase, protease, amidase, urease, N-acetyl β -glucosaminidase, β -glucosidase, e β -galactosidase estão sendo utilizadas na degradação de corantes têxteis, efluentes farmacêuticos, químicos e em pesquisas com biotecnologia, (DE SOUZA *et al.*, 2007). Uma proposta de remoção da cor de efluentes têxteis usando células de bactérias anaeróbicas é apresentada na Figura 9.

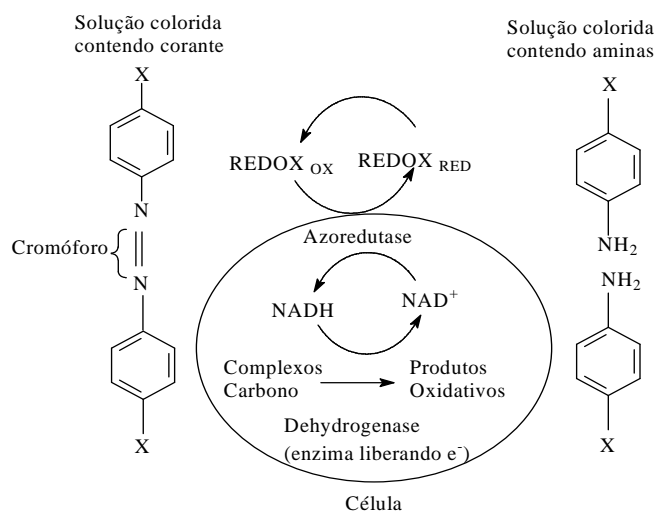


Figura 9. Proposta de mecanismo de redução de azo corantes mediado por bactérias
Fonte: (GHOREISHI e HAGHIGHI, 2003)

O mais simples mecanismo de remoção de cor por células bacterianas é o de adsorção do corante pela biomassa. No entanto, este mecanismo é semelhante ao mecanismo de adsorção física de muitos outros processos para a remoção de cor e não é adequado para o tratamento de efluentes a longo prazo. A adsorção do corante concentrado à biomassa tornar-se-á saturada com o tempo. Neste contexto, a composição de corantes adsorventes também deve ser eliminada a bioassociação

entre o corante e as células bacterianas que tendem a realizar a redução biológica de corantes azóicos, sendo esta uma tecnologia de tratamento destrutivo.

O processo de biodegradação pode ser aeróbio ou anaeróbio e envolve a combinação dos dois. Quando se considera a reação entre as células bacterianas e corantes azóicos, deve-se observar que existem diferenças significativas entre a fisiologia dos microrganismos cultivados em condições aeróbias e anaeróbias.

Para bactérias aeróbias no processo redutivo as bactérias devem ser especificamente adaptadas. As bactérias sintetizam uma azoreductase específica para este composto que, sob condições controladas, podem redutivamente decompor o grupo azo na presença de oxigênio. Neste contexto, deverá ser observada a toxicidade do efluente para o crescimento ou não das bactérias.

A toxicidade dos efluentes pode se manifestar pela presença de substâncias orgânicas e inorgânicas, em razão de efeitos sinérgicos entre estas. Assim, a Resolução CONAMA nº 357/2005 (artigo 34) estabelece que eventuais ações sinérgicas entre substâncias específicas de um efluente, citadas ou não na legislação, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alterações na reprodução ou fisiologia da vida (BRASIL, 2005; PORRÉCA, 1998).

3 JUSTIFICATIVA

No Brasil, a indústria têxtil apresenta grande importância econômica, constituindo a principal fonte de ingresso de muitas regiões. Infelizmente, o processo de beneficiamento têxtil apresenta elevado potencial poluente, principalmente, em função de características como: elevado consumo de água, baixo aproveitamento dos insumos e reduzida eficiência dos processos adotados nas rotinas de tratamento de efluentes. Esta realidade, comum até nas indústrias mais modernas, faz com que a procura de propostas para solucionar problemas ambientais seja absolutamente essencial.

Observa-se que pequenas modificações processuais poderiam melhorar significativamente a eficiência dos processos de remediação, já em funcionamento, enquanto que, novas propostas deveriam ser implementadas para satisfazer os parâmetros legais em não-conformidades para cada Estado.

Em função desta realidade, o presente estudo propõe avaliar detalhadamente as operações unitárias de uma indústria têxtil típica, propor modificações que possam melhorar a eficiência de remediação dos processos instalados e estudar a potencialidade de processos oxidativos avançados, visando à resolução dos

problemas crônicos relacionados com o tratamento deste tipo de efluentes e viabilização do seu reuso.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver estudos que permitam a implementação de Processos Oxidativos Avançados orientados ao tratamento de banhos têxteis, visando complementar as rotinas de tratamento instaladas e a reutilização das águas residuárias.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a eficiência de sistemas de tratamentos instalados numa indústria têxtil propondo modificações que possam melhorar a eficiência do sistema.

Utilizar sistemas de bancada para avaliação das potencialidades de Processos Oxidativos Avançados, principalmente sistemas de Fotocatálise Heterogênea, UV-H₂O₂, Fenton e foto-Fenton, bem como processos redutivos fundamentados no uso de ferro zero-valente, em relação à degradação de corantes têxteis.

Selecionar o sistema de melhor desempenho, investigando-se os mecanismos envolvidos na degradação dos corantes têxteis.

Utilizar sistemas de bancada para avaliação das potencialidades dos processos selecionados em relação ao tratamento de banhos originados no beneficiamento têxtil.

Desenvolver uma rotina de tratamento que permita a reutilização dos efluentes tratados em escala piloto.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 REAGENTES

Todos os corantes têxteis utilizados no estudo, Amarelo Intracon 3RL (CI 145, Yorshire Química do Brasil), Vermelho Intracon 3SR (CI 195, Yorshire Química do Brasil) e Preto Reativo 5 (CI 20505, Dystar), foram cedidos pela Siderquímica (São José dos Pinhais-PR), sendo utilizados em soluções aquosas em concentração

compatível com a dos banhos de tingimento. A estrutura química destes corantes é apresentada na Figura 10.

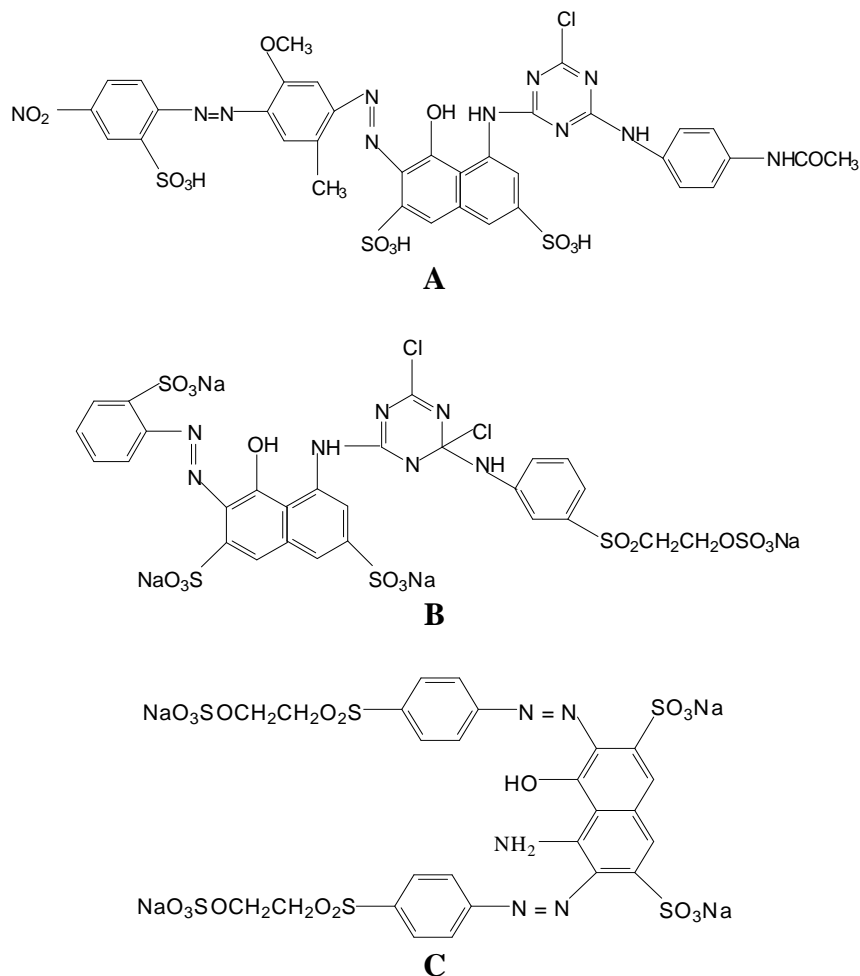


Figura 10. Estrutura química dos corantes Amarelo Intracon 3RL (A), Vermelho Intracon 3SR (B) e Preto Reativo 5 (C)

Fonte: (COLOUR INDEX INTERNATIONAL, 1971-1996)

Os reagentes utilizados na aplicação de processos Fenton e foto-Fenton correspondem a sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O, Isofar, 99%) e peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil, 50% m/v), enquanto que no processo redutivo foi utilizada lâ de aço comercial (Assolan), contendo 98,6% de ferro; 0,8% de manganês; 0,2% de enxofre; 0,1% de cálcio; 0,05% de cobre e 0,1 % de carbono composição caracterizada por espectrometria de fluorescência de raio-x por DE SOUZA, 2006.

Os produtos químicos utilizados no tingimento de tecidos, os quais serão descritos no item pertinente, foram gentilmente fornecidos pela Siderquímica, em grau técnico de pureza.

Outros reagentes de uso comum (ácidos, bases, sais e solventes) foram de grau analítico PA.

5.2 BANHOS DE TINGIMENTO

Considerando a grande variabilidade dos processos utilizados na empresa modelo, foram selecionados banhos de tingimento contendo corantes reativos como Amarelo Intracon 3RL, Vermelho Intracon 3SR e Preto Reativo 5, que são corantes bifuncionais e monofuncionais, em concentrações entre 0,2 a 3,0%. As amostras incluíram receitas de tingimento fornecidas pela empresa, nas cores: Azul (24839), Bordô (24161); Marinho (20463); Marrom (21218) e Vermelho (22035), conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Produtos utilizados nos banhos de Tingimentos

Produtos	RECEITAS DE TINGIMENTO				
	Azul (24839)	Bordô (24161)	Marinho (20463)	Marrom (21218)	Vermelho (2035)
Sidertex EG 97	1,50 g L ⁻¹	1,50 g L ⁻¹	-	-	1,00 g L ⁻¹
Sidertex DS 208	-	1,00 g L ⁻¹	1,50 g L ⁻¹	1,50 g L ⁻¹	1,00 g L ⁻¹
Sidertex NZ 130	0,20 g L ⁻¹	1,00 g L ⁻¹	-	0,20 g L ⁻¹	1,00 g L ⁻¹
Barrilha (Na ₂ CO ₃)	5,15 g L ⁻¹	5,00 g L ⁻¹	5,00 g L ⁻¹	5,15 g L ⁻¹	5,00 g L ⁻¹
NaCl	60 g L ⁻¹	80 g L ⁻¹	60 g L ⁻¹	60 g L ⁻¹	80 g L ⁻¹
NaOH	1,00 g L ⁻¹	4,50 g L ⁻¹	0,80 g L ⁻¹	1,00 g L ⁻¹	2,70 g L ⁻¹
NaHCO ₃	-	2,00 g L ⁻¹	-	-	-
Corante Amarelo 3RL	0,0040%	1,50%	-	1,10%	1,40%
Corante Vermelho 3SR	0,052%	3,00%	0,22%	0,50%	2,10%
Corante Preto 5	2,00%	0,096%	1,30%	0,44%	-

(-) ausente na receita. Sidertex DS 208 sendo dispersante e Sidertex NZ 130 um redutor.

5.2.1 Tingimento dos Tecidos

Operações de tingimento foram realizadas em malha 100% algodão, com gramatura de 1,94 g cm⁻². Inicialmente, a malha foi submetida ao processo de **purga**, a qual objetiva a remoção de impurezas naturais e o aumento da afinidade da fibra pelos corantes. Com este propósito, a malha foi deixada em contato com uma solução contendo NaOH (1,5 g L⁻¹; Buchle Lepper), Sidertex SQ 70 sendo um sequestrante aniônico (1,0 g L⁻¹) e Sidertex EG 97 um emulgrador (1 g L⁻¹), durante 30 min a 95 °C. Posteriormente, a malha foi lavada com água à fervura, objetivando-se a remoção de gorduras, ceras e óleos previamente saponificados. Finalmente, a malha foi submetida

à lavagem com solução aquosa de ácido acético (3 mol L^{-1}), de maneira a recuperar a sua neutralidade. Todos os produtos utilizados no tingimento são de grau técnico.

Os tingimentos foram realizados em triplicata, utilizando-se 126 g de tecido e 3 litros de banho (relação de banho 1:8), este último constituído dos insumos apresentados na Tabela 4 já citada.

Após o tingimento, a malha foi lavada com água corrente por cinco vezes e, posteriormente, por imersão em solução de ácido acético (3 mol L^{-1}) e Sidertex EB 82 sendo um tensoativo ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) por 10 min. Finalmente, a fixação foi promovida por imersão da malha tingida em solução aquosa contendo Sidertex FX 305 que é fixador (2,5% m/v) por 20 min.

Todas as operações de tingimento e lavagem foram realizadas em máquina de tingimento Mathis, modelo ALT 1 (Figura 11).

A caracterização dos banhos foi realizada mediante o controle de parâmetros relevantes contidos na legislação pertinente, destacando-se as determinações de alcalinidade, cor, cloreto, DBO, DQO e pH.



Figura 11. Máquina de Tingimento Mathis (A) e detalhe do caneco de 5 litros (B) **Fonte:** (a autora, 2009)

5.2.2 Tratamento dos Banhos Exauridos

5.2.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Os estudos de degradação fotocatalítica foram realizados em reator de vidro de 250 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água e sistema de agitação magnética (Figura 12). Amostras de 200 mL com pH 4,0 ajustado foram colocadas no reator, sendo adicionadas de 20 mg de TiO_2 (Degussa P25) e irradiadas com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex. Aliquotas foram tomadas em tempos pré-

determinados, filtradas em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e submetidas à medida analítica. Foram realizados testes com aeração com oxigênio e ar entre 20 a 70 mL min^{-1} .

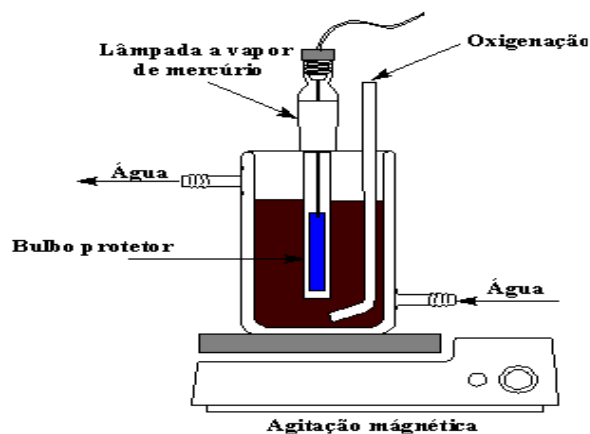


Figura 12. Esquema representativo do reator fotoquímico de bancada utilizando os sistemas fotocatalise heterogênea, UV/H₂O₂ e Foto-Fenton.

Fonte: (SIRTORI *et al.*, 2006)

5.2.2.2 Sistema UV/H₂O₂

Nas amostras de 200 mL (pH 4) foram adicionadas três alíquotas de 200 μL de H₂O₂ em concentração de 100 mg L^{-1} a cada 30 min e submetidas à irradiação no reator fotoquímico descrito anteriormente (Figura 12). Para aproveitamento da radiação ultravioleta, a lâmpada foi inserida na solução com a ajuda de um bulbo de quartzo. Alíquotas foram tomadas em tempos pré-determinados, filtradas em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e submetidas à medida analítica.

5.2.2.3 Processo Redutivo

O processo redutivo foi aplicado no modo contínuo, utilizando-se uma coluna de vidro de 26 cm de altura, 2,5 cm de diâmetro interno e volume útil de aproximadamente 100 mL, recheada com 14 g de lã de aço da marca Assolan (contendo 98,6% de ferro; 0,8% de manganês; 0,2% de enxofre; 0,1% de cálcio; 0,05% de cobre e 0,1 % de carbono). Objetivando-se retirar óxidos que se depositam na sua superfície, as fibras foram previamente lavadas com solução aquosa de H₂SO₄ (10% v/v).

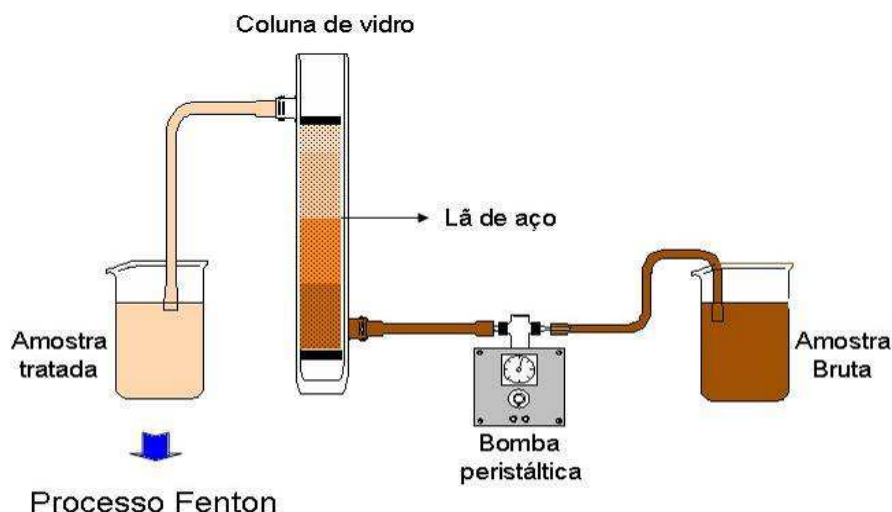


Figura 13. Esquema representativo do equipamento utilizado na degradação reductiva dos substratos em estudo.

Fonte: (CAVALOTTI, 2008)

As amostras foram ajustadas a pH 3 e inseridas no reator por meio de bomba peristáltica Provitec (modelo DM 5000), utilizando-se vazão de 15 mL min^{-1} (Figura 13), o que implicou em tempo de residência de aproximadamente 6 a 7 min.

Para aplicação de processos reductivos em maior escala foi construído um reator contínuo, utilizando-se uma coluna de PVC de 10 cm de diâmetro interno, 100 cm de comprimento e volume útil de aproximadamente 9 litros (Figura 14). Foram realizados testes com solução aquosa de corante reativo preto 5 em concentração de 20 mg L^{-1} e pH 3, a qual foi passada pela coluna contendo massa de lã de aço de 200 a 800 g (com 0,06 mm de diâmetro), com vazões entre 710 e 1560 L min^{-1} , com tempo de residência de 10 min com o auxílio de uma bomba peristáltica Milan BP-601.

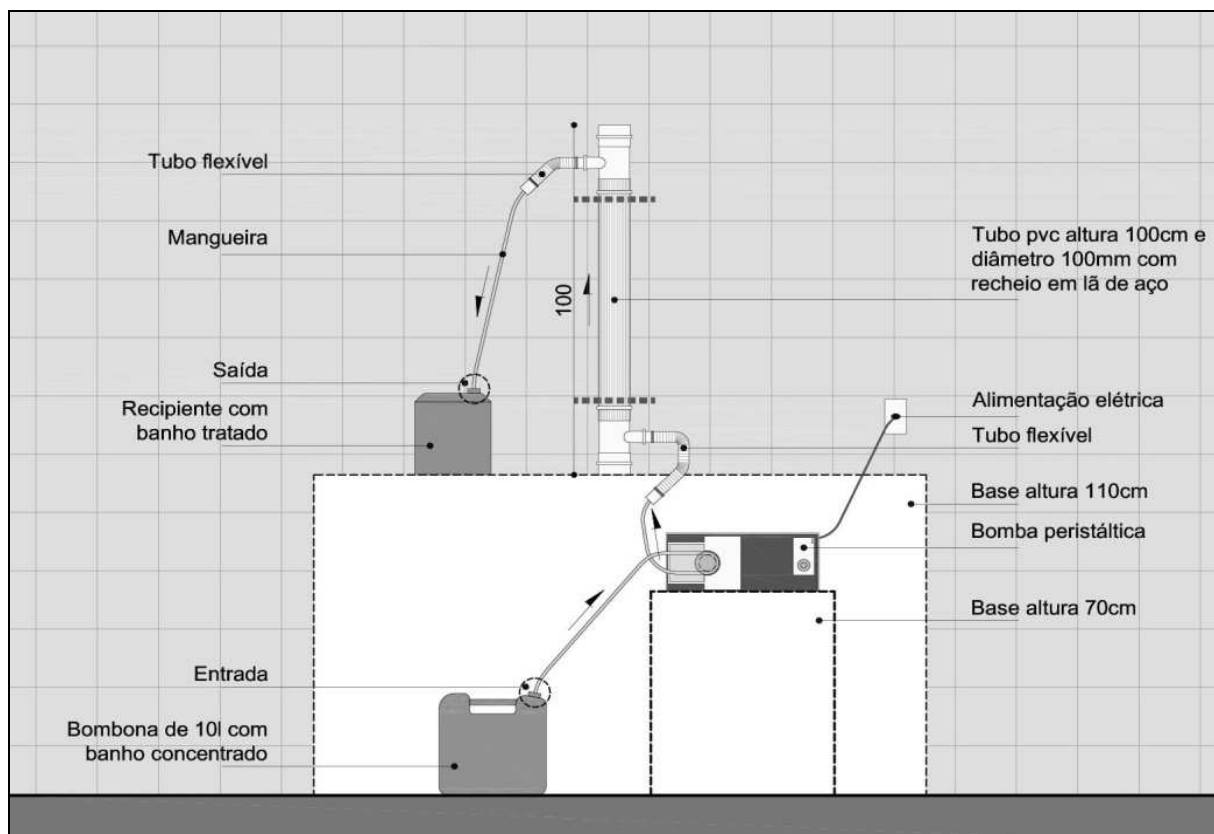


Figura 14. Esquema representativo do equipamento em maior escala utilizado na degradação redutiva dos substratos em estudo.

Fonte: (a autora, 2010)

5.2.2.4 Processos Fenton e Foto-Fenton

Após aplicação do processo redutivo e já contendo significativas concentrações de ferro total e de ferro (II) solúvel, as amostras tiveram o seu pH corrigido (pH 3) sendo adicionada 200 μL de H_2O_2 em concentração de 100 mg L^{-1} . Nos processos Fenton as amostras foram deixadas reagindo no escuro e sob agitação magnética.

Nos processos foto-Fenton as amostras foram inseridas no reator de bancada (anteriormente descrito) e submetidas à irradiação com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, protegida por um bulbo de vidro Pyrex. Neste caso, sucessivas adições de 200 μL de H_2O_2 em concentração de 100 mg L^{-1} foram realizadas a cada 30 min.

Em ambos os casos, amostras foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 μm) e submetidas às medidas analíticas.

5.2.3 Reuso da Água Tratada

Após tratamento pelo processo redutivo seguido de Foto-Fenton, a água residual foi utilizada em novos processos de tingimento, que foram aplicados nas condições descritas a seguir:

Tingimento padrão: realizado com água destilada e seguindo-se a receita de tingimento da indústria (item 5.2).

Reuso 1: realizado com água tratada pelo processo proposto, adicionada de todos os auxiliares de tingimento indicados na receita original (item 5.2).

Reuso 2: realizado com água tratada pelo processo proposto, adicionada de todos os auxiliares de tingimento indicados na receita original, com exceção de Na_2CO_3 e NaCl , os quais foram apenas ajustados aos valores da receita de acordo com o item 5.2.

5.3 CONTROLES ANALÍTICOS

5.3.1 Métodos Analíticos para a Caracterização dos Banhos de Tingimento

5.3.1.1 Determinação da Alcalinidade

A alcalinidade é definida como sendo a capacidade de uma solução em neutralizar ácidos. O método (APHA 2320B, 2000) consiste na titulação potenciométrica da amostra (10 mL) até pH 4,5 empregando-se uma solução padrão de ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O resultado é expresso em miligramas de CaCO_3 por litro de solução.

5.3.1.2 Determinação de Cloreto

A determinação de cloreto foi realizada por método potenciométrico (APHA 2580 B, 2000), utilizando-se potenciômetro Quimis (Modelo Q 400MT) e eletrodo íon-seletivo a cloreto (Q 838-Cl), com amostras de 50 mL. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de NaCl , na faixa compreendida entre $5,0 \times 10^{-4}$ e $7,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

5.3.1.3 Determinação de pH

O pH da mistura de corantes e dos banhos de tingimento (50 mL) foram determinados através de leitura direta em potenciômetro da Marca Quimis, utilizando-se eletrodo combinado de vidro, tendo o eletrodo Ag/AgCl como sistema de referência. A calibração foi realizada com soluções tampão de pH 7,00 e 4,00.

5.3.1.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a altas temperaturas (entre 120 a 150°C) e em meio ácido, na presença de um catalisador (sulfato de prata). As determinações foram feitas de acordo com metodologia padrão (APHA 5220D, 2000).

As análises foram realizadas adicionando ao frasco de digestão 2,0 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora, contendo dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio, e 3,0 mL de solução catalítica de sulfato de prata em ácido sulfúrico. A mistura foi aquecida a $150 \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 120 minutos. Após o resfriamento, a absorbância da amostra foi medida em 600 nm.

A DQO da amostra é obtida por interpolação na curva analítica, expressa em $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$, preparada a partir de padrão de biftalato de potássio na faixa compreendida entre 100 e 800 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Para amostras com DQO superior a 800 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ foram utilizadas alíquotas diluídas. A curva analítica apresentou R^2 de 0,998, enquanto que as determinações apresentaram desvio padrão relativo máximo de 12% (n=5).

5.3.1.5 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio envolve a medida do oxigênio dissolvido utilizado pelos microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica foi realizada de acordo com os procedimentos padrões (APHA 5210B e 5110D, 2000).

Um resumo do procedimento pode ser entendido através das etapas: a) Determinação da DQO da semente (esgoto doméstico) ou semente sintética e da amostra a ser analisada; b) em função dos resultados opta-se por diluições ou não. O pH da amostra deverá ser corrigido entre 7,1 e 7,3 com solução de H_2SO_4 ou NaOH 0,1 mol L^{-1} ; c) Determina-se o Oxigênio Dissolvido inicial presente na amostra; d) as amostras em duplicatas são incubadas em frascos para DBO ou sistemas Oxitop (sistema manométrico constituído por um microprocessador ausente de mercúrio que permite a determinação da DBO de acordo com a pressão exercida dentro do frasco. Os microrganismos ao degradarem o material orgânico consomem oxigênio de dentro do frasco ocorrendo uma redução de pressão, por 5 dias a $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e ao abrigo da luz e, e) determina-se o Oxigênio dissolvido final contido nas amostras em 5 dias. A metodologia foi avaliada com solução de glicose e ácido glutâmico, conforme previsto no procedimento padrão. Desvios de até 20% foram considerados aceitos em ensaios em triplicata.

5.3.1.6 Determinação da Condutividade

Foram determinadas em amostras (100 mL) de banhos de tingimento e mistura de corantes empregando a metodologia (APHA 2520 D, 2000). As medidas são diretas, após a calibração do eletrodo contra solução padrão de KCl 0,01 mol L⁻¹. O condutímetro foi da Marca Digimed e Modelo DM 31.

5.3.2 Métodos Analíticos para Controle dos Processos de Degradação

5.3.2.1 Espectroscopia UV- Visível (UV/Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (faixa espectral de 190 a 800 nm) foram obtidos em espectrofotômetro HP 8452-A, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

As amostras foram filtradas previamente com membrana de acetato de celulose da Marca Millipore 0,45 µm. A descoloração das amostras foi avaliada em função da redução percentual da área espectral integrada, normalmente entre 350 e 750 nm. Curvas analíticas dos corantes utilizados neste estudo foram realizadas, sendo obtidos os valores de R² 0,9904, R² 0,9996 e R² 0,9991 para os corantes amarelo, vermelho e preto, respectivamente.

5.3.2.2 Determinação de Ferro Solúvel

As determinações de ferro foram realizadas através de metodologia baseada na complexação do Fe²⁺ com 1,10-fenantrolina, segundo procedimento padrão (APHA 3500D, 2000). Alíquotas entre 0,50 a 5,00 mL foram empregadas, diluídas, para um volume final de 25 mL. O teor de Fe²⁺ é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe³⁺ é determinada após a redução com hidroquinona.

As concentrações foram determinadas através de curva analítica empregando sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração entre 0,40 a 4,00 mg L⁻¹ (R² 0,9999).

5.3.2.3 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrofotometricamente, utilizando-se método fundamentado na reação com metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com o metavanadato de amônio, levando a formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, verificando a faixa

linear de trabalho compreendida entre 20 e 400 mg L⁻¹, com desvios padrão da ordem de 2 mg L⁻¹.

5.3.3 Métodos Analíticos para Controle de Qualidade dos Tecidos Tintos

5.3.3.1 Determinação da Intensidade Colorística e da Diferença de Cor Residual

A intensidade colorística (K/S) foi calculada a partir da equação de Kubelka-Munke (Equação 17), enquanto que a diferença de cor residual (ΔE) foi obtida a partir da (Equação 18), utilizando-se espectrofotômetro de remissão da Mathis modelo Optronik.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (17)$$

Onde:

K = medida para absorção da luz pelo corante

S = medida para difusão da luz pelo substrato

R = valor da remissão

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta H)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta L)^2} \quad (18)$$

Onde:

ΔH = desvio de tonalidade de cor

ΔC = desvio de pureza de cor

ΔL = desvio de luminosidade de cor

Fator de Remissão: é a proporção de luz refletida (R) a qual é a razão da luz refletida por um objeto iluminado a um certo comprimento de onda e a luz refletida por uma superfície branca. A curva de remissão será $R = f(\lambda)$.

De acordo com normas específicas (DIN 6174, 1979), os tecidos tintos podem ser classificados em função do valor de ΔE , nas categorias descritas na (Tabela 5).

Tabela 5. Classificação dos tecidos tintos, em função da diferença de cor residual (ΔE) frente a tecidos tingidos em condições padrão.

ΔE	Classificação
0,0- 0,2	Imperceptível
0,2- 0,5	Muito pequena
0,5- 1,5	Pequena
1,5- 3,0	Distinguível
3,0 - 6,0	Facilmente distinguível
> 6,0	Muito Grande

5.3.3.2 Grau de Solidez à Fricção

Este parâmetro foi avaliado com o auxílio de um aparelho especificamente destinado a este tipo de controle (Crockmeter, marca Kimak), que consiste de uma base sobre a qual um braço deslizante acionado por motor se desloca em movimento vai-vem, com amplitude de 10 cm. Na parte inferior da extremidade livre deste braço é fixado um pino cilíndrico de base plana, 1,5 cm de diâmetro e 900 g de peso, onde é fixado o tecido (Figura15). Os corpos-de-prova são fixados neste pino, sendo friccionados no sentido da dimensão mais longa, num curso de 10 cm e com freqüência de uma rotação por segundo.



Figura 15. Aparelho Crockmeter para determinação da solidez à fricção

Fonte: (a autora, 2009)

A determinação é realizada no tecido seco e úmido, avaliando-se a transferência de cor para um tecido testemunha branco, em escala de cinza conforme descrito no ensaio de solidez ao suor ácido e alcalino.

5.3.3.3 Ensaio de Solidez ao Suor Ácido e Alcalino

Neste ensaio, o corpo-de-prova (10 x 4 cm) e um tecido testemunha (tecido previamente alvejado, sem alvejante ótico, sem acabamento de qualquer natureza e 100% algodão) são submetidos a lavagem em solução ácida (5 g L⁻¹ de monoclórohidrato de histidina; 5 g L⁻¹ de NaH₂PO₄. 12 H₂O, e 5 g L⁻¹ de NaCl) em pH 5,5, ajustado com ácido acético a 10% ou (NaOH 0,1 mol L⁻¹) ou alcalina (0,5 g L⁻¹ de monoclórohidrato de histidina; 5 g L⁻¹ de NaCl, e 2 g L⁻¹ de Na₂HPO₄) em pH 8,0, ajustado com (NaOH 0,1 mol L⁻¹).

Os tecidos são emergidos nestas soluções em béqueres de 600 mL, empregando-se a relação de banho 1:50 (tecido:banho), onde permanecem durante

30 min a temperatura ambiente e sob agitação. Após este período, os tecidos são retirados e espremidos entre dois bastões de vidro. Em seguida, ambos tecidos (corpo-de-prova e testemunha) são colocados entre duas placas de acrílico, em um perspirômetro KIMAK (Figura 16). O referido equipamento é constituído de uma armação de aço inoxidável, que permite a inserção das placas de acrílico e a aplicação de uma pressão de 12,5 KPa sobre os corpos-de-prova, por meio de um peso de 5 kg e base de 11,5 x 6,0 cm. Finalmente, todo o conjunto é colocado em estufa (37 ± 2 °C) durante quatro horas (Figura 16).

A solidez é finalmente avaliada, analisando-se a transferência de cor do corpo-de prova para o tecido testemunha, utilizando-se escala de cinza. A escala de cinza é constituída por uma série de tiras, as quais correspondem a padrões de cor branca e diversos tons de cinza. A comparação é feita visualmente entre o tecido branco (padrão), o corpo-de-prova e a escala de cinzas (ISO 105 A02 e A03, 1983) em uma cabine de luz (Comexim, Modelo Colorchecker executive) equipada com iluminação da luz do dia (Figura 17, lâmpada D 65). As diferenças observadas são dadas em unidades CIElab (Comission international de Eclairage) de diferença de cor, as quais são relacionadas com o índice numérico de solidez apresentado na Tabela 6.



Figura 16. Detalhes da montagem dos corpos de prova no Perspirômetro utilizado na avaliação da solidez ao suor ácido e alcalino



Figura 17. Cabine de luz para avaliar a transferência de cor do tecido

Tabela 6. Índice numérico de solidez da escala cinza

Índice de solidez	Diferença de cor (CIElab)	Tolerância
5	0,0	0,2
4-5	2,3	0,3
4	4,5	0,3
3-4	6,8	0,4
3	8,0	0,5
2-3	12,0	0,7
2	18,0	1,0
1-2	25,6	1,5
1	36,2	2,0

5.3.3.4 Ensaio de Solidez à Lavagem

Este parâmetro foi avaliado de acordo com procedimento padrão (NBR 13062, 1994), utilizando-se escala de cinza e medidas espectrofotométricas (Mathis D-10787) conforme Figura 18. Este último aparelho permite calcular diferenças de cor, tonalidade, pureza e claridade, entre tecidos, imitando o funcionamento do olho humano.



Figura 18. Espectrofotômetro de Remissão com funções para determinação da diferença de cor, desvio de tonalidade, desvio de pureza e desvio de claridade entre tecidos

6 TESTES DE ECOTOXICIDADE

6.1 TOXICIDADE AGUDA FRENTE À ARTEMIA SALINA

A *Artemia salina* sp, também conhecida como camarão de salmora, é um microcrustáceo braquiópoda, pertencente ao filo Arthropoda. Esta espécie é adaptada a variações abruptas de salinidade (entre 3 a 300 mg L⁻¹), temperatura (ótima entre 25 a 28°C), pH (neutro levemente alcalino) e oxigênio dissolvido (ótimo entre 2 a 4 mg L⁻¹). Atualmente, este bioindicador é muito utilizado em estudos que visam à avaliação de toxicidade aguda em águas (SANCHEZ, *et al.*, 2007).

Ensaio de toxicidade aguda foram desenvolvidos com *Artêmia salina* (Figura 19), microcrustáceo de água salgada adquirido em casas que comercializam produtos para aquário. O procedimento foi aplicado conforme método EPA, 1986, acessado em 2009, disponível em <http://www.epa.gov/waterscience/methods/WET/disk2>, resumidamente apresentado no esquema da Figura 20.



Figura 19. *Artemia parthenogenetica*

Fonte: (<http://www.captain.at/artemia>)

A solução salina pode ser preparada por dissolução das quantidades indicadas, em 5 litros de solução: 15 mg de NaF; 100 mg de SrCl₂. 6 H₂O; 150 mg de H₃BO₃; 500 mg KBr; 100 mg de Na₂SiO₃.9 H₂O; 3,5 g de KCl; 7,35 g de CaCl₂. 2 H₂O; 20 g de Na₂SO₄; 53,9 g MgCl₂.6H₂O; 117,5 g de NaCl. Após dissolução dos sais, acerta-se o pH da solução para 8,0 ±0,2 e mantêm-se sob refrigeração.

O cálculo da Concentração Letal (CL₅₀) refere-se à concentração estimada que cause a morte de 50% da população de artêmias, sendo realizado por interpolação gráfica (mortalidade das larvas em função da concentração da substância testada, (PÉREZ e GILLING, 2001).

O teste somente é válido se a mortalidade não exceder a 10 % no controle em branco e se pelo menos 80 % das larvas morrerem na concentração de 100 mg L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio - SDS.

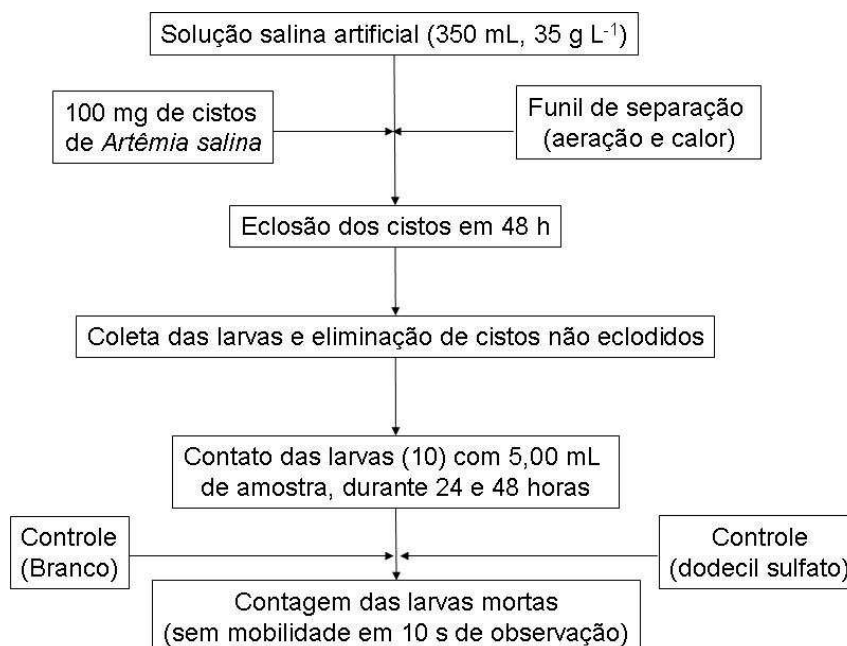


Figura 20. Esquema do procedimento utilizado para avaliação da toxicidade aguda frente a *Artémia salina*

6.2 TOXICIDADE AGUDA FRENTE À *DAPHNIA MAGNA* E *VÍBRIO FISCHERI*

Crustáceos de água doce da ordem Cladocera e do gênero *Daphnia*, os quais são conhecidos como pulga d'água, tem sido utilizados em testes de toxicidade aguda em laboratórios, principalmente em razão da sua sensibilidade a agentes químicos, do seu curto ciclo de vida e da possibilidade de implementar procedimentos envolvendo pequenos volumes de amostra (OLIVI *et al.*, 2008).

A avaliação da toxicidade aguda frente à *Daphnia magna* e *Víbrio fischeri* foi terceirizada (laboratório particular em Blumenau-SC), sendo realizada de acordo com método padrão (APHA, Standard Methods 8711A e 8711B, 1995). Esses ensaios consistem na exposição dos bioindicadores à amostra em diluições sucessivas, sob condições experimentais estritamente controladas, e na avaliação do efeito tóxico da mesma, que se manifesta através da inibição da capacidade natatória do microcrustáceo e da inibição da luminescência da bactéria indicadora.

O teste com *Daphnia magna* envolve a avaliação da mobilidade do microcrustáceo após 24 e 48 h de exposição, enquanto que o teste com *Víbrio fischeri* (Lumistox é um equipamento que determina a intensidade da luz e controla a temperatura) envolve a detecção da concentração de agente-teste que causa inibição na produção de luz emitida por essas bactérias. Esse teste que utiliza bactéria bioluminescente também é conhecido como Microtox. Neste contexto, o Microtox é um teste rápido, sensível, de fácil execução e de baixo custo que pode ser utilizado no

controle de poluição de águas contaminadas e efluentes industriais (OLIVI, *et al.*, 2008).

6.3 TOXICIDADE AGUDA FRENTE A SEMENTES

O procedimento foi fundamentado na metodologia padrão (OECD 208C 1984), disponível em <http://www.epa.gov/owow/monitoring/volunteer/newsletter/volmon08no1.pdf>, utilizando-se 10 sementes de a) *Lactuca sativa* (alface crespa), b) *Raphanus sativus* (rabanete comprido branco) e c) *Sinapsis alba* ou *Brassica nigra* (mostarda preta).

Os ensaios foram realizados em placas de Petri de 10 cm de diâmetro (Figura 21) utilizando-se papel de filtro para cobrir o fundo. 10 sementes foram colocadas no papel de filtro, de maneira a ficarem separadas por pelos menos 2 cm. Posteriormente foram adicionados 5 a 7 mL de amostra, incubando-se o sistema a 24 ± 1 °C durante 5 dias. Pequenos chumaços de algodão embebidos com água destilada foram colocados no interior da placa, de maneira a manter a umidade.

Ao final de 5 dias, as sementes germinadas foram contadas medindo-se o comprimento de cada raiz.

O ensaio é considerado válido somente se mais de 80% das sementes germinarem no teste controle, realizado com água destilada.

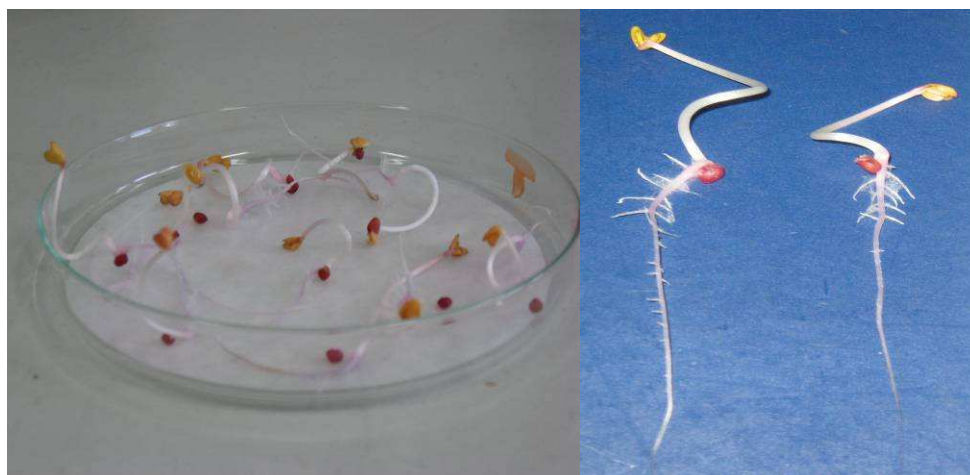


Figura 21. Detalhes do teste de toxicidade fundamentado na germinação de sementes

6.4 ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE

6.4.1 Biodegradabilidade Inerente

A determinação da biodegradabilidade inerente foi fundamentada na metodologia de Zahn-Wellens, descrita na norma (OECD 302B 1996), que se fundamenta na avaliação da diminuição da carga orgânica do resíduo (DQO), quando

as amostras são deixadas em contato prolongado (28 dias) e sob aeração, com uma semente de lodo ativado não aclimatado.

