UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RODRIGO NEDER ALVARENGA

Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membranas combinados

Lorena – SP

2009

RODRIGO NEDER ALVARENGA

Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membranas combinados

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos
Orientador: Dr. Luís Fernando Figueiredo Faria

Lorena – SP
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catalogação na Publicação

Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Alvarenga, Rodrigo Neder
Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membranas combinados / Rodrigo Neder Alvarenga; orientador Luís Fernando Figueiredo Faria.—Lorena: 2009.
141 p: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Efluentes têxteis 2. Membranas de separação 3. Processos oxidativos avançados (POA). I. Título.

628.5 - CDU

DEDICATÓRIA

A Deus que sempre está presente e me protege em todos os momentos;

A meus pais, irmãs e afilhada que tanto amo e

A todos que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde, oportunidade e todas as realizações sempre me guiando e protegendo durante toda minha caminhada.

A meus pais, Maria das Graças e Wanderley, por toda educação, conselhos, suporte, apoio, incentivo e amor.

Às minhas irmãs, Daniella e Yara, à afilhada Isabella e a toda minha família.

Ao professor doutor Luis Fernando Figueiredo Faria pela orientação, amizade e confiança durante todos esses anos.

Aos professores doutores Antônio Carlos Silva Costa Teixeira e Amílcar Machulek Junior por todo ensinamento, amizade e disponibilidade.

Ao amigo Ricardo de Freitas Branco por todos esses anos de amizade, companheirismo, compreensão, tolerância e ajuda tanto profissional como pessoal.

À amiga Vanessa Augusta Pires de Macedo, cuja presença tornou tudo mais fácil de acontecer, pela caminhada em conjunto e auxílio durante todo o mestrado.

Aos meus amigos de São Paulo que sempre estiveram presentes e me auxiliaram nos momentos de necessidades.

Aos meus amigos e à cidade de Lorena pela amizade e por me acolherem tão bem durante todos esses anos.

Ao Departamento de Engenharia Química – DEQUI, que possibilitou a realização do meu mestrado juntamente com o programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de Lorena.

Aos professores, amigos, funcionários, alunos e a todos da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, que me auxiliaram, principalmente aos integrantes do Laboratório de Processos de Separação, Laboratório de Absorção Atômica, Laboratório de Meio Ambiente, ETE, laboratórios da Graduação, laboratório de Química Fina e ao Departamento de Biotecnologia.

Aos colegas de laboratório, Ana Luísa, Camila e Glaydson, que estiveram presentes durante toda realização dos experimentos.

Aos funcionários e integrantes do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente – CEPEMA na cidade de Cubatão-SP, pela disponibilização da estrutura e equipamentos e pela ajuda prestada.

A todos do CESQ/DEQ-EPUSP pelas análises, esclarecimentos e apoio.

À empresa Golden Química do Brasil Ltda, por ter intermediado o contato com a empresa têxtil que forneceu o efluente.

À Matec Têxtil Ltda, por ter gentilmente fornecido o efluente têxtil.

À Pam-membranas, por ceder gentilmente as membranas utilizadas neste trabalho.

Aos meus amigos da Bahia que estiveram presentes nos momentos finais da dissertação.

A todos que, de certa forma, colaboraram pela realização dessa dissertação.

À CAPES pelo apoio financeiro na concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

ALVARENGA, R. N. **Tratamento de efluente têxtil através de processos redox e separação com membranas combinados.** 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

O processamento têxtil gera grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo valores elevados de carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os efluentes têxteis apresentam uma variação muito grande na sua composição devido aos vários tipos de corantes e produtos químicos utilizados e isto faz o seu tratamento ser um problema complexo. Devido a estas implicações, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis dentre os quais a combinação de processos oxidativos avançados, redutivo e separação por membranas. Os processos de separação por membranas têm sido cada vez mais aplicados para separação, purificação e concentração de constituintes industriais, principalmente pelo desenvolvimento e eficiência da técnica e redução de custos com o passar dos anos. O processo redutivo utilizando Fe^0 é bastante promissor, em função do custo relativamente baixo do ferro metálico e da sua elevada efetividade na degradação de contaminantes ambientais, sendo que após a oxidação do Fe^0 a íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estes íons podem ser aproveitados em sequência nos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os processos oxidativos avançados são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes. Os POAs são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$), que destroem inúmeros compostos de maneira rápida e pouco seletiva, quando comparado aos processos convencionais, conduzindo a mineralização parcial ou completa dos contaminantes. Com o objetivo de estudar o efeito destes processos na melhoria do efluente têxtil foi utilizado um efluente de uma indústria têxtil de grande porte do interior de São Paulo. Ao ser coletado, este efluente foi caracterizado e submetido à permeação por membranas de microfiltração (0,45 µm). Este tratamento possibilitou a redução de 37,7 % do COT e 40,9 % da Área Espectral (200-800 nm) em comparação com o efluente original. O efluente oriundo do tratamento com membranas foi submetido, através de planejamento de experimentos, aos processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton e foto-Fenton avançado (utilizando Fe^0) visando à melhoria para despejo ou reúso deste efluente. Na melhor condição de reação foi possível alcançar uma redução de aproximadamente 73,0 % em COT e 93,0 % em área espectral após uma hora de reação para os dois tipos de POAs. A combinação das tecnologias de membranas e processos oxidativos avançados mostrou-se extremamente positiva quanto à melhoria da deste efluente têxtil, possibilitando a redução em torno de 83,0 % do COT e 95,0 % da área espectral.

Palavras-chave: Efluente têxtil, Membranas, POA, foto-Fenton, foto-Fenton avançado, Fe^0.

ABSTRACT

ALVARENGA, R. N. **Treatment of textile wastewater by combination of redox and membrane separation processes.** 2009. 141 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

The textile manufacturing generates large amounts of highly polluting sewage containing high levels of organic load, color and chemical compounds toxic to human beings and to the environment. This textile wastewater has a great variation in its composition due to various types of dyes and chemicals used. All these considerations make the textile wastewater treatment a complex problem. Due to these implications, new technologies have been studied for degradation or immobilization of these compounds in textile wastewater among which the combination of advanced oxidative, reductive and separation with membranes processes. The separation processes with membranes have been increasingly applied for separation, purification and concentration of industrial components, mainly development in technology and efficient cost savings over the years. The reductive process using Fe^0 is very promising because of the relatively low cost of metallic iron and its high effectiveness in the degradation of environmental contaminants. After the oxidation of Fe^0 to Fe^{2+} and Fe^{3+} these ions can be used in sequence in the Advanced Oxidative Process (AOPs). The advanced oxidative process technologies are extremely effective for degradation of organic compounds with difficult degradation. It can be considered as a clean technology, because there is no formation of solid subproducts, neither the phase transfer of pollutants. The AOPs are based on the generation of highly oxidative radicals, particularly hydroxyl radical (HO•), which destroys many compounds to a rapid and low selective way compared with conventional process of treatment, leading to partial or complete mineralization of contaminants. A wastewater from a large textile industry in São Paulo was used in order to study the effect of these processes in the improvement of textile wastewater quality. Firstly, the wastewater was characterized and subjected to permeation by microfiltration membrane (0.45 µm). This treatment allowed a reduction of 37.7 % of TOC and 40.9 % of spectral area (200-800 nm) compared to the original wastewater. The wastewater from the treatment with membranes was subjected, through design of experiments, the advanced oxidative processes of the type photo-Fenton and advanced photo-Fenton (using Fe^0) aiming to improve the disposal or to reuse of wastewater. In the best experimental condition it was achieved a 73 % in TOC and 93 % in spectral area reduction after one hour of reaction for both types of AOPs. The membrane technologies and advanced oxidative combination process proved to be extremely positive on the textile wastewater quality improvement, resulting in a reduction of around 83 % of TOC and 95 % of spectral area.