O experimento foi conduzido em recipientes plásticos, com sistema de aeração constituído por bombas de aquário e difusores de pedra porosa, que permitem manter a concentração de oxigênio dissolvido entre 2 e 6 mg L⁻¹ (Figura 22).

As amostras de lodo ativado foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto - ETE Belém (Curitiba), diretamente nos tanques de aeração no retorno do lodo. A ETE somente recebe esgoto não recebendo efluentes industriais. O lodo foi acondicionado em bombona de polietileno, sendo imediatamente transportado ao laboratório, onde permaneceu sob aeração por 24 h antes de qualquer uso.

O ensaio envolveu adição de lodo, em quantidade proporcional à DQO das amostras (calculada de acordo com as expressões apresentadas nas Equações 19 e 20), aeração por 10 min, adição de micronutrientes através de uma solução salina composta pelos sais (NH₄Cl 38,50 g, NaH₂PO₄ · 2 H₂O 33,40 g, KH₂PO₄ 8,50 g e K₂HPO₄ 21,75 g) sendo diluídos e completados com água destilada até um litro e, finalmente, adição das amostras. A cada dois dias a aeração era interrompida, coletando-se 10,00 mL de amostra, a qual era filtrada em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e submetida à determinação de DQO. Em paralelo, dois controles foram realizados para avaliar a viabilidade do lodo. Um, envolvendo amostra de glicose, substrato que deve ser degradado em aproximadamente 6 dias, e outro, envolvendo amostra de dietilenoglicol, substrato que deve ser degradado em uma extensão superior a 90%, em 10 dias de tratamento (OECD, 1996). Todos os substratos forão conduzidos até 12 dias de tratamento.



Figura 22. Reatores utilizados para avaliação da biodegradabilidade inerente

Fonte: (a autora, 2009)

As condições utilizadas neste estudo são resumidamente apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de trabalho adotadas neste estudo para avaliação da biodegradabilidade Inerente.

Parâmetros	Método OECD 302B (1996)	Adotadas neste estudo
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	100 a 1000 O ₂ mg L ⁻¹	1000 O ₂ mg L ⁻¹
Incubação	20-25 °C	25 ± 5 °C
Duração do ensaio		
Biodegradabilidade primária	< 28 dias	12 dias
Homogeneização	Agitação magnética ou mecânica	Aeração com difusores
Aeração mínima requerida	OD= 2 mg L ⁻¹ de O ₂	OD= de 2 a 6 mg L ⁻¹ de O ₂
Inóculo	0,2 a 1 g L ⁻¹ em SSV	3 g L ⁻¹ em STS
Recipiente de teste	Volume útil de 1 a 4 L	Volume útil 1 L
Volume de amostragem	10 mL	10 mL
Freqüência de amostragem	Diária	A cada 2 dias
Controle de viabilidade da biomassa (lodo)	Dietilenoglicol e nutrientes	Dietilenoglicol e nutrientes

$$V_T = V_L + V_A \quad (19)$$

$$A/M = V_A \cdot C_A / V_L \cdot C_L \quad (20)$$

Onde,

V_T: Volume total (mL); V_A: Volume da amostra (mL); V_L: Volume do lodo (mL);

A/M: Relação alimento/ microrganismos (kg_{DQO} kg⁻¹_{STS} h⁻¹)

C_A: DQO da amostra (mg L⁻¹); C_L: Sólidos Totais Suspensos do lodo (STS em mg L⁻¹).

A adaptação do ensaio em 12 dias (OECD 302 B em 28 dias) foi realizada devido ao banho de tingimento possuir em sua composição inorgânicos recalcitrantes.

6.4.1.1 Sólidos Totais Suspensos - STS

Foram determinadas em amostras de lodo ativado e em amostras tratadas empregando o método (APHA 2540 D, 2000).

Alíquotas de 5,00 mL de lodo ou de outras amostras (banhos) foram homogeneizadas e filtradas a vácuo, usando cadinhos de Gooch de porosidade nº 2. Em seguida a fase sólida foi seca por 1 hora a temperatura de 105^oC em estufa. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

6.4.2 Biodegradabilidade Imediata

A avaliação da biodegradabilidade imediata é realizada através da verificação da fração rapidamente biodegradável dos substratos em teste. A determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) é realizada de acordo com método padrão (EKAMA *et al.*, 1986), monitorando-se a concentração de oxigênio dissolvido no lodo com o emprego de um sensor para oxigênio dissolvido (sensor OD Schot®).

O procedimento básico consiste em colocar uma porção de lodo biológico em um erlenmeyer com suave agitação, proporcionado por uma barra magnética. O lodo é aerado por alguns minutos até atingir o nível de saturação (OD 8-9 mg L⁻¹). Adicionada a amostra através de uma seringa, monitora-se o declínio de OD a cada minuto, até que a concentração de OD alcance valores inferiores a 2 mg L⁻¹. Os ensaios têm duração de 30 a 40 minutos (Figura 23).

O valor da taxa de consumo de oxigênio (TCO) é determinado pelo coeficiente angular da reta obtida por regressão linear, com os dados plotados da concentração de OD pelo tempo.



Figura 23. Determinação do oxigênio dissolvido através do sensor Schot

Fonte: (a autora, 2009)

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA TÊXTIL

O presente trabalho foi iniciado com um estágio de aproximadamente 8 meses em uma indústria têxtil de Santa Catarina, objetivando-se identificar as principais operações unitárias do processo, principalmente a geração e tratamento de efluentes líquidos, de maneira a permitir a proposta de modificações que possam melhorar a eficiência de remediação dos processos instalados e viabilizar o reuso da água.

A indústria têxtil em estudo foi uma indústria de médio porte fundada em 28 de Outubro de 1982 em Blumenau. As operações foram iniciadas somente em Fevereiro de 1984. No início, a indústria possuía 30 empregados e prestava serviços de tingimento de malhas de algodão e tecidos sintéticos, além de serviços de rama.

Em 1993 foram iniciadas as atividades de flanelagem, em 1994 foi introduzido o serviço de estamparia rotativa e em 1996 a indústria expandiu seus serviços com a mercerização. Em 2005 contava com 194 funcionários, prestando serviços de tingimento em malhas e fios de algodão e tecidos sintéticos.

Atualmente, a indústria presta serviços de beneficiamentos têxteis, para clientes de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Ceará, Rio de Janeiro, entre outros.

7.1.1 Descrição do Processo Produtivo

O Processo produtivo da indústria se inicia com uma análise detalhada do beneficiamento solicitado, de maneira a definir a necessidade de desenvolvimento de cores não cadastradas.

Após aprovação, a malha é recebida e dividida em lotes, de acordo com a disponibilidade das máquinas de tingimento e estamparia. Atualmente, a indústria conta com três (03) máquinas para estamparia e vinte e duas (22) para tingimento. Desta última, uma é utilizada para grandes volumes e baixas temperaturas (Pandora), treze (13) para altas temperaturas (HT's) e oito (08) para baixas temperaturas (LT's). Os volumes e especificações para cada máquina são apresentados na Tabela 8. A produção média das vinte e duas máquinas de tingimento varia entre 16.700 e 17.600 kg de malha tingida por dia, ou que equivale a aproximadamente 420 a 441 ton/mês.

Após o tingimento, a malha poderá seguir três fluxos: da malha tubular, da malha aberta e de anti-chama, conforme mostrado na Figura 24.

No fluxo da malha tubular, passando pelo virador e após o seu tingimento, ela irá diretamente para o hidro-extrator ou hidro-amaciante, onde será amaciada. Depois de amaciada, a malha seguirá para ser seca no secador. Após seca, a malha irá para a calandra (compactador) onde sairá com a gramatura correta e em seguida seguirá para a expedição.

Já no fluxo da malha aberta, ao sair do tingimento, a malha seguirá para o abridor, onde será aberta e amaciada. Depois seguirá para a ramagem de onde sairá seca e na gramatura correta. Em seguida passará pelo compactador. Na seqüência, a malha poderá ir para o setor de estamparia ou felparia, de acordo com a especificação do cliente, ou seguirá para a expedição.

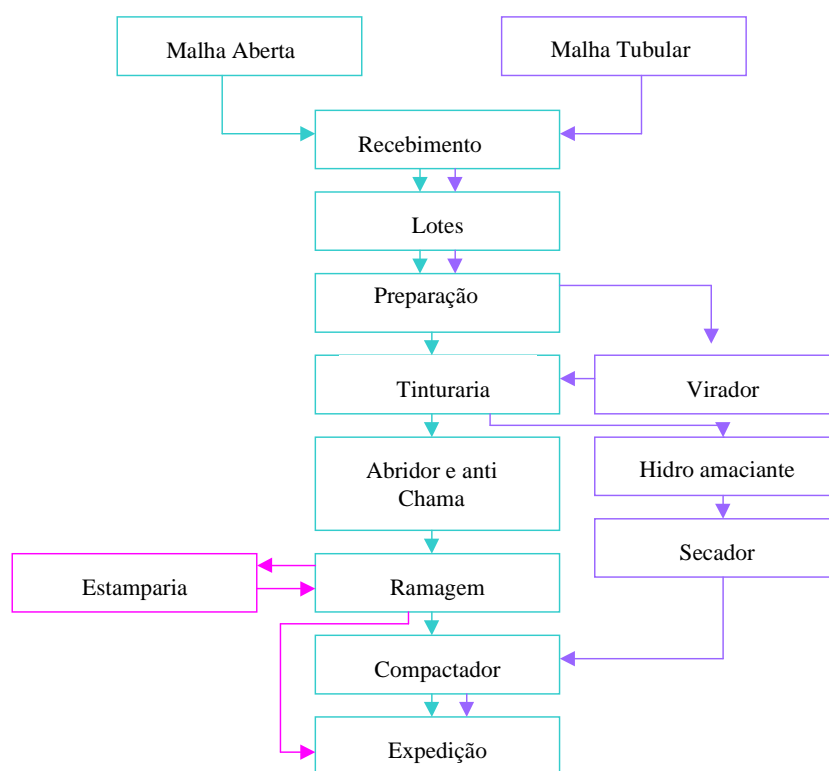


Figura 24. Fluxograma do Processo de Produção da Indústria Têxtil

A malha que sai do tingimento e segue o fluxo anti-chama, deverá ir diretamente para o abridor, onde a mesma será aberta, sem uso de amaciante. Em seguida, para a ramagem, onde será seca. Caso seja estampada, a mesma deverá ser encaminhada para a estamparia. Caso contrário, voltará para o abridor onde será adicionado um produto químico (não fornecida sua composição, pois é segredo industrial) que reage com a amônia e que confere a malha a propriedade anti-chama. Após, a malha segue novamente para a ramagem para uma pré-secagem, onde deve sair com 30% de umidade.

Saindo dessa etapa, a malha segue para a máquina de cura, onde é realizada a impregnação da amônia. Após, a malha volta para a tinturaria para uma lavagem, na qual ocorre oxidação, em que irá eliminando o odor de amônia e recuperando o torque da malha.

Saindo da tinturaria, retorna ao abridor para receber o amaciante e segue para a ramagem para ser seca. Sendo a malha aprovada no teste de anti-chama no laboratório, esta segue para a expedição.

No processo produtivo da Lancaster as operações de tingimento são realizadas com água captada no ribeirão da Velha e tratada na Estação de Tratamento de Água.

Na Tabela 8, estão apresentadas as capacidades de cada máquina de tingimento e quantidades utilizadas entre relação banho e malha.

Tabela 8. Capacidade de Produção das Máquinas de Tingimento

Máquinas		Partida	Real		Utilizada	
Nº	Identificação	Dia	kg/partida (Máquina)	kg/dia (malha)	kg/partida (Máquina)	kg/dia (malha)
1	Pandora	6,0	550	3300	522,5	3135,0
2	HT -02	3,5	250	875	237,5	831,3
3	HT -03	3,5	250	875	237,5	831,3
4	HT- 04	3,5	350	1225	332,5	1163,8
5	HT -05	3,5	550	1925	522,5	1828,8
6	HT -06	3,5	170	595	161,5	565,3
7	HT- 07	3,5	250	875	237,5	831,3
8	HT- 08	4,0	130	520	123,5	494,0
9	HT- 09	3,5	250	875	237,5	831,3
10	HT -10	4,0	130	520	123,5	494,0
11	HT -11	3,5	40	140	38,0	133,0
12	HT -12	3,5	40	140	38,0	133,0
13	HT -13	3,5	40	140	38,0	133,0
14	HT -14	4,0	180	720	171,0	684,0
15	LT- 02	3,5	125	437,5	118,8	451,6
16	LT -03	3,5	125	437,5	118,8	451,6
17	LT- 04	3,5	250	875	237,5	831,3
18	LT- 06	5,0	250	1250	237,5	1187,5

19	LT-10	4,0	170	680	161,5	646,0
20	LT-11	4,0	170	680	161,5	646,0
21	LT-12	3,5	80	280	76,0	266,0
22	LT -14	3,5	80	280	76,0	266,0
Total em kg/dia			-	17.645	-	16.763
Total em t/mês			-	441	-	419

OBS: A partida é caracterizada como a quantidade de malha preparada no dia, em batelada, para o tingimento; a quantidade real é a capacidade total máxima da máquina, e, a utilizada, é a capacidade utilizada da máquina para o tingimento em batelada. Fornecido pela indústria têxtil em 2004.

7.1.2 Produtos Químicos

Produtos químicos são utilizados em todas as etapas do processo têxtil, desde as fiações mecânicas, que utiliza emulsões lubrificantes, até as etapas de acabamento, que envolvem o uso de resinas. Na Tabela 4 são apresentados os produtos químicos auxiliares mais utilizados no processo de tingimento e suas funções.

De acordo com a sua atividade no processo, os agentes auxiliares podem ser classificados em temporais e permanentes, (LAGUNAS e ARIAS, 1997; SALEM, 2000 a). Os temporais são eliminados do produto final após cumprirem uma função específica, por exemplo, detergentes e umectantes, enquanto que os permanentes se tornam parte integrante do produto processado, por exemplo, resinas de acabamento, repelentes de água e corantes.

Os produtos auxiliares também podem ser classificados segundo a sua estrutura e propriedade química. Dentro desta categoria destacam-se na Tabela 9 os ácidos (ex. sulfúrico, clorídrico, acético, fórmico, cítrico, tartárico e tânico), álcalis (ex. soda cáustica, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e amoníaco), tampões (ex. ácido bórico, acetato de sódio, fosfato de sódio e bórax), sais (ex. cloreto e sulfato de sódio, sulfato de amônio e cloreto de magnésio), oxidantes (ex. hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, clorito de sódio e perborato de sódio), redutores (ex. hidrossulfito de sódio, tiossulfato de sódio, glucosa e dextrinas) e tensoativos aniônicos, catiônicos, não-aniônicos e anfóteros.

Tabela 9. Auxiliares Químicos utilizados no Tingimento

Descrição	Composição	Função
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle do pH
Agentes Oxidantes	Peróxido de Hidrogênio	Insolubilizantes de corantes
Agentes Redutores	Nitrito de sódio Hidrossulfito de sódio	Remoção de corantes não reagidos: solubilizante
Álcalis	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
“Carriers”	Organoclorados	Aumentam a adsorção
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos, Catiônicos e não-iônicos	Amaciantes e dispersantes de corantes
Sais	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardantes
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante

Fonte: (TWARDOKUS, 2004)

Estes últimos são de uso bastante freqüente no processamento têxtil, sendo utilizados para regular processos de umectação, purga, tingimento, estamparia e alguns processos de acabamento. O seu uso está diretamente relacionado com o seu valor de HLB- Hydrophilic Lipophilic Balance (Balanço Hidrofílico Lipofílico), como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Valor de Balanço Hidrofílico Lipofílico e Aplicação de Tensoativos

Valor de HLB	Aplicação
3-6	Emulsionantes água em óleo (A/O)
7-9	Umectantes
8-18	Emulsionantes óleo em água (O/A)
11-15	Detergentes
15-18	Solventes (solubilizantes)

Fonte: (SALEM, 2000a)

7.1.3 Efluentes Líquidos

Para o presente estudo, foram selecionados banhos contendo corantes reativos bifuncionais e monofuncionais de concentrações entre 0,2 a 3,0%, segundo receitas de tingimento da produção da indústria têxtil estudada. A média de consumo de corantes da indústria é de 80% para os corantes reativos, 10% para enxofre, 5% para dispersos e 5% para pigmentos, este último utilizado somente na estamparia.

Uma vez que a produção é realizada sob demanda, a variedade de corantes utilizados é bastante grande. Em função desta realidade, optou-se por realizar amostragens dos banhos de cores mais impactantes, como vermelho, marron e azul marinho (Tabela 11).

Os principais banhos foram caracterizados, avaliando-se a sua concentração inicial e final, bem como o volume da máquina, a relação de banho, a quantidade de malha ou tecido. A substantividade é a propriedade do corante de se deslocar do banho de tingimento para a fibra celulósica.

A relação de banho é muito importante no tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos. Quanto maior a concentração do corante no banho, maior é a substantividade. Portanto, quanto mais diluído o banho de tingimento, tanto menor a afinidade do corante à fibra. Neste contexto, deve-se usar a menor relação de banho possível durante o processo de tingimento.

Como pode ser comprovada na Tabela 11 a maioria dos banhos envolvendo corantes bifuncionais apresentou substantividade superior a 99%, refere-se somente ao primeiro banho de tingimento não sendo informados os valores das demais lavagens, para cores escuras que podem chegar até a doze lavagens.

Tabela 11. Principais banhos coletados em 2004 no beneficiamento têxtil

Corante	Relação Banho	Máquina	Volume (L)	Malha (kg)	Receita	pH	Concentração (g L ⁻¹)		Substantividade %
							Inicial	Final	
Amarelo	1:8	LT -10	1424	178,00	7062	12,15	1.708,8	0,1717	99,9
Vermelho							4.101,1	0,3043	99,9
Azul							27,10	0,0049	99,9
Azul	1:10	HT-04	3109	310,90	3478	11,00	143,0	0,0101	99,9
Amarelo							3.326,6	0,1453	99,9
Vermelho							9.109,4	0,2267	99,9
Amarelo	1:8	HT-12	400	45,50	5818	12,05	614,3	0,2588	99,9
Vermelho							1.328,6	0,3430	99,9
Azul							43,20	0,5100	98,8
Amarelo	1:7	LT-02	700	83,00	7451	12,04	697,2	0,4674	99,9
Vermelho							813,4	0,8553	99,8
Azul							2.739,0	0,4926	99,7
Amarelo	1:8	LT-04	1880	235,00	23713	13,04	1.668,5	0,1392	99,9
Vermelho							3.384,0	0,2232	99,9
Azul							31,90	0,2000	99,4
Amarelo	1:8	LT-11	1169	146,19	95521	12,24	2.251,3	0,2486	99,9
Vermelho							3.625,5	0,3618	99,9
Vermelho	1:10	LT-11	1510	151,00	396	12,00	2.506,6	0,1774	99,9
Amarelo							84,50	0,0643	99,9
Amarelo	1:8	LT-04	1880	235,00	23713	11,90	1.668,5	0,1392	99,9
Vermelho							3.384,0	0,2232	99,9
Azul							31,96	0,2000	99,4

7.1.4 Sistema de Tratamento

Todos os banhos de tingimento, limpeza de máquinas, águas residuárias de caldeira e de esgoto são encaminhados a ETE, resultando em um único efluente conforme diagrama apresentado na Figura 25.

A ETE possui uma peneira estática, um tanque de equalização com capacidade de 320 m³, um reator biológico de 1050 m³, um decantador com capacidade de 350 m³ e um adensador de 27 m³.

O efluente resultante das diversas atividades passa por um sistema de gradeamento (grades com malhas de seis polegadas), que visa à remoção de sólidos grosseiros, como pedaços de tecido (malha de 6 mm), e de sólidos menores, como flocos e fibras curtas (malha inferior a seis polegadas). O principal objetivo desta operação é o de evitar o entupimento de tubulações e bombas, e a conseqüente perda de eficiência durante o tratamento.

Em seguida, o efluente entra no tanque de equalização, onde é homogeneizado e a sua vazão uniformizada. A correção do pH do efluente é realizada nesta etapa, o que envolve um consumo mensal da ordem de 2500 kg de H₂SO₄.

Posteriormente, o efluente segue ao reator biológico, onde é tratado junto com o esgoto. Nesta etapa é realizada a remoção da matéria orgânica dissolvida, dos sólidos em suspensão e da cor, através da ação de microrganismos aeróbios. A inclusão do oxigênio é realizada através de sistemas de bombas injetoras.

Como agente floculante auxiliar utiliza-se sulfato de alumínio em concentração de 243 mg L⁻¹. Mensalmente são consumidas aproximadamente 15 t de Al₂(SO₄)₃ nesta etapa do processo.

O efluente resultante desta etapa segue para o decantador secundário, onde permanece por um período de 15 horas. A fração líquida é adicionada de um agente clareador (125 mg L⁻¹), sendo descartado com vazão da ordem de 75 m³ h⁻¹.

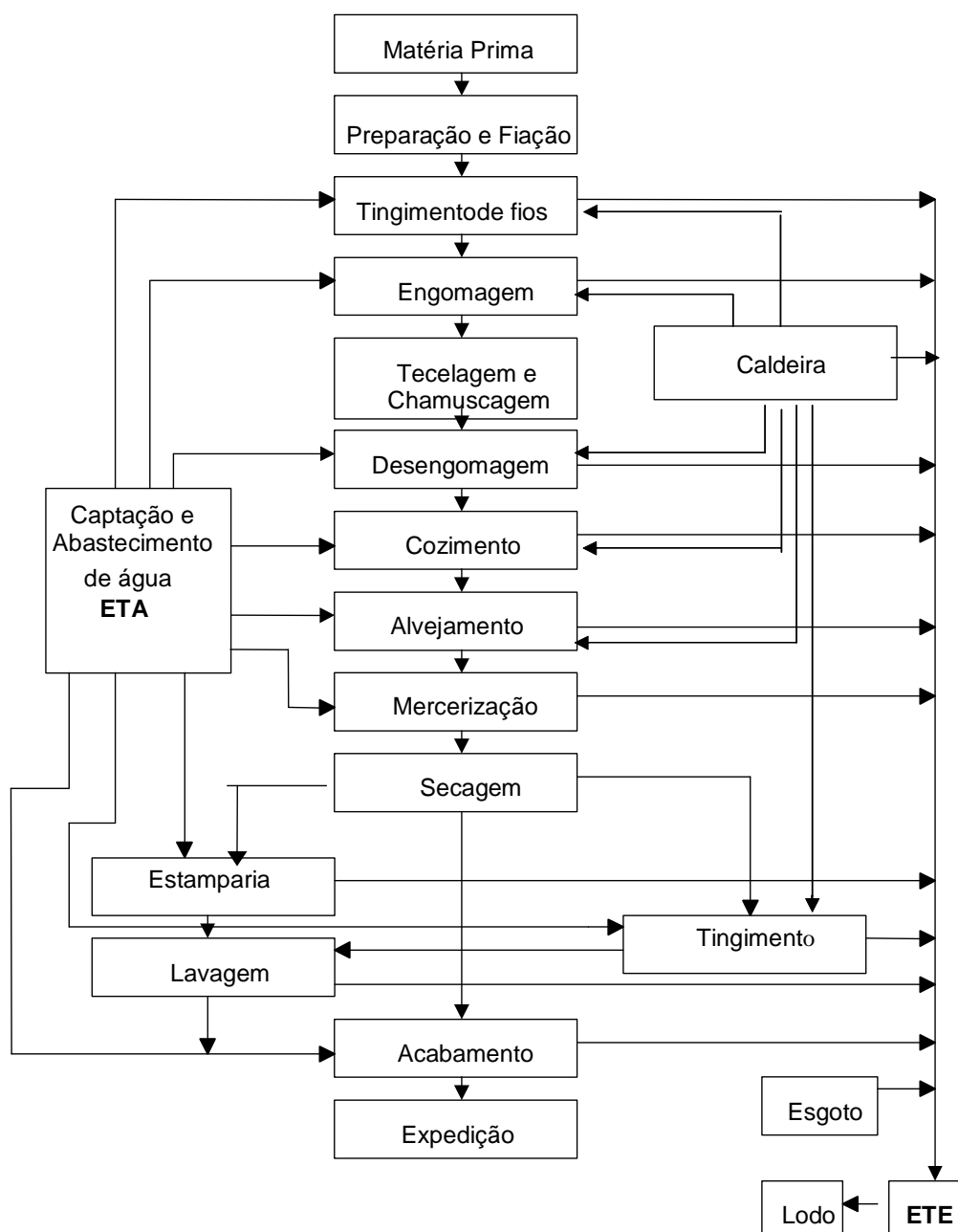


Figura 25. Processo Produtivo Têxtil com as linhas de Efluentes da Indústria Têxtil
Adaptação de (BRAILE e CAVALCANTI, 1993)

Nesta etapa, aproximadamente 7 t de clarificante e 100 kg de anti-espumante são consumidos por mês. O lodo resultante do processo anterior é encaminhado ao adensador e, finalmente, à prensa. Na prensagem são consumidos 200 kg mês⁻¹ de um polímero catiônico. O lodo desidratado e prensado, aproximadamente 90 t por mês, é colocado em contêineres e enviado ao aterro industrial para sua disposição final, conforme a Figura 26.

O sobrenadante, resultante do processo de adensamento do lodo, retorna ao processo (Recirculação), diretamente para o tanque de equalização. A Figura 26 apresenta um diagrama esquemático da seqüência de tratamento.

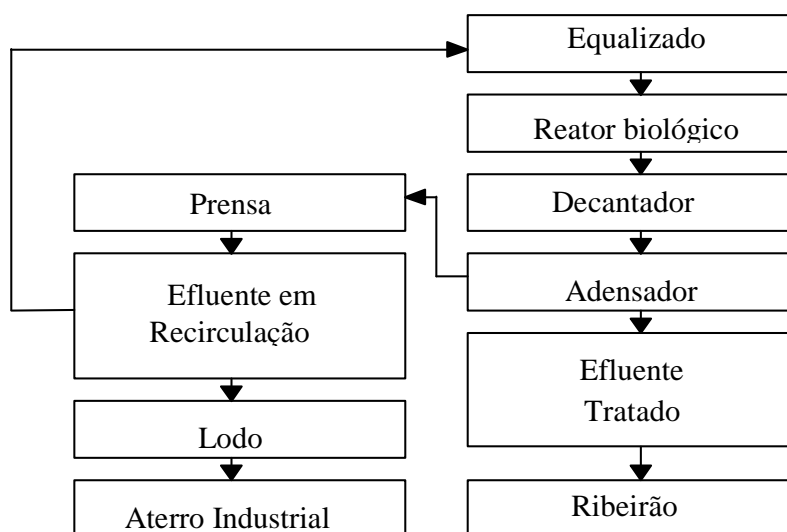


Figura 26. Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE)

O lodo é encaminhado ao aterro industrial e a água após o adensador, então tratada, é escoada ao corpo receptor (ribeirão da Velha que recebe a Classe 3 segundo a Resolução CONAMA 357/ 2005).

Os custos associados ao tratamento de efluentes líquidos podem ser avaliados a partir das informações apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Custos dos Insumos Químicos utilizados na Estação de Tratamento de Efluentes

Produto	Quantidade utilizada (t mês ⁻¹)	Valores em reais	
		Custos kg ⁻¹	Total
Ácido sulfúrico	2,5 a 6,0	0,50	1.250,00 a 3.000,00
Descolorante	7,0	2,50	17.500,00
Hidróxido de Sódio	1,5	0,62	930,00
Policloreto de Alumínio	6,0	0,72	4.320,00
Polímero Catiônico	0,25	8,80	2.200,00
Sulfato de Alumínio	15,0	0,38	5.700,00
Total mensal			31.900,00 a 33.650,00

7.1.5 Caracterização dos Efluentes

Amostras de efluentes, sem tratamento (bruto) e após tratamento, foram coletadas mensalmente, para caracterizar a composição do efluente gerado no processo produtivo em questão. A amostragem foi composta, ou seja, para compor uma amostra foram coletados efluentes de hora em hora perfazendo um total de 6 horas. Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os resultados da caracterização de efluentes brutos e tratados, respectivamente, assim como os valores médios do ano de 2004, cedidos pela indústria têxtil.

Dos parâmetros que caracterizam o efluente sem tratamento (Tabela 13), três merecem bastante atenção. Em primeiro lugar, os elevados valores de cor aparente atestam a presença de grandes quantidades de corantes não fixados à fibra, característica esta que dificulta o cumprimento dos padrões de lançamento ou, no melhor dos casos, propicia a contaminação do lodo biológico.

A carga orgânica, avaliada na forma de DQO, se apresenta relativamente baixa, principalmente em comparação a outros efluentes de origem industrial. Entretanto, valores ainda inferiores de DBO indicam a presença de substâncias recalcitrantes, não adequadamente tratadas pelo processo biológico convencional.

Para avaliar as características do resíduo tratado há necessidade de se remeter a Resolução CONAMA nº 357/2005 (capítulo IV), que descreve as condições e padrões para lançamento de efluentes. No art. 24, referida resolução enfatiza que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências desta Resolução”.

Outro antecedente preliminar de importância está relacionado com o enquadramento do corpo receptor de efluentes (ribeirão da velha). De acordo com a Portaria 24/1979, que enquadra os cursos d'água do Estado de Santa Catarina, o corpo em questão é classificado como classe III, o que faz com que, na ausência de metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos sejam os que constam na definição desta classe. Adicionalmente, é importante levar em consideração que, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005 (art. 28), “Os efluentes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediária e final, do seu enquadramento”.

Tabela 13. Principais características dos efluentes sem tratamento, coletados na ETE

Parâmetro	Entradas												
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Média
Cor Ver. (Pt Co)	2.634	3010	3080	1444	2275	2748	2004	2215	3810	2989	3632	3108	2746
DBO (mg L ⁻¹)	80	440	480	500	340	320	180	300	380	380	400	390	349
DQO (mg L ⁻¹)	828	1063	971	803	873	1004	991	917	1332	924	1088	1151	995
pH	7,22	7,53	8,14	8,24	8,37	8,09	6,72	7,05	9,71	8,39	7,6	6,51	7,80
Temp. (°C)	36,0	23,0	35,5	34,0	36,0	31,5	-	33,0	-	-	-	-	32,7

OBS. Cor Ver. = Cor Verdadeira.

A Tabela 14 apresenta às características dos efluentes tratados e os valores máximos permitidos, exceção feita a DQO e o alumínio dissolvido, parâmetros não especificados nesta Resolução. Para este último, foi considerado como parâmetro, o valor limite para enquadramento de corpos receptores classe III. Nessas análises, observa-se que os parâmetros alumínio, cor e fósforo excedem sistematicamente os valores máximos permitidos, o que, obviamente, inviabiliza o descarte responsável. Os elevados teores de alumínio dissolvido podem ser atribuídos às grandes quantidades de sulfato de alumínio, utilizadas como auxiliar de floculação no processo biológico.

Provavelmente o alumínio hidrolisa apenas parcialmente, em função do controle de pH no processo biológico.

O elevado valor da cor aparente não é surpresa, em função da forte coloração provocada pelos corantes residuais, mesmo em baixas concentrações.

A presença contínua de elevados teores de fósforo e as eventuais desconformidades do teor de nitrogênio orgânico provavelmente sejam devidas à presença de esgoto sanitário, o qual é tratado junto com os efluentes do processo industrial, e ao descarte de amônia, utilizada na produção de tecidos anti-chama. Ambos parâmetros apresentam uma estreita correlação com o surgimento do processo de eutrofização, motivo pelo qual devem ser controlados com rigor.

Em função dos antecedentes antes comentados, parece claro que os sistemas de tratamento instalados, ou a sua operação apresentam deficiências. Por este motivo, a proposta de modificações ou novas alternativas de tratamento se torna fundamental. Finalmente, é importante salientar que é competência do órgão ambiental fiscalizar, autuar, multar e até interromper as atividades da indústria quando os parâmetros estiverem acima do permitido pela Resolução. Trata-se de uma situação delicada e bastante comum em indústrias como esta estudada.

Tabela 14. Principais características dos efluentes tratados, coletados na ETE (saída do decantador)

Parâmetro	VMP (mg L ⁻¹)	Saídas												
		Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Média
Alumínio	0,20	1,95	3,12	1,69	1,65	2,58	3,21	1,21	1,29	3,61	1,86	3,54	2,16	2,42
Cor verdadeira	75,00	173,0	251,0	150,0	118,0	284,0	314,0	179,0	108,0	277,0	146,0	241,0	284,0	210,4
DBO	10,00	17,0	16,0	10,0	38,0	16,0	13,0	30,0	15,0	46,0	14,0	20,0	46,0	23,4
DQO	-	85,0	111,5	76,0	97,0	56,0	73,2	137,5	79,8	92,8	101,8	107,4	125,9	95,3
Surfactante	0,50	0,162	0,174	0,08	0,056	0,032	0,066	0,154	0,094	0,093	0,128	0,084	0,246	0,11
Fenol total	0,010	0,031	0,025	0,044	0,003	0,025	0,001	0,024	0,031	0,022	0,021	0,031	0,014	0,02
Fósforo total (*)	0,15	5,6	2,84	0,58	1,07	1,56	0,99	2,93	0,48	1,58	1,51	3,16	1,82	2,01
Nitrogênio#	**	0,75	0,29	5,71	4,16	1,37	0,84	22,26	9,79	4,48	1,55	9,09	15,74	6,34
Óleos e Graxas	Aus.	6,4	3,8	22,2	7,0	< 0,01	7,0	20,0	2,6	5,8	8,2	9,8	7,6	9,13
pH	6,0-9,0	6,91	7,6	7,57	6,35	6,7	7,17	6,12	6,49	6,99	6,96	7,06	6,91	6,90
Sólidos Sed. (mL/L)	Aus.	0,3	<0,10	<0,10	0,3	0,4	0,3	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,33
Temp.(°C)	Inferior a 40,0	35,0	23,0	36,0	32,5	35,0	-	-	27,0	-	-	-	-	31,4

VMP - Valor Máximo Permitido segundo a Resolução CONAMA nº 357 de Março de 2005 no cap. IV: condições e padrões de lançamentos de efluentes e Cap. III: condições e padrões de qualidade de água art. 16 para águas doces de classe 3; (-) Não fornecido. (*) Ambiente Lótico. (**) 13,30 para pH < 7,5; 5,60 para pH 7,5 < pH < 8,0; 2,20 para pH 8,0 < pH < 8,5; 1,00 para pH > 8,5.

OBS: Nitrogênio# apresentado como Nitrogênio Amoniacal; Sólidos Sed.= Sólidos Sedimentáveis; Temp.= Temperatura; AUS. =Ausente.

7.2 DEGRADAÇÃO DE CORANTES

Inicialmente, a eficiência de degradação de todos os processos propostos no estudo (Fotocatálise Heterogênea, sistema UV/H₂O₂, sistemas Fenton, Foto-Fenton e sistemas Redutivos envolvendo I⁻ de aço) foi avaliada, utilizando-se a mistura de corantes Amarelo Intracon 3RL (0,005 g L⁻¹), Vermelho Intracon 3SR (0,02 g L⁻¹) e Preto Reativo 5 (0,05 g L⁻¹) como substrato padrão.

Nesta etapa, os efeitos das principais variáveis operacionais foram investigados por sistemas de planejamento fatorial de experimentos, após o qual estudos de degradação foram conduzidos, em condições previamente otimizadas.

7.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Inicialmente, sistemas de planejamento fatorial foram utilizados para verificar o efeito do pH e da massa de fotocatalisador na eficiência de degradação, utilizando-se uma mistura de três corantes como substrato modelo (Tabela 15). Como resposta analítica foi utilizada a área espectral integrada entre 190 e 800 nm, avaliada em um tempo de reação de 15 min. Para facilitar a interpretação, os resultados são apresentados na forma do diagrama de Pareto na Figura 27.

Tabela 15. Planejamento fatorial 2² para otimização do processo de Fotocatálise Heterogênea. Corantes: Amarelo (0,005 g L⁻¹), Vermelho (0,02 g L⁻¹) e Preto (0,05 g L⁻¹); Volume: 250 mL; Tempo de reação: 15 min.

Variáveis	Nível (-)	Nível (o)	Nível (+)
pH	4	6	8
TiO ₂ (mg)	20	50	80

Experimento	Variáveis		Degradação (%)
	pH	Massa TiO ₂	
1	-	-	52,8
2	+	-	58,8
3	-	+	81,1
4	+	+	50,2
5	0	0	71,4
6	0	0	77,5
7	0	0	84,6

Efeitos principais: pH: -12,4 ± 7; massa TiO₂: + 9,9 ± 7; pH x massa: -18,4 ± 7

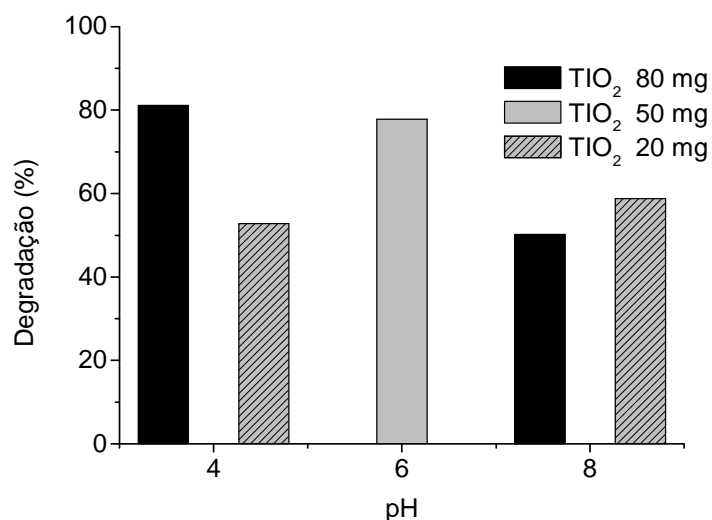


Figura 27. Diagrama de Pareto utilizando o planejamento fatorial para otimização do processo de Fotocatálise Heterogênea

Como pode ser observado na Figura 27, existe uma tendência que implica em melhores resultados de degradação utilizando-se baixos valores de pH e elevadas massas de fotocatalisador (experimento 3 na Tabela 15). Trata-se de um resultado coerente com informações da literatura (ZHAO *et al.*, 2004), que indicam uma maior eficiência de degradação em baixos valores de pH, em razão do favorecimento do processo de adsorção de substratos na superfície do fotocatalisador, e para elevadas concentrações de semicondutor, até o limite em que a opacidade do meio diminui a eficiência fotônica do processo.

Cabe salientar que o valor de degradação observado nas condições do ponto central é bastante próximo, principalmente considerando-se o desvio padrão típico da avaliação espectrofotométrica do processo de degradação (aproximadamente 7 pp). Em função destes resultados, da proximidade do pH 6 com as condições naturais da solução aquosa contendo corantes (pH 5,4) e da economia representada pelo uso de menores quantidades de fotocatalisador, as condições do ponto central (pH 6 e 50 mg de TiO₂) foram selecionadas para estudos posteriores.

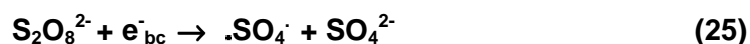
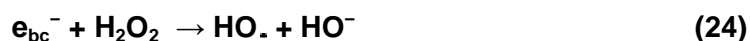
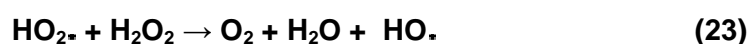
Trabalhando-se em condições otimizadas, estudos de degradação prolongada foram realizados, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 28. A seqüência de espectros apresentada na Figura 28A demonstra uma rápida degradação das estruturas cromóforas, o que permite a descoloração praticamente completa da amostra em tempos de reação inferiores a 60 min (Figura 28B). Por sua

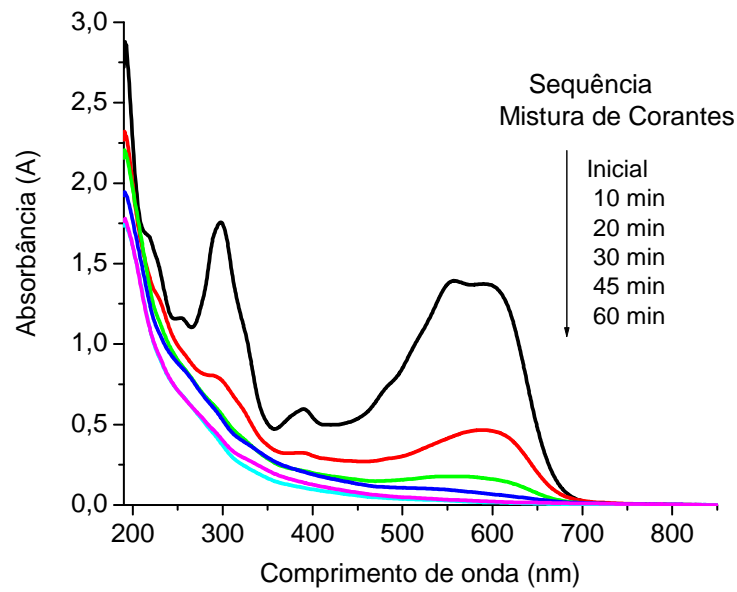
vez, os sinais registrados na região ultravioleta se apresentam mais resistentes, sendo degradados parcialmente nos maiores tempos de reação praticados.

Normalmente, as estruturas aromáticas são mais resistentes ao processo oxidativo, precisando de tempos de reação mais prolongados. Em função desta resistência, a evolução da área espectral total obedece a uma cinética menos favorável, com redução máxima da ordem de 70% em 60 min de tratamento.

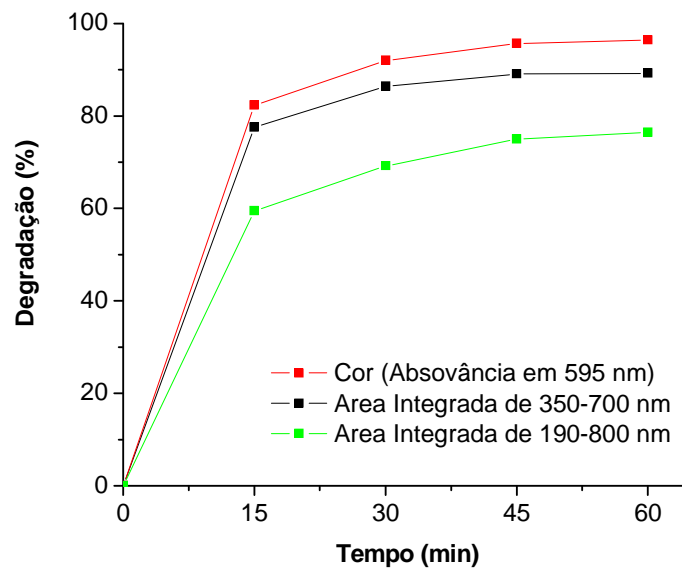
Visando aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, estudos adicionais foram realizados para avaliar a influência de agentes aceptores de elétrons. De maneira geral, espécies com esta propriedade evitam a recombinação do par elétron/lacuna e, conseqüentemente, aumentam a eficiência do processo fotocatalítico.