Keywords: Textile wastewater, AOP, photo-Fenton, Advanced photo-Fenton, Fe^0.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição da água no mundo. 20

Figura 2 – Despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos. 35

Figura 3 - Processos oxidativos avançados e as diversas maneiras de obtenção de radicais hidroxila. 47

Figura 4 – Exemplos de processos oxidativos avançados utilizados industrialmente. 49

Figura 5 - Sequências simplificadas de reações envolvidas em processos oxidativos. 50

Figura 6 – Especiação dos complexos de Fe^{3+} em função do pH da solução aquosa (fração relativa à concentração total de $[Fe^{3+}]$ = 1 mmol L^{-1} , 25 °C) e coeficiente de absorção molar para as diferentes espécies. 53

Figura 7 – Estrutura do aquo-complexo $Fe(H_2O)_6^{3+}$. 56

Figura 8 – Filtração perpendicular e tangencial. 66

Figura 9 - Custo de membrana 1991-2003. 67

Figura 10 – Sistema de membranas utilizado na microfiltração. 82

Figura 11 – Espectro de transmitância da radiação UV-visível sob o poço de quartzo do foto-reator. 85

Figura 12 – Diagrama esquemático do reator fotoquímico. 85

Figura 13 – Sistema de foto-reação utilizado nos processos oxidativos avançados. 86

Figura 14 – Espectro de emissão de lâmpadas Philips HPLN HP. 87

Figura 15 – Aspecto visual do efluente têxtil bruto. 89

figura 16 – Permeabilidades hidráulica e do efluente bruto nas membranas de microfiltração. 91

Figura 17 – Variação do fluxo permeado no processo de microfiltração do eflunte têxtil (testes preliminares). 92

Figura 18 – Comparação das variáveis de resposta entre os efluentes bruto, permeado e concentrado. 93
Figura 19 – Espectros de absorção dos efluentes bruto, permeado e concentrado em suas respectivas diluições. 94
Figura 20 – Representação do processo com membranas e seu respectivo balanço de massa (testes preliminares). 95
Figura 21 – Comparação visual do efluente tratado por membranas durante testes preliminares (bruto, permeado e concentrado). 96
Figura 22 – Gráfico de Pareto para remoção de COT durante o processo foto-Fenton avançado (testes preliminares). 98
Figura 23 – Gráfico de Pareto para % remoção da área espectral para o processo foto-Fenton avançado (testes preliminares). 98
Figura 24 – Remoção do COT durante experimentos preliminares dos processos foto-Fenton avançado. 99
Figura 25 – Comparação das variáveis de resposta entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado pelo processo foto-Fenton avançado (resutlados do ensaio 5 – testes preliminares). 101
Figura 26 – Comparação visual entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado pelo processo foto-Fenton avançado (resutlados do ensaio 5 – testes preliminares). 101
Figura 27 – Variação do fluxo permeado no processo de microfiltração do eflunte têxtil (nova etapa de permeação). 103
Figura 28 – Representação do balanço de massa para a nova etapa de microfiltração. 103
Figura 29 – Gráficos de resíduos para remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 108

Figura 30 – Gráficos de resíduos para remoção da área espectral (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 108

Figura 31 – Curva de contorno para de remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 109

Figura 32 – Gráfico de superfície de resposta para de remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 110

Figura 33 – Curva de contorno para remoção da área espectral (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 110

Figura 34 – Superfície de resposta para remoção da área espectral (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 111

Figura 35 – Gráficos de resíduos para remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR). 115

Figura 36 – Gráficos de resíduos para remoção da área espectral (processo foto-Fenton, DCCR). 115

Figura 37 – Curva de contorno para remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR). 117

Figura 38 – Gráfico superfície de respsota para remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR). 117

Figura 39 – Curva de contorno para % remoção da área espectral (processo foto-Fenton, DCCR). 118

Figura 40 – Gráfico de curvas de contorno para remoção da área espectral (processo foto-Fenton, DCCR). 118

Figura 41 – Perfis de remoção de COT ao longo do tempo para o precesso foto-Fenton avançado. 119

Figura 42 – Perfis de remoção de COT ao longo do tempo para o precesso foto-Fenton. 120

Figura 43 – Perfis da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo para o precesso foto-Fenton avançado. 120

Figura 44 – Perfis da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo para o precesso foto-Fenton. 121

Figura 45 – Comparação entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado (resultados do ensaio 2 para o foto-Fenton avançado e ensaio 10 para foto-Fenton). 124

Figura 46 – Comparação visual entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado pelos processos em estudo. 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exigências para lançamento de efluentes líquidos têxteis – direto e indireto. 22

Tabela 2: Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações..... 26

Tabela 3 - Cargas dos despejos por etapa de processo. 37

Tabela 4 – Relação entre fibra, corante e emissão de poluente. 39

Tabela 5 – Faixas de remoções de alguns parâmetros para certos tipos de tratamentos de efluentes têxteis. 45