Adicionalmente, o seqüestro de elétrons da banda de condução (e_{bc}^-) pode levar à geração de quantidades adicionais de radical hidroxila (ver equações 21 a 23 para oxigênio, 24 para peróxido, 25 persulfato e 26 para sulfato), (MALATO *et al.*, 1998; MUNEEER e SAQUIB, 2003; HERRMANN *et al.*, 2002; LUCILHA e TAKASHIMA, 2009), o que pode favorecer significativamente o processo de degradação.





A



B

Figura 28. Variação do sinal espectral (A) e das áreas integradas (B) durante o tratamento fotocatalítico da mistura de corantes

De todas as alternativas testadas, apenas a oxigenação provocou efeitos favoráveis, principalmente utilizando-se vazões de 50 mL min^{-1} (Figura 29). Nestas condições, a degradação do corante alcança valores da ordem de 90%, em 20 min de reação.

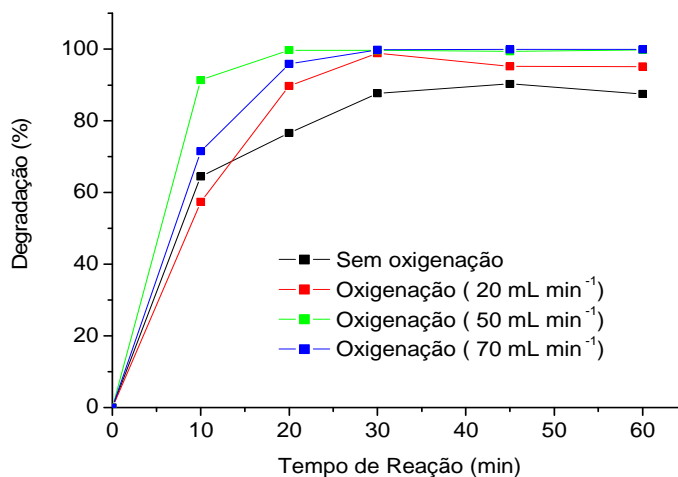


Figura 29. Estudo do efeito da oxigenação na degradação fotocatalítica da mistura de corantes (resposta: área espectral integrada entre 190 e 800 nm)

Finalmente, um estudo adicional de degradação foi realizado, utilizando-se aeração proporcionada por uma bomba de aquário (vazão aproximada: 25 mL min^{-1}). Os resultados, apresentados na forma de uma seqüência de espectros na Figura 30, indicam uma descoloração praticamente completa do corante em tempos de reação de cerca de 20 min, bem como uma importante degradação das estruturas aromáticas,

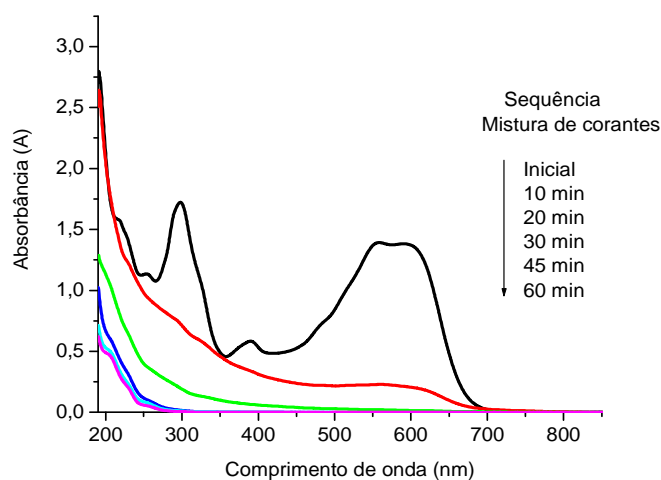


Figura 30. Variação do sinal espectral durante o processo de degradação fotocatalítica da mistura de corantes, utilizando-se aeração

que absorvem fortemente na região centrada em 300 nm. Trata-se de um antecedente relevante, uma vez que a implementação de sistemas aerados se mostra muito mais viável do ponto de vista econômico.

7.2.2 Sistema UV/H₂O₂

De maneira similar à fotocatalise heterogênea, um sistema de planejamento fatorial foi utilizado para verificar o efeito do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio na eficiência de degradação, utilizando-se uma mistura de três corantes como substrato modelo (Tabela 16).

A representação do planejamento fatorial (Figura 31) demonstra que a eficiência de degradação é favorecida em condições ácidas (pH 4,0) e com elevadas concentrações de H₂O₂ (300 mg L⁻¹).

Tabela 16. Planejamento fatorial 2² para otimização do processo de UV/H₂O₂. Corantes: Amarelo (0,005 g L⁻¹), Vermelho (0,02 g L⁻¹) e Preto (0,05 g L⁻¹); Volume:250 mL;Tempo de reação:10 min.

Variáveis	Nível (-)	Nível (o)	Nível (+)	
pH	4	7	10	
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	100	200	300	
Variáveis				
Experimento	pH	H ₂ O ₂	pH x H ₂ O ₂	% Degradação
1	-	-	+	94,1
2	+	-	-	86,0
3	-	+	-	95,7
4	+	+	+	92,0
5	0	0	0	88,0
6	0	0	0	89,4
7	0	0	0	90,0

} **89,1 ± 1,2**

Efeitos principais: pH:-5,9 ± 1,2; [H₂O₂]: +3,8 ± 1,2; pH x [H₂O₂]: + 2,2 ± 1,2

A geração de radical hidroxila envolve a cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, processo que apresenta um rendimento quântico próximo de 1 ($\Phi_{HO\cdot} = 0,98$) para comprimentos de onda de 254 nm (NOGUEIRA *et al.*, 2009). Entretanto, a absorvidade molar do H_2O_2 é baixa neste comprimento de onda ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sendo necessárias altas concentrações de oxidante para a satisfatória oxidação das espécies contaminantes (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

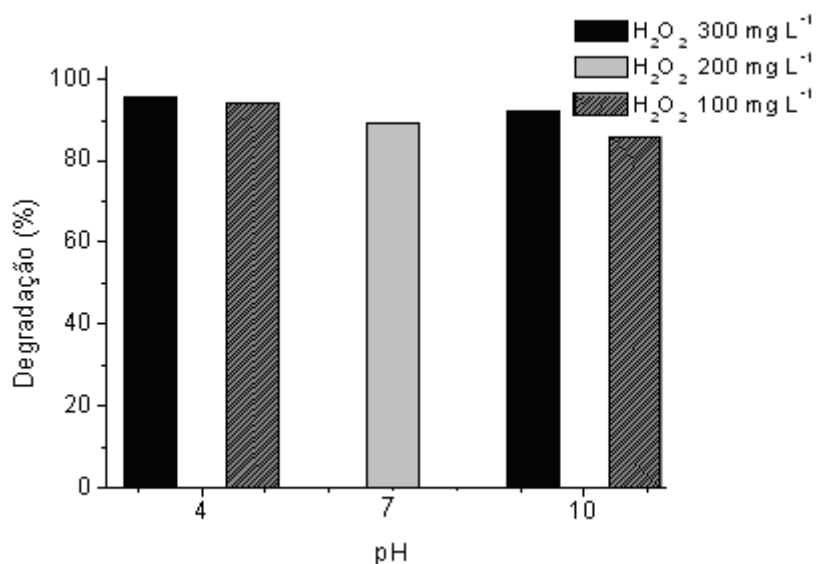
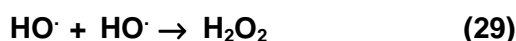
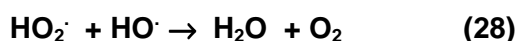


Figura 31. Diagrama de Pareto utilizando o planejamento fatorial para otimização do processo UV/ H_2O_2

Normalmente, o processo é favorecido em meio alcalino, principalmente em razão da maior absorvidade molar apresentada pela forma dissociada do peróxido de hidrogênio (HO_2^- , NOGUEIRA *et al.*, 2009). Entretanto, a superprodução de radical hidroxila e a presença de elevadas concentrações de H_2O_2 podem diminuir a eficiência do processo, em função de reações paralelas que consome radical hidroxila (Equações 27 a 29). Sendo assim, o processo de degradação pode ser favorecido em meio ácido, mesmo envolvendo a geração de uma menor quantidade de radical hidroxila (MURUGANANDHAM *et al.*, 2007).



Em função da elevada eficiência de degradação observada nas condições do experimento 1 na Tabela 16 (descoloração de aproximadamente 95% em 10 min de tratamento), estudos de degradação subseqüentes foram realizados em pH 4 e utilizando-se 100 mg L^{-1} de H_2O_2 . Em função do rápido consumo de peróxido, foi utilizado um sistema de múltiplas adições (100 mg L^{-1}) a cada 15 min. Nestas condições, a degradação dos grupos cromóforos e dos intermediários de caráter aromático se processa rapidamente (Figura 32), o que permite a remoção praticamente completa da cor e uma significativa redução da área espectral, em tratamentos da ordem de 10 min (Figura 33).

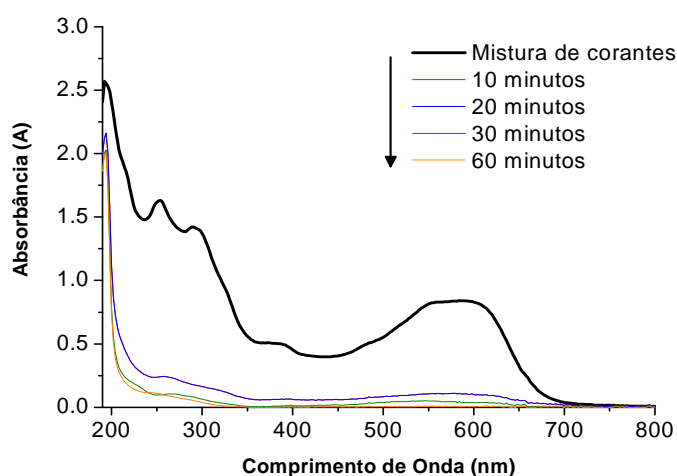


Figura 32. Variação do sinal espectral durante a degradação da mistura de corantes pelo processo UV/H₂O₂

A elevada eficiência de degradação observada é uma função, não apenas da elevada eficiência do sistema na produção de radical hidroxila, mas também da elevada capacidade de degradação apresentada pela radiação ultravioleta frente a moléculas fotossensíveis. Infelizmente, o uso de fontes artificiais de radiação encarece o tratamento, fator que deve ser considerado no desenho de sistemas de tratamento operando em grande escala.

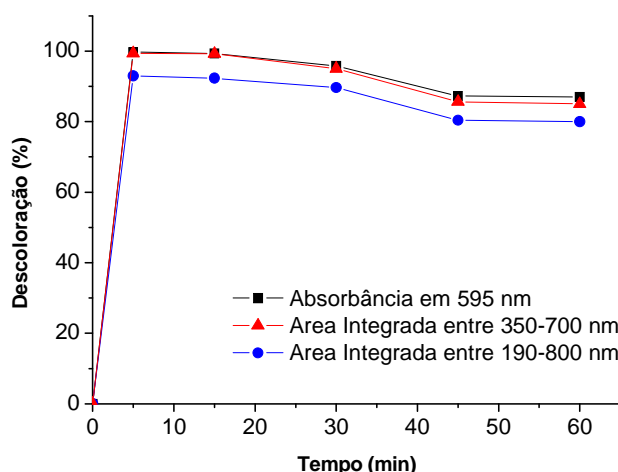


Figura 33. Variação do sinal espectral do cromóforo (595 nm) e das áreas espectrais integradas durante o tratamento da mistura de corantes pelo processo UV/H₂O₂

7.2.3 Sistema Redutivo envolvendo Ferro metálico e processos Fenton

Inicialmente, a potencialidade da lã de aço como meio redutor foi avaliada, utilizando-se um sistema contínuo de tratamento e o corante modelo Preto Reativo 5. Vários estudos preliminares foram realizados, com o objetivo de verificar o efeito de variáveis operacionais de relevância como: espessura e massa da fibra de aço, além do pH da solução de corante e da vazão de alimentação. De maneira geral, foi constatado que fibras de menor espessura favorecem o processo de degradação, basicamente em função da maior superfície disponível para ocorrência de reações redox (DE SOUZA, 2006). Por sua vez, o efeito do pH das amostras e da vazão de alimentação deve ser analisado com cautela, uma vez que baixos valores de pH e reduzidas vazões proporcionam elevada eficiência de degradação, ao mesmo tempo em que permitem a geração de elevadas concentrações de formas solúveis de ferro. Em condições de máxima eficiência de degradação, isto é, baixas vazões de alimentação, baixos valores de pH e mínima espessura das fibras de aço, a concentração de formas solúveis de ferro ultrapassa o valor de 50 mg L⁻¹, concentração esta bastante superior ao limite imposto pela legislação vigente para o lançamento de efluentes (BRASIL, 2005), que corresponde a 15 mg L⁻¹.

Em função destes argumentos, um novo estudo foi realizado nas condições de tratamento redutivo fixadas em pH 3, vazão de 15 mL min⁻¹ e 14 g de lã de aço de menor espessura (0,06 mm). Nestas condições, a degradação redutiva do corante modelo (20 mg L⁻¹) se processou de maneira eficiente, permitindo descolorações da ordem de 90% (Figura 34). Tipicamente, o processo de descoloração envolve a

degradação redutiva do grupo cromóforo azo, com formação de derivados aminados característicos (PIELESZ *et al.*, 2003).

A permanência de intensos sinais na região do ultravioleta (Figura 34), característicos de grupos aromáticos substituídos, demonstra uma capacidade de mineralização praticamente nula do sistema redutivo, o que aponta para a necessidade de processos oxidativos auxiliares. A este respeito, é importante salientar que a geração de formas solúveis de ferro (II), em concentração entre 3 e 15 mg L⁻¹, viabiliza a posterior aplicação de processos Fenton, o que corresponde à principal proposta deste trabalho. Neste estudo preliminar, a aplicação de processos Foto-Fenton foi viabilizada pela adição de peróxido de hidrogênio em concentração final de 100 mg L⁻¹. De maneira geral, tratamentos de 60 min permitiram a completa remoção da cor residual do corante modelo, assim como uma significativa remoção das espécies que absorvem na região ultravioleta (Figura 35). O pequeno sinal residual centrado em 200 nm pode ser devido à presença de ácidos orgânicos, principalmente ácido oxálico, espécies que costumam acumular no final do processo (DE SOUZA, 2009).

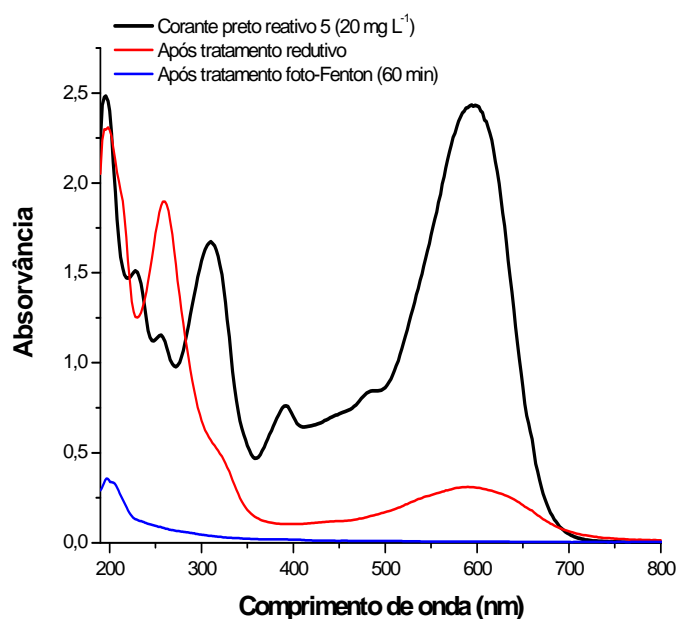


Figura 34. Modificação do perfil espectral do corante Preto Reativo 5 após tratamento redutivo em coluna seguido de tratamento Foto-Fenton (Corante: 20 mg L⁻¹, pH: 3,0 vazão: 15 mL min⁻¹, massa de lã de aço: 14 g, H₂O₂: 100 mg L⁻¹)

Trabalhando-se nas condições otimizadas (pH 3,0 e vazão de 15 mL min⁻¹, que implica um tempo de residência de aproximadamente 7 min), um estudo de

degradação foi realizado com uma mistura contendo os corantes Amarelo Intracon 3RL ($0,005 \text{ g L}^{-1}$) Vermelho Intracon 3SR ($0,02 \text{ g L}^{-1}$) e Preto Reativo 5 ($0,05 \text{ g L}^{-1}$), solução esta que apresentou DQO de $96 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. A avaliação espectrofotométrica (Figura 35) indica uma elevada capacidade de degradação do processo redutivo, o que permitiu elevadas taxas de descoloração dos substratos em estudo.

Para se aproveitar a liberação de formas ferrosas durante o processo redutivo (concentrações de ferro solúvel (II) da ordem de 5 mg L^{-1}), processos Fenton foram aplicados na seqüência, adicionando-se H_2O_2 em concentração de 100 mg L^{-1} . Nestas condições, observa-se um aumento do sinal espectral na região monitorada, provavelmente em função da formação de espécies transientes de caráter quinônico (DE SOUZA, 2006).

De forma paralela, sistemas foto-Fenton foram avaliados, desta vez utilizando-se um sistema de sucessivas adições de H_2O_2 (100 mg L^{-1} a cada 30 min). Desta vez, a eficiência de descoloração foi melhorada, o que permitiu a descoloração praticamente completa das amostras em tempos de reação da ordem de 60 min.

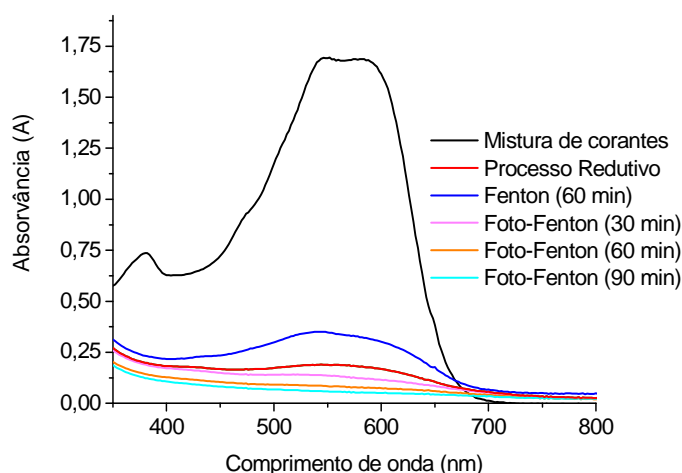


Figura 35. Modificação do perfil espectral da mistura de corantes após tratamento redutivo em coluna seguido de tratamento Fenton e Foto-Fenton com (Corantes reativos), pH: 3,0, vazão: 15 mL min^{-1} , massa de lã de aço: 14 g, H_2O_2 : 100 mg L^{-1}

Para aplicação de processos redutivos em maior escala foi elaborado um reator contínuo, utilizando-se uma coluna de PVC de 10 cm de diâmetro interno, 100 cm de comprimento e volume útil de aproximadamente 9 L. Testes preliminares foram realizados com solução aquosa de corante preto reativo 5 em concentração de 20 mg L^{-1} e pH 3, a qual foi passada pela coluna contendo 200 a 800 g de lã de aço com vazões entre $0,7$ e $1,5 \text{ L min}^{-1}$.

Levando-se em consideração a eficiência de degradação e a concentração de ferro solúvel, a massa de 600 g e a vazão de 1,5 L min⁻¹ foram selecionadas para estudos posteriores. Nestas condições, o processo redutivo permitiu uma eficiente remoção da cor (Figura 36), o que equivale à supressão de aproximadamente 90% do sinal de absorvância registrado no máximo de absorção apresentado pelo corante padrão (595 nm). A persistência de sinais na região ultravioleta, centrados em aproximadamente 250 nm, indicam que, tal como esperado, o processo redutivo somente permite a cisão da ligação entre átomos de nitrogênio do grupo azo (-N=N-), (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

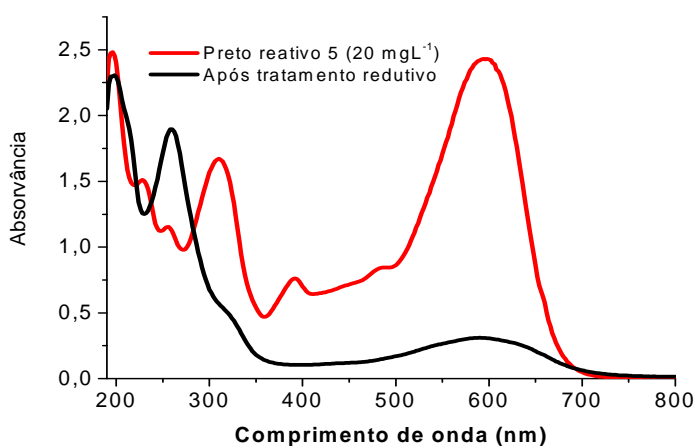


Figura 36. Modificação do perfil espectral do corante preto reativo 5 após tratamento redutivo em maior escala (Corante: 20 mg L⁻¹, pH: 3,0, vazão: 1,5 L min⁻¹, massa de lã de aço: 600 g)

É importante salientar que nestas condições as formas solúveis de ferro alcançam valores da ordem de 13 mg L⁻¹. Trata-se de um fator de extrema importância, uma vez que referida concentração viabiliza a aplicação de processos Fenton posteriores, sem ultrapassar o valor máximo permitido por lei para descarte de efluentes, que é de 15 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005).

Levando-se em consideração parâmetros de descoloração e de remoção de carga orgânica (DQO), a associação entre os processos redutivos e Foto-Fenton foi considerada a mais promissora, tendo sido aplicada posteriormente em estudos de remediação de banhos de tingimento.

7.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE BANHOS DE TINGIMENTO

Nesta etapa do trabalho os processos avançados foram aplicados em estudos de remediação de banhos de tingimento, selecionando-se cores escuras de maior impacto, os quais apresentam as características na Tabela 17. A este respeito, é importante salientar que grande parte dos trabalhos orientados ao tratamento de efluentes têxteis (TANG, 2004; OLIVEIRA e LEÃO, 2009; LUCILHA e TAKASHIMA, 2009; RADETSKI, *et al.*, 2010), incluindo aqueles que objetivam avaliar a potencialidade de reuso (LUCAS, *et al.*, 2008; FREIRE e PEREIRA, 2005; CHIARELLO *et al.*, 2008), são realizados com efluentes de tingimento diluídos com as águas dos inúmeros processos de enxágüe. No tingimento de tecidos de algodão com cores escuras, por exemplo, é comum a realização de até dez operações de lavagem, com produção de grandes volumes de efluentes que são misturados ao banho exaurido original.

Neste estudo, os banhos foram coletados na própria máquina de tingimento, sem diluição prévia o que explica os elevados valores de DQO registrados na Tabela 17.

O tratamento dos banhos Marrom, Vermelho, Azul, Bordô e Marinho foi realizado por processos de fotocatalise heterogênea, sistema UV/H₂O₂ e sistema redutivo, este último seguido de processos Fenton e foto-Fenton.

Tabela 17. Principais Características dos Banhos de Tingimento Concentrados

Parâmetros	Banho Marrom (21218)	Banho Vermelho (22035)	Banho Azul (24839)	Banho Bordô (24161)	Banho Marinho (20463)
Alcalinidade (mg L ⁻¹ c/ CaCO ₃)	5.809	1.609	1.350	5.543	1.960
NaCl (g L ⁻¹)	60	80	60	80	60
Condutividade (mS/cm)	111	143	94	125	123
DBO (mgO ₂ L ⁻¹)	6.900	1.260	380	1.840	1.140
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	56.300	10.500	9.849	9.507	12.370
pH	10,894	8,440	11,689	10,606	10,460
Volume (L)	2000	2000	1228	4971	2000
Relação de Banho (R:B)	1:8	1:8	1:9	1:9	1:8
Temperatura do banho (°C)	60	60	60	80	60

7.3.1 Degradação do Banho Marrom

Em geral, percebe-se que o TiO₂ permite uma eficiente degradação dos grupos cromóforos contidos nas moléculas de corante, o que se manifesta com uma descoloração praticamente completa do banho em tempos de reação de 180 min (Figura 37). Neste processo a redução da DQO (56.300 para 14.700 mg O₂ L⁻¹) foi de aproximadamente 74%, em relação ao Banho Marrom concentrado.

O processo de fotocatalise com TiO_2 é mais eficiente a pH ligeiramente ácido (ZHAO *et al.*, 2004), podendo ser explicado, pois o pH afeta as propriedades superficiais do catalisador, fazendo com que a velocidade de degradação seja alterada. No presente estudo, foram utilizados TiO_2 (P25 Degussa com 70% anatase e 30% rutilo) que possui o ponto isoelétrico em pH 6,5. Portanto, em pH 4,0, a superfície do semiconductor é carregada positivamente, enquanto que em pH 8,0 a carga é negativa. Segundo ZHAO *et al.*, (2004), as cargas positivas na superfície do TiO_2 favorecem a migração de elétrons fotoproduzidos evitando, assim, a recombinação do par elétron-lacuna, sendo responsável pelo aumento da eficiência do sistema fotocatalítico.

Aplicado nas condições previamente otimizadas, o sistema UV/ H_2O_2 permitiu uma remoção da cor da ordem de 40%, em tratamentos de 180 min a pH 4,0 corrigido. Neste processo a redução da DQO (56.300 para 27.500 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) foi da ordem de 51%.

A intensa cor do banho, que se manifesta com fortes sinais de absorvância na região do visível (Figura 37), foi significativamente diminuída pelo tratamento redutivo (redução de aproximadamente 40%), ao passo que o teor de DQO (56.300 para 53.450 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) permaneceu praticamente inalterado. Neste processo, as formas solúveis de ferro (II) alcançaram valores da ordem de 23 mg L^{-1} .

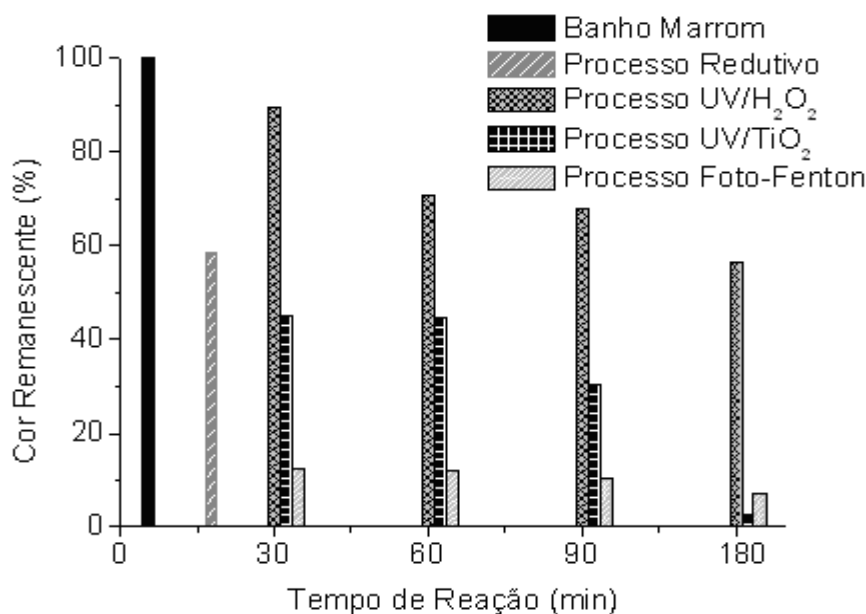


Figura 37. Degradação do Banho Marrom submetido a processos: UV/ H_2O_2 , Fotocatálise Heterogênea, Redutivo e Foto-Fenton até 180 minutos

A aplicação de um processo Fenton posterior ao tratamento redutivo, viabilizado pela adição de H_2O_2 em concentração de 100 mg L^{-1} , provocou um significativo aumento de sinal na região espectral monitorada (resultados não apresentados), provavelmente em função da presença de elevadas concentrações de Fe^{3+} (21 mg L^{-1}) e de intermediários do processo de degradação (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A aplicação subsequente de processos foto-Fenton, viabilizados pela adição de H_2O_2 (100 mg L^{-1}) a cada 30 min e pela incidência de radiação UV-A, permitiu índices de descoloração da ordem de 90% em tratamentos de 60 minutos, assim como reduções de DQO (56.300 para $15.300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) de cerca de 70% (Figura 38). Trata-se de um resultado de relevância considerando-se a elevada carga orgânica do Banho Marrom utilizado no estudo.

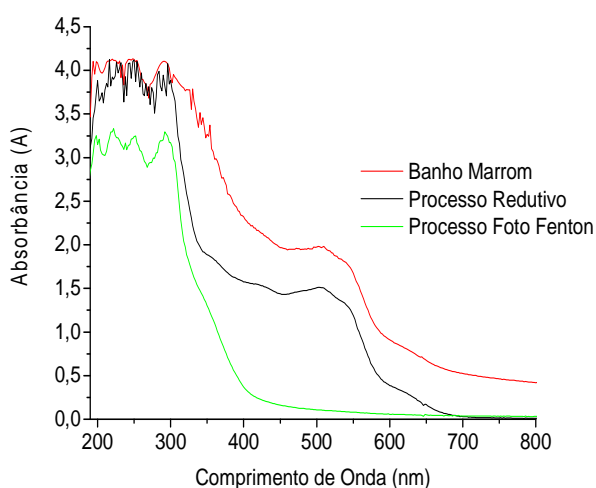


Figura 38. Avaliação espectrofotométrica do Banho Marrom através dos tratamentos Redutivo e Foto- Fenton

Tal como verificado nos estudos preliminares envolvendo a degradação de corantes padrões, a associação do processo redutivo com o processo foto-Fenton apresenta-se promissora pra viabilizar o reuso de efluentes tratados.

7.3.2 Degradação do Banho Vermelho

Nos estudos envolvendo Banho de Tingimento Vermelho (Figura 39), o processo fotocatalítico permitiu reduções de cor da ordem de 56% em tratamentos de 60 a 180 min. A redução máxima de DQO foi verificada em 180 min, alcançando valores de aproximadamente 44% (10.500 para $5.900 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

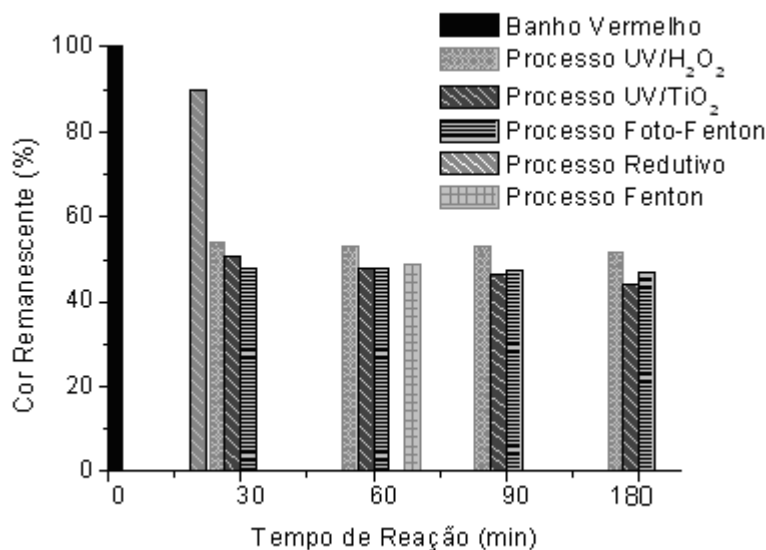


Figura 39. Degradação do Banho Vermelho através dos tratamentos Redutivo, Fenton, Foto-Fenton, UV-H₂O₂ e UV-TiO₂ até 180 minutos

O sistema UV/H₂O₂ permitiu a remoção de aproximadamente 48% da cor (Figura 39), enquanto que a redução da DQO foi da ordem de 60% (10.500 para 4.100 mg O₂ L⁻¹).

Por sua vez, o processo redutivo permitiu a remoção de uma pequena parcela da cor (aproximadamente 10%), acompanhada por remoções de DQO também da ordem de 10% (10.500 para 9.000 mg O₂ L⁻¹). A associação do processo redutivo com os processos Fenton e foto-Fenton, viabilizada pela geração preliminar de ferro (II) em concentração de 15 mg L⁻¹ e pela adição de H₂O₂ em concentração de 100 mg L⁻¹, permitiu estender a descoloração até valores da ordem de 53% (Figura 39) e a remoção de DQO até valores próximos a 48% (10.500 para 6.200 mg O₂ L⁻¹).

O comportamento espectral das amostras é apresentado na Figura 40. Em primeiro lugar, é importante salientar a elevada intensidade da coloração, representada por elevados valores de absorvância na região monitorada. O processo redutivo diminui levemente a absorvância em algumas regiões espectrais, enquanto que os processos Fenton e foto-Fenton permitem uma significativa redução de toda a região monitorada.

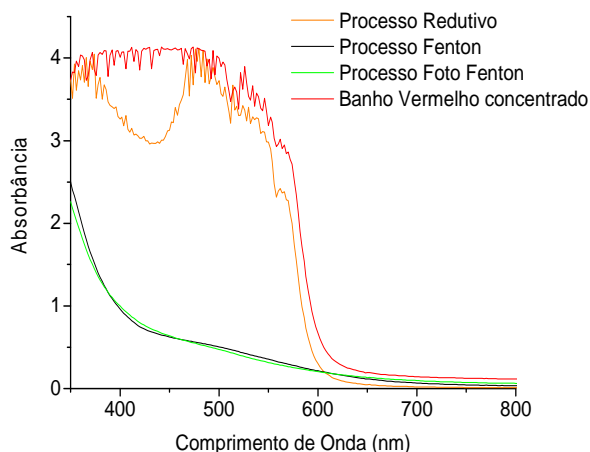


Figura 40. Avaliação espectrofotométrica do Banho Vermelho através dos tratamentos Redutivo, Fenton e Foto- Fenton

7.3.3 Degradação do Banho Marinho

A aplicação de processos de fotocatalise heterogênea permitiu a obtenção dos resultados apresentados na (Figura 41). Em geral, percebe-se que o TiO_2 permite uma eficiente degradação dos grupos cromóforos contidos nas moléculas de corantes, o que se manifesta como uma descoloração do Banho Marinho de 87%, em tempos de reação até 180 min. Neste processo a redução da DQO foi de aproximadamente 43%, (12.370 para 6.984 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). O processo fotocatalítico mediado por TiO_2 , apresenta-se com um método promissor, pois não apresenta a limitação da transferência de massa, pode ser conduzido em condições ambientais de radiações: artificial e solar, para diversos compostos orgânicos, segundo CLAUSEN e TAKASHIMA, (2007).

A eficiência de descoloração do sistema UV/ H_2O_2 foi inferior (Figura 41), alcançando valores da ordem de 32% em tratamentos de 180 min. Neste processo a redução da DQO foi da ordem de 65% (12.370 para 4.290 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

Posteriormente, o processo redutivo foi aplicado nas condições experimentais previamente otimizadas, observando-se uma redução de cor de aproximadamente 47% (Figura 41). Novamente, elevados sinais de absorbância foram observados na região ultravioleta, o que atesta a degradação apenas parcial das moléculas de corantes (Figura 42). Neste processo, a remoção de DQO foi de aproximadamente 13%, portanto bastante próximo ao valor do desvio padrão relativo da determinação (aproximadamente 12%), o que demonstra a baixa capacidade de mineralização do sistema.

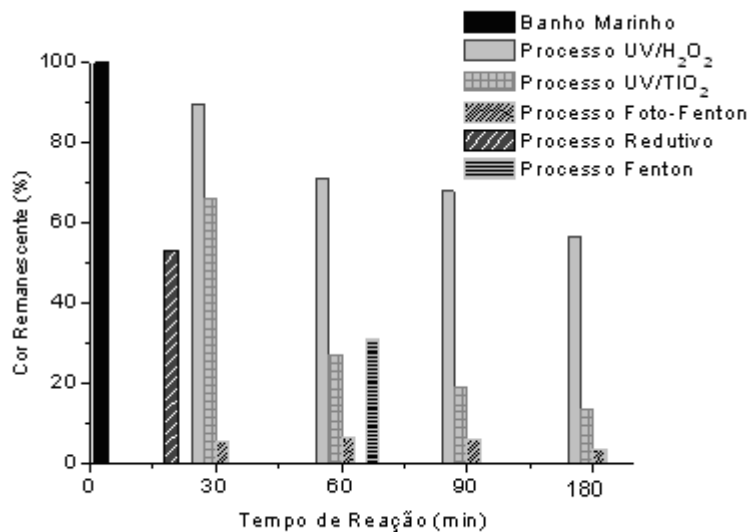


Figura 41. Degradação do Banho Marinho através dos tratamentos: Redutivo, Fenton, Foto -Fenton, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ até 180 minutos

A seguir, as amostras foram submetidas ao processo Fenton, aproveitando-se o ferro solúvel gerado no processo redutivo preliminar (16,0 mg L⁻¹) e adicionando-se peróxido de hidrogênio em concentração de 100 mg L⁻¹. Para se evitar a precipitação de hidróxidos de ferro, a reação foi conduzida em pH 3. Neste processo, uma significativa descoloração adicional foi verificada, o que representou redução de

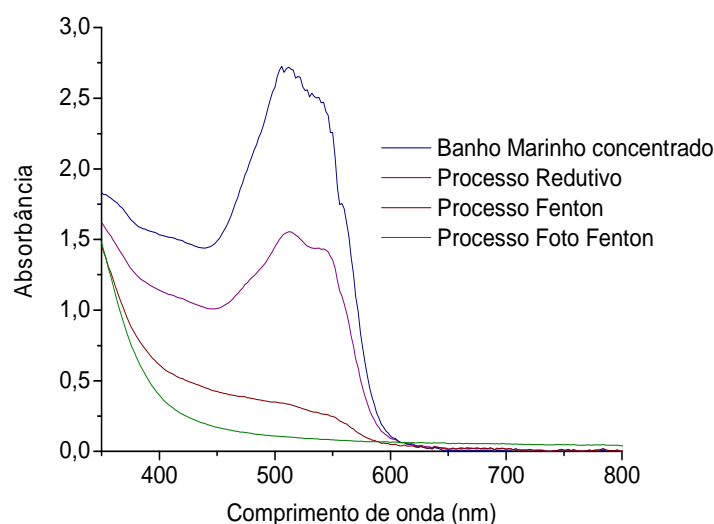


Figura 42. Modificação do perfil espectral da amostra Banho Marinho após tratamento por processos redutivo, Fenton e Foto-Fenton

aproximadamente 42% da absorbância no máximo de absorção (Figura 42). Ao mesmo tempo, um significativo aumento de sinal foi verificado na região ultravioleta (200-400 nm), provavelmente associada ao surgimento de intermediários de tipo antraquinona (DE SOUZA, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Adicionalmente, o processo Fenton levou à uma redução de aproximadamente 42% no teor de DQO (12.370 para 7.136 mg O₂ L⁻¹).

Finalmente, a eficiência de processos foto-Fenton foi também avaliada, utilizando-se radiação artificial UV-A. Nestas condições o peróxido de hidrogênio foi rapidamente consumido, o que obrigou à utilização de um sistema de adições múltiplas, a cada 30 min. Nestas condições a descoloração foi praticamente completa, em tempos de tratamento de até 180 min. O teor de DQO foi reduzido em até 73% (12.370 para 3.372 mg O₂ L⁻¹), o que atesta a maior eficiência de degradação do sistema assistido por radiação UV-A.

7.3.4 Degradação do Banho Azul

Para o processo de fotocatalise heterogênea obteve-se uma descoloração de aproximadamente 87% nos maiores tempos de reação praticados em 180 min, (Figura 43). Neste processo a redução da DQO foi de aproximadamente 36%, em relação ao banho inicial (9.849 para 6.307 mg O₂ L⁻¹).

Aplicados nas condições usuais, o sistema UV/H₂O₂ não permitiu uma significativa remoção da cor (Figura 43), alcançando valores de redução da ordem de 38% em 180 min de tratamento. Neste processo a redução da DQO foi de 27% (9.849 para 7.195 mg O₂ L⁻¹)

O processo redutivo foi aplicado nas condições experimentais previamente otimizadas, ocasionando um significativo aumento no sinal espectral monitorado (Figura 43), provavelmente em decorrência da geração de intermediários coloridos ou da formação de núcleos não-filtráveis de óxido férrico. Como observado em outros estudos como (DE SOUZA, 2006), a remoção de DQO foi pouco significativa (9.849 para 9.278 mg O₂ L⁻¹), alcançando valores próximos ao desvio característico da determinação.

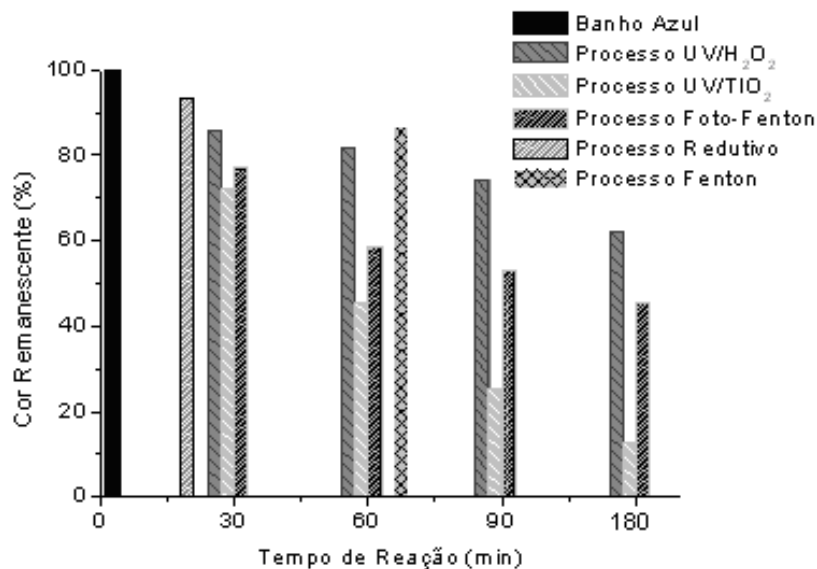


Figura 43. Degradação do Banho Azul através dos tratamentos Redutivo, Fenton, Foto- Fenton, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ até 180 minutos

A aplicação de um processo Fenton subsequente, viabilizado pela adição de H₂O₂ (100 mg L⁻¹) e pelo ferro solúvel gerado no processo redutivo preliminar (15 mg L⁻¹), não provocou uma sensível diminuição da área espectral (Figura 44). Por sua vez, a aplicação de um processo foto-Fenton, viabilizado pela adição de H₂O₂ (100 mg L⁻¹) a cada 30 min e pela incidência de radiação UV-A, permitiu índices de descoloração da ordem de 55%, com redução de DQO da ordem de 34% (9.849 para 6.527 mg O₂ L⁻¹).