Tabela 6 - Áreas de aplicação dos processos oxidativos avançados. 48

Tabela 7 – Aplicações industriais dos processos Fenton/foto-Fenton. 59

Tabela 8 – Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações. 68

Tabela 9 - Aplicações de processos anaeróbios associados com membranas em escala piloto. 73

Tabela 10 - Padrões alemães de lançamento de efluentes. 79

Tabela 11 – Fatores com seus respectivos níveis para o planejamento fatorial completo 2^2 (testes preliminares para o processo foto-Fenton avançado). 83

Tabela 12 – Fatores com seus respectivos níveis para o delineamento composto central rotacional aplicado para os processos foto-Fenton avançado e foto-Fenton. 83

Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial compelto 2^2. 83

Tabela 14 – Matrizes do delineamento composto central rotacional para os processos foto-Fenton avançado e foto-Fenton. 84

Tabela 15 – Caracterização do efluente bruto 88

Tabela 16 – Caracterização e comparações do efluente tratado por membranas 93

Tabela 17 – Fatores com seus respectivos níveis para o planejamento de experimentos do processo foto-Fenton avançado (testes preliminares). 97

Tabela 18 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 aplicada no processo foto-Fenton avançado e suas respectivas variáveis de respostas (testes preliminares). 97
Tabela 19 – Valores dos índices de DFZ para o processo foto-Fenton avançado (testes preliminares). 100
Tabela 20 – Fatores com seus respectivos níveis para o delineamento composto central rotacional do processo foto-Fenton avançado. 104
Tabela 21 – Matriz do delineamento composto central rotacional aplicada no processo foto-Fenton avançado e suas respectivas variáveis de respostas. 105
Tabela 22 – Teste de significânica de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton avançado). 106
Tabela 23 – Teste de significânica de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de área espectral (processo foto-Fenton avançado). 106
Tabela 24 – ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 107
Tabela 25 – ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR). 107
Tabela 26 – Fatores com seus respectivos níveis para o delineamento composto central rotacional do processo foto-Fenton. 112
Tabela 27 – Matriz do delineamento composto central rotacional aplicado no processo foto-Fenton e suas respectivas variáveis de respostas. 113
Tabela 28 – Teste de significânica de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton). 113
Tabela 29 – Teste de significânica de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de área espectral (processo foto-Fenton). 113

Tabela 30 – ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR). 114

Tabela 31 – ANOVA para a variável de resposta remoção de área espectral (processo foto-Fenton, DCCR). 114

Tabela 32 – Valores DFZ e de Fe^{2+} no final das reações foto-Fenton avançado. 122

Tabela 33 – Valores DFZ e de Fe^{2+} no final das reações foto-Fenton. 122

Tabela 34 – Comparação entre os resultados obtidos nas condições ótimas de remoção de COT para os processos oxidativos estudados. 123

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO 17

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1. INDÚSTRIAS TÊXTEIS 19

2.2. ÁGUA UTILIZADA NOS PROCESSOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL 23

2.3. MATÉRIA-PRIMA TÊXTIL 24

2.4. PRODUTOS QUÍMICOS AUXILIARES 25

2.5. PROCESSO TÊXTIL 26

2.6. CORANTES 27

2.7. EFLUENTE TÊXTIL 33

2.8. TRATAMENTO DE EFLUENTES 41

2.8.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 45

2.8.2. APLICAÇÕES DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES 58

2.8.3. PROCESSOS REDUTIVOS 61

2.8.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS 64

2.8.5. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS COM MEMBRANAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL ... 71

3. OBJETIVOS 74

3.1. OBJETIVOS GERAIS 74

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 74

4. MATERIAIS E MÉTODOS 75

4.1. EFLUENTE 75

4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS 75

4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS 76

4.4. PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS 81

4.5. UTILIZAÇÃO DOS PROCESSOS FOTO-FENTON AVANÇADO E FOTO-FENTON 82

4.6. SISTEMA PARA REALIZAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: REATOR FOTOQUÍMICO *84*

4.7. ACTINOMETRIA *87*

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 88

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL EM ESTUDO *88*

5.2. TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR MEMBRANAS (TESTES PRELIMINARES) *90*

5.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE PERMEADO POR MEMBRANAS ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON AVANÇADO (TESTES PRELIMINARES) *96*