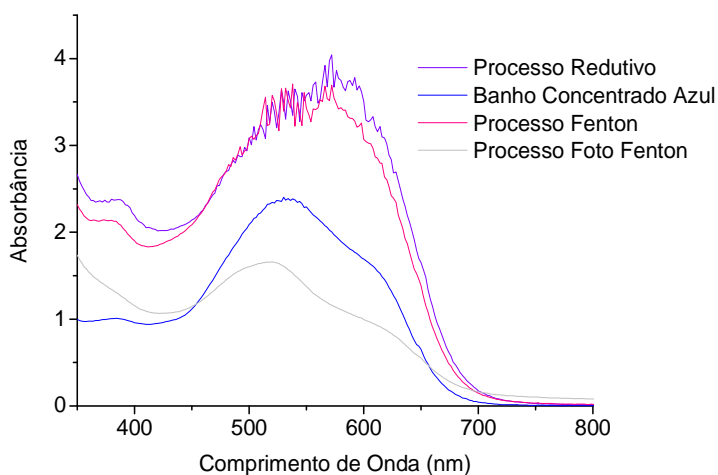


Figura 44. Modificação do perfil espectral da amostra Banho Azul após tratamento por processos redutivo, Fenton e Foto- Fenton

7.3.5 Degradação do Banho Bordô

Nos processos de Fotocatálise Heterogênea a coloração do banho bordô foi removida com relativa facilidade, alcançando valores de descoloração da ordem de 81% em 180 min de tratamento (Figura 45). Neste processo a redução da DQO foi da ordem de 36% (9.507 para 6.212 mg O₂ L⁻¹).

O processo UV/H₂O₂ foi menos eficiente, permitindo remoções de cor de aproximadamente 46% em tratamentos de 180 min (Figura 45). Neste processo, a redução da DQO alcançou valores da ordem de 38% (9.507 para 5.854 mg O₂ L⁻¹).

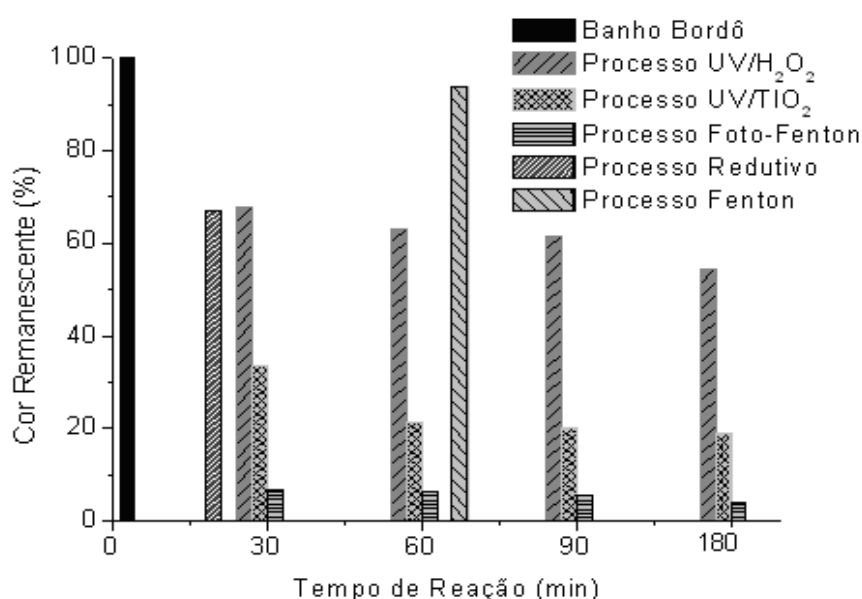


Figura 45. Degradação do Banho Bordô através dos Processos: Redutivo, Fenton, Foto- Fenton, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ até 180 minutos

O processo redutivo permitiu a eliminação de praticamente 30% da cor original (Figura 45), assim como uma notória modificação espectral das amostras (Figura 46). Neste caso, a redução da DQO foi da ordem de 15% (9.507 para 8.100 mg O₂ L⁻¹). A descoloração viabilizada por aplicação de um processo Fenton subsequente foi pouco significativa (Figura 46), observando-se, novamente, um aumento de absorção na região espectral monitorada. A oxidação parcial dos substratos contidos no banho permitiu a redução de aproximadamente 30% da DQO original (9.507 para 6.980 mg O₂ L⁻¹).

Finalmente, a eficiência de processos foto-Fenton foi avaliada, utilizando-se radiação UV-A e H₂O₂ em concentração de 100 mg L⁻¹, repostas a cada 30 min. Nestas

condições, a descoloração alcançou valores superiores a 96% a partir dos primeiros 60 min de reação, com remoção da DQO de cerca de 37% (9.507 para 5.980 mg O₂ L⁻¹). O elevado grau de degradação pode ser observado no comportamento espectral apresentado na Figura 46, que indica ausência de cor e de espécies aromáticas.

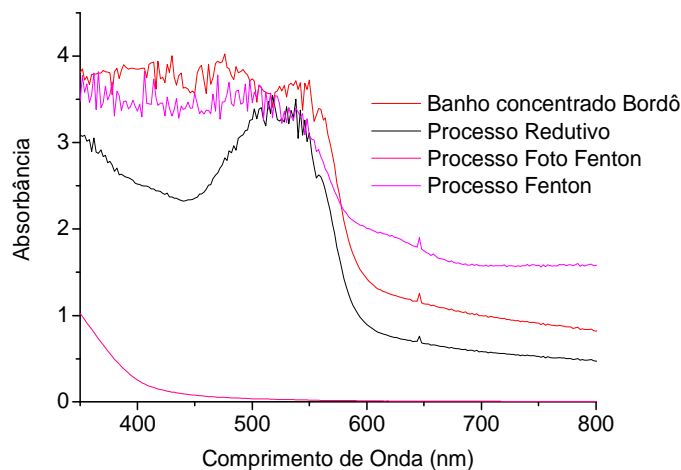


Figura 46. Modificação do perfil espectral do Banho Bordô após tratamento por processos redutivo, Fenton e Foto – Fenton

7.3.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS TRATAMENTOS DE BANHOS DE TINGIMENTO

Os principais resultados obtidos nos estudos de degradação de banhos de tingimento são apresentados na Figura 47. A partir destes resultados é possível verificar, com poucas exceções, uma boa capacidade de descoloração do sistema redutivo fundamentado no uso de lã de aço comercial, descoloração que, no entanto, não implica em redução da carga orgânica representada pela DQO. Desta forma, esse processo trata-se de uma alternativa interessante, apenas para atender à necessidade da remoção da cor.

O processo Fenton aplicado na seqüência do processo redutivo apresenta uma capacidade oxidativa que permite significativa remoção da DQO. A cor, entretanto, costuma aumentar na degradação de moléculas de caráter aromático, normalmente em razão da geração de intermediários que absorvem fortemente na região UV-Vis como as quinonas, (DE SOUZA, 2006). Na presença de radiação (Foto-Fenton) o processo se torna muito mais eficiente (PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005; CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007), permitindo remoção de grande parte da cor residual e eliminação de grande parte da carga orgânica.

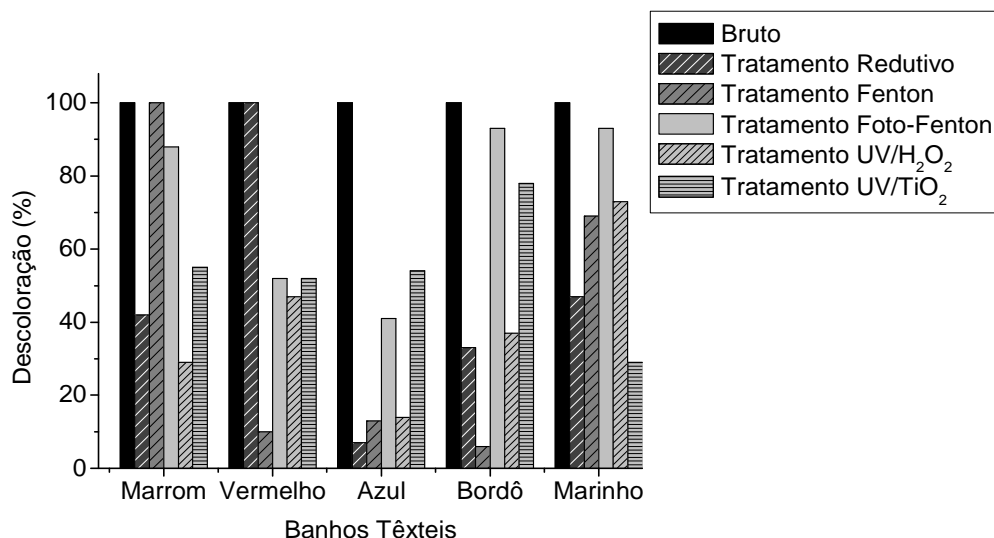


Figura 47. Resultados dos Tratamentos dos Banhos por processos de (UV/TiO₂), UV/H₂O₂, Redutivo, Fenton, Foto-Fenton em tempos de reação de 60 minutos.

Os demais processos irradiados apresentam capacidade intermediária na eliminação da cor e da DQO, principalmente em função da elevada carga orgânica dos efluentes em estudo.

7.4 BIODEGRADABILIDADE

A avaliação preliminar da biodegradabilidade dos efluentes em estudo foi realizada por meio do cálculo da razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO), obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 18. De acordo com antecedentes de literatura (DE MORAIS, 2006), efluentes podem ser considerados susceptíveis a biodegradação quando apresentam valores de razão de biodegradabilidade maior que 0,3. Neste caso, todos os efluentes apresentaram baixos valores deste parâmetro, o que permite, em primeira análise, considerá-los como pouco biodegradáveis.

Uma vez que grande parte das indústrias de beneficiamentos têxteis possui sistemas de tratamento biológico de efluentes, é interessante avaliar o efeito de cada tratamento proposto na biodegradabilidade dos efluentes em estudo. Se os tratamentos propostos provocarem melhoras na biodegradabilidade dos efluentes, o seu uso como sistema de pré-tratamento poderia ser justificado, principalmente para aumentar a eficiência dos sistemas biológicos já instalados segundo ZUPANCIC e ROS, (2008).

Tabela 18. Razão entre DBO e DQO para os banhos de tingimentos concentrados

Parâmetros	Marrom	Vermelho	Azul	Bordô	Marinho
DBO (mgO ₂ L ⁻¹)	6.900	1.260	380	1.840	1.140
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	56.300	10.500	9.849	9.507	12.370
(DBO ₅ /DQO)	0,12	0,12	0,038	0,19	0,092

Neste estudo, a biodegradabilidade foi avaliada em dois níveis (biodegradabilidade imediata e inerente), utilizando-se procedimentos fundamentados na medição da taxa de consumo de oxigênio e no teste de Zahn Wellens, respectivamente.

7.4.1 Biodegradabilidade Imediata

A avaliação da biodegradabilidade imediata foi realizada com base na Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO), utilizando-se como controle um inoculo de lodo ativado. Este método considera as variações na taxa de respiração do lodo, em consequência do tipo de substrato acrescentado e da velocidade de degradação de parte da biomassa. A absorção de oxigênio pode se desenvolver através de duas fases (ANDREOTTOLA, *et al.*, 2005): 1) respiração endógena do lodo, associada ao consumo de oxigênio para manutenção das funções celulares e 2) degradação do substrato, associada ao consumo de oxigênio pelos microrganismos para a degradação dos substratos em solução aquosa. Nesta segunda fase se diferenciam os substratos biodegradáveis, com elevado consumo de oxigênio, e os que possuem substratos poucos biodegradáveis, com velocidade de consumo de oxigênio inferior aquela anterior, porém superior à fase endógena.

Ao iniciar o teste respirométrico de atividade, o lodo foi aerado até a saturação do líquido (8 mg O₂ L⁻¹). Em seguida, a aeração foi desligada e a queda da concentração de oxigênio dissolvido ao longo de 30 minutos foi monitorada. Neste caso, a velocidade de consumo de oxigênio representa a respiração endógena do lodo (REGINATTO *et al.*, 2008). A seguir, testes similares foram realizados na presença dos efluentes.

Para o banho bordô sem tratamento na Figura 48, os resultados indicam uma taxa de consumo de oxigênio inferior à do controle, o que sugere baixa biodegradabilidade. O tratamento redutivo não modifica significativamente este parâmetro, o que sugere pouca influência na biodegradabilidade do resíduo. Nos estudos envolvendo banho bordô na Figura 48 os resultados mais significativos estão relacionados com o efeito do processo redutivo, que induz a geração de espécies químicas de maior biodegradabilidade imediata.

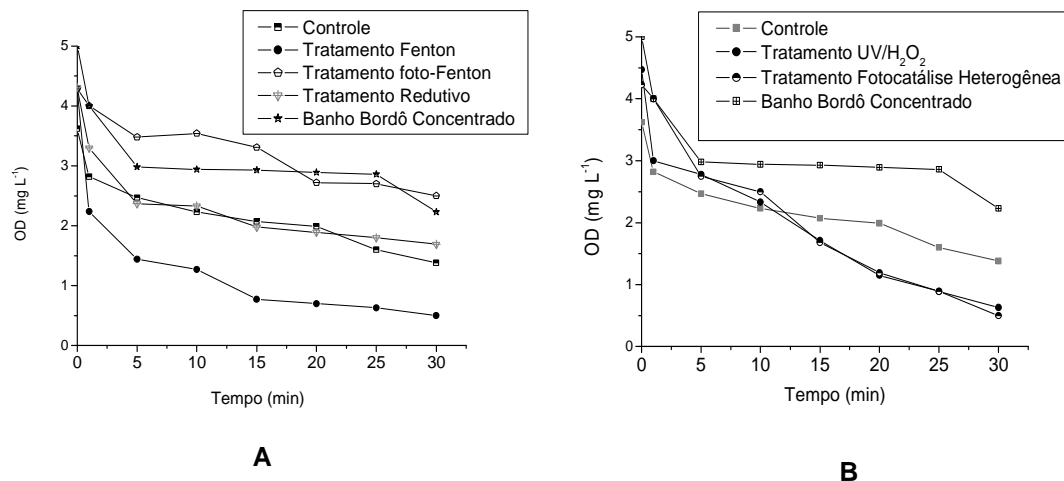


Figura 48. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho bordô in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea (B)

A aplicação de um processo foto-Fenton seqüencial diminui a taxa de consumo de oxigênio, o que implica na formação de subprodutos não biodegradáveis. Por sua vez, a aplicação do processo Fenton induz significativa modificação na TCO, o que sugere a formação de subprodutos de elevada biodegradabilidade. Um resultado similar foi observado na avaliação dos efluentes submetidos à fotocatalise e ao sistema UV/H₂O₂.

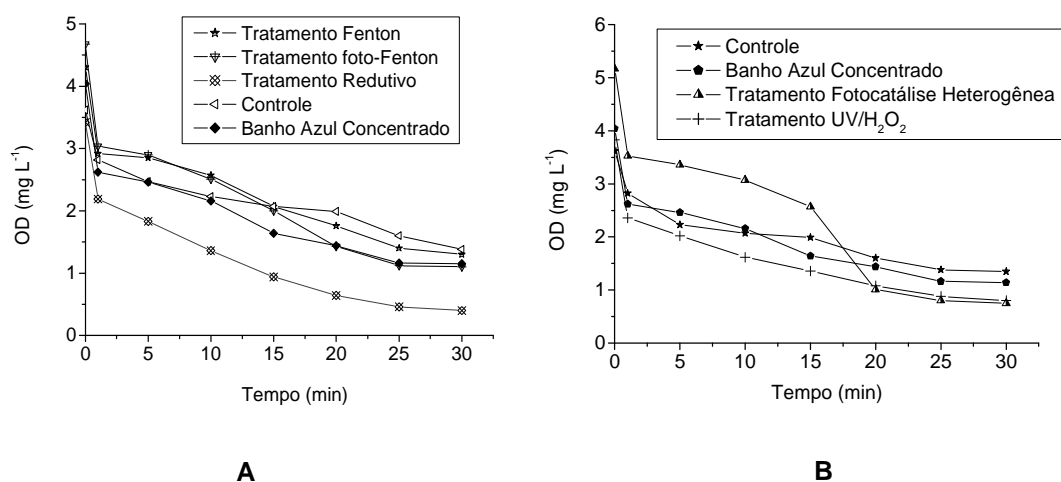


Figura 49. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho azul in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea (B)

Para o banho azul na Figura 49, os tratamentos fundamentados em processos redutivo e Fenton induzem uma sensível modificação da taxa de consumo de oxigênio, o que implica na geração de substâncias de menor biodegradabilidade imediata.

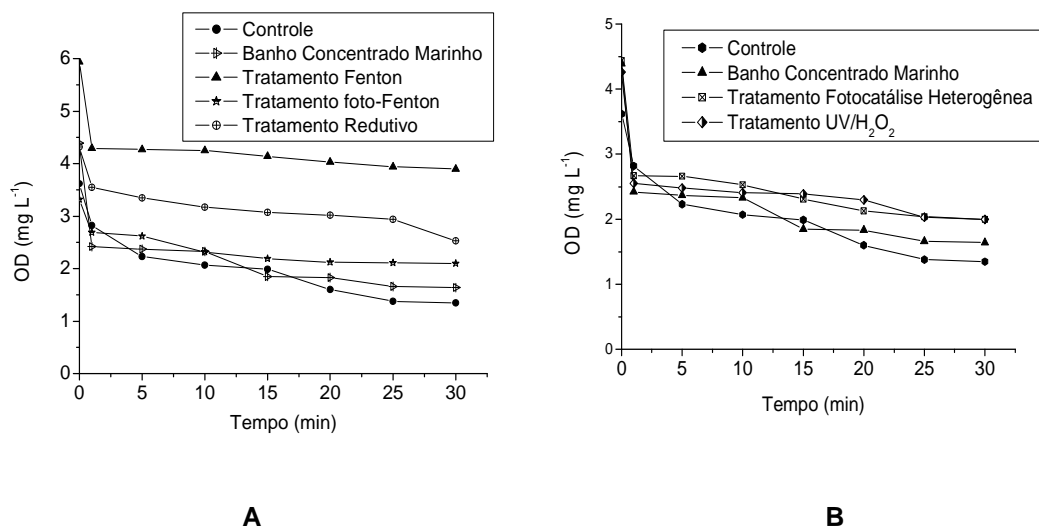


Figura 50. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho marinho in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea (B)

A Figura 50 apresenta os resultados obtidos para o banho marinho, nos quais se observa um pronunciado decréscimo no teor de oxigênio dissolvido para todos os tratamentos propostos, inclusive no banho concentrado.

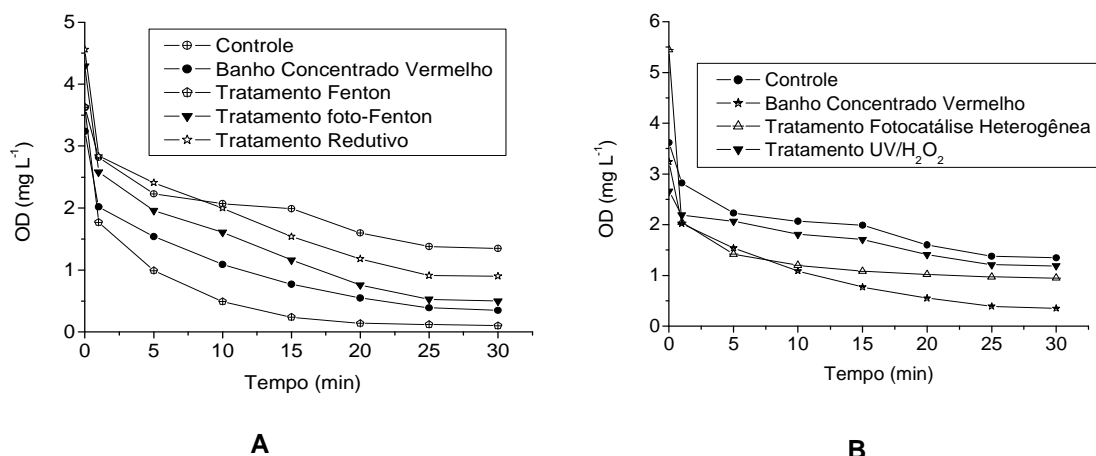


Figura 51. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho vermelho in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea (B)

Especial destaque pode ser verificado no tratamento Fenton, no qual a taxa de consumo de oxigênio foi bem acentuada, significando que esse banho possui substâncias mais biodegradáveis.

A Figura 51, os resultados obtidos para o banho vermelho, nos quais se observa um pronunciado decréscimo no teor de oxigênio dissolvido para os tratamentos propostos, inclusive para o banho concentrado. Especial destaque pode ser verificado no tratamento Fenton, no qual a taxa de consumo de oxigênio foi bem acentuada, significando que esse banho possui substâncias mais biodegradáveis.

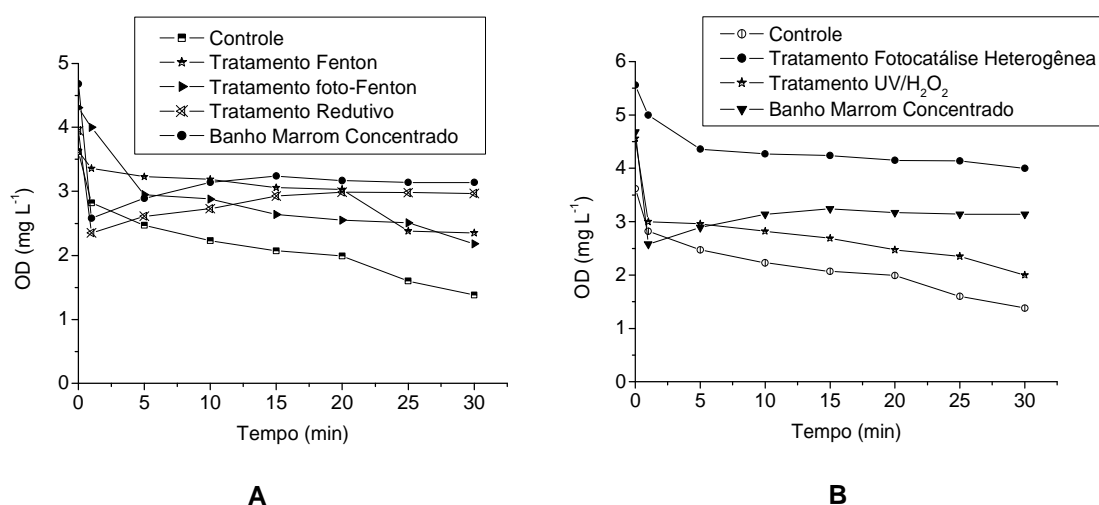


Figura 52. Variação na concentração de oxigênio dissolvido em amostras de banho marrom in natura e submetido a tratamento por processos redutivo, Fenton e foto-Fenton (A) e UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea (B).

Para o banho marrom na Figura 52 foram observados resultados que pouco diferem dos resultados observados no ensaio controle, com exceção da fotocatalise heterogênea que evidenciou a formação de subprodutos de menor biodegradabilidade.

O valor da Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) pode ser determinado pelo coeficiente angular da reta, obtido por regressão linear dos valores de OD em função do tempo na Tabela 19. Para expressar o resultado em taxa de consumo de oxigênio específica, o valor de TCO foi dividido pela concentração de sólidos suspensos totais (SST), sendo a Taxa de Consumo de Oxigênio específico (TCO_E) expressa em mg O₂ g SST⁻¹ h⁻¹.

O consumo de oxigênio requerido é transformado em energia para manter as funções das células durante a fase endógena, o que corresponde ao consumo de oxigênio específico para o controle (lodo sem substrato), que se manteve em 3,0 mg O₂ g SST⁻¹ h⁻¹. Com a adição do substrato não tratado (banhos), diversos efeitos foram

observados, destacando a diminuição da TCO para banho vermelho (baixíssima biodegradabilidade), a manutenção da TCO para banhos: azul e marinho (baixa biodegradabilidade) e o aumento da TCO para banhos bordô e marrom (maior biodegradabilidade).

Com relação aos tratamentos (Tabela 19), os maiores efeitos foram observados no tratamento redutivo dos banhos vermelho e marinho (TCO de 3,3 e 3,8, respectivamente), tratamento UV/H₂O₂ do banho azul (TCO de 4,9) e tratamento fotocatalítico de banho marrom (TCO de 3,8). Para o banho bordô, os tratamentos pouco influenciaram a TCO, principalmente em função do elevado valor registrado para o banho in natura.

Tabela 19. Resultados da variação na concentração de oxigênio específico para banhos têxteis sem e com tratamentos

Substratos	Tempo de tratamento (min)	Média de TCO _E (mg O ₂ g SST ¹ h ⁻¹)
Controle (lodo)	-	3,0
Banho vermelho sem tratamento	-	2,3
Vermelho tratado (processo Foto Fenton)	60	3,0
Vermelho tratado (processo Fenton)	60	2,0
Vermelho tratado (processo redutivo)	-	3,3
Vermelho tratado (processo UV/H ₂ O ₂)	60	2,4
Vermelho tratado (processo Fot. Heterogênea)	60	2,9
Banho azul sem tratamento	-	3,1
Azul tratado (processo Foto Fenton)	60	2,8
Azul tratado (processo Fenton)	60	3,5
Azul tratado (processo redutivo)	-	2,5
Azul tratado (processo UV/H ₂ O ₂)	60	4,9
Azul tratado (processo Fot. Heterogênea)	60	4,7
Banho marinho sem tratamento	-	3,1
Marinho tratado (processo Foto Fenton)	60	2,8
Marinho tratado (processo Fenton)	60	4,2

Marinho tratado (processo redutivo)	-	3,8
Marinho tratado (processo UV/H ₂ O ₂)	60	3,1
Marinho tratado (processo Fot. Heterogênea)	60	3,3
<hr/>		
Banho Bordô sem tratamento	-	4,0
Bordô tratado (processo Foto Fenton)	60	4,0
Bordô tratado (processo Fenton)	60	2,7
Bordô tratado (processo redutivo)	-	3,4
Bordô tratado (processo UV/H ₂ O ₂)	60	3,6
Bordô tratado (processo Fot. Heterogênea)	60	3,8
<hr/>		
Banho marrom sem tratamento	-	3,4
Marrom tratado (processo Foto Fenton)	60	3,8
Marrom tratado (processo Fenton)	60	3,5
Marrom tratado (processo redutivo)	-	2,5
Marrom tratado (processo UV/H ₂ O ₂)	60	3,6
Marrom tratado (processo Fot. Heterogênea)	60	4,2
<hr/>		

7.4.2 Biodegradabilidade inerente

Neste estudo, os substratos em estudo (banhos brutos e tratados) são submetidos à ação de um consórcio não aclimatado de microrganismos, avaliando-se à remoção de carga orgânica (DQO) por um tempo de 12 dias.

A atividade microbiana do lodo foi preliminarmente avaliada frente a dois substratos biodegradáveis (dietilenoglicol e glicose). Segundo o protocolo OECD 302B (1996), a atividade do inóculo de lodo é considerada adequada quando 90 a 98% de uma solução 0,5 g L⁻¹ de dietilenoglicol é degradada em um período compreendido entre 10 e 12 dias.

Nos resultados apresentados na Figura 53 é possível observar uma degradação praticamente completa da glicose em 6 dias de tratamento, o que confirma a boa qualidade do inóculo utilizado. Por sua vez, o ensaio envolvendo o banho marrom concentrado indica uma degradação praticamente completa em 12 dias de tratamento, o que sugere a existência de substratos de moderada biodegradabilidade.

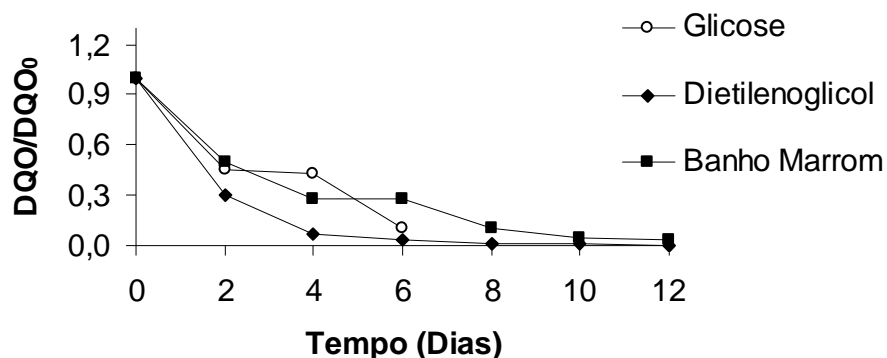


Figura 53. Degradação biológica do banho marrom concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente

A biodegradação na Figura 53 do dietilenoglicol em 12 dias foi de 96%, ou seja, melhor que o protocolo, o que caracteriza um lodo de boa qualidade. O estudo da biodegradabilidade foi conduzido no controle e padrão a pH 7,0 e a aeração foi entre 2 a 6 mg O₂ L⁻¹. Já o ensaio envolvendo o banho marrom concentrado foi praticamente degradado em 12 dias que indica a existência de substratos de moderada biodegradabilidade.

O efeito dos processos redutivo, Fenton e foto-Fenton na biodegradabilidade desta amostra são apresentados na Figura 53. De maneira geral, os efeitos não são muito significativos, principalmente em razão da moderada biodegradabilidade do efluente em questão. Um efeito benéfico é observado para os tratamentos fundamentados em processos Fenton e foto-Fenton, o que permite a degradação de aproximadamente 80% da carga orgânica em 2 dias de tratamento. Por sua vez, um efeito adverso é observado para efluentes tratados por processo redutivo, principalmente nos primeiros 2 dias de tratamento. Trata-se de um resultado que contradiz os antecedentes teóricos, uma vez que se admite que o tratamento redutivo permite aumentar a biodegradabilidade de azo corantes, por formação de derivados aminados, usualmente de maior biodegradabilidade (DE SOUZA, 2006).

Na Figura 54 são apresentados os tratamentos propostos. No processo redutivo, o mesmo não induz a mineralização dos substratos, mas apenas a sua modificação. No caso particular de efluentes contendo corantes azo, esta modificação envolve a formação de derivados aminados, usualmente de maior biodegradabilidade (ALATON *et al.*, 2006; DE SOUZA, 2006).

Foi possível verificar que o processo redutivo não induz significativas mudanças no perfil de degradação do resíduo em dois dias, basicamente porque o

resíduo bruto apresentou biodegradabilidade. Sensíveis mudanças foram introduzidas por processos aplicados (redutivo-oxidativo) como o Fenton e foto Fenton (UV-A).

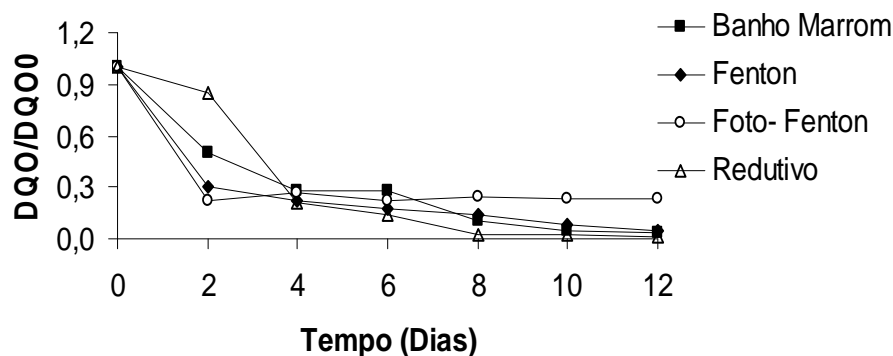


Figura 54. Degradação biológica do banho marrom concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos)

Como pode ser verificado na Figura 54, no quarto dia do teste a DQO em todos os processos chegou a 70% de biodegradação, denominada degradação de Zahn Wellens. Entretanto, se forem observados os tratamentos Fenton e redutivo, as degradações foram acima de 98% no décimo dia. O sistema foto -Fenton não obteve a mesma degradação dos sistemas anteriores e manteve-se constante entre o oitavo ao décimo segundo dia de teste com a degradação de 70%.

A seguir a Figura 55, demonstra os tratamentos oxidativos propostos para o banho de tingimento marrom.

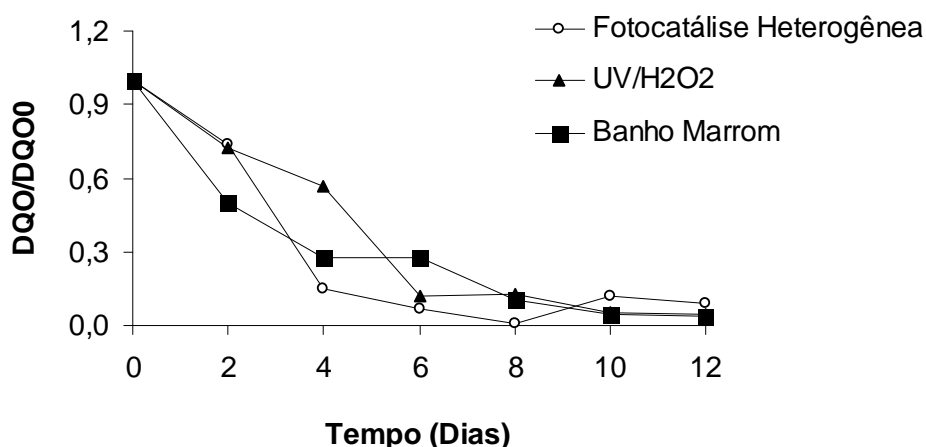


Figura 55. Degradação biológica do banho marrom concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H₂O₂: 180 minutos, fotocálise heterogênea: 180 minutos)

Resultados similares foram observados em estudos envolvendo amostra de banho tratadas por processos UV/H₂O₂ e de fotocatalise.

Como pode ser verificado, no quarto dia a biodegradação foi de 80% para o tratamento fotocatalítico, enquanto que o sistema UV/H₂O₂ obteve apenas 40% de biodegradação. Enquanto que no oitavo dia a degradação foi acima de 95%. No banho concentrado, foi obtida a degradação acima de 95% somente no décimo dia. Isso indica que após os tratamentos, os substratos formados possuem mais facilidade na biodegradação do que o banho marrom original.

Normalmente, o processo de biodegradação é acompanhado de aumento da biomassa, a qual pode ser medida em função do teor de sólidos suspensos totais (SST). Por outro lado, efeitos tóxicos associados ao substrato em estudo podem provocar a redução da biomassa, o que costuma acompanhar de diminuição do teor de SST (DE SOUZA, 2006; DAFALE, *et al.*, 2007).

Na Tabela 20, são apresentados os resultados dos efluentes suspensos do banho marrom e dos tratamentos propostos redutivos e oxidativos.

Tabela 20. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L⁻¹) durante o tratamento biológico do banho marrom concentrado e tratado pelos processos em estudo

Tratamentos	Inicial	6 ^o Dia	Final -12 ^o Dia
Banho Marrom	3,7 ± 0,2	2,8 ± 0,3	2,7 ± 0,1
Redutivo	5,6 ± 0,1	4,6 ± 0,6	4,0 ± 0,2
Fenton	4,7 ± 0,1	3,8 ± 0,3	3,5 ± 0,6
Foto- Fenton	4,3 ± 0,4	3,4 ± 0,1	2,8 ± 0,6
Dietilenoglicol	3,8 ± 0,5	3,0 ± 0,6	1,7 ± 0,4
UV/H ₂ O ₂	4,3 ± 0,4	2,8 ± 0,3	2,4 ± 0,1
Glicose	3,3 ± 0,6	3,0 ± 0,2	2,8 ± 0,2
Fotocatalise	3,9 ± 0,1	3,8 ± 0,4	3,0 ± 0,8
Heterogênea			

Se considerarmos que a glicose corresponde a um substrato inócuo e altamente biodegradável, podemos admitir que a variação observada no valor de SST corresponde à evolução normal da biomassa, na ausência de efeitos tóxicos. Uma vez que a diminuição do parâmetro SST nos ensaios envolvendo o resíduo bruto e os tratamentos propostos se apresentam similar à observada na degradação da glicose, podemos admitir ausência de efeitos tóxicos por parte dos substratos de partida, assim como dos subprodutos do processo de degradação proposto.

Os estudos envolvendo a avaliação da biodegradabilidade inerente do banho vermelho são apresentados nas Figuras 56 a 57.

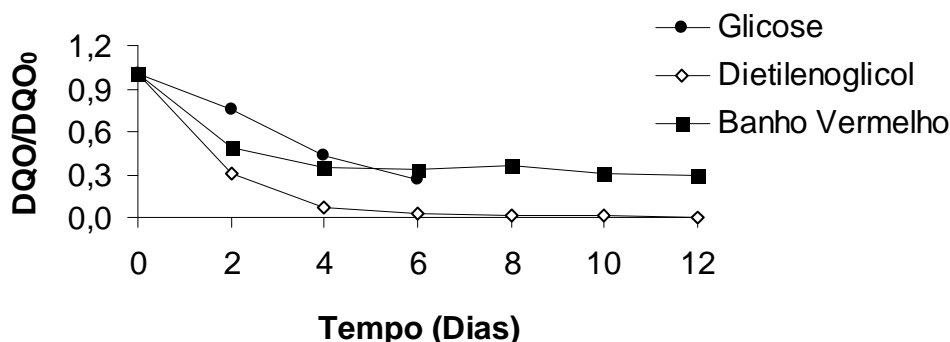


Figura 56. Degradação biológica do banho vermelho concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente

Como evidenciado na Figura 56, a degradação dos substratos padrão se deu rapidamente, o que confirma a utilização de uma semente de ótima qualidade. O ensaio envolvendo o banho vermelho concentrado mostra uma acentuada redução da carga orgânica nos primeiros 2 dias de tratamento, provavelmente por conta da degradação de substratos de elevada biodegradabilidade, seguida por 10 dias de baixíssima atividade, associada à presença de espécies de baixa biodegradabilidade.

Na sequência é apresentada a Figura 57 sobre a biodegradação do banho vermelho.

O processo redutivo e a sua associação com processos Fenton e foto-Fenton na Figura 57 não melhora a biodegradabilidade do resíduo, induzindo, inclusive, menores taxas de degradação nos primeiros 8 dias do ensaio, por conta da presença de substâncias resistentes.

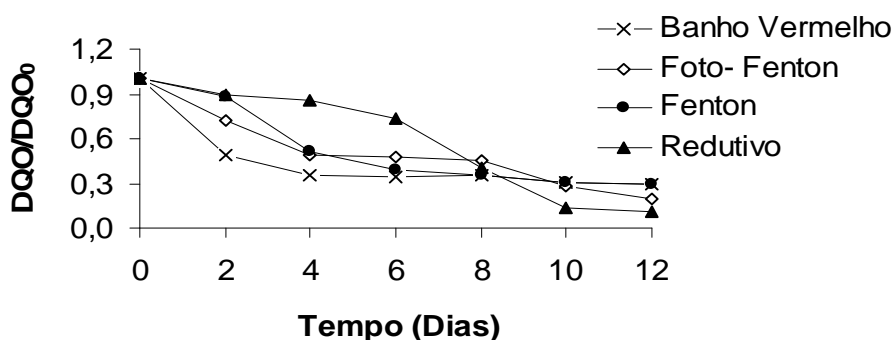


Figura 57. Degradação biológica do banho vermelho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos)

Resultados similares foram encontrados nos estudos envolvendo processos de fotocatalise e sistema UV/H₂O₂ na Figura 58.

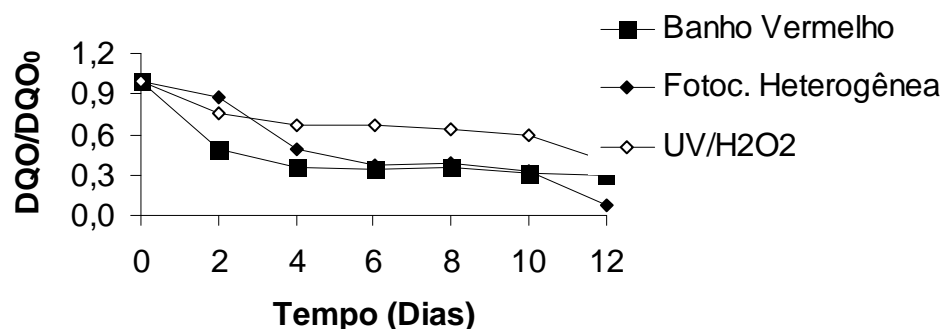


Figura 58. Degradação biológica do banho vermelho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H₂O₂: 180 minutos, fotocálise heterogênea: 180 minutos)

A evolução dos SST durante a realização do estudo de biodegradabilidade é apresentada na Tabela 21. Uma vez que a diminuição do parâmetro SST nos ensaios envolvendo o resíduo bruto e os tratamentos propostos se apresentam similar à observada na degradação da glicose, podemos admitir ausência de efeitos tóxicos por

Tabela 21. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L⁻¹) durante o tratamento biológico do banho vermelho concentrado e tratado pelos processos em estudo

Tratamentos	Inicial	6 ^o Dia	Final -12 ^o Dia
Banho Vermelho	6,9 ± 0,6	3,9 ± 0,5	3,6 ± 0,4
Redutivo	4,7 ± 0,8	4,2 ± 0,4	2,4 ± 0,3
Fenton	8,0 ± 0,8	6,1 ± 0,9	5,2 ± 0,6
Foto- Fenton	5,6 ± 0,8	5,1 ± 0,7	5,0 ± 0,2
Dietilenoglicol	3,7 ± 0,8	3,0 ± 0,5	2,6 ± 0,2
UV/H ₂ O ₂	3,7 ± 0,4	3,8 ± 0,3	1,3 ± 0,3
Glicose	3,5 ± 0,5	2,9 ± 0,2	2,7 ± 0,2
Fotocatálise Heterogênea	5,6 ± 0,8	5,4 ± 0,9	4,9 ± 0,5

parte dos substratos de partida, assim como nos subprodutos do processo de degradação proposto.

Exceção feita para o tratamento fundamentado no sistema UV/H₂O₂, que apresenta uma considerável perda de biomassa associada, provavelmente, a geração de algum subproduto tóxico para o consórcio de microrganismos.

Como evidenciado na Figura 59, a degradação dos substratos padrão se deu rapidamente, o que confirma a utilização de uma semente de ótima qualidade. Para o controle com dietilenoglicol (substrato) a biodegradabilidade foi diminuindo com o passar dos dias. Era previsto o decaimento do controle em literatura (SPONZA e ISIK, 2002; ALATON *et al.*, 2006), pois o mesmo apresenta toxicidade.

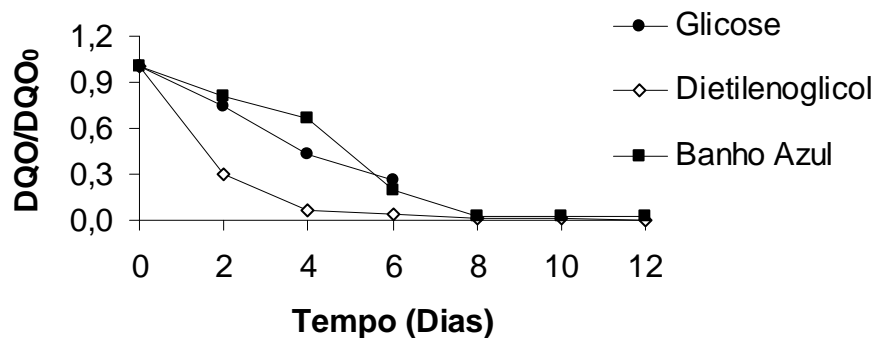


Figura 59. Degradação biológica do banho azul concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente

Nos estudos envolvendo banho de tingimento azul na Figura 59 foi observada uma biodegradabilidade relativamente elevada, caracterizada por remoção de praticamente toda a carga orgânica em 8 dias de ensaio.

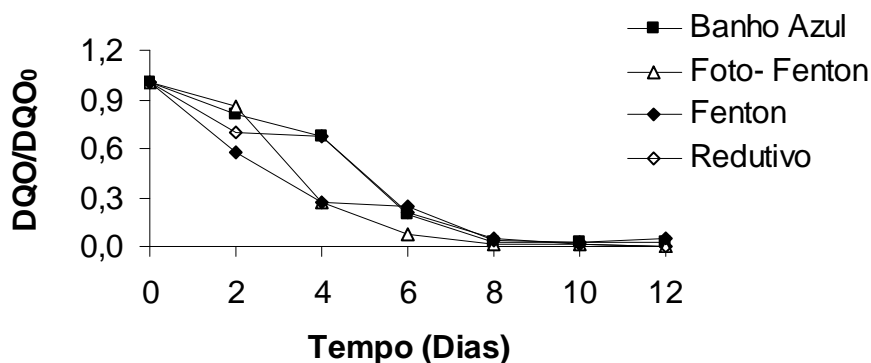


Figura 60. Degradação biológica do banho azul concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos)

O processo redutivo não modificou significativamente o processo de remoção da carga orgânica na Figura 60, ao passo que o processo Fenton aplicado em seqüência favoreceu a formação de substratos de maior biodegradabilidade, acelerando o processo de degradação.

Na Figura 61 são apresentados os resultados dos tratamentos UV/H₂O₂ e fotocatalise Heterogêna para o banho azul.

A remoção de carga orgânica foi nitidamente favorecida pela aplicação de processos de fotocatalise heterogêna e UV/H₂O₂ na Figura 61. Neste último caso, mais do que 80% da carga orgânica foi removida em menos de 4 dias de tratamento.

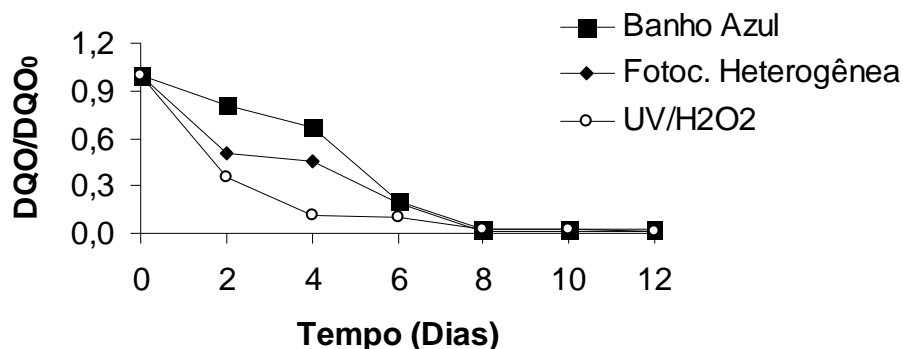


Figura 61. Degradação biológica do banho azul concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H₂O₂:180 minutos, fotocálise heterogênea:180 minutos)

A evolução da biomassa durante o tratamento biológico dos banhos é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L⁻¹) durante o tratamento biológico do banho azul concentrado e tratado pelos processos em estudo

Tratamentos	Inicial	6 ^º Dia	Final -12 ^º Dia
Banho Azul (bruto)	5,7 ± 0,2	4,8 ± 0,4	2,9 ± 0,4
Redutivo	6,0 ± 0,4	4,6 ± 0,5	4,4 ± 0,4
Fenton	6,2 ± 0,5	4,3 ± 0,9	4,0 ± 0,8
Foto- Fenton	5,8 ± 0,2	5,5 ± 0,1	4,0 ± 0,2
Dietilenoglicol	2,0 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1
UV/H ₂ O ₂	6,5 ± 0,6	5,8 ± 0,7	5,5 ± 0,4
Glicose	2,7 ± 0,3	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1
Fotocatálise Heterogênea	6,6 ± 0,8	5,9 ± 0,1	5,3 ± 0,4

De maneira geral, observa-se ausência de efeitos tóxicos por parte do banho bruto, assim como das frações tratadas pelos processos propostos.

Os resultados obtidos no estudo da biodegradabilidade do banho bordô são apresentados nas Figuras 62 a 63.

A biodegradação do dietilenoglicol em 12 dias foi praticamente completa, o que caracteriza um lodo de ótima qualidade. Neste estudo, o resíduo bordô apresentou baixa biodegradabilidade, com remoção de cerca de 40% da carga orgânica nos primeiros 8 dias do ensaio na Figura 62.

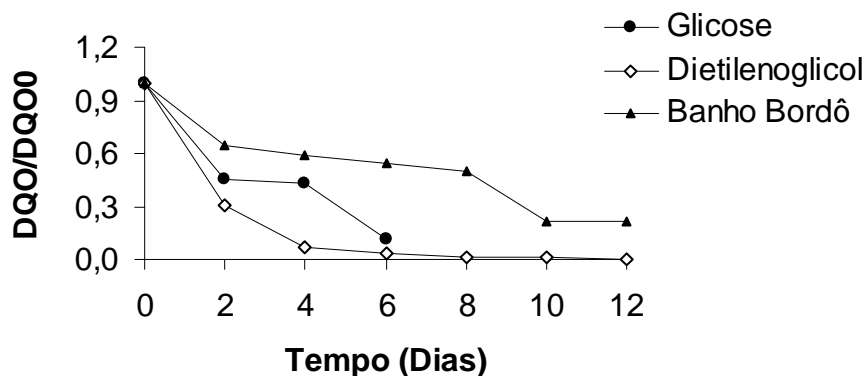


Figura 62. Degradação biológica do banho bordô concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente

Embora os perfis do processo de remoção de carga orgânica sejam bastante diferenciados (Figuras 63 a 64), é possível observar que todos os processos avaliados permitiram uma significativa melhora na biodegradabilidade do banho, propiciando remoção de grande parte da carga orgânica em tempos da ordem de 6 dias.

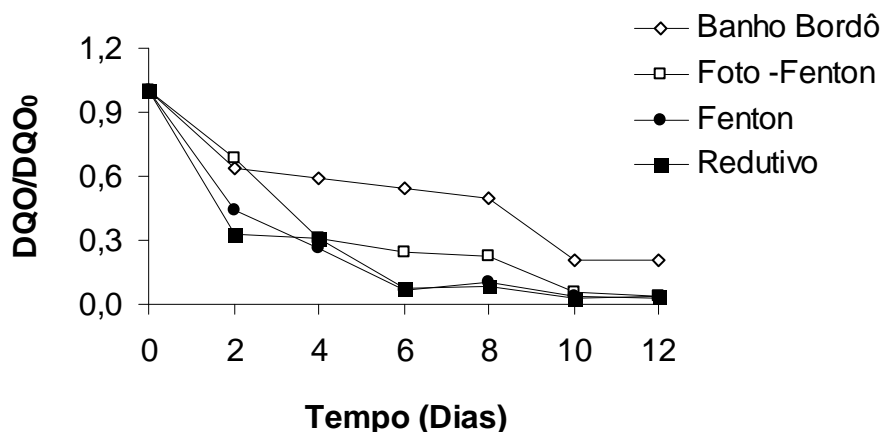


Figura 63. Degradação biológica do banho bordô concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos)

Como pode ser verificada na Figura 64, para o tratamento por fotocatalise heterogênea no décimo dia ocorreu um aumento na DQO, ou seja, apresentando resultados maiores em relação aos dias anteriores, possivelmente essa interferência possa ser gerada pelos subprodutos de reação.

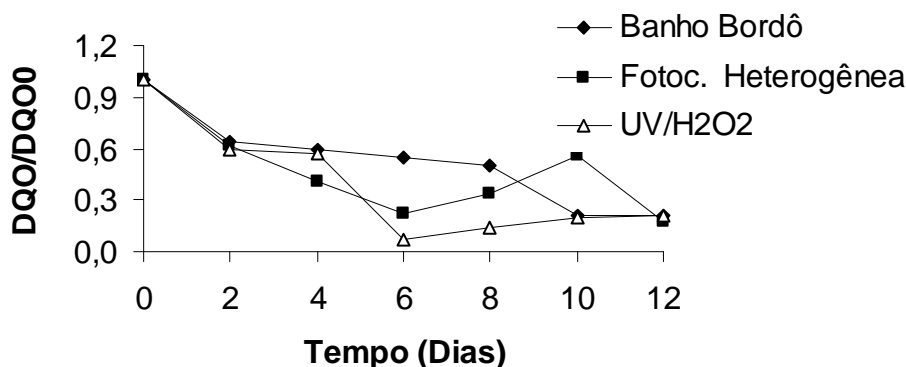


Figura 64. Degradação biológica do banho bordô concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H₂O₂:180 minutos, fotocálise heterogênea:180 minutos)

Na Tabela 23 é apresentada a variação no teor de sólidos suspensos totais (biomassa) registrada durante a avaliação da biodegradabilidade inerente do banho bordô.

Tabela 23. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L⁻¹) durante o tratamento biológico do banho bordô concentrado e tratado pelos processos em estudo

Tratamentos	Inicial	6 ^o Dia	Final -12 ^o Dia
Banho Bordô (bruto)	6,9 ± 0,6	3,9 ± 0,5	3,6 ± 0,4
Redutivo	4,7 ± 0,8	4,2 ± 0,4	2,4 ± 0,3
Fenton	8,0 ± 0,8	6,1 ± 0,9	5,2 ± 0,6
Foto- Fenton	5,6 ± 0,8	5,1 ± 0,7	5,0 ± 0,2
Dietilenoglicol	3,7 ± 0,9	3,0 ± 0,5	2,6 ± 0,2
UV/H ₂ O ₂	3,8 ± 0,3	3,7 ± 0,4	1,3 ± 0,3
Glicose	3,6 ± 0,5	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2
Fotocatálise Heterogênea	5,6 ± 0,8	5,4 ± 0,9	4,9 ± 0,5

Nos estudos envolvendo substratos padrão, de elevada biodegradabilidade e baixa toxicidade (glicose e dietilenoglicol), observa-se uma diminuição da biomassa no sexto e décimo segundo dia de tratamento. Para o banho bruto esta diminuição é mais abrupta, o que sugere a existência de efeitos tóxicos frente ao consórcio de microrganismos. Para os efluentes tratados por processo redutivo seguido de processos Fenton e foto-Fenton observa-se a manutenção de grandes quantidades de biomassa durante o processo, o que sugere a presença de substratos de maior biodegradabilidade e menor toxicidade.

Nos resultados envolvendo o banho marinho na Figura 65, além de se constatar as boas características da semente de lodo, é possível observar uma significativa biodegradabilidade da amostra bruta, principalmente em razão da remoção praticamente completa da DQO em 6 dias de tratamento biológico.

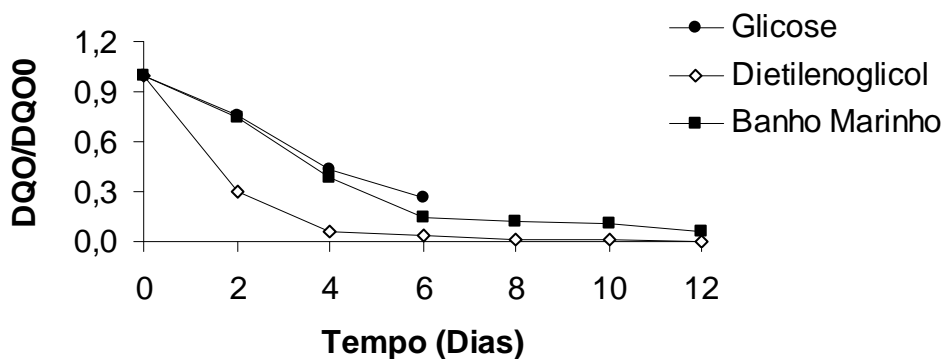


Figura 65. Degradação biológica do banho marinho concentrado e dos substratos padrão (dietilenoglicol e glicose) em testes de biodegradabilidade inerente

Em função desta elevada biodegradabilidade, os processos avaliados (Figuras 66 e 67) não induziram sensíveis modificações na biodegradabilidade do substrato, observando-se perfis de remoção de DQO muito similares ao do banho sem tratamento.

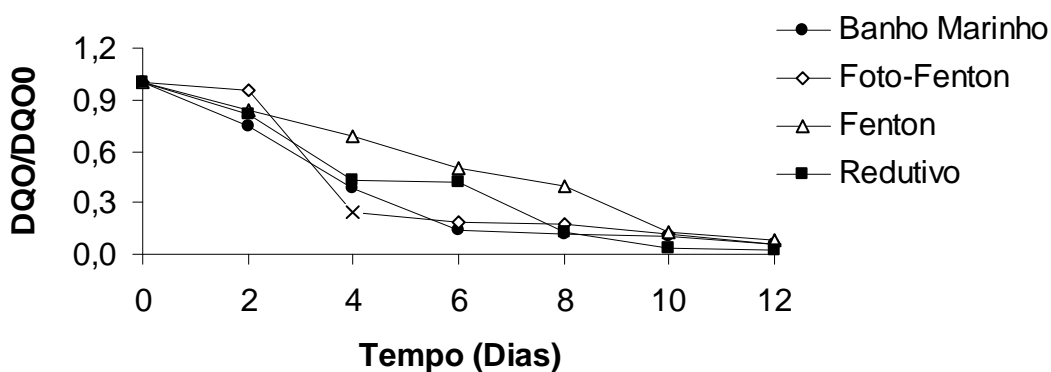


Figura 66. Degradação biológica do banho marinho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo redutivo contínuo, Fenton: 60 minutos e foto-Fenton: 180 minutos)

No caso particular dos processos Fenton e UV/H₂O₂, observa-se, inclusive, a formação de produtos de degradação de maior resistência ao tratamento biológico, o que desfavoreceu a remoção de carga orgânica.

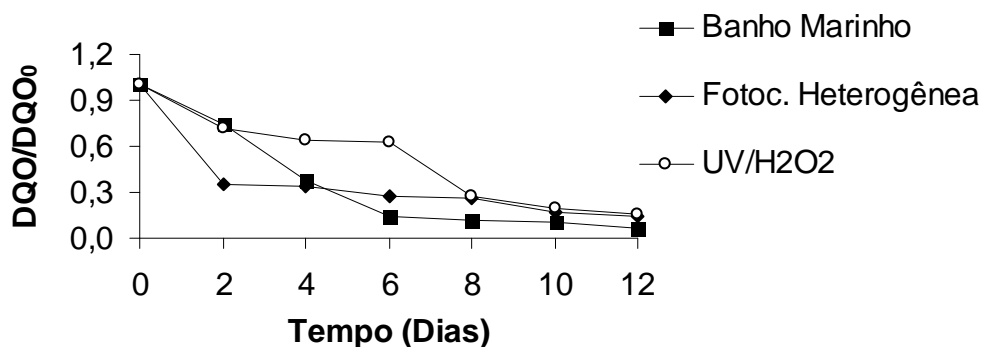


Figura 67. Degradação biológica do banho marinho concentrado e submetido aos tratamentos propostos (processo UV/H₂O₂:180 minutos, fotocálise heterogênea:180 minutos)

Nos resultados apresentados na Tabela 24 é possível observar ausência de efeitos tóxicos por parte dos subprodutos gerados em cada tratamento estudado, o que redundou na manutenção de elevadas quantidades de biomassa, mesmo após 12 dias de tratamento.

Tabela 24. Evolução do resíduo sólido suspenso total (g L⁻¹) durante o tratamento biológico do banho marinho concentrado e tratado pelos processos em estudo

Tratamentos	Inicial	6 ^º Dia	Final -12 ^º Dia
Banho Marinho (bruto)	4,3 ± 0,1	4,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1
Redutivo	7,6 ± 1,0	6,5 ± 0,3	5,7 ± 0,2
Fenton	6,2 ± 0,7	5,5 ± 0,6	4,7 ± 0,6
Foto- Fenton	6,3 ± 0,2	5,4 ± 0,1	5,0 ± 0,3
Dietilenoglicol	4,1 ± 0,5	3,5 ± 0,3	2,3 ± 0,5
UV/H ₂ O ₂	5,2 ± 0,3	4,8 ± 0,3	4,4 ± 0,2
Glicose	2,7 ± 0,3	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1
Fotocatálise Heterogênea	5,4 ± 0,3	5,2 ± 0,5	4,3 ± 0,3

7.4.3 Considerações sobre a avaliação da biodegradabilidade

De maneira geral e com poucas exceções, os estudos precedentes permitiram verificar uma razoável biodegradabilidade dos efluentes em estudo (banhos brutos), o que contraria os baixos valores observados para a razão de biodegradabilidade (DBO/DQO). Em função desta significativa biodegradabilidade, não foi possível observar sensíveis modificações provocadas pelos sistemas de tratamento em estudo. De qualquer forma, é interessante salientar que referidos tratamentos não contribuíram para a expressão de toxicidade, mesmo acrescentando espécies químicas características (ex. TiO₂, Fe₂O₃, traços de H₂O₂ na concentração inicial de 100 mg L⁻¹).

7.5 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE

A aplicação dos testes de toxicidade na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta na proporção em que crescem as transformações químicas no meio ambiente. A realização de testes com substâncias isoladas através de análises químicas já tem seu limite tecnológico (SAAR, 2007), sendo que, de maneira geral, resultados de análises químicas isolados não refletem o impacto ambiental causado pelos poluentes, porque não demonstram os efeitos sobre os ecossistemas.

De acordo com SAAR (2005), somente sistemas biológicos (organismos) podem reproduzir os efeitos tóxicos das substâncias. Assim, ensaios toxicológicos são realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos, visando a avaliação do potencial de risco à saúde humana (BRASIL, 2005).

Os testes ecotoxicológicos são realizados com organismos indicadores, que devido às suas características de pequeno limite de tolerância ecológica a determinadas substâncias químicas, apresentam alguma alteração, seja ela fisiológica, morfológica ou comportamental, quando expostos a determinados poluentes (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). Testes de sensibilidade em diversos efluentes foram realizados por GUERRA, 2001, resultando num ranking decrescente de sensibilidade iniciado pelo microcústacio (*Daphnia magna*), seguido pela bactéria (*Vibrio fischeri*), e finalmente pelo microcrustáceo (*Artêmia salina*).

Para avaliar a toxicidade associada às amostras de trabalho (banhos de tingimento) e o efeito dos tratamentos propostos (Fotocatálise Heterogênea por 180 min, UV/H₂O₂ por 180 min, processo redutivo contínuo, seguido de processos Fenton por 60 min e foto Fenton por 180 min), quatro tipos de bioensaios foram utilizados. O primeiro é fundamentado no uso de crustáceo (*Daphnia magna*), o segundo utiliza a bactéria (*Vibrio fischeri*), o terceiro microcrustáceo *Artêmia salina*, e por último, o quarto bioindicador, envolve o uso de sementes de hortaliças e temperos como *Lactuca sativa*, *Raphanus sativus* e *Brassica nigri*.

7.5.1 *Daphnia magna*

Neste estudo, a toxicidade dos banhos concentrados (coletados nas máquinas da empresa) e tratados por processos selecionados foi avaliada, utilizando-se o teste com *Daphnia magna*.

Ensaio de sensibilidade de *Daphnia magna* à substância de referência (cloreto de potássio) foram realizados mensalmente, conforme a Figura 68, que apresenta os valores da concentração efetiva para provocar inibição da capacidade

natatória em 50% do bioindicador (CE_{50}), além da média em 700 mg L^{-1} e dos limites de dois desvios padrão (inferior 550 mg L^{-1} e superior 900 mg L^{-1}).

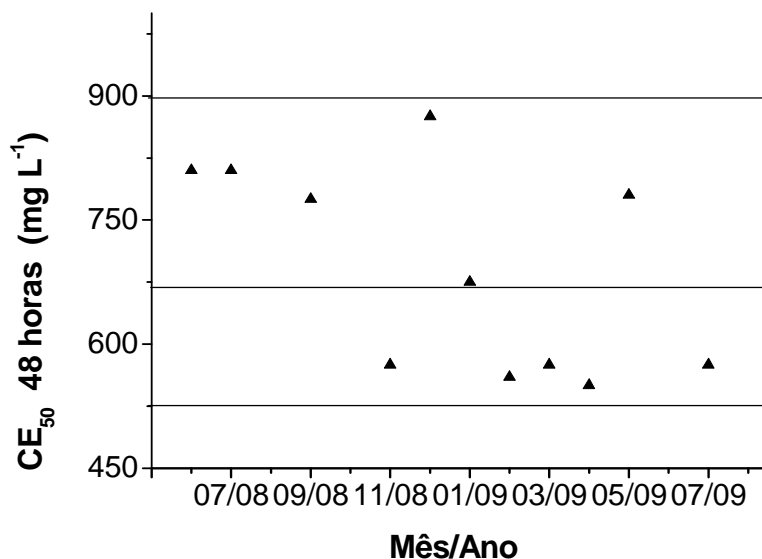


Figura 68. Sensibilidade do Bioindicador *Daphnia magna* ao Cloreto de Potássio

O bioindicador foi submetido à exposição das amostras em sucessivas diluições, sob condições experimentais estritamente controladas na norma (NBR 12713/2004), avaliando-se o efeito tóxico que se manifesta através da inibição da capacidade natatória do microcústáceo. Os valores médios encontrados para cada amostra (bruta e tratada) são apresentados na Tabela 25, expresso na forma de menor diluição necessária em que não se observa efeito significativo de inibição da capacidade natatória do organismo indicador (FT_D).

Tabela 25. Toxicidade dos Banhos de Tingimento frente ao Bioindicador *Daphnia magna*

Banhos	Inicial (FT_D)	Tratado (FT_D)	Tipo de Tratamento
Azul	32	16	Fotocatálise (TiO_2/UV)
Bordô	32	128	Redutivo+Foto-Fenton
Marinho	32	32	Redutivo+Foto-Fenton
Marrom	32	32	Redutivo+Foto-Fenton
Vermelho	32	32	Redutivo+Foto-Fenton

Inicial: banho concentrado; FT_D : Fator de toxicidade para *Daphnia magna*.

Para avaliação deste parâmetro foi utilizado o método de Spearman- Karber (trimmed), que permite o cálculo preciso dos parâmetros de CE_{50} e CL_{50} , com intervalo de confiança de 95%. Este método é válido para as curvas dose-resposta simétricas (curvas simétricas quando apresentam o mesmo valor para a moda, média e mediana. Contudo, curvas assimétricas são quando a igualdade não acontece em termos de distribuição, ou seja, é o grau de distribuição, de desvio ou de afastamento de valores), segundo OLIVI, *et al.*, 2008.

Apesar dos tratamentos estudados permitirem uma significativa remoção da carga orgânica (DQO), observa-se que a toxicidade frente à *Daphnia* se mantém inalterada para os banhos Marinho, Marrom e Vermelho na Tabela 25. Por outro lado, o tratamento do banho bordô provocou um significativo aumento na toxicidade, o que implica, pelo menos em primeira análise, uma maior toxicidade dos subprodutos gerados no tratamento. A única remoção efetiva de toxicidade foi observada no tratamento do banho azul por fotocatalise heterogênea, que apresentou uma redução de 50% em relação ao banho inicial.

Em função do organismo-teste ser sensível à presença de sais na Figura 68, é possível considerar que parte da toxicidade observada, tanto para banhos brutos como tratados, seja devida a elevada concentração salina dos banhos, já que testes (branco) foram realizados apresentando resultados de $FT_D = 32$, condição que se mantém em qualquer tipo de tratamento e subprodutos finais de tratamentos tóxicos, tais como aminas aromáticas e vinilsulfona, que poderiam ser degradados em maiores tempos (DE SOUZA *et al.*, 2007).

No Brasil, a toxicidade ainda é pouco explorada. Além disso, as leis ambientais com relação aos bioensaios de toxicidade estão em estágios de pesquisa e elaboração (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). A Resolução CONAMA n^o 357/2005, por exemplo, estabelece a classificação dos corpos d'água, apresentando as diretrizes para seu enquadramento e regulamentando os padrões de lançamento de efluentes, inclusive proibindo o lançamento a níveis nocivos aos seres humanos e outras formas de vida. Essa resolução limita uma série de poluentes e contaminantes, e acrescenta em seu artigo 7^o e § 4^o "as passíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados, passíveis de causar danos aos seres vivos, deverão ser investigadas, utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos" (BRASIL, 2005).

No Estado de Santa Catarina, o órgão ambiental estadual (FATMA) indica um fator de toxicidade para *Daphnia* (FT_D) de 2, como o máximo permitido para garantir a inocuidade de efluentes têxteis (Portaria n^o 017/2002). De acordo com esta Portaria,

os resultados encontrados se apresentam elevados para todos os banhos têxteis estudados.

7.5.2 *Vibrio fischeri*

Neste bioensaio (microtox, NBR 15411-3/2006) é medida a redução da luminescência emitida naturalmente pelo bioindicador, quando em contato com o agente tóxico (inibição da atividade da enzima luciferase, OLIVI *et al.*, 2008). Ensaio de sensibilidade da *Vibrio fischeri* ao dicromato de potássio ($18,7 \text{ mg L}^{-1}$) foram realizados mensalmente, conforme apresentado na Figura 69. Nestas condições, as bactérias apresentaram entre 20% a 80% de inibição da luminescência após 30 minutos de incubação, portanto dentro dos limites estabelecidos para a determinação (toxicidade aguda). Neste experimento pode ser observado os limites de dois desvios padrão (inferior em 20 % e superior a 80%).

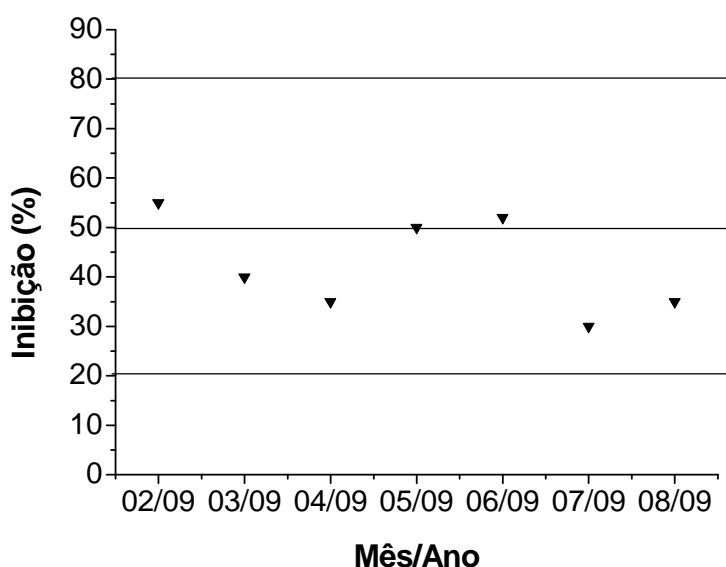


Figura 69. Sensibilidade do bioindicador *Vibrio fischeri* ao dicromato de potássio

Como pode ser verificada nos resultados apresentados na Tabela 26, a toxicidade dos banhos concentrados frente à *Vibrio fischeri* são bastante elevadas, principalmente levando-se em consideração o valor máximo permitido pela legislação ($FT_B=2$, Portaria 017/2002, SAAR, 2007). Com exceção do banho marinho, que duplicou o valor do FT_B após o tratamento proposto, provavelmente por conta da formação de produtos de reação mais tóxicos do que os contidos no banho inicial (FORSYTHE e GOTTLIEB, 2003; PIELESZ *et al.*, 2003), todos os banhos tiveram a

sua toxicidade diminuída. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado ao resultado observado no tratamento do banho bordô, que representa uma remoção de toxicidade aguda bastante evidente.

Pode-se perceber, adicionalmente, que o comportamento da bactéria *Vibrio fischeri* frente aos banhos concentrados e tratados é diferente daquele registrado no uso do microcrustáceo *Daphnia magna*. Trata-se de uma observação importante, uma vez que demonstra a dependência existente entre a toxicidade e o organismo teste, ilustrando as dificuldades encontradas no estabelecimento da toxicidade de um resíduo.

Tabela 26. Toxicidade dos banhos de tingimento frente ao biondicador *Vibrio fischeri*

Banhos	Inicial (FT _B)	Tratado (FT _B)	Tipo de Tratamento
	32	16	
Azul	CE ₂₀ =5,87%	CE ₂₀ = 6,73%	Fotocatálise (TiO ₂ /UV)
	CE ₅₀ =16,02%	CE ₅₀ = 18,24%	
	128	16	
Bordô	CE ₂₀ =1,58%	CE ₂₀ = 8,46%	Redutivo+Foto-Fenton
	CE ₅₀ =18,62%	CE ₅₀ = 19,25%	
	32	64	
Marinho	CE ₂₀ =5,87%	CE ₂₀ = 2,25%	Redutivo+Foto-Fenton
	CE ₅₀ =16,02%	CE ₅₀ = 9,38%	
	64	32	
Marrom	CE ₂₀ =2,90%	CE ₂₀ = 2,56%	Redutivo+Foto-Fenton
	CE ₅₀ =11,19%	CE ₅₀ = 13,60%	
	64	16	
Vermelho	CE ₂₀ =2,66%	CE ₂₀ = 10,53%	Redutivo+Foto-Fenton
	CE ₅₀ =8,44%	CE ₅₀ = 26,37%	

Inicial: banho concentrado; FT_B: Fator de toxicidade para *Vibrio fischeri*; CE₂₀: Concentração que permite inibição de 20% da luminescência do organismo indicador; CE₅₀: Concentração que permite inibição de 50% da luminescência do organismo indicador.

A toxicidade de corantes reativos e auxiliares têxteis, bem como de produtos de degradação de azo corantes reativos tratados por processos foto-Fenton e reações de oxidação Fenton-like, tem sido estabelecida a partir de testes com *Vibrio fischeri*. Os resultados demonstram que estes ensaios de toxicidade são eficientes e práticos, com exceção de amostras com forte coloração (GIROTTI *et al.*, 2008).

Finalmente, é importante salientar que elevadas concentrações de sais costumam manifestar moderada toxicidade frente à *Vibrio fischeri*. Como o resultado $FT_B = 4$ com $CE_{20} = 42,88\%$ e $CE_{50} = 53,96\%$. Isso significa que o resultado deverá sofrer uma diluição 1:4 (v/v) para deixar de apresentar efeito tóxico (BRASIL, 2002). Trata-se de um antecedente importante, o qual pode justificar a elevada toxicidade registrada para amostras tratadas ou não.

Cargas orgânicas acima de $1.300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de DQO podem causar interferência nos resultados do teste. A intensidade da cor e alta turbidez também causa interferência (SAAR, 2007). Para o presente teste todas as amostras foram diluídas eliminando a interferência da cor e da turbidez.

7.5.3 Ensaio envolvendo *Artêmia Salina*

A mobilidade deste bioindicador pode ser avaliada com soluções entre 0,01 a 100 mg L^{-1} de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), considerado teste padrão para este ensaio. Os resultados se mostram coerentes com as informações da literatura (PÉREZ e GILLING, 2001), indicando um potente efeito tóxico do agente padrão. Neste teste, uma mortalidade de 100% foi observada para concentrações de 100 mg L^{-1} de SDS após 24 e 48 horas na Figura 70A.

Os resultados associados ao banho marrom sem tratamento não foram apresentados em gráficos, pois a amostra concentrada apresentou forte efeito tóxico, o que provocou a morte de todos os organismos em 24h de exposição. De forma similar, diluições a 10%; 12,5% e 25% não mostraram organismos sobreviventes em 48h de exposição, enquanto que a diluição 50% viabilizou a sobrevivência de 80% das larvas, para ambos os tempos de exposição.

O efeito do tratamento redutivo na toxicidade do resíduo frente à *Artemia salina* é apresentado na Figura 70B. De acordo com estes resultados, o tratamento provoca significativas mudanças na toxicidade do resíduo, principalmente para tempos de exposição de 24h. Considerando-se que a principal modificação esperada por aplicação deste processo consiste na cisão da ligação azo, com formação de derivados aminados (PIELESZ *et al.*, 2003), os resultados sugerem uma menor toxicidade destes produtos, em relação aos compostos de partida.

Embora a associação do processo redutivo com o processo foto-Fenton induza uma completa descoloração do resíduo, assim como uma significativa redução no teor de DQO (aproximadamente 72%), a toxicidade somente pode ser removida em diluições superiores de 50% na Figura 70C.

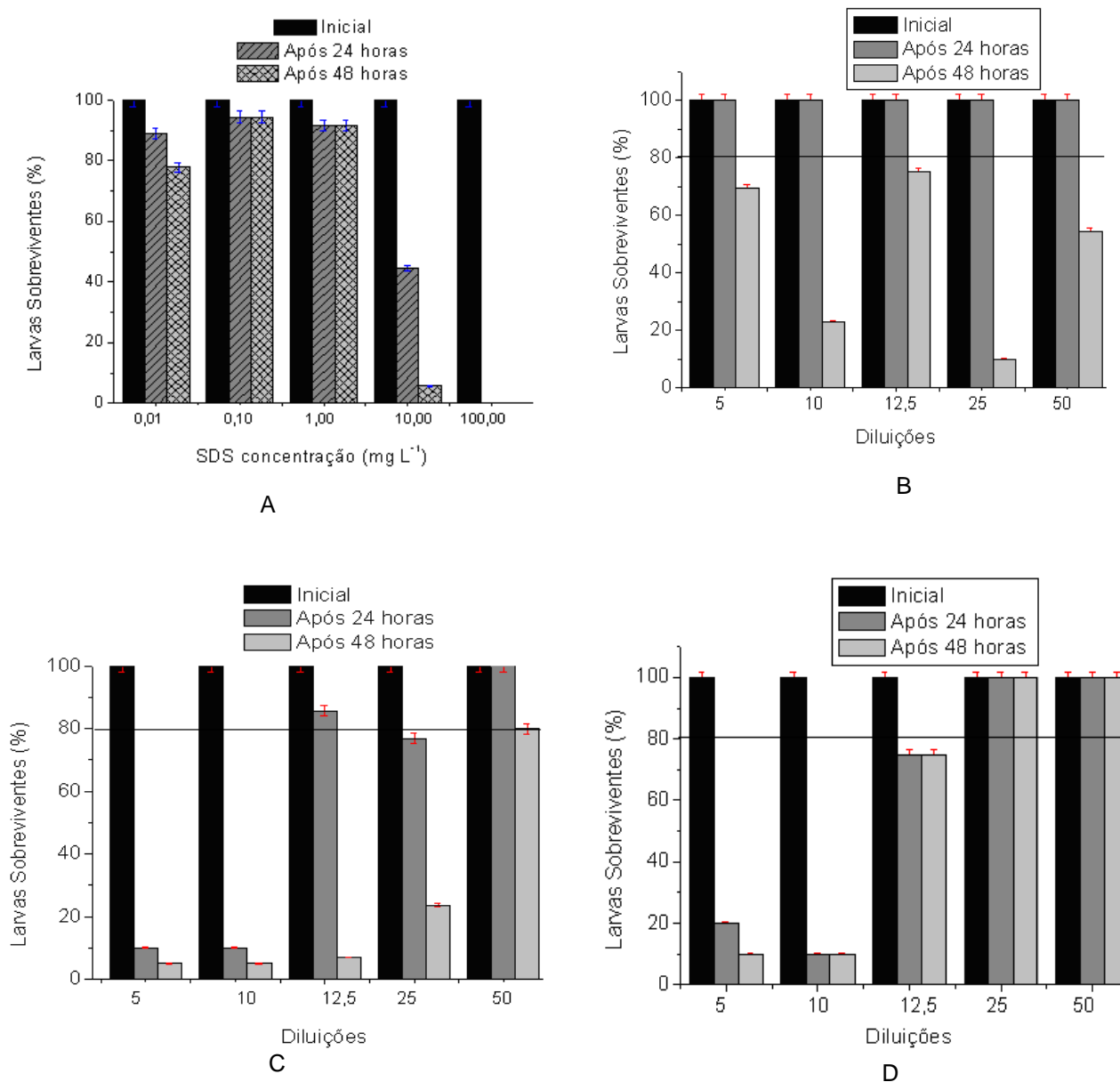


Figura 70. Efeito do Dodecil Sulfato de Sódio - SDS (A); banho marrom após tratamento redutivo (B); após o tratamento foto-Fenton (C); seguido do tratamento Fenton (D) na mobilidade da *Artemia salina*.

O tratamento redutivo associado ao sistema Fenton proporcionou a maior remoção de toxicidade, propiciando uma taxa de sobrevivência de 100% a partir de diluições 25% na Figura 70D. Isto implica na geração de subprodutos de moderada a baixa toxicidade, em relação às espécies que conferem toxicidade ao resíduo bruto.

Até o momento não existe portaria indicando os limites máximos de toxicidade aguda para o microcrustáceo *Artêmia salina*. Entretanto, a literatura sugere que a inocuidade é garantida para taxas de sobrevivência a partir de 80% (EPA, 2009).

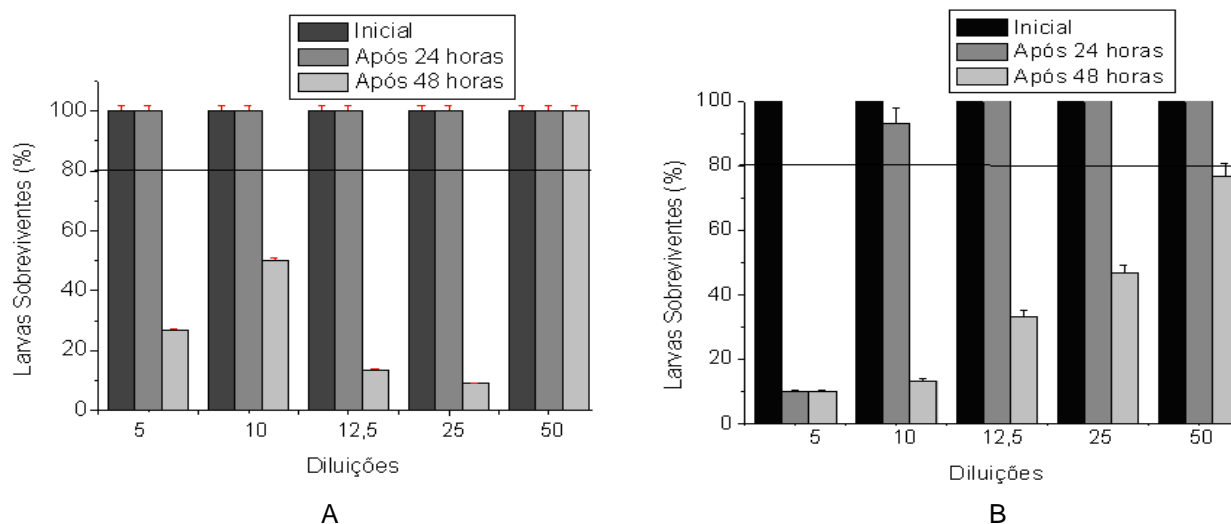


Figura 71. Banho marrom após o tratamento UV/H₂O₂ (A) seguido, do tratamento fotocatalise heterogênea (B) na sensibilidade da *Artemia Salina*.

O efeito do tratamento por processos UV/H₂O₂ e fotocatalise heterogênea pode ser observado na Figura 71. Enquanto o sistema UV/H₂O₂ permite remoção completa da toxicidade a partir de diluições de 50% em 24 e 48 horas na Figura 71A, o processo de fotocatalise se mostra menos eficiente, mantendo toxicidade até em diluições de 50% na Figura 71B.

Outra explicação para os resultados apresentados nos sistemas descritos acima em toxicologia é a de HORMESIS (do Grego “movimento rápido, impulsar, provocar”) sendo um termo favorável a reações biológicas a baixas exposições a toxinas e outros estressores (CALABRESE, 2004).

O efeito do SDS na Figura 70A pode ser interpretado como sendo o risco que é diretamente proporcional a exposição pelo bioindicador na zona de dose baixa, ou seja, é um modelo padrão similar ao modelo (LNL- Linear Não Linear), dose reação mais utilizada por agências reguladoras em muitos países para a avaliação de riscos a saúde e ambiental (CALABRESE, 2004).

Introduzir um modelo alternativo, onde o formato da curva dose resposta não é linear mas de preferência com formato U ou J, chamado de modelo HORMESIS foi à primeira aplicação para descrever a dose resposta há 60 anos. Uma típica curva dose reação hermética é tanto em formato U ou tem o formato de U invertido, dependendo do ponto final medido. Se o ponto final é crescimento ou longevidade, a dose reação seria descrita como aquele de formato U invertido; se o ponto final indica incidência de doenças, então a dose reação seria descrita como formato U ou J (CALABRESE,

2004). Este modelo sugere que quando as doses decrescem há mudanças não somente quantitativas nas reações medidas, mas também qualitativas, ou seja, enquanto a dose de um cancerígeno decresce, atinge um ponto onde o agente pode realmente reduzir o risco de câncer abaixo daquele grupo de controle.

Levando-se em consideração o formato de curvas estabelecido por HORMESIS, pode ser verificado que as Figuras (70B; 70C; 70D e 71B) apresentam o formato de U, ou seja, a relação está entre a maior diluição ($\geq 12,5\%$ em 24 e 48h) a tendência em aumentar o número de larvas sobreviventes até atingir o controle (a partir de 80%) das larvas sobreviventes. Neste caso, ocorreram níveis de efeitos não observáveis. Entretanto se comparado com as demais diluições ($<12,5\%$) a toxicidade é de moderada à alta.

Na sequência são apresentados os banhos vermelho e bordô na Figura 72. Os resultados para os banhos Vermelho e Bordô, sem tratamento, e pelo sistema Fenton, não foram apresentados em gráficos, pois as amostras iniciais e diluições apresentaram altos efeitos tóxicos, o que provocou a morte de todos os organismos em 24h de exposição. Os resultados das médias de duplicatas dos tratamentos oxidativos e redutivos para os banhos: vermelho e bordô são apresentados na Figura 72.

Foi realizado o tratamento fotocatalítico na Figura 72A, na qual observa-se após a diluição de 12,5% que ocorreu a ausência de toxicidade tanto para o banho vermelho quanto ao bordô. Isto implica na geração de subprodutos de baixa toxicidade, em relação às espécies que conferem toxicidade ao resíduo bruto mesmo apresentando uma DQO de (44% vermelho e 36% bordô) .

No tratamento UV/H₂O₂ na Figura 72B, somente após a diluição de 25% pode ser observada uma baixa toxicidade para o Banho Bordô em 24h com DQO de 38%. Já o banho vermelho apresentou toxicidade em todas as diluições em 48h com uma DQO de 48%.

No sistema foto-Fenton na Figura 72C, o banho bordô não apresentou efeitos de toxicidade a partir da diluição de 5% em 24h e 48h e nas demais diluições. Já o banho vermelho apresentou baixa toxicidade nas diluições 5% e 10%. As DQO dos banhos foram (49% vermelho e 37% bordô).

No tratamento redutivo na Figura 72D, somente a diluição a 50% para o banho vermelho não mostrou toxicidade apresentando uma DQO de 51%.

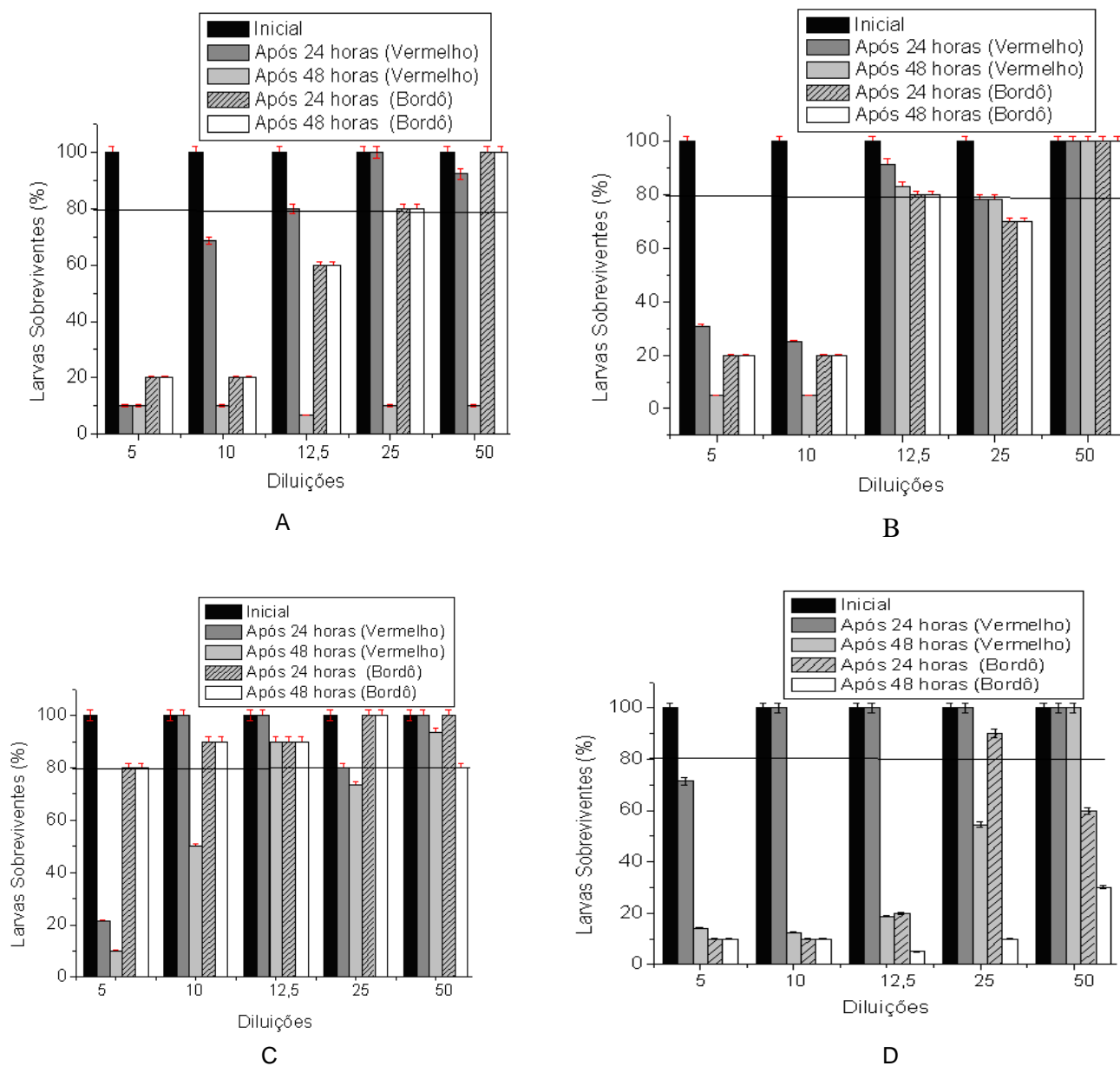


Figura 72. Banhos: vermelho e bordô após tratamento fotocatalise heterogênea (A); seguido do tratamento UV/H₂O₂ (B), sistema foto-Fenton (C) e tratamento redutivo (D) na mobilidade da *Artemia salina*.

Para o formato de curvas estabelecidas por HORMESIS, pode ser verificado que as Figuras (72A, 72B e 72D) apresentam o formato de U, ou seja, a relação está entre a maior diluição ($\geq 12,5\%$ em 24h e 25% em 48h) a tendência em aumentar o número de larvas sobreviventes até atingir o controle de 80%. Neste caso, ocorreram níveis de efeitos não observáveis. Entretanto se comparado com as demais diluições ($<12,5\%$) a toxicidade é alta com exceção da Figura 72C.

Na sequência são apresentados os banhos: azul e marinho na Figura 73. Os resultados associados a esses banhos, sem tratamento e pelos tratamentos: redutivo e fotocatalítico não foram apresentados em gráficos, pois as amostras apresentaram altos efeitos tóxicos, o que provocou a morte de todos os organismos em 24h de exposição.

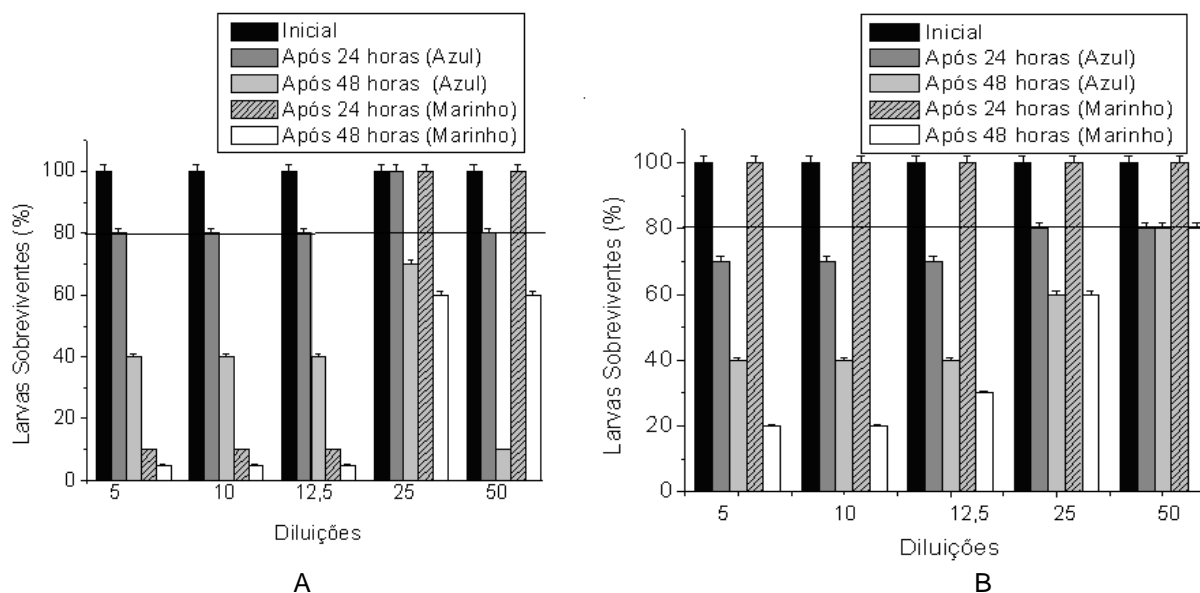


Figura 73. Banhos: azul e marinho após tratamento foto-Fenton (A); seguido do tratamento Fenton (B) na mobilidade da *Artemia salina*.

A associação do processo redutivo com o processo foto-Fenton na Figura 73A induziu uma moderada descoloração do resíduo, assim como uma boa a satisfatória redução no teor de DQO (azul 73% e marinho 34%), uma toxicidade moderada ainda pode ser observada em diluições superiores a 25% para ambos banhos na Figura 73A. O banho marinho apresentou uma toxicidade maior que o azul.

Na sequência ao tratamento redutivo ocorreu o tratamento Fenton na Figura 73B para os banhos: azul e marinho que se comparados com a Figura 73A apresentaram menor toxicidade, ou seja, para o sistema Fenton a descoloração das amostras foram moderadas e apresentaram o teor de DQO (azul 13,4% e 69% marinho). Estando a DQO do banho azul próximo ao desvio desta determinação.

No tratamento UV/H₂O₂ na Figura 74, todas as diluições não apresentaram toxicidade para os banhos: azul e marinho em 24 e 48h. Exceção para as diluições > 25% para o banho marinho após 48h. As descolorações das amostras foram satisfatórias (azul 38% e 35% marinho) e apresentaram o teor de DQO (azul 27% e

65% marinho). O melhor resultado para os tratamentos dos banhos: azul e marinho foram o sistema UV/H₂O₂.

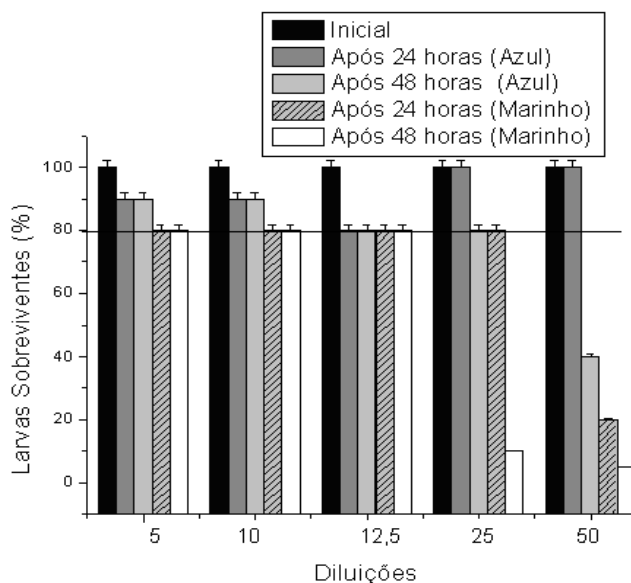


Figura 74. Banhos: azul e marinho após tratamento UV/H₂O₂ na mobilidade da *Artemia salina*.

O formato de curvas estabelecidas por HORMESIS pode ser verificado que a Figura 74 apresentou o formato de U invertido, ou seja, enquanto a concentração do resíduo decresce atinge um ponto onde realmente pode reduzir o risco abaixo ao grupo de controle (CALABRESE e COOK, 2006).

Neste caso, ocorreram níveis de efeitos não observáveis onde a função é normal porque desde a amostra inicial até as diluições ocorreram larvas sobreviventes do bioindicador *Artêmia salina*. Neste contexto, para o modelo de HORMESIS é o melhor resultado dos banhos possuindo efeito benéfico.

7.5.4 Sementes

Lactuca sativa, *Raphnus Sativus* e *Brassica Nigri* desempenham um papel importante na dieta humana (WIECZOREKA e WIECZOREKB, 2007). Ultimamente, além desse importante papel, as sementes dessas espécies são utilizadas para avaliar o perfil de toxicidade em diversos estudos com hidrocarbonetos aromáticos, enzimas, soluções contendo íons metálicos, areias, efluentes têxteis e industriais, e solos contaminados, principalmente avaliando-se a inibição do processo de germinação, medido em função do comprimento das raízes, quando em condições de estresse (LIN e XING, 2007; GOPAL e RIZVI, 2007; GAWLIK-DZIKI *et al.*, 2008; CAI *et al.*, 2008).

Para o presente estudo foram utilizadas 10 unidades de cada espécie sendo que a germinação deverá ser de no mínimo 80% para cada espécie. Um controle para o comprimento das raízes foi realizado utilizando diluições de cloreto de sódio de 0,025 a 0,10 Mol L⁻¹ na Figura 75.

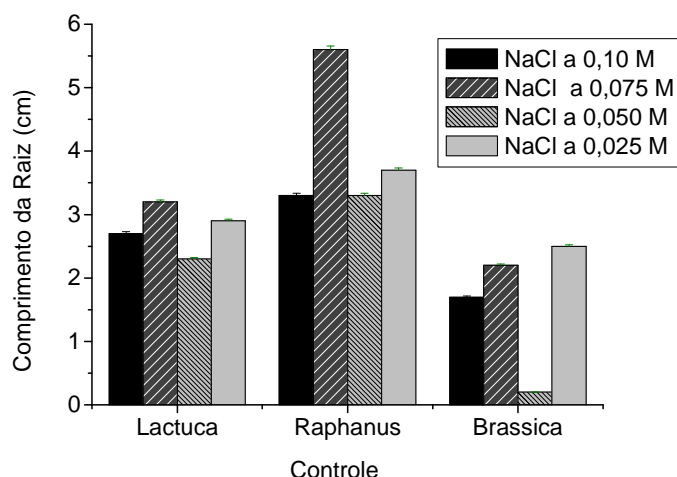


Figura 75. Taxa de crescimento das raízes das espécies *Lactuca sativa*; *Brassica nigri* e *Raphanus sativus* frente às diferentes concentrações de cloreto de sódio utilizando dez sementes de cada espécie.

Como pode ser observado na Figura 75, a espécie *Raphanus sativus* para a concentração 0,075 Mol L⁻¹ proporcionou um ótimo resultado, pois cresceu 5,5 cm superior as demais concentrações. Neste contexto, em todas as concentrações de NaCl para a *Raphanus sativus* o crescimento foi evidenciado frente as demais espécies *Lactuca sativa* e *Brassica nigri*. Para este estudo o valor adotado como referência (controle) foi da concentração com 0,075 Mol L⁻¹ de NaCl para todas as espécies de sementes.

Outros controles utilizando somente água destilada são referenciados por (LIN e XING, 2007), que alcançaram 3,0 cm de comprimento da raiz em seus experimentos. Eles utilizaram sementes de *Lactuca* e *Raphanus* em soluções contendo Zn e ZnO obtendo resultados de 5,5 cm.

Em relação a ensaios utilizando sementes como bioindicadores são poucos os dados de literaturas citados para comparação em banhos têxteis. Testes recomendados pela (OECD, 1984c), classificam as plantas para uso como bioindicadores (fitotoxicidade), espécies como arroz, rabanete, mostarda e finalmente, as espécies de alface. Já na classificação da USEPA e FDA (KAPANEN e

ITAVAARA, 2001), são usadas além da alface, as espécies, tomate, cenoura, cereais, aveia, cebola, trigo, repolho, soja e pepino.

Na Figura 76, são apresentadas as germinações das sementes após os tratamentos oxidativos e redutivos propostos frente ao banho azul.

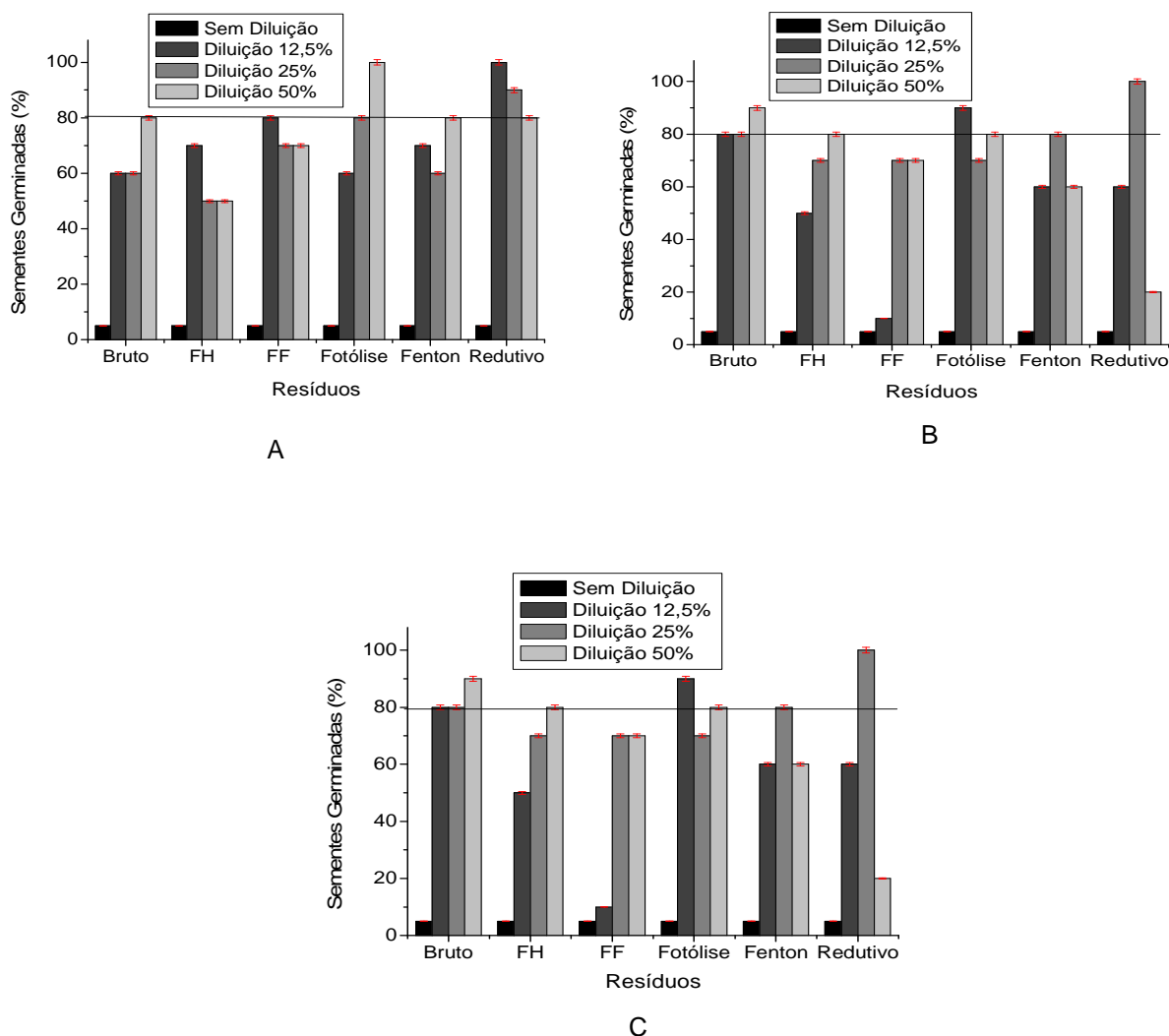


Figura 76. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho azul frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Como pode ser observado os resultados apresentados na Figura 76 o resíduo bruto do banho azul apresenta toxicidade para todas as espécies. Na Figura 76A, a amostra sem diluição apresentou germinação próximo ao controle (80% de germinação) somente na diluição a 50%; no tratamento foto-Fenton somente a diluição a 12,5% apresentou germinação e no sistema UV/H₂O₂ as melhores germinações foram em 25% e 50%. Especial atenção pode ser verificada no tratamento redutivo

que apresentou a maior germinação para todas diluições estando muito próximo do controle com 80% de sementes germinadas. Na Figura 76B, as diluições no resíduo bruto não apresentaram efeito inibitório de germinação. No tratamento por fotocatalise esse efeito inibitório não foi evidenciado na diluição de 50%. Já no sistema redutivo essa mesma evidência somente foi verificada na diluição de 25% apresentando valores acima de 80% da taxa de germinação. Para a Figura 76C, os resultados são os mesmos descritos para a Figura 76B.

Com relação ao comprimento da raiz na Figura 77, observa-se que não existem diferenças significativas nos ensaios envolvendo o resíduo bruto, pois todos apresentaram efeito inibitório de crescimento da raiz. Comparando os resultados da Figura 77A pode ser observado que os tratamentos fotocatalise heterogênea, fotólise e

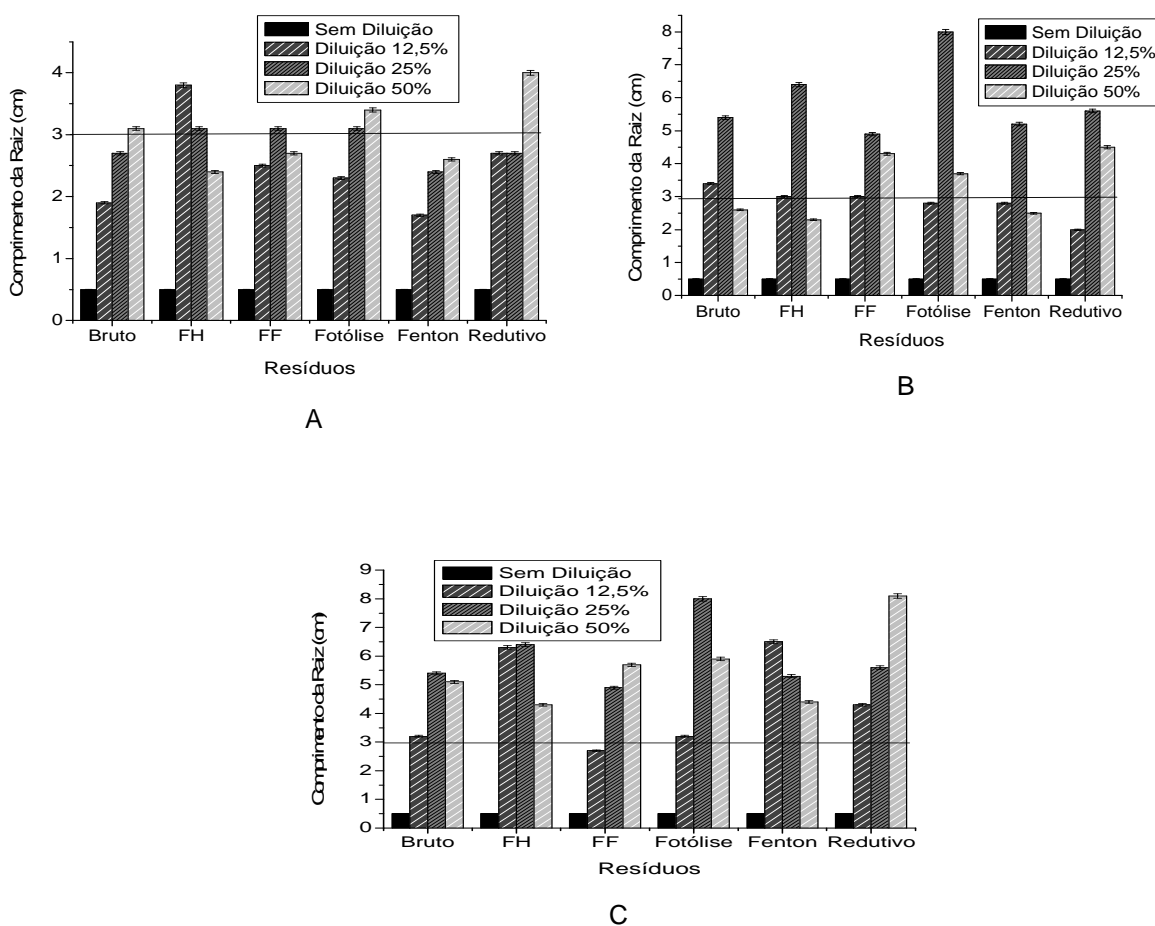


Figura 77. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho azul frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

reduativo, nas diluições 25% e 50% apresentaram um crescimento acima de 3,0 cm no comprimento da raiz, não evidenciando efeito inibitório de crescimento se comparados a concentração com 0,075 Mol L⁻¹ de NaCl (controle).

Na Figura 77B, para o resíduo bruto nas diluições 12,5% e 25%, assim como, nas diluições 25% e 50% todos estão acima de 3,0 cm de comprimento da raiz (controle) nos tratamentos fotocatalise heterogênea, foto-Fenton e Fenton. Destaque pode ser dado ao tratamento de fotocatalise com 8,0 cm de comprimento da raiz acima inclusive do controle (na concentração com 0,075 Mol L⁻¹ de NaCl com 3,0 cm de comprimento da raiz).

Já na Figura 77C, todas as diluições propiciaram um crescimento de pelo menos de 3,0 cm de comprimento da raiz. Especial destaque pode ser verificado nos tratamentos fotocatalise e reduativo nas diluições 25% e 50% com 8,0 cm de comprimento da raiz não apresentando efeito inibitório de crescimento da raiz.

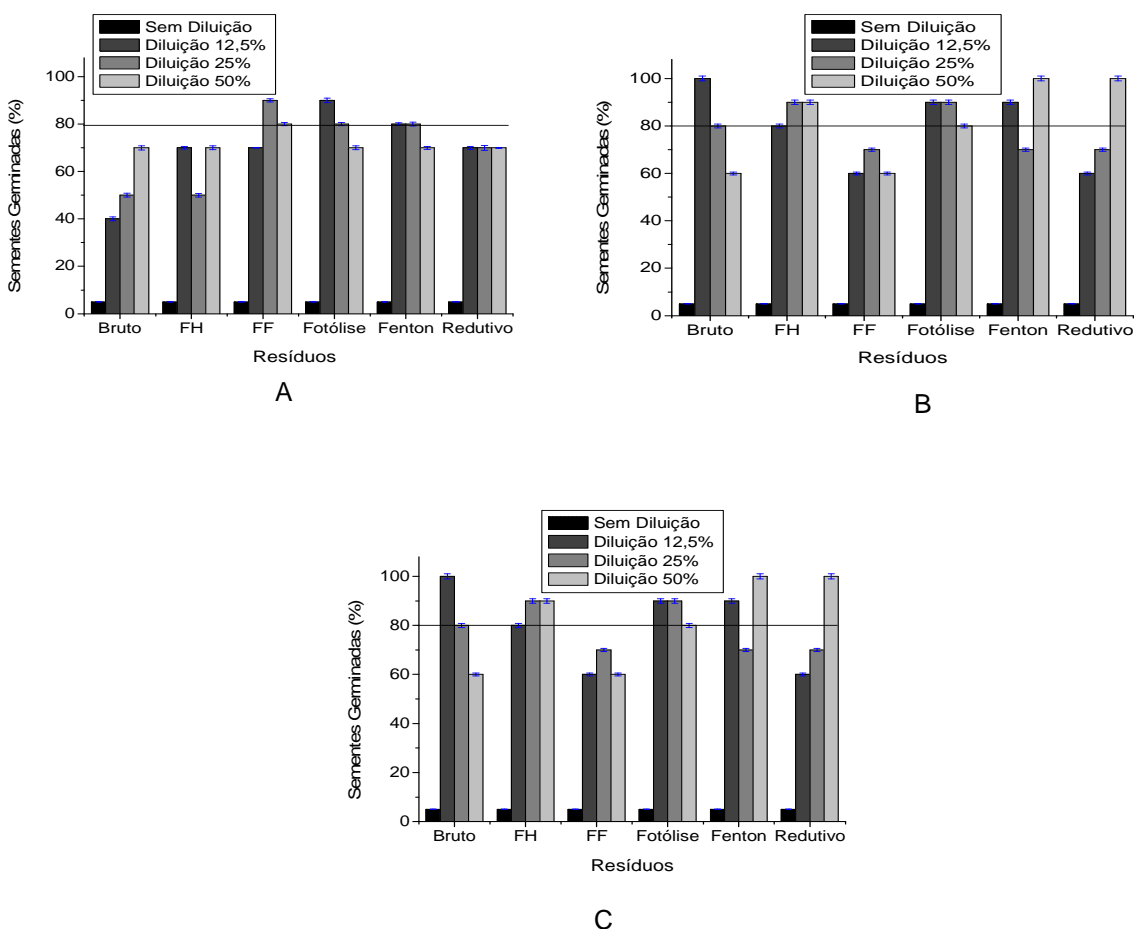


Figura 78. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho bordô frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e reduativo com dez sementes de cada espécie.

Como pode ser observado os resultados apresentados na Figura 78 o resíduo bruto do banho bordô e sem diluição apresentaram efeitos inibitórios de germinação para todas as espécies. Na Figura 78A, o tratamento foto-Fenton a diluição a 25% apresentou germinação igual do controle (80% de germinação) e no sistema UV/H₂O₂ as melhores germinações foram em 12,5% e 25%, assim como o sistema Fenton nas mesmas diluições.

Já na Figura 78B o resíduo bruto nas diluições 12,5% e 25% apresentaram germinação igual do controle (80% de germinação). Nos tratamentos fotocatalise, fotólise, Fenton apresentam germinação igual ao controle nas diluições 12,5% e 25% e finalmente o sistema redutivo a 50% não apresentou efeito inibitório na germinação. Contudo, na Figura 78C todos os tratamentos e suas diluições, não apresentaram efeitos inibitórios na germinação das espécies estudadas.

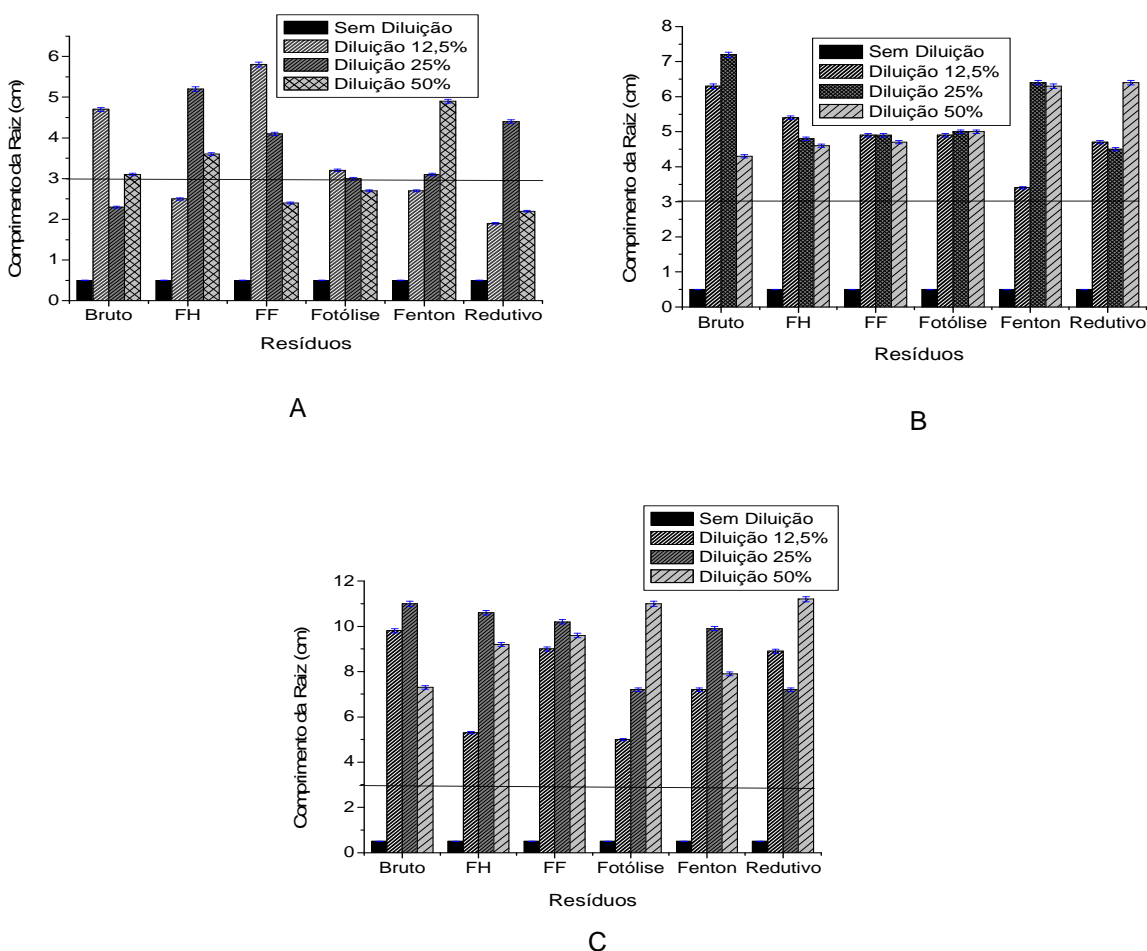


Figura 79. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho bordô frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto -Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Com relação ao comprimento da raiz na Figura 79, observa-se que não existem diferenças significativas nos ensaios envolvendo o resíduo bruto, pois todos apresentaram efeito tóxico. Comparando os resultados da Figura 79A pode ser observado que os tratamentos utilizando *Lactuca* nas diluições de 12,5% para todos os tratamentos propostos o comprimento da raiz foi de $\geq 3,0$ cm chegando a 6,0 cm no tratamento foto-Fenton. Exceção foram os tratamentos Fotocatálise Heterogênea e Redutivo com valores abaixo de 3,0 cm. Na Figura 79B, utilizando a semente de *Brassica* na diluição de 12,5% para o banho bruto, o resultado foi acima do controle que obteve 6,0 cm do comprimento da raiz.

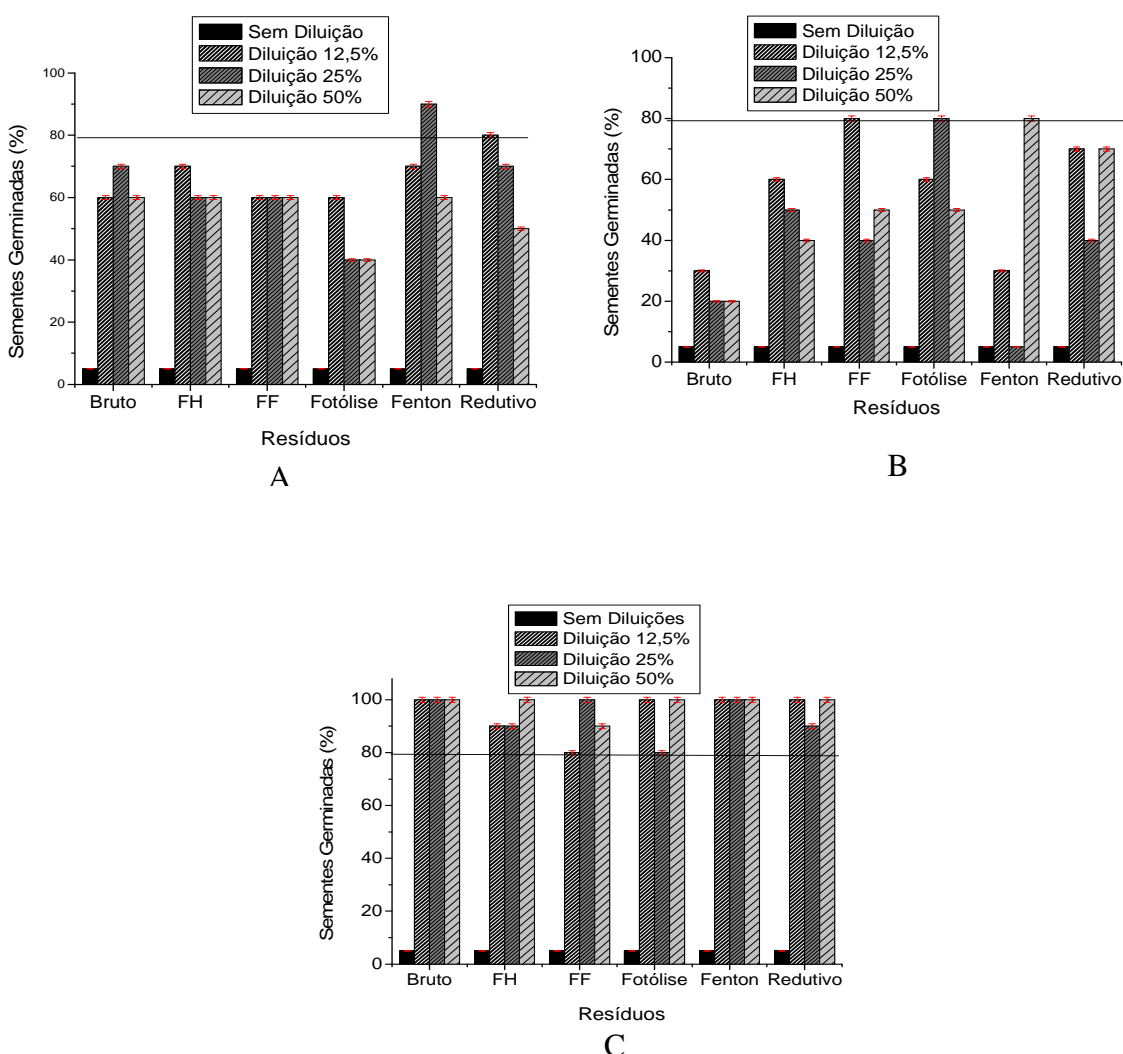


Figura 80. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marinho frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto -Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Destaque pode ser observado na diluição de 25% no banho bruto e no tratamento Fenton, nesta mesma diluição e em 50% chegando a 7,0 cm o comprimento da raiz, inclusive acima do controle que é de 3,0 cm. Na Figura 79C, todas as diluições em todos os tratamentos propiciaram o comprimento da raiz acima de 3,0 cm. Podendo ser ressaltado que nas diluições de 25% e 50% o comprimento da raiz chegou a 11 cm sendo o dobro do comprimento do controle.

Para o banho marinho, conforme a Figura 80A, somente nas diluições 12,5% e 25% para os tratamentos foto-Fenton, Fenton e fotólise apresentaram uma germinação igual ao controle (80% de germinação), para os demais tratamentos, efeitos de inibição de germinação foram evidenciados. Entretanto, se comparando os resultados nas Figuras 80B e 80C, todas as germinações foram acima do controle não apresentado efeito inibitório de germinação.

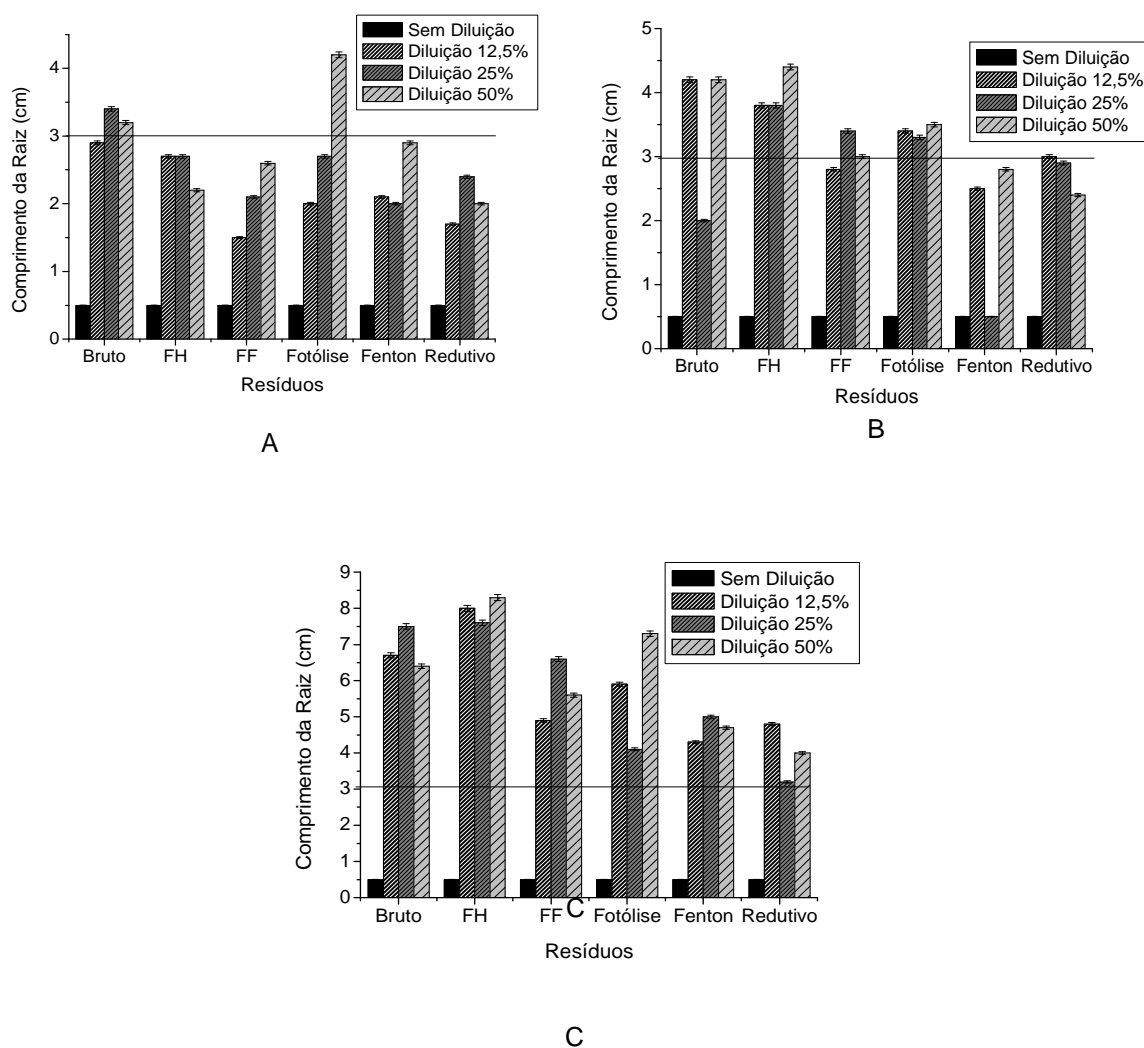


Figura 81. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marinho frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Como pode ser observado em todos os gráficos da Figura 81, os banhos bruto marinho apresentaram efeitos inibitórios de crescimento da raiz. Na Figura 81A, no banho bruto a 12,5% de diluição e no tratamento fotocatalise heterogênea a 50%, o crescimento da raiz obtido foi superior a 4,0 cm. Na Figura 81B, destaque pode ser mostrado no resultado do tratamento fotólise proporcionando o comprimento da raiz acima de 4,0 cm. Entretanto, na Figura 81C, para o banho bruto nas diluições acima de 12,5 % o comprimento da raiz gera resultados acima de 7,0 cm. O tratamento fotocatalise heterogênea apresentou resultados acima de 8,0 cm do comprimento da raiz.

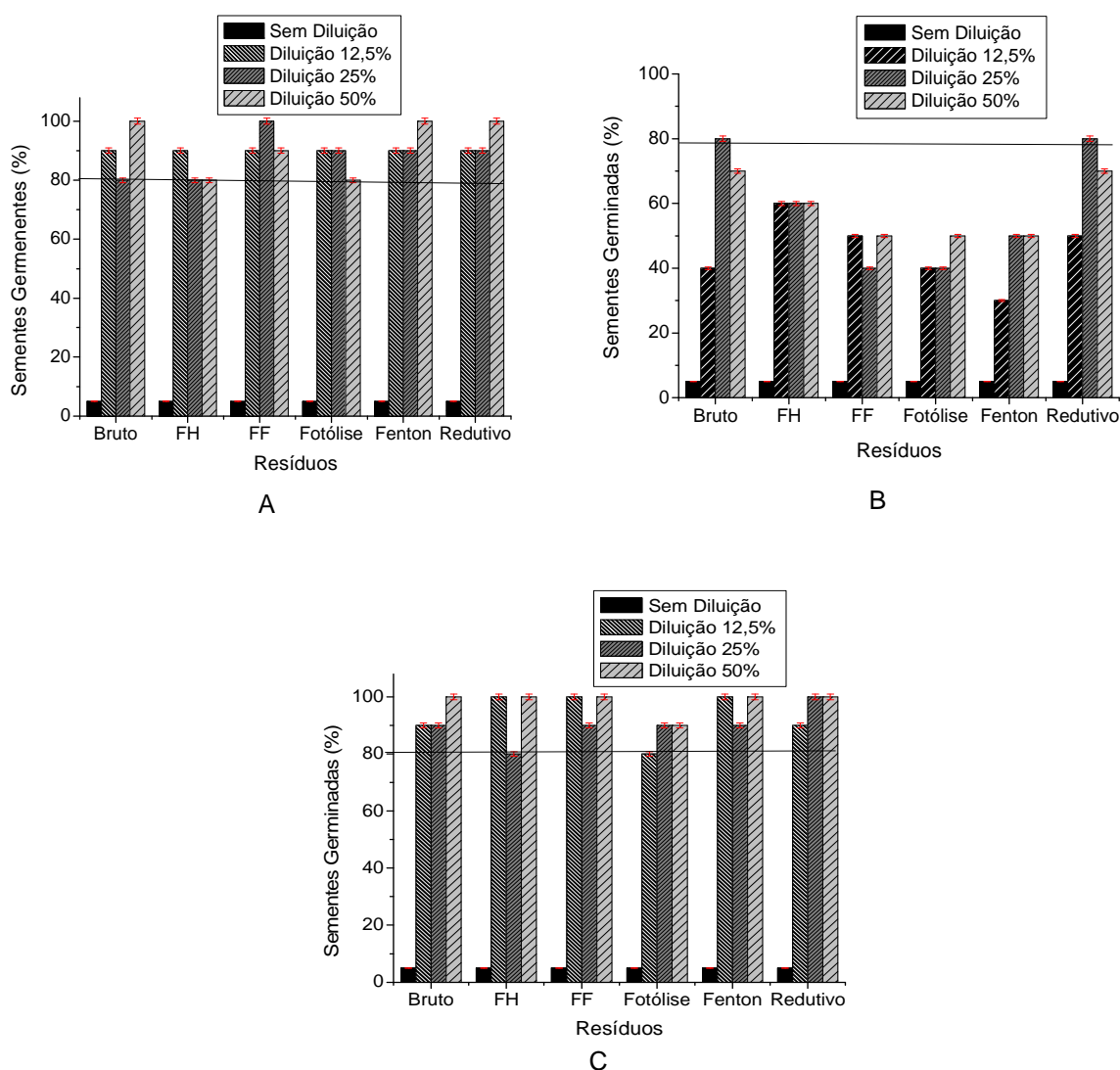


Figura 82. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marrom frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto- Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Os resultados na Figura 82, no banho marrom sem diluição apresentaram efeito inibitório de germinação. Na Figura 82A, todos os resultados nos tratamentos propostos não apresentaram tais efeitos inibitórios de germinação, pois todas as taxas de germinação ultrapassaram o controle que foi de 80%. Entretanto, na Figura 82B, somente na diluição a 25% no tratamento redutivo e no banho bruto não apresentaram efeitos inibitórios. Contudo, na Figura 82C, os resultados apresentaram próximos os da Figura 82A. Neste contexto, os melhores bioindicadores foram a *Lactuca* e *Raphanus*.

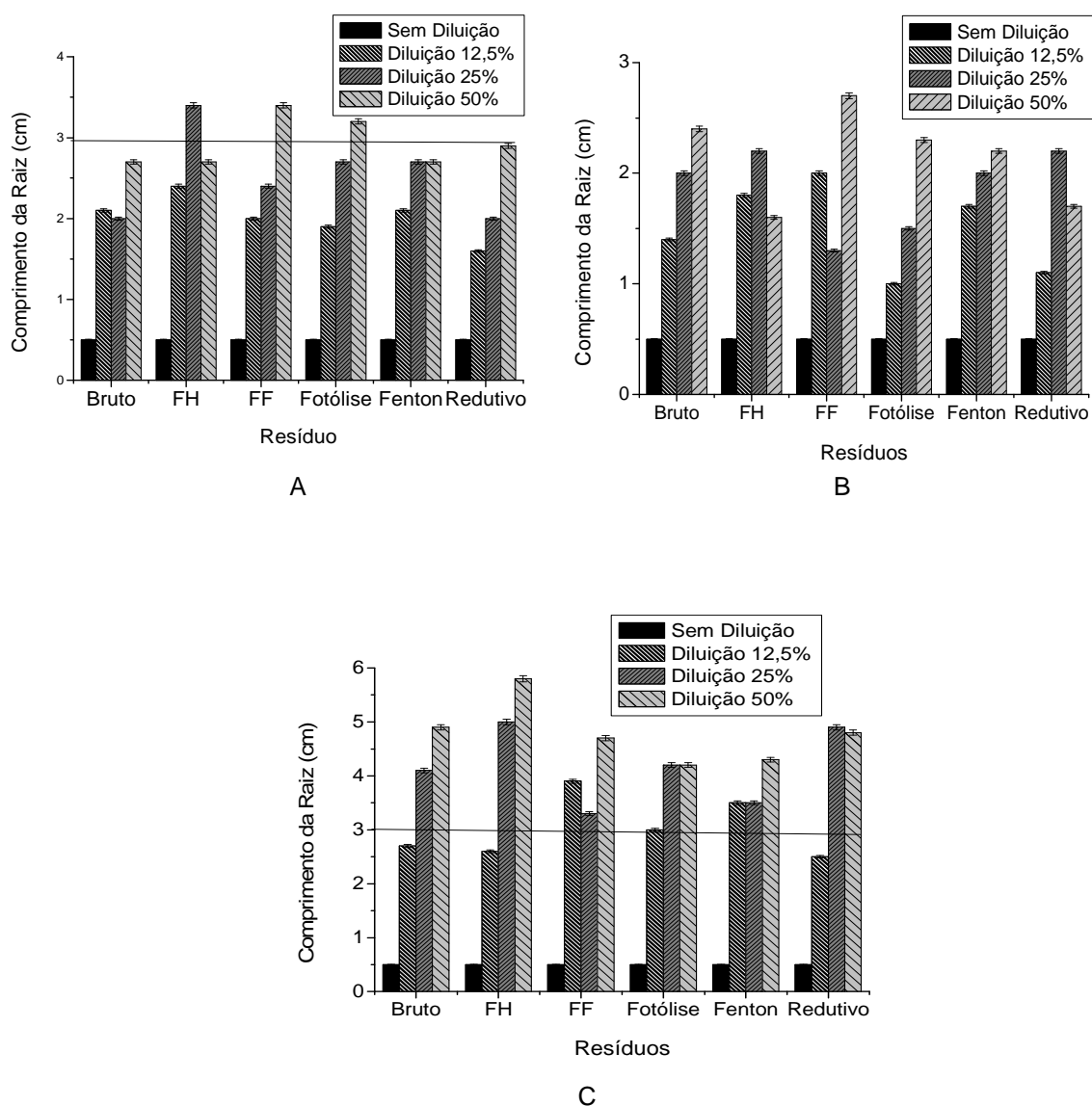


Figura 83. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho marrom frente aos tratamentos fotocatalíse heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Na Figura 83A, para as diluições de 25 e 50% os tratamentos fotocátalise heterogênea, foto-Fenton, Fotólise e redutivo propiciaram o comprimento da raiz acima de 3,0 cm. Para os demais tratamentos o efeito inibitório de crescimento da raiz foi constatado. Já na Figura 83B, todos os resultados apresentaram algum efeito inibitório de crescimento da raiz estando abaixo de 3,0 cm, se comparado ao controle. Entretanto, na Figura 83C, todos os tratamentos apresentaram crescimento da raiz acima de 3,0 cm nas diluições de 25 e 50%. Importante observação pode ser verificada no tratamento fotocátalise heterogênea com o valor de 6,0 cm de comprimento da raiz a 50%.

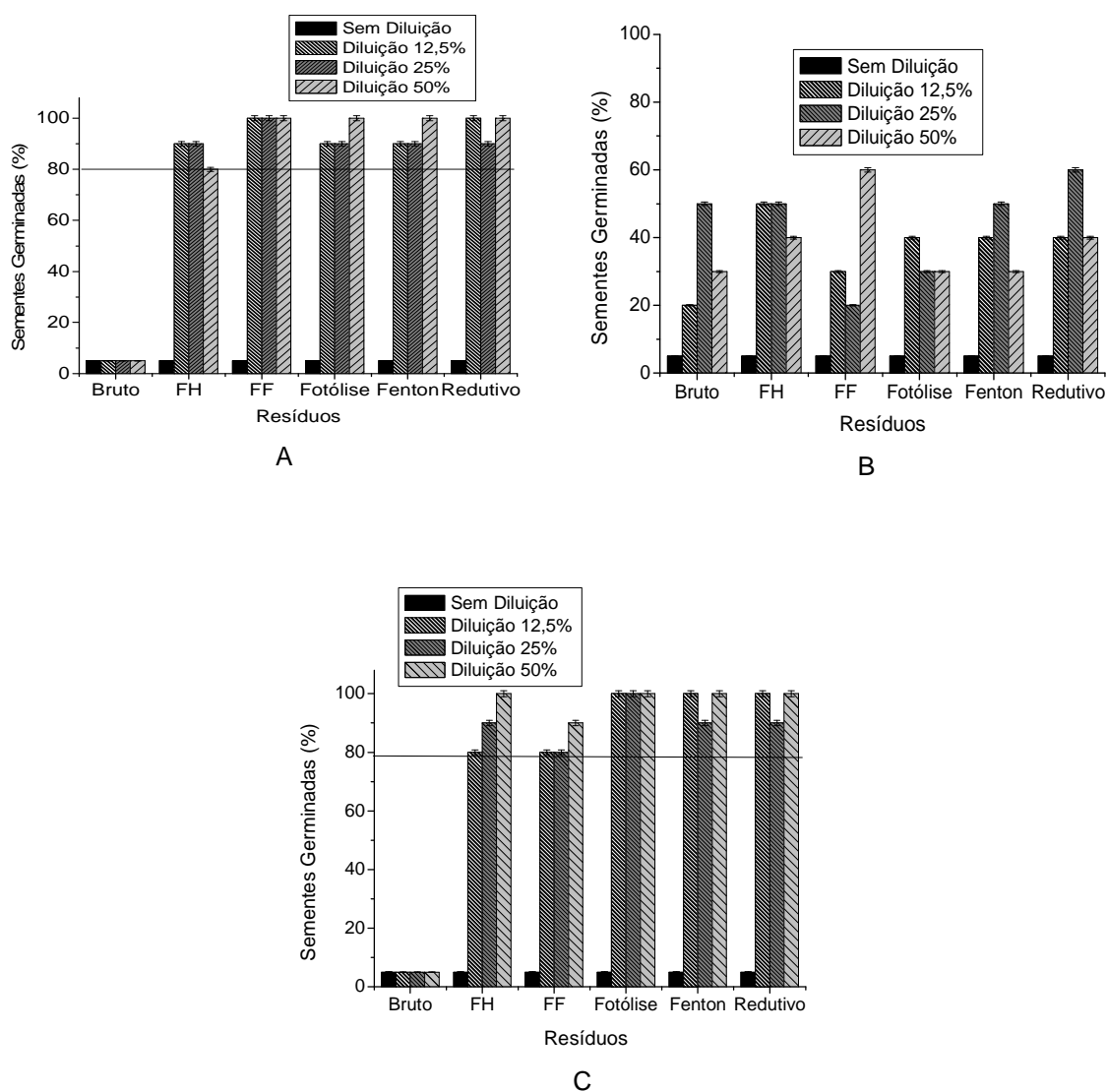


Figura 84. Taxa de germinação das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho vermelho frente aos tratamentos fotocátalise heterogênea (FH), foto-Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

Os resultados do banho vermelho bruto na Figura 84 apresentaram efeito inibitório de germinação. Na Figura 84A, todos os tratamentos e suas diluições proporcionaram taxa de germinação maior que o controle de 80%. Não evidenciando efeitos inibitórios de germinação para o bioindicador *Lactuca*. Na Figura 84B, os resultados foram opostos ao anterior, ou seja, todos os tratamentos propostos apresentaram efeitos inibitórios, pois a taxa de germinação não passou de 60%. Contudo, de acordo com a Figura 84C, pode-se observar resultados similares àqueles da Figura 84A.

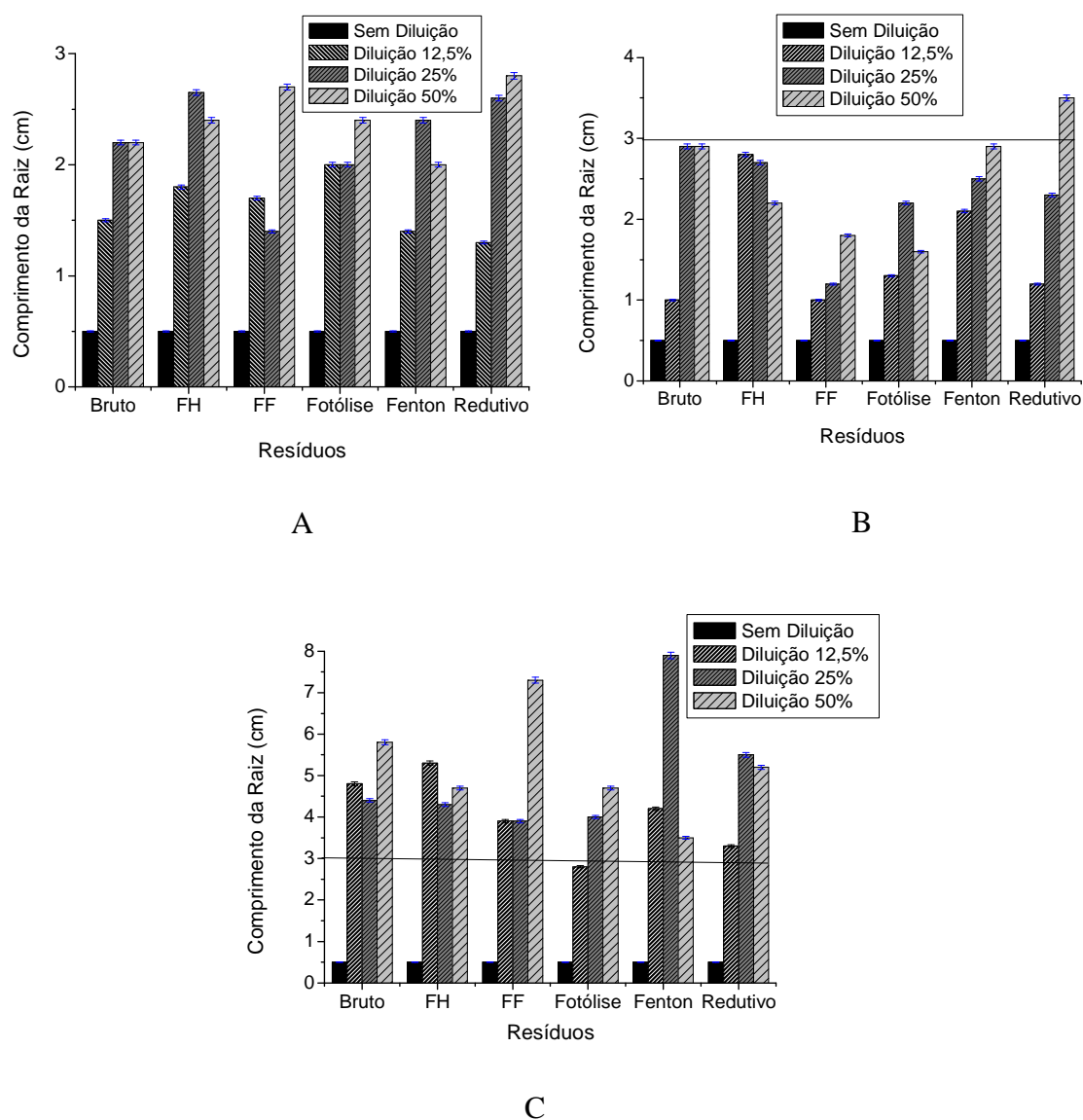


Figura 85. Comprimento de raiz das espécies (A) *Lactuca sativa*; (B) *Brassica nigri*; (C) *Raphanus sativus* do banho vermelho frente aos tratamentos fotocatalise heterogênea (FH), foto - Fenton (FF), fotólise (UV/H₂O₂), Fenton e redutivo com dez sementes de cada espécie.

O comprimento da raiz apresentado na Figura 85A, para todos os tratamentos foi menor que 3,0 cm. Já na Figura 85B, somente o tratamento redutivo a 50% apresentou 3,5 cm de comprimento da raiz, evidenciando o efeito inibitório de crescimento da raiz para os demais sistemas. Entretanto, na Figura 85C, com exceção do tratamento por fotólise e redutivo na diluição de 12,5%, todos os tratamentos apresentaram o crescimento da raiz de 3,5 cm, sendo superior a 7,0 cm para os tratamentos foto-Fenton a 50% e Fenton a 25%.

7.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS TRATAMENTOS E REUSOS DE BANHOS DE TINGIMENTO

Após o processo de tingimento do tecido, o banho resultante concentrado (sem diluição) com cerca de 3 litros foi submetido ao processo redutivo e na sequência ao tratamento foto-Fenton.

Nos estudos que tratam do reuso de banhos de tingimento foram utilizados efluentes resultantes de ensaios de bancada, envolvendo apenas os banhos marrom, marinho e bordô.

A sequência de trabalho envolveu operações de tingimento padrão, utilizando-se água destilada e receita de tingimento da indústria, tratamento dos efluentes líquidos por processos redutivos seguidos de foto-Fenton e, finalmente, o reuso dos banhos tratados. O Reuso 1 envolve o uso da água tratada pelo processo proposto e a adição de todos os auxiliares de tingimento indicados na receita original, enquanto que o Reuso 2 envolve a adição de todos os auxiliares de tingimento indicados na receita original, com exceção de Na_2CO_3 e NaCl , os quais foram apenas ajustados aos valores da receita.

7.6.1 Banho Marrom

Após o tingimento, o banho residual foi tratado pela rotina redutiva-oxidativa proposta neste estudo, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 86. De acordo com estes resultados, o processo redutivo não induz uma significativa redução da cor, a qual é bastante intensa no banho bruto, considerando-se o comprimento de onda de máxima absorção (540 nm). Na região ultravioleta, os sinais não se modificam sensivelmente, em parte devido à elevada carga orgânica apresentada pelo banho (DQO 18.000 mg O_2 L^{-1}). Adicionalmente, o processo redutivo permite redução de aproximadamente 55% da carga orgânica (DQO residual de 10.000 mg O_2 L^{-1}), provavelmente por conta do arraste em partículas de óxido férrico produzidas pela corrosão das fibras de aço.

O processo redutivo associado ao processo foto-Fenton apresentou-se como uma excelente metodologia para uma nova alternativa de tratamento numa empresa de beneficiamento têxtil, podendo ser empregado para a descoloração de banhos de tingimentos e efluentes, bem como, com total possibilidade de reuso dessa água tratada num novo processo de tingimento. Atenção especial deverá ser dada à correção da concentração salina e sua saturação no processo. Os sais são adicionados ao processo de tingimento para aumentar a eficiência na fixação do corante à fibra do tecido (FURLAN *et al.*, 2010). A função do eletrólito (NaCl) no tingimentos é fornecer íons Na^+ que reduzem e neutralizam a carga negativa presentes nas fibras celulósicas em dissolução. Sem a presença do eletrólito, essa carga negativa da fibra provocaria um efeito de repulsão com o corante (que em solução possui características aniônicas), produzindo menores esgotamentos nos tingimentos (MARTÍN e MARTÍN, 2006).

Diferentemente, o processo foto-Fenton permitiu a completa remoção da cor residual, assim como uma significativa remoção dos sinais característicos de espécies aromáticas. Neste tratamento seqüencial, a DQO foi reduzida em aproximadamente 90% (DQO residual de $1.900 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ após precipitação do ferro), o que atesta o avançado grau de degradação que o processo permite.

A seqüência de tratamento provocou, adicionalmente, uma significativa redução da alcalinidade dos banhos (inicial: 3.300 mg L^{-1}), parâmetro que alcançou valores da ordem de 1.950 mg L^{-1} . Por sua vez, o teor de cloretos, inicialmente de 60 g L^{-1} , alcançou valores da ordem de 43 g L^{-1} (Tabela 27).

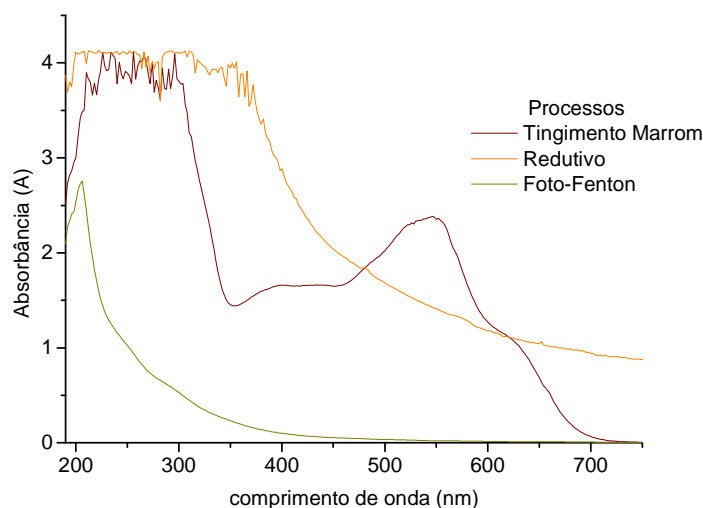


Figura 86. Avaliação espectrofotométrica de degradação do banho de tingimento marrom por processos redutivo e foto-Fenton (pH: 3,0, vazão: 15 mL min^{-1} , massa de lã de aço: 14 g , H_2O_2 : 100 mg L^{-1}).

São apresentados os resultados da alcalinidade, cloreto, DQO, ferro e pH na Tabela 27, do banho marrom, tratado e seus reusos. Pode-se verificar que a concentração de ferro nas amostras padrão, reuso 1 e 2 foi reduzida entre 96 a 99%. A remoção dos íons ferro anterior à etapa do tingimento faz-se necessária devido ao efeito catalítico de oxidação do ferro em relação à celulose (substrato) em presença de peróxido de hidrogênio adicionado após o tratamento redutivo, ou seja, durante a sequência do processo foto-Fenton (DE SOUZA, 2005). A concentração do ferro em 3,96 mg L⁻¹ no processo redutivo está de acordo com a Resolução CONAMA nº 397 de 2008, (BRASIL, 2008) que estabelece o limite máximo de ferro em 15 mg L⁻¹ no descarte de efluentes.

Tabela 27. Caracterização do banho de tingimento marrom (preparado em escala laboratorial) pelos processos: redutivo e foto - Fenton com reuso do banho.

Parâmetros	Banho Inicial (T)	Processo Redutivo (R)	Foto Fenton (FF)	Precipitação do Ferro	Padrão (P)	Reuso (1)	Reuso (2)
Alcalinidade mg L ⁻¹	3.300	3.300	1.950	100	3.000	4.802	4.602
Cloreto g L ⁻¹	60	60	60	43	60	43 ⁺	43 ^{**}
SD	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0
DQO mg O ₂ L ⁻¹	18.000	10.047	9.039	1.989	2.339	3.147	2.897
SD	±12,00	± 12,00	± 12,00	± 2,00	± 2,00	± 3,00	± 2,00
Ferro mg L ⁻¹	ND	3,960	0,690	0,186	0,154	0,030	0,031
SD		± 0,004	± 0,003	± 0,003	±0,002	± 0,001	± 0,001
pH	10,59	3,00	3,00	7,12	7,27*	10,37	10,42

O banho marrom de tingimento (T) originou as demais águas para os processos redutivos (R), Foto-Fenton (FF), Padrão e Reusos. O Padrão (P) é o banho tratado pelo processo FF com a alcalinidade e cloretos corrigidos para 3000 mg L⁻¹ e 60 g L⁻¹, respectivamente. No Reuso (1) além de 43 g L⁻¹ de NaCl adicionou-se (+) 60 g L⁻¹ do mesmo sal; Já no Reuso (2) apenas completou-se (**) 17 g L⁻¹ de NaCl. (ND) = não detectado. Esses resultados são as médias de triplicatas para cloreto, DQO e ferro. Foram realizadas diluições para as determinações de DQO, diminuindo assim a interferência do teor de cloretos.

Após o tratamento proposto, novos ensaios de tingimento foram realizados, utilizando-se os efluentes previamente tratados (Reuso 1 e 2). Em primeiro lugar foi avaliado o esgotamento dos corantes em cada processo, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 87. Neste estudo verificou-se que a quantidade de corante que migrou do banho de tingimento para a fibra foi praticamente o mesmo

(esgotamento superior a 95%), não sendo significativamente influenciado pelas condições de reuso.

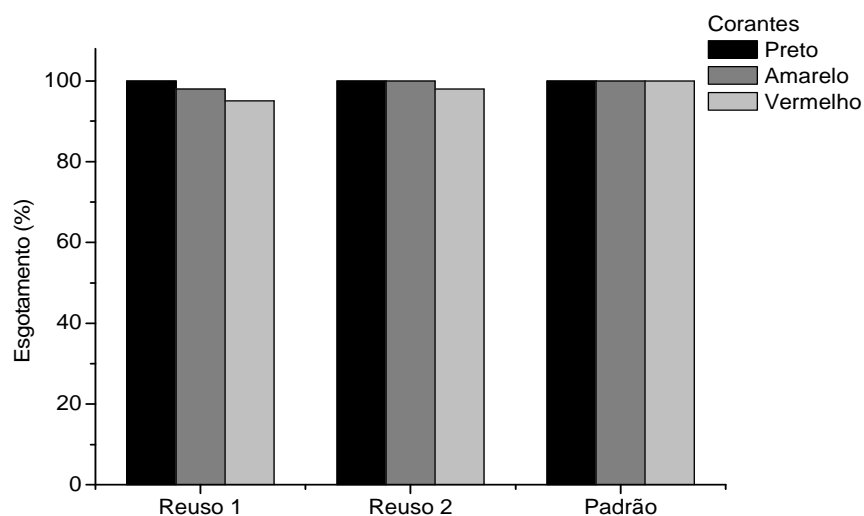


Figura 87. Percentagem de esgotamento do tingimento, das águas de Reuso 1 e 2 (corantes: preto ($0,55 \text{ g L}^{-1}$); amarelo ($1,37 \text{ g L}^{-1}$); vermelho ($0,63 \text{ g L}^{-1}$) que compõem o banho marrom).

Posteriormente as amostras de tecido tingido foram submetidas a controle espectrofotométrico, encontrando-se os resultados apresentados na Tabela 28. Em primeiro lugar é possível salientar a proximidade nos valores de intensidade colorística (K/S) apresentados por todos os tecidos, principalmente levando-se em consideração o desvio padrão observado nas medições em replicata (0,77). Esta similaridade atesta a ótima qualidade do tingimento realizado com água tratada pelo processo proposto.

Tabela 28. Caracterização espectrofotométrica dos tecidos tingidos.

Tingimento Marrom	ΔH (Desvio de Tonalidade)	ΔC (Desvio de Pureza)	ΔL (Desvio de Claridade)	ΔE (Diferença de Cor)	K/S
Padrão	-0,55	-0,27	-0,76	-	12,06
Reuso 1	-0,55	-0,60	-1,76	1,94	13,59
Reuso 2	-0,22	0,32	-1,63	1,67	12,90

Os valores de diferença de cor (ΔE) observados nos tecidos obtidos no reuso da água tratada (1,67 e 1,94) correspondem a diferenças distinguíveis, de acordo com a norma específica (DIN 6174, 1979). Em geral, valores de ΔE desta magnitude não são aceitos em produtos destinados a importação ($\Delta E \leq 1,0$). Entretanto, valores de ΔE superiores a 1,0 costumam ser considerados satisfatórios por empresas menos

exigentes, principalmente quando os produtos são comercializados no mercado nacional (MENEZES, *et al.*, 2006).

Os resultados de solidez da cor em relação à fricção (em seco e úmido), à lavagem e ao suor ácido e alcalino são apresentados nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29. Caracterização da solidez à fricção e à lavagem dos tecidos tingidos.

Amostra Marrom	Resultados (Grau)	
	Seco	Úmido
Tingimento padrão		
Solidez à fricção	5,0	4,5
Solidez à lavagem	4,5	4,5
Reuso 1		
Solidez à fricção	5,0	4,5
Solidez à lavagem	4,5	4,0
Reuso 2		
Solidez à fricção	5,0	4,5
Solidez à lavagem	4,5	4,0

De maneira geral, os valores apresentados pelos tecidos tingidos nas operações de reuso são bastante similares aos apresentados pelo tecido tingido de acordo com a receita padrão. Considerando-se, adicionalmente, que notas entre 4,0 e 5,0 são consideradas máximas, podemos concluir que o reuso do resíduo tratado permite uma fixação comparável àquela permitida pelo tingimento padrão.

Tabela 30. Caracterização da solidez da cor ao suor ácido e alcalino nos tecidos tingidos.

Amostra Marrom	Resultados - Grau	
	Suor ácido	Suor alcalino
Tingimento padrão		
Transferência de cor para o tecido testemunha	5,0	5,0
Alteração de cor	4,5	4,5
Reuso 1		
Transferência de cor para o tecido testemunha	5,0	5,0
Alteração de cor	4,5	4,5
Reuso 2		
Transferência de cor para o tecido testemunha	5,0	5,0
Alteração de cor	4,5	4,5

Da mesma forma, resultados da solidez da cor ao suor ácido e alcalino apresentaram valores a partir de 4,5, ou seja, atestando ótimas notas.

A reutilização do banho de tingimento pode ser realizada pela facilidade de descoloração, por sofrer pequenas interferências da matéria orgânica e porque contém o eletrólito que poderia ser reaproveitado segundo GUTIÉRREZ, *et al.*, 2007.

7.6.2 Banho Marinho

Na sequência são apresentados os resultados do banho marinho sem tratamento e após os tratamentos: redutivo e oxidativos na Figura 88.

A redução observada no valor de DQO (aproximadamente 30%), no processo redutivo pode ser devida ao fenômeno de arraste nas partículas de óxido férrico, produzidas pela corrosão das fibras de aço.

Por sua vez, o processo foto-Fenton permitiu a completa remoção da cor residual, assim como uma significativa remoção dos sinais característicos de espécies aromáticas. Neste tratamento seqüencial, a carga orgânica foi reduzida em aproximadamente 54%, o que atesta o satisfatório grau de degradação que o processo permite.

A seqüência de tratamento provocou, adicionalmente, uma significativa redução da alcalinidade dos banhos (inicial: 6.000 mg L⁻¹), parâmetro que alcançou valores da ordem de 2.000 mg L⁻¹ (Tabela 31). Por sua vez, o teor de cloretos, inicialmente de 60 g L⁻¹, alcançou valores da ordem de 31 g L⁻¹.

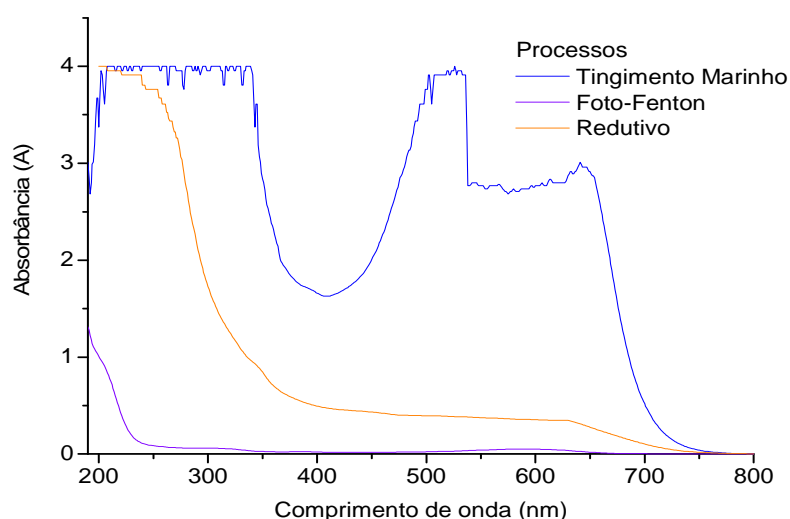


Figura 88. Avaliação espectrofotométrica da degradação do banho de tingimento marinho por processos redutivo e foto - Fenton (pH: 3,0, vazão: 15 mL min⁻¹, massa de lã de aço: 14 g, H₂O₂: 100 mg L⁻¹).

São apresentados os resultados da alcalinidade, cloreto, DQO, ferro e pH (Tabela 31) do banho marinho, tratado e seus reusos. Verifica-se nesta tabela, que a concentração de ferro nas amostras de padrão, reuso 1 e 2 foi reduzida em cerca de 99%. A remoção dos íons ferro anterior à etapa do tingimento faz-se necessária devido ao efeito catalítico de oxidação do ferro em relação à celulose (substrato) em presença de peróxido de hidrogênio adicionado no tratamento redutivo e na sequência o processo foto- Fenton (DE SOUZA, 2005).

A concentração do ferro em $2,26 \text{ mg L}^{-1}$ no processo redutivo está de acordo com a Resolução CONAMA nº 397 de 2008, (BRASIL, 2008) que estabelece o limite máximo de ferro em 15 mg L^{-1} no descarte de efluentes.

Tabela 31. Caracterização do banho de tingimento marinho (preparado em escala laboratorial) pelos processos: redutivo e foto - Fenton com reuso do banho.

.Parâmetros	Banho Inicial (T)	Processo Redutivo (R)	Foto Fenton (FF)	Precipitação do Ferro	Padrão (P)	Reuso (1)	Reuso (2)
Alcalinidade mg L^{-1}	6.050	4.560	2.000	375	6.000	6.900	5.050
Cloreto g L^{-1}	60	60	60	31	60	47 ⁺	31 ^{**}
SD	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$
DQO $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	7.700	5.400	3.570	1.800	2.100	2.980	2.900
SD	$\pm 12,00$	$\pm 12,00$	$\pm 12,00$	$\pm 2,00$	$\pm 2,00$	$\pm 2,00$	$\pm 2,00$
Ferro mg L^{-1}	ND	2,260	0,980	0,197	0,144	0,020	0,021
SD		$\pm 0,020$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$
pH	10,76	3,00	3,00	7,00	7,30*	9,87	10,36

O banho marinho de tingimento (T) originou as demais águas para os processos redutivos (R), Foto- Fenton (FF), Padrão e Reusos. O Padrão (P) é o banho tratado pelo processo FF com a alcalinidade e cloretos corrigidos para 6000 mg L^{-1} e 60 g L^{-1} , respectivamente. No Reuso (1) além de 47 g L^{-1} de NaCl adicionou-se (+) 60 g L^{-1} do mesmo sal; Já no Reuso (2) apenas completou-se (**) 29 g L^{-1} de NaCl. (ND) = não detectado. Esses resultados são as médias de triplicatas para cloreto, DQO e ferro. Foram realizadas diluições para as determinações de DQO, diminuindo assim a interferência do teor de cloretos.

Após o tratamento pelo sistema foto-Fenton o ferro alcançou valores da ordem de $0,98 \text{ mg L}^{-1}$. Trata-se de um antecedente de relevância, uma vez que, de acordo com o valor máximo permitido pela Resolução CONAMA nº 397/2008 (BRASIL, 2008), os baixos valores de ferro solúvel permitiriam o descarte do banho sem nenhum tipo de tratamento prévio.

De acordo com estes resultados, o processo redutivo induz uma significativa redução na cor do resíduo, na sequência, com o sistema foto-Fenton o que se manifesta como redução de absorvância da ordem de 98% na Figura 88 no comprimento de onda de máxima absorção (540 nm). Na região ultravioleta, os sinais se modificam sensivelmente. Entretanto, o intenso sinal observado entre 210 e 230 nm atesta a presença de espécies aromáticas, resistentes a este tipo de tratamento.

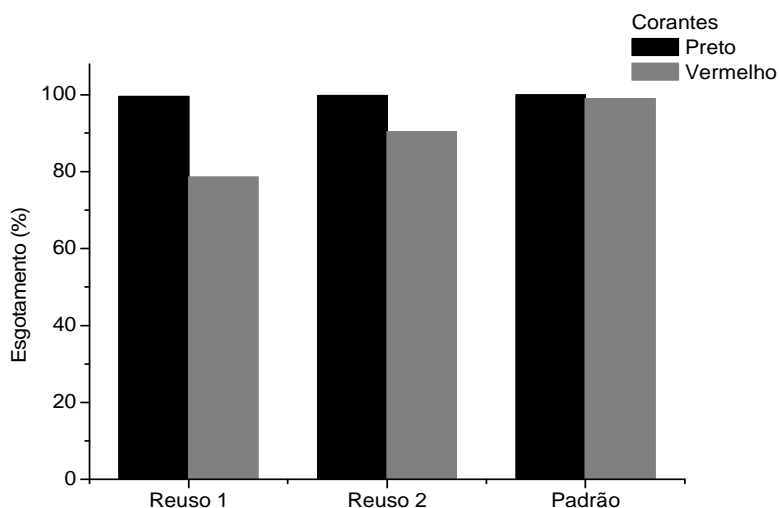


Figura 89. Percentagem de esgotamento de cada um dos corantes no tingimento padrão e nos reusos 1 e 2 (corantes: preto ($1,62 \text{ g L}^{-1}$) e vermelho ($0,27 \text{ g L}^{-1}$) que compõem o banho marinho).

Novos tingimentos foram realizados com os efluentes previamente tratados (reuso 1 e 2) pelo sistema foto-Fenton. Primeiramente, foi avaliado o esgotamento dos corantes reativos na receita marinho obtendo os resultados na Figura 89. Neste experimento verificou-se a quantidade de corante que migrou do banho de tingimento para a fibra que foi acima de 80% (reuso 1 e 2) diferente do padrão.

Sendo possível salientar a pouca proximidade nos valores de intensidade colorística (K/S) apresentados por todos os tecidos, principalmente levando-se em consideração o desvio padrão observado nas medições em replicata (3,34). Esta pouca similaridade atesta uma satisfatória qualidade do tingimento realizado com água tratada pelo processo proposto.

Na determinação da intensidade colorística (K/S) do banho marinho (Tabela 32), foi verificado o maior comprimento de onda dos corantes de acordo com a maior concentração do corante responsável pela cor do banho, ou seja, para cada corante foram verificados os comprimentos de onda de máxima de absorção para cada corante (preto em 594 nm e vermelho em 544 nm).

Tabela 32. Caracterização espectrofotométrica dos tecidos tingidos na cor marinho

Tingimento Marinho	ΔH (Desvio de Tonalidade)	ΔC (Desvio de Pureza)	ΔL (Desvio de Claridade)	ΔE (Diferença de Cor)	K/S
Padrão	0,78	-1,25	1,07	-	26,96
Reuso 1	0,46	-0,86	0,90	1,33	22,18
Reuso 2	0,03	-0,86	1,76	1,96	20,53

No banho marinho (Tabela 32) os resultados foram entre ΔE 1,33 a 1,96 sendo classificados entre pequeno a distinguível segundo a (DIN 6174, 1979). O desvio de tonalidade tem como conseqüência o aumento da força colorística. Há um desvio de mais ou menos acentuado da tonalidade em dependência da cor.

De maneira geral, os valores apresentados pelos tecidos tingidos nas operações de reuso (Tabela 33) são bastante similares aos apresentados pelo tecido tingido de acordo com a receita padrão.

Tabela 33. Caracterização da solidez à fricção e à lavagem dos tecidos tingidos na cor marinho

Amostra Marinho	Resultados (Grau)	
	Seco	Úmido
Tingimento padrão		
Solidez à fricção	5,0	4,0
Solidez à lavagem	5,0	4,5
Reuso 1		
Solidez à fricção	5,0	4,0
Solidez à lavagem	5,0	4,5
Reuso 2		
Solidez à fricção	5,0	4,0
Solidez à lavagem	5,0	4,0

Os resultados de solidez da cor em relação à fricção (em seco e úmido), à lavagem e ao suor ácido e alcalino são apresentados na Tabela 34, utilizando a escala cinza na Figura 90 das normas (ISO 105 A02 e A03, 1983).

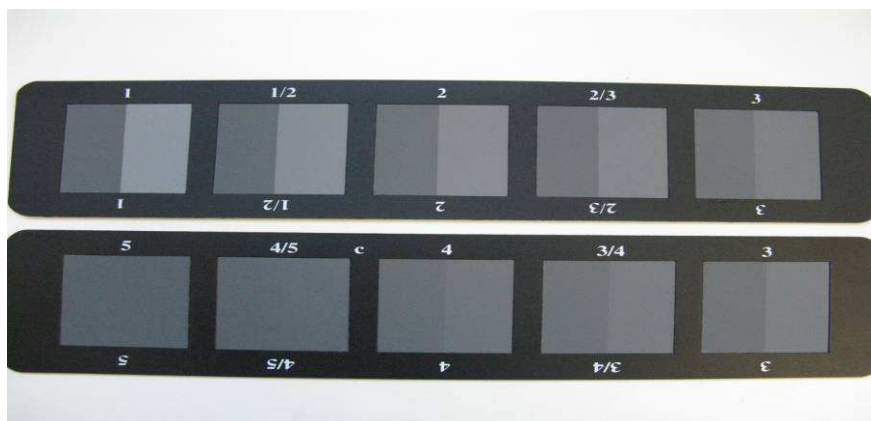


Figura 90. Escala de cinza para alteração de cor

Considerando-se, adicionalmente, que notas entre 4,0 e 5,0 são consideradas máximas, podemos concluir que o reuso do resíduo tratado permite uma fixação comparável àquela permitida pelo tingimento padrão.

Tabela 34. Caracterização da solidez da cor ao suor ácido e alcalino nos tecidos tingidos na cor marinho

Amostra Marinho	Resultados - Grau	
	Suor ácido	Suor alcalino
Tingimento padrão		
Transferência de cor para o tecido testemunha	4,5	4,5
Alteração de cor	5,0	5,0
Reuso 1		
Transferência de cor para o tecido testemunha	5,0	5,0
Alteração de cor	5,0	5,0
Reuso 2		
Transferência de cor para o tecido testemunha	5,0	5,0
Alteração de cor	4,5	4,5

Os resultados da determinação da solidez da cor ao suor ácido e alcalino mostraram valores a partir de 4,5, ou seja, atestando ótimas notas (Tabela 34).

7.6.3 Banho Bordô

Na sequência do tingimento, o banho residual foi tratado pela rotina redutiva-oxidativa, apresentados para o banho bordô, obtendo-se os resultados na Figura 91.

A redução observada no valor de DQO (aproximadamente 19%), no processo redutivo pode ser devida ao fenômeno de arraste nas partículas de óxido férrico, produzidas pela corrosão das fibras de aço.

Contudo, o processo foto-Fenton permitiu a completa remoção da cor residual na ordem de 97%, (Figura 91) assim como uma significativa remoção dos sinais característicos de espécies aromáticas. Neste tratamento seqüencial, a carga orgânica foi reduzida em aproximadamente 53%, o que atesta o satisfatório grau de degradação que o processo permite.

A seqüência de tratamento provocou, adicionalmente, (Tabela 35) uma significativa redução da alcalinidade dos banhos (inicial: 7.000 mg L⁻¹), parâmetro que alcançou valores da ordem de 1.245 mg L⁻¹. Por sua vez, o teor de cloretos, inicialmente de 80 g L⁻¹, alcançou valores da ordem de 45 g L⁻¹.

Após tratamento redutivo, a concentração de ferro solúvel alcançou valores da ordem de 4,67 mg L⁻¹, enquanto que após tratamento pelo sistema foto-Fenton este parâmetro alcançou valores da ordem de 1,40 mg L⁻¹. Trata-se de um antecedente de relevância, uma vez que, de acordo com o valor máximo permitido pela Resolução CONAMA nº 397/2008 (BRASIL, 2008), os baixos valores de ferro solúvel permitiriam o descarte do banho sem nenhum tipo de tratamento prévio.

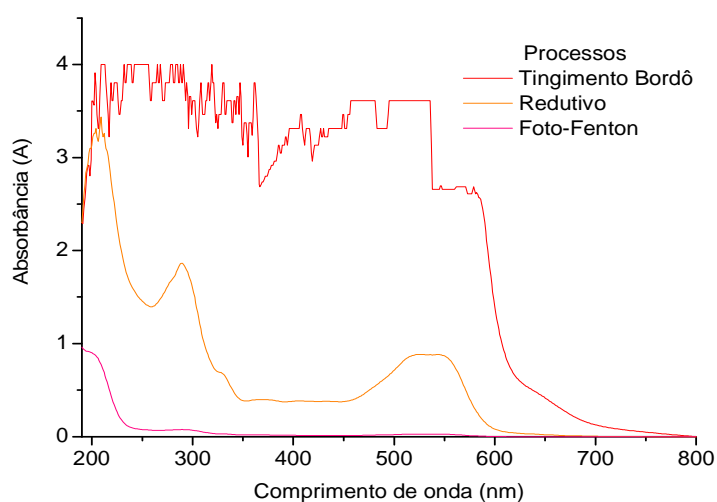


Figura 91. Avaliação espectrofotométrica da degradação do banho de tingimento bordô por processos redutivo e foto-Fenton (pH: 3,0, vazão: 15 mL min⁻¹, massa de lã de aço: 14 g, H₂O₂: 100 mg L⁻¹).

Pode-se perceber na (Figura 91) na presença de íons ferrosos (processo redutivo), um aumento do sinal espectral na região monitorada, provavelmente em função da formação de espécies transientes de antraquinona entre 300 a 400 nm segundo (DE SOUZA, 2006).

Na seqüência a Tabela 35 apresenta os resultados do banho bordô sem tratamento e após os tratamentos: redutivo e oxidativos. Nesta tabela, são

apresentados os resultados da alcalinidade, cloreto, DQO, ferro e pH do banho bordô tratado e seu reuso. Verifica-se nesta Tabela, que a concentração de ferro nas amostras de padrão, reuso 1 e 2 foram reduzidas a 99%.

Tabela 35. Caracterização do banho de tingimento bordô (preparado em escala laboratorial) pelos processos: redutivo e foto- Fenton com reuso do banho

Parâmetros	Banho Inicial (T)	Processo Redutivo (R)	Foto Fenton (FF)	Precipitação do Ferro	Padrão (P)	Reuso (1)	Reuso (2)
Alcalinidade mg L ⁻¹	7.050	3.560	1.245	581	4.000	5.950	4.000
Cloreto g L ⁻¹	80	80	80	56	80	65 ⁺	45 ^{**}
SD	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 2,0
DQO mg O ₂ L ⁻¹	14.300	11.580	6.700	3.080	4.228	6.670	5.310
SD	±12,00	± 12,00	± 12,00	± 2,00	± 2,00	± 3,00	± 2,00
Ferro mg L ⁻¹	ND	4,670	1,40	0,200	0,115	0,040	0,041
SD		± 0,020	± 0,020	± 0,002	±0,002	± 0,001	± 0,001
pH	10,26	3,00	3,00	7,00	7,30*	9,84	9,52

O banho bordô de tingimento (T) originou as demais águas para os processos redutivos (R), Foto -Fenton (FF), Padrão e Reusos. O Padrão (P) é o banho tratado pelo processo FF com a alcalinidade e cloretos corrigidos para 4000 mg L⁻¹ e 80 g L⁻¹, respectivamente. No Reuso (1) além de 65 g L⁻¹ de NaCl adicionou-se (+) 80 g L⁻¹ do mesmo sal; Já no Reuso (2) apenas completou-se (**) 35 g L⁻¹ de NaCl. (ND) = não detectado. Esses resultados são as médias de triplicatas para cloreto, DQO e ferro. Foram realizadas diluições para as determinações de DQO, diminuindo assim a interferência do teor de cloretos.

O esgotamento do banho de tingimento representa a quantidade inicial de corante no banho que já foi transferido para a fibra, através dos processos de fixação (ligação covalente fibra-corante) e adsorção devido à afinidade ou substantividade do corante a fibra (LUCAS *et al.*, 2008). Quanto maior a percentagem do esgotamento maior será o aproveitamento do corante, e menores quantidades deste estarão no banho. A exaustão do corante ocorre devido ao equilíbrio de montagem na presença de um sal podendo ser o NaCl ou Na₂SO₄ (LEWIS *et al.*, 2008).

Sendo assim, pode-se verificar na Figura 92, que o esgotamento é influenciado pelas condições físico-químicas do tingimento e pode sofrer interferência de impurezas presentes no banho de tingimento. Observa-se nesta Figura, que para os tingimentos como reuso 1 e 2, e padrão o percentual dos esgotamentos foram acima de 99%, ou seja, representando ótimos resultados, pois a quantidade residual de corantes no banho foi pequena.

Após o tingimento, as amostras foram secas a temperatura ambiente e caracterizada por espectrofotometria de remissão. Pode-se obter os resultados de diferença de cor (ΔE) que podem ser verificados na Tabela 36 e os valores de intensidade colorística (K/S) apresentados por todos os tecidos que são bastante próximos para cada banho específico, principalmente levando-se em consideração o desvio padrão observado nas medições em replicata (1,55).

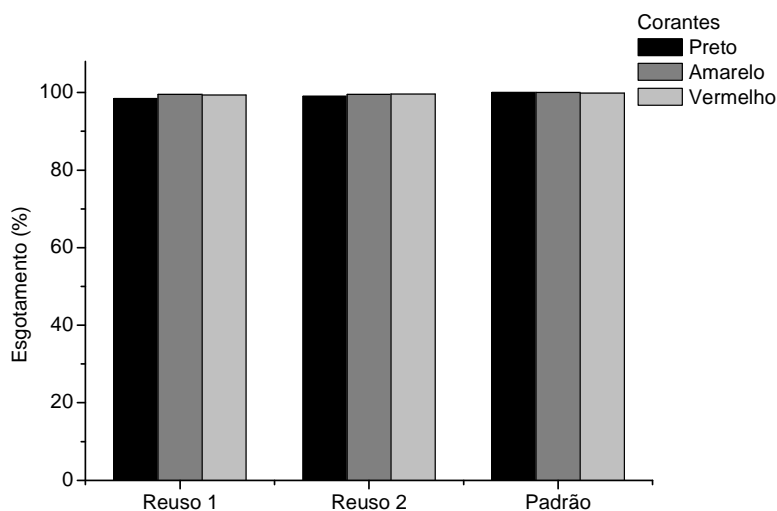


Figura 92. Percentagem de esgotamento de cada um dos corantes no tingimento do padrão e reusos (Corantes: preto ($0,12 \text{ g L}^{-1}$); amarelo ($1,87 \text{ g L}^{-1}$); vermelho ($3,75 \text{ g L}^{-1}$ para o banho bordô)).

Esta similaridade atesta a qualidade do tingimento realizado com água destilada (substrato padrão) e tratada (para reusos 1 e 2).

Para o banho bordô, percebe-se que a intensidade colorística (K/S) para o substrato padrão é maior do que os reusos 1 e 2 de cada banho. Significando que ocorreu alguma alteração na fixação e adsorção dos corantes durante o tingimento. Esses resultados de K/S foram determinados verificando o maior comprimento de onda dos corantes.

No banho bordô os resultados foram entre ΔE 2,35 a 2,79 classificados (Tabela 36) como distinguível segundo a (DIN 6174, 1979). O desvio de tonalidade tem como consequência o aumento da força colorística. Há um desvio mais ou menos acentuado da tonalidade em dependência da cor.

Tabela 36. Caracterização espectrofotométrica dos tecidos tingidos na cor bordô

Tingimento Bordô	ΔH (Desvio de Tonalidade)	ΔC (Desvio de Pureza)	ΔL (Desvio de Claridade)	ΔE (Diferença de Cor)	K/S
Padrão	-0,31	2,26	1,61	-	34,00
Reuso 1	-3,01	0,39	0,72	2,79	31,89
Reuso 2	-0,26	1,92	1,33	2,35	30,98

Na Tabela 37 estão os valores do ensaio de solidez de cor à fricção (NBR 8432/1984) e a lavagem para os substratos, pode-se observar resultados satisfatórios a bons, pois as notas foram superiores a 4,0 chegando a 5,0 a seco. Entretanto, para solidez de cor determinada a úmido, os resultados foram satisfatórios, pois ocorreram valores mínimos de 2,5 para o banho bordô.

Tabela 37. Caracterização da solidez à fricção e à lavagem dos tecidos tingidos na cor bordô

Amostra Bordô	Resultados (Grau)	
	Seco	Úmido
Tingimento padrão		
Solidez à fricção	5,0	3,5
Solidez à lavagem	5,0	4,5
Reuso 1		
Solidez à fricção	4,5	3,0
Solidez à lavagem	4,0	4,0
Reuso 2		
Solidez à fricção	4,0	2,5
Solidez à lavagem	4,0	4,5

Os resultados de solidez da cor em relação à fricção (em seco e úmido), à lavagem e ao suor ácido e alcalino são apresentados na Tabela 37, utilizando a escala cinza (Figura 90) das normas (ISO 105 A02 e A03, 1983).

Tabela 38. Caracterização da solidez da cor ao suor ácido e alcalino nos tecidos tingidos na cor bordô

Amostra Bordô	Resultados - Grau	
	Suor ácido	Suor alcalino
Tingimento padrão		
Transferência de cor para o tecido testemunha	4,0	4,0
Alteração de cor	5,0	4,5
Reuso 1		
Transferência de cor para o tecido testemunha	3,5	3,5
Alteração de cor	5,0	5,0
Reuso 2		
Transferência de cor para o tecido testemunha	3,5	3,5
Alteração de cor	4,5	4,5

Verifica-se que na Tabela 38, resultados muito próximos comparando o banho bordô padrão (NBR 8431/1984). Já determinação de suor ácido nas amostras de reusos 1 e 2, este resultado é satisfatório e diferente se comparado com a amostra padrão. Contudo, na determinação de suor alcalino, os resultados demonstraram valores satisfatórios chegando a 3,5 na escala (Figura 93) de transferência de cor (manchamento).

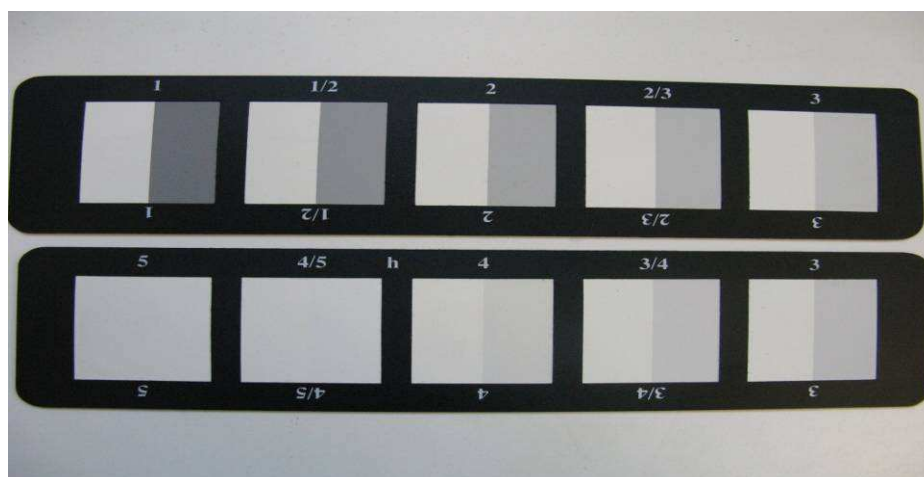


Figura 93. Escala de cinza para manchamento

8 CONCLUSÕES

De maneira geral, os processos oxidativos avançados permitem uma eficiente degradação de corantes têxteis em solução aquosa, viabilizando a completa remoção

da cor e a degradação completa das estruturas aromáticas características, em tempos de reação da ordem de 20 min.

O processo redutivo, aplicado no modo contínuo e na presença de lã de aço, permite uma eficiente remoção da cor das soluções aquosas de corante. A associação de processos redutivos com processos foto-Fenton permitem avançados graus de degradação, o que redundava em completa remoção da cor e das estruturas aromáticas dos corantes.

Nos estudos envolvendo o tratamento dos banhos de tingimento a degradação observada foi menos favorável, principalmente em razão da elevada carga orgânica apresentada pelos efluentes (DQO entre 10.000 e 60.000 mg O₂ L⁻¹). De maneira geral, os melhores resultados foram observados com a associação redutiva-oxidativa (foto-Fenton), que permitiu redução praticamente completa da cor dos banhos marrom, marinho e bordô, assim como significativa remoção da carga orgânica (remoção de DQO entre 40 a 70%).

Embora a razão de biodegradabilidade (DBO/DQO) sugerisse baixa biodegradabilidade dos banhos, avaliações da taxa de consumo de oxigênio (biodegradabilidade imediata) e da biodegradabilidade inerente (teste de Zahn Wellens) indicaram, salvo poucas exceções, se tratar de efluentes de mediana biodegradabilidade.

Resultados similares foram observados na avaliação da toxicidade. Isto é, elevada toxicidade dos efluentes em estudo frente à *Daphnia magna*, *Vibrio fischeri* e *Artêmia salina* e pouca influência dos tratamentos propostos. Em função de alguns processos de tratamento permitir uma eficiente remoção da carga orgânica, sem influenciar significativamente a manifestação de toxicidade, estima-se que grande parte do efeito tóxico possa ser devido à fração inorgânica dos banhos, que é bastante elevada.

Avaliações similares foram realizadas em estudos de toxicidade envolvendo sementes (*Lactuca sativa*, *Brassica nigra* e *Raphanus sativus*).

A associação do processo redutivo com o processo foto-Fenton permitiu a eliminação de praticamente toda a cor dos banhos têxteis, assim como importante remoção da carga orgânica (DQO). Nestas condições, os banhos tratados foram objeto de reuso, com resultados que sugerem uma boa potencialidade da rotina de tratamento proposta. Em geral, os tecidos tingidos com água tratada apresentaram solidez comparável aos obtidos pelo procedimento padrão de tingimento. Diferenças significativas somente foram observadas em relação ao valor de ΔE (diferença de cor), o que se mostra incompatível com o mercado externo, mas adequado para o mercado nacional.

9 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, considera-se importante sua continuidade, principalmente visando o desenvolvimento em escala industrial do sistema redutivo que possa consolidar uma rotina integrada numa indústria têxtil. Ressalta-se ainda, a integração entre os sistemas redutivo e foto-fenton para aumentar a degradação de banhos de tingimento. Neste contexto, também uma avaliação de importância econômica deverá ser considerada.

Finalmente, considera-se relevante o aprofundamento dos métodos apresentados neste trabalho para verificar os efeitos de toxicidade com novos bioindicadores, sendo esta uma ferramenta para a avaliação de qualquer efluente/banho recalitrante.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes sintéticos. Disponível em : <<http://www.abiquim.org.br>> Acesso em : 12 jul. 2010.
- ALATON, I.A.; Insel, G.; Eremektar, G. Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge. *Chemosphere*. 2006, 62, 1549–1557.
- ALATON, I.A.; Teksoy, S. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*. 2007, 73, 31-39.
- AL-MOMANI, F.; Touraude, E.; Degorce-Dumas, J.R.; Roussy, J.; Thomas, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002, 153, 191-197.
- ANDREOTTOLA, G.; DE Oliveira, E.L.; Foladori, P.; Dallago, L.; Peterlini, R.; Cadonna, M. Método respirométrico para o monitoramento de processos biológicos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2005, 10, 1, 14-23.
- APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19th, ed., Amer. Publ. Ass.: Washington, 1995.
- APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA), 20th ed., WPCF, New York, 2000.
- ARAÚJO, F.V.F.; Yokoyana, L. Remoção de cor em soluções de corantes Reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*. 2006, 29, 1, 11-14.
- ASHRAF, S.S.; Muhammad, A. R.; Alhadrami, A. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes and Pigments*. 2006, 69, 74-78.

- AZEVEDO NETTO, J.M.de; Richter, C.A. *Tratamento de água (tecnologia atualizada)*. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000, 332 p.
- BALCIUNAS, A. O problema ecológico da aplicação de corantes. *Química Têxtil*. São Paulo: ABQCT, mar, 1990, 28, 18-22.
- BAPTISTA, I.E.; Soares, C.H.L.; Matias, W.G.; Lopes, E.B. Avaliação da toxicidade aguda de efluentes de uma indústria têxtil utilizando *Daphnia magna*, *Poecilia reticulata* e *Vibrio fischeri* como bioindicadores. *Ecotoxicologia: Perspectivas para o século XXI*. Rima. São Carlos, SP. 2000, 365-378.
- BIZANI, E.; Fytianos, K.; Poullos, I.; Tsiroidis, V. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 136, 85-94.
- BRAILE, P.M.; Cavalcanti, J.E.W.A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo, CETESB, 1993.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HIDRICOS (CNRH). Resolução n. 54 de 28 de Novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e da outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 09 de Mar. de 2006.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de Mar. de 2005.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 397 de 03 de Abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do Art. 34 da Resolução CONAMA nº 357 de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Brasília, 03 de Abr de 2008.
- BRASIL. Lei n. 9433. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Brasília, 08 de Janeiro de 1997.
- BRASIL. SANTA CATARINA. Portaria FATMA n. 17, de 18 de abril de 2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Lei n. 5793 de 15 de outubro de 1980 e art. 121 do Decreto 14250, de 05 de junho de 1981, art. 18 e 20 do estatuto, 19 e 28 do Regimento interno –FATMA (Fundação de Meio Ambiente).
- CAI, Q-Y.; Mo, C-H.; Wu, Q-T.; Zeng, Q-Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil–radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application. *Bioresource Technology*. 2008, 99, 1830–1836.
- CALABRESE, E.J. Hormesis: a revolution in toxicology, risk assessment and medicine. *European Molecular Biology Organization*. 2004, 5, 37-40.
- CALABRESE, E. J.; Cook, R. The importance of hormesis to public health. *Environmental Health Perspectives*. 2006, 114, 1631-1635.

- CAMPOS, N.C. Bi Funcionais: Corantes Reativos Modernos. *Química Têxtil*. São Paulo: ABQCT, VX, Jun, 1994, 23, 15-18.
- CAO, J. Wei, L.; Huang, Q.; Wang, L. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*. 1998, 38, 565.
- CAVALOTTI, L.F.R. Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- CERVANTES, T.N.M.; Dimas, A.M.Z.; Santana, H. Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*. 2009, 32, 9, 2423-2428.
- CHIARELLO, L.M.; Blossfeld, A.M.; Giovanella, R.F.; Barcellos, I. O. Tingimento de tecidos de algodão com soluções de corantes reativos tratados com cinza de casca de arroz. *Química Têxtil*. 2008, 31, 54-66.
- CHOE, S.; Liljestrand, H. M.; Khim, J.; Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*. 2004, 19, 335-342.
- CISNEROS, R.L.; Espinoza, A.G.; Litter, M.I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*. 2002, 48, 393-399.
- CLAUSEN, D.N.; Takashima, K. Efeitos dos Parâmetros na Fotodegradação do Azo corante Direct Red 23 na interface Dióxido de Titânio/água. *Química Nova*. 2007, 30, 8, 1896-1899.
- COELHO, C. S. R. A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina. Uma abordagem para o segmento industrial têxtil. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 1996.
- COLOUR INDEX INTERNATIONAL. In: Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and colorists , 13th, 1971-1996, CD-ROM.
- CONCHON, J.A. Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Química Têxtil*. São Paulo: ABQCT, XVIII, Set, 1995, 13-16.
- COOPER, P. *Colour in dyehouse effluent*. Society of Dyers and Colourists, 1995.
- COSTA-FERREIRA, M.; Máximo, C.; Amorim, M. T. P. Biotransformation of industrial reactive azo dyes by *Geotrichum sp.* CCM1 1019. *Enzyme and Microbial Technology*. 2003, 32, 145-151.
- DAFALE, N.; Rao, N. N.; Meshram, S.U.; Wate, S. R. Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium Biostimulation and halo tolerance. *Bioresource Technology*, 2007, doi:10.1016/j.biortech.2007.04.044
- DANIEL, L. A .; Brandão, C.C.S.; Guimarães, J. R.; Libânio, M.; Luca, S. J. de. Processos Oxidativos Avançados. *Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de água Potável*. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, 2001, 54-62.

- DASGUPTA, S.; De, S.; Basu, J.K.; Chakraborty, S.; Purkait, M. K. Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Separation and Purification Technology*. 2003, 31, 141-151.
- DE MORAIS, J.L.; Sirtori, C.; Peralta-Zamora, P. Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário por Fotocatálise Heterogênea Integrada a Processo Biológico Convencional. *Química Nova*. 2006, 29, 1, 20-23.
- DE MORAIS, J.L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Paraná. Curitiba, UFPR, 2005.
- DE SANTANA, H.; Bonacêa, C.E.; Takashima, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*. 2003, 26, 807-811.
- DE SOUZA, C.R.L.; Peralta-Zamora, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*. 2005, 28, 2, 226-228.
- DE SOUZA, C. Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- DE SOUZA, S.M.A.G.U.; Forgiarini, E.; De Souza, A.A. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 147, 1073-1078.
- DE SOUZA, K.V. Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizado em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de efluentes industriais. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Paraná. Curitiba, UFPR, 2009.
- DE VREESE, I.; Bruggen, B.V. Cotton and polyester dyeing using nanofiltered wastewater. *Dye and Pigments*. 2007, 74, 313-319.
- DIN. DEUTSCHE INSTITUT für NORMUNG. DIN 6174. Farbmetrische Bestimmung Von Farbabständen bei Körperfarben nach der CIELAB- Formel. Beuth Verlag, Berlin und Köln, 1979.
- DOMINGUEZ, R.Z.; Beltran, J.; Rodriguez, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8$, O_3 , H_2O_2 , S_2O_8 , $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4$) for dyes treatment. *Catalysis Today*. 2005, 101, 389-395.
- DONG, X.; Ding, W.; Zhang, X.; Liang, X. Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-Vis/ H_2O_2 /ferrioxalate complexes. *Dyes and Pigments*. 2007, 74, 470-476.

- DOONG, R.A.; Chang, W-H.; Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophorous pesticides with hydrogen peroxide. *Chemosphere*. 1998, 37, 13, 2563-2572.
- EKAMA, G.A; Warner, A.P.C.; Marais, G.V.R. The activated sludge process-IV : Application of the general kinetic model to anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*. 1986, 20, 8, 943-958.
- EL-DEIN, A.M.; Libra, J.A.; Wiesmann, U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*. 2003, 52, 1069-1077.
- EPA HANDBOOK. Appendix A. Distribution, Life cycle, Taxonomy and Culture Methods. A4. Brine Shrimp (*Artemia Salina*), 1986, 178-184. Disponível em: (<http://www.epa.gov/waterscience/methods/wet/disk2>). Acesso: 10 de Maio de 2009.
- FENG, W.; Nansheng, D.; Helin, H. Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere*. 2000, 41, 1233-1238.
- FERRAGINA, L. Segurança na Manipulação de Produto Químico numa Tinturaria Industrial. *Química Têxtil*. 1988, 23, 41-46.
- FERREIRA, I.V.L.; Daniel, L.A. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2004, 9,4, 329-334.
- FORSYTHE, S. Gottlieb, A. Show, C. Smith, A; Wheathey, A. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal Biotechnology*. 2003, 101, 49-56.
- FREIRE, R. S.; Pelegrini, R. Kubota, L.T.; Durán, N. Peralta-Zamora, P. Novas tendências para o tratamento de efluentes industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*. 2000, 23, 4, 504-511.
- FREIRE, R.S.; Pereira, W.S. Ferro-Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, 2005, 28,1, 130-136.
- FURLAN, F.R.; Da Silva, L.G.M.; De Souza, A.A.U.; Morgado, A.F.; De Souza, G.U. Análise da influência da presença de NaCl na remoção dos corantes reativos Laranja16 e Preto 5 utilizando o processo combinado coagulação/adsorção. *Química Têxtil*. 2010, 98, 14-22.
- GAWLIK-DZIKI, U.; Złotek, U. Swieca, M. Characterization of polyphenol oxidase from butter lettuce (*Lactuca sativa var. capitata L.*). *Food Chemistry*. 2008, 107, 129–135.
- GIROTTI, S.; Ferri, E.N.; Fumo, M.G.; Maiolini, E. Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 608, 2-29.

- GHOREISHI, S. M.; Haghighi, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non- biodegradable textile effluent. *Journal Chemical Engineering*. 2003, 95, 163-169.
- GOPAL, R.; Rizvi , A. H.Excess lead alters growth, metabolism and translocation of Certain nutrients in radish. *Chemosphere*. 2007, doi:10.1016 /j. 2007.08.043.
- GOVINDWAR, S.P.; Kalyani, D.C.; Potil, P.S. Biodegradation of reactive textile dye Red BLI by an isolated bacterium *Pseudomonas sp. SUK1*. *Bioresource Technology*. 2008, 99, 4635-4641.
- GROMBONI, C.F.; Ferreira, A.G.; Kamogawa, M.Y.; Nogueira, A.R A. Avaliação da Reação Foto-Fenton na Decomposição de efluentes de Carrapaticida. *Química Nova*, 2007, 30,2, 264-267.
- GUARATINI, C.C.I.; Zanoni, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, 2000, 23,1, 71-78.
- GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*. 2001, 44, 1737-1747.
- GULNAZ, O.; Kaya, A.; Dincer, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *Journal of Hazardous Materials B*. 2006, 134, 190-196.
- GUTHRIE, J. T.; Pearce, C.I.; Lloyd, J. R. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*. 2003, 58, 179-196.
- GUTIÉRREZ, M.C.; Crespi, M. López-Grimau,; Valldeperas. J. Reutilização de Águas Residuais Descoloridas mediante um Tratamento Eletroquímico. *Química Têxtil*. 2007, 38-50.
- GUTIÉRREZ, M.C.; Crespi, M.; López-Grimau, V.; Valldeperas, J. Reutilización de águas residuales decoloradas mediante um tratamento electroquímico. In: XVIII Congresso Latino americano de química Têxtil. 2006. Argentina. Anais (ambiental) p. 1- 18. CD-ROM.
- HABIBI, M.H.; Talebian, N. Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films. *Dyes and Pigments*. 2007, 73, 186-194.
- HART, E. Reciclagem de água, um programa economicamente viável e tecnicamente inovativo. *Química Têxtil*. 1994, 7-10.
- HASSEMER, M.E.; Sens, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 7, 2002, 30-36.
- HERRMANN, J. M.; Lachherb, H.; Puzenat, E. Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, congo Red, Methylene Blue) in water by UV – irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, 39, 75-79.

- HUANG, Y.; Shu-Ting, T.; Yi-Fong, H.; Chuh-Yung, C. Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 140, 382-388.
- INCE, N. H.; Tezcanli – Guyer, G. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2003, 10, 235-240.
- ISO 105 A02. Grey scale for assessing change in colour (including half-steps). 1983.
- ISO 105 A03. Grey scale for assessing staining (including half-steps). 1983.
- KANG, S.F.; Liao, C-H.; Po, S-T. Descolorization of textile wastewater by foto-fenton oxidation technology. *Chemosphere*. 2000, 41, 1287-1294.
- KAPANEN, A.; Itävaara, M. Ecotoxicity tests for compost applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2001, 49, 1-16.
- KAUR, S.; Singh, V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 141, 230-236.
- KUNZ, A.; Peralta- Zamora, P.; Moraes, S.G. de; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*. 2002, 25, 1,78-82.
- LAGUNAS, F.G.; Arias, M. J.L. Análises de produtos químicos na indústria têxtil – Tensoativos. *Química Têxtil*. 1997, 20, 7-14.
- LARSON, R.A.; Weber, E.J. Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry, CRV Press: Boca Raton, 1994.
- LEWIS, D.M.; Broadbent, P.J.; Vo, L.T.T. Fixação covalente de corantes reativos em algodão sob condições neutras. *Química Têxtil*. 2008, 93, 44-59.
- LIN, D.; Xing, B. Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution*. 2007, 150, 243-250.
- LUCAS, M.S.; Peres, J.A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and Pigments*. 2006, 72, 1-8.
- LUCAS, M.S.; Peres, J.A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and Pigments*. 2007, 74, 622-629.
- LUCAS, M.; Jeremias, P.F.P.T.; Andreus, J.; Barcellos, I.O.; Peralta-Zamora, P. Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. *Química Nova*. 2008, 31, 6, 1362-1366.
- LUCILHA, A.C.; Takashima, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid Orange 7 por fotólise e fotocatalise. *Química Nova*. 2009, 32, 6, 1399-1404.
- MA, L. M.; Ding, Z. G.; Gao, T. Y.; Zhou, R. F.; Xu, W. Y.; Liu, J.; Descoloratin of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system *Chemosphere*. 2004, 55, 1207-1212.

- MAGALHÃES, D. P.; Ferrão Filho, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecologia Brasiliensis*. 2008, 12,3, 355-381.
- MAHMOODI, N.M.; Arami, M. Limaee, N.Y.; Tabrizi, N.S. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of colloid and Interface Science*. 2006, 295, 159-164.
- MALATO, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M.I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998, 17, 347-356.
- MANCUSO, P.C.S.; Dos Santos, H. F. Reuso de água. Universidade de São Paulo, Faculdade de São Paulo, Núcleo de informações em saúde ambiental, Editora Manole Ltda, Barueri: SP, 2003.
- MARECHAL, A .M. Le; Kurbus, T.; Slokar, Y.M.; Voncina, D. B. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water. *Dyes and Pigments*. 2003, 58, 171-178.
- MARTÍN, J.R.S.; Martín, L.S. Tingimento e fixação corretos com corantes diretos. *Química Têxtil*. 2006, 83, 40-51.
- MARTINELLI, U.A; Peron, A.P.; Martins, E.P.; Scharf, M.; Budag, N.; Barcellos, I.O. Lodo Têxtil: um problema ou uma solução. *Química Têxtil*. 2002, 69, 16-23.
- MARTINS, G. B. H. Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis UFSC, 1997.
- MENEZES, J.C.S.S.; Silva, R.A.; Machado, M.E.; Schneider, I.A.H. Avaliação colorimétrica e perceptiva de roupas lavadas em o efluente reciclado de uma lavanderia industrial. *Química Têxtil*. 2006, 85, 62-72.
- M'GARRECH, S.; Ncib, F. Colorimetric study of effect of gamma radiation on the color of cotton fabric colored by "henna" dye. *Applied Radiation and Isotopes*. 2009, 67, 2003-2006.
- MORAES, S. G. de; Freire, R.S.; Durán, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*. 2000, 40, 369-373.
- MORELL, J. V. Rosell, M.C. Sanches, J.C. Características Contaminantes e Possibilidades de Reutilização de Banhos Residuais dos Tingimentos de Algodão. *Química Têxtil*. 1996, 21-34.
- MOUNIR, B.; Pons, M.N.; Zahraa, O.; Yaacoubi, A.; Benhammou, A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 148, 513-520.
- MUNEER, M.; Saquib, M. Titanium dioxide medated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions. *Desalination*. 2003, 155, 255-263.

- MURUGANANDHAM, M.; Shobana, N. Swaminathan, M. Enhancement of UV-assisted photo-Fenton degradation of reactive orange 4 using TiO₂ -P25 nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, 246, 154.
- MURUGANANDHAM, K.S.; Sobana, N. Swaminathan, M. Enhancement of UV-assisted photo-Fenton degradation of reactive orange 4 using TiO₂ -P25 nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. 2007, 54, 241-247.
- MUTHUVEL, I.; Swaminathan, M.; Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Communication*. 2007, 8, 981-986.
- NAM, S.; Tratnyek, P. G.; Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Water Research*. 2000, 34, 6, 1837-1845.
- NBR 12713: 2004: Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis claus*, 1876 (cladocera, crustacea) - Método de ensaio.
- NBR 15411-3: 2006: Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão da luz de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Associação Brasileira de Normas Técnicas: São Paulo.
- NBR 8431: 1984: Determinação de solidez de cor ao suor. Associação Brasileira de Normas Técnicas: São Paulo.
- NBR 8432: 1984: Determinação de solidez de cor à fricção. Associação Brasileira de Normas Técnicas: São Paulo.
- NEAMTU, M.; Yediler, A.; Siminiciu, I.; Macoveanu, M. Kettrup, A. Decolorization of Disperse Red 354 dye in water by several oxidation processes a comparative study. *Dyes and Pigments*. 2003, 60, 1, 61-68.
- NIGAM, P.; Robinson, T.; Chandron, B.; Naidu, G.S. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static – batch mode and in a continuous flow, packed – bed, reactor. *Bioresource Technology*. 2002, 85, 43-49.
- NIKAZAR, M.; Gholivand, K.; Mahanpoor, K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination*. 2008, 219, 293-300.
- NOGUEIRA, R.F.P.; Trovó, A.G.; Villa, R.D. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Química Nova*. 2005, 28,5, 847-851.
- NOGUEIRA, R.F.P.; Trovó, A.G.; Da Silva, M.R.A.; Villa, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*. 2007, 30,2, 400-408.
- NOGUEIRA, R.F.P.; Trovó, A.G.; Melo, S.A.S.; Bautitz, I.R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*. 2009, 32,1, 188-197.
- OECD (organization for Economic Cooperation and Development), (1996) Guideline 302 B: determination of biodegradation test.

- OECD (organization for Economic Cooperation and Development), (1984) Guideline 208 C: Terrestrial Plants, Growth Test.
- OLIVEIRA, D.M.; Leão, M.M.D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis no beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. *Química Nova*. 2009, 32, 9, 2282-2286.
- OLIVI, P.; Costa, C.R.; Botta, C.M.R.; Espíndola, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*. 2008. 31, 7, 1820-1830.
- PACHECO, J.R.; Peralta-zamora, P.G. Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (chorume). *Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2004, 9,4, 306-311.
- PERALTA -ZAMORA, P. G.; Gouvêa, C. A . K.; Wypuch, F.; Moraes, S.G.; Durán, N.; Nagata, N. Semiconductor- assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*. 2000 b, 40, 433-440.
- PERALTA- ZAMORA, P.G.; Kunz, A.; Moraes, S.G.; Pelegrini, R.; Moleiro, P.C.; Reyes, J.; Durán, N. Degradation of reactive dyes I.A . comparative study of ozonation enzymatic and photochemical processos. *Chemosphere*. 1999, 38, 4, 835-852.
- PERALTA-ZAMORA, P.; Gouvêa, C. A. K.; Wypuch, F.; Moraes, S.G.; Durán, N. Semiconductor- assisted photodegradation of lignin, dye and kraft effluent by Ag-doped ZnO. *Chemosphere*. 2000 a, 40, 427-432.
- PERALTA-ZAMORA, P.; Lima. L. Remediação de efluentes têxteis aquosos por processos fotoeletroquímicos. *Química Têxtil*. 2005, 58-62.
- PEREZ, Y.G.; Gilling, P.A. *Anuario de Toxicologia*, 2001, 1,1,104-108.
- PETERNEL, I.T.; Koprivanac, N.; Bozic, A.M.L.; Kusic, H.M. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and Photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 1-34.
- PIELESZ, A.; Baranowska, I. Rybak, A .; Wlochowicz, A . Detection and determination of aromatic amines as products of reductive splitting from selected azo dyes. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 2003, 53, 42-47.
- PORRÉCA, L.M. *ABC do Meio Ambiente: água*. Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 1998, 30p.
- QUEIROZ, M.J.; Martins, M.A.M.; Lima, N.; Silvestre, A.J.D. Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere*. 2003, 52, 967-973.
- RADETSKI, C.M.; Somensi, C.A.; Simionatto, E.L.; Bertoli, S.L.; Wisniewski Jr, A. Use of ozone in a pilot- scale plant for textile wastewater pre-treatment: physico-chemical efficiency, degradation by products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 175, 235-240.

- RAJKUMAR, D.; Song, B.J.; Kim, J.G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*. 2007, 72, 1-7.
- RAMIER, J.; Plummer, C. J. G.; Leterrier, Y.; Manson, J.A.E.; Ecker, B.; Gaudiana, R. Mechanical integrity of dye-sensitized photovoltaic fibers. *Renewable Energy*. 2008, 33, 314-319.
- RAUF, M.A.; Ashraf, S.S. Radiation induced degradation of dyes an overview. *Journal of hazardous materials*. 2009, 166, 6-16.
- REGINATTO, V.; Santana, F.B.; Schmidell, W.; Soares, H.M. Avaliação de um reator de lodo ativado aplicado à nitrificação utilizando ensaios cinéticos. *Acta Science Technology*. 2008, 30, 1, 49-55.
- SAAR, J. H. Bioensaio com bactérias luminescentes aplicado para a estação de tratamento de efluentes e O uso de testes de toxicidade na avaliação de efluentes. *Relatório de aplicação UW-003 e 004*. Disponível em : < <http://www.umwelt-sc.com.br>> Acesso em : 28 Nov. 2005.
- SAAR, J. H. Bioensaio com bactérias luminescentes aplicado para a estação de tratamento de efluentes e o uso de testes de toxicidade na avaliação de efluentes. *Relatório de aplicação UW-003 e 004*. Disponível em: < <http://www.umwelt-sc.com.br>> Acesso em : 28 Nov. 2007.
- SAIEN, J.; Soleymani, A.R. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 144,506-512.
- SALEM, V. *Curso de Tingimento Têxtil*. São Paulo: VS Produção e Treinamento Integração, módulo 1, 2000a, 144p.
- SALEM, V. *Curso de Tingimento Têxtil*. São Paulo: VS Produção e Treinamento Integração, módulo 2, 2000b , 101p.
- SANCHEZ, M.I.; Georgiev, B.B.; Green, A.J. Avian cestodes affect the behaviour of their intermediate host *Artemia parthenogenetica*: An experimental study. *Behavioural Processes*. 2007, 74, 293–299.
- SANIN, L.B.B. A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Química Têxtil*. 1997, 13-34.
- SAQUIB, M.; Tariq M. A.; Faisal, M.; Muneer, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination*. 2008, 219, 301-311.
- SILVA FILHO, M.N. da. Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Gestão Ecológica. *Química Têxtil*. 1994 a, 11-17.
- SILVA FILHO, M.N. da. Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Gestão Ecológica. *Química Têxtil*. 1994 b, 16-20.
- SIRTORI, C.; Altvater P.K.; De Freitas, A.M.; Peralta-zamora, P.G. Degradation of aqueous solution of camphor by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials B*. 2006,129,110-115.

- SOBRINHO, J. A . Tinturaria: Matérias – primas, Métodos e Processos de Tingimento. São Paulo: Ed. Mimeógrafo (Enciclopédia de manuais práticos), 1966.
- SOLPAN, D.; Güven, O . Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2002, 65, 549 – 558.
- SOLPAN, D.; Güven, O .; Takács, E.; Wojnárovits, L. Dajka. K High – energy irradiation treatment of aqueous solutions of azo dyes: steady – state gamma radiolysis experiments. *Radiation Physics and Chemistry*. 2003, 67, 531 – 534.
- SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, 2002.
- SPONZA, D. T.; Isik, M. decolorization and azo dye degradation by anaerobic/ aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technology*. 2002, 31, 102-110.
- TANG, W.Z. Physicochemical treatment of hazardous wastes. Lewis Publishers. Florida, 2004.
- TIBURTIUS, E.R.L.; Emmel, A.; Leal, E.S.; Peralta-Zamora, P.G. Degradação de BTXS via Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*. 2005, 28, 1, 61-64.
- TIBURTIUS, E.R.L.; Leal, E.S.; Peralta-Zamora, P.G. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*. 2004, 27, 3, 441-446.
- TOKUMURA, M.; Znad, H.T.; Kawasw, Y. Modeling of an external light irradiation slurry photoreactor: UV light or sunlight-photoassisted Fenton sicoloration of azo-dye Orange II with natural mineral tourmaline powder. *Chemical Engineering Science*. 2006, 61, 6361-6371.
- TOLEDO, R. A. S. Visão do mercado têxtil. *Química têxtil*, 2003, 72, 8-10.
- TROJONOWICZ, M.; Orska-Gawrys, J.; Surowiec, I.; Kehl, J. Rejniak, H.; Urbaniak-Walczok, K. Identification of natural dyes in archeological captic textiles by liquid chromatography with diode array detection. *Journal of Chromatography A*. 2003, 989, 239-248.
- TWARDOKUS, R.G. *Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil*. 2004. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- UNLU, M.; YETIS, U.; YUKSELER, H. Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane based filtration and coagulation processes. *Desalination*. 2009, 240, 178-185.
- USTÜN, G.E.; SOLMAZ, S.K.A.; BIRGÜL, A. Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange –A case study resourdes. *Conservation and recycling*. 2007, 52, 425-440.
- WESTERHOFF, P.; James, J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Water Research*. 2003, 37, 1818-1830.

- WIECZOREKA, J.K.; Wieczorek, Z.J. Phytotoxicity and accumulation of anthracene applied to the foliage and sandy substrate in lettuce and radish plants *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2007, 66, 369–377.
- YEDILER, A.; Neamtu, M.; Siminiceanu, I.; Kettrup, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*. 2002, 53, 93-99.
- ZAINAL, Z.; Hui, L.K.; Hussein, M.Z.; Taufiq-Yap, Y.H.; Abdullah, A.H.; Ramli, I. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. *Journal of Hazardous Materials B*. 2005, 125, 113-120.
- ZANONI, M.V.B.; Brunelli, T. F.T.; Guaraldo, T.T.; Paschoal, F.M.M. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. *Química Nova*. 2009, 32, 1,67-71.
- ZAWADZKI, S. F.; De Souza, K.V.; Peralta-Zamora, P. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. *Química Nova*. 2008, 31, 5, 1145-1149.
- ZHAO, S.; Xu, J. Zhong, X.B. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems. *Catalysis Today*. 2004, 93, 857-861.
- ZHIYONG, Y. A.E.; Keppner K.B.; Laub, D. C.; Mielczarski, E. D.; Mielczarski, J. D. Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene–TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, 79, 63-71.
- ZUPANCIC, G.D.; Ros, M. Aerobic and two-stage anaerobic–aerobic sludge digestion with pure oxygen and air aeration. *Bioresource Technology*. 2008, 99, 100–109.