5.4. TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR MEMBRANAS (NOVA ETAPA DE PERMEAÇÃO) *102*

5.5. TRATAMENTO DO EFLUENTE PERMEADO POR MEMBRANAS ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON AVANÇADO (NOVOS LIMITES) *104*

5.6. TRATAMENTO DO EFLUENTE PERMEADO POR MEMBRANAS ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON *112*

5.7. ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS FOTO-FENTON AVANÇADO E FOTO-FENTON ESTUDADOS *119*

6. CONCLUSÕES 126

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 127

REFERÊNCIAS 128

1.INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira, sendo os estados de Santa Catarina e São Paulo os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil. O processo de beneficiamento têxtil gera emissões de poluentes sólidos, líquidos e gasosos. As emissões de poluentes líquidos causam a maior contaminação e modificação do ambiente e dependem do tipo de fibras processadas e dos produtos químicos empregados. Outros fatores que determinam a quantidade e a qualidade do efluente são as operações realizadas e a tecnologia aplicada em sua execução. As unidades têxteis são caracterizadas por requererem grandes quantidades de água, corantes e diversificados produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva. Este setor consome 15 % de toda a água destinada à indústria sendo um dos maiores produtores de efluentes líquidos. A maior parte da carga poluidora presente nestas águas ao final de todo o processo vem de contaminantes que são inerentes à matéria-prima têxtil. Estes efluentes líquidos geralmente são coloridos (mesmo com pequenas quantidades de corantes) tóxicos e não biodegradáveis.

Assim, visando minimizar o efeito danoso da emissão de efluentes têxteis e aumentar a possibilidade de reúso de águas de processo, diversos tratamentos físico-químicos estão sendo estudados, visando tanto a transformação de contaminantes em compostos seguros ou menos tóxicos, bem como a remoção destes. Neste caminho destacam-se os Processos de Separação por Membranas – um método promissor ao tratamento de efluente têxtil, os Processos Redutivos – com a utilização de ferro metálico que é um agente de elevado poder redutivo, baixo custo e fácil aquisição e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) – que são baseados na geração de radicais hidroxila podendo conduzir a produtos finais mineralizados.

Neste sentido, o enfoque principal deste trabalho foi estudar os efeitos da combinação destes tratamentos de separação, purificação e transformação química.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INDÚSTRIAS TÊXTEIS

O setor têxtil é uma das áreas de maior tradição dentro do segmento industrial, estando em posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e exercendo um papel importantíssimo no desenvolvimento de muitos países emergentes. No Brasil destaca-se entre os 24 setores de maior importância da atividade industrial, sendo os estados de Santa Catarina e São Paulo os maiores pólos têxteis em volume de produção do país (HASSEMER, 2006; HASSEMER; LAPOLLI; AMORIM, 2006; HASSEMER; SENS, 2002; TEXTILIA.NET, 2007).

O Brasil está entre os oito maiores fabricantes de tecidos do mundo e a indústria ocupa os primeiros lugares em faturamento e em empregos diretos (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005). Como país produtor de artigos têxteis o Brasil ocupa o 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos; o 2º lugar referente aos tecidos de malha e o 5º lugar em confeccionados, considerando informações fornecidas pelos países membros da ITMF (Federação Internacional de Manufaturas Têxteis), entidade que é formada por representantes dos principais países produtores, e outras fontes internacionais de informação (TEXTILIA.NET, 2007).

Os diferentes fatores que influenciam o custo para o uso da água em uma indústria são: a condição geográfica, a fonte de fornecimento, o nível de tecnologia, o processo de produção, o meio de administração do sistema e os sistemas de tratamento de efluente e de distribuição, podendo chegar a atingir 6 % do custo da produção (ALMATÓ; ESPUÑA; PUIGJANER, 1999).

De toda a água disponível no planeta, aproximadamente 97,5 % está na forma de oceanos e 2,5 % na forma de água doce donde destes 29,9 % está presente nos lençóis freáticos, 68,9 % no gelo e apenas 0,3 % na forma disponível conforme apresentado na figura 1 (SANIN, 1997).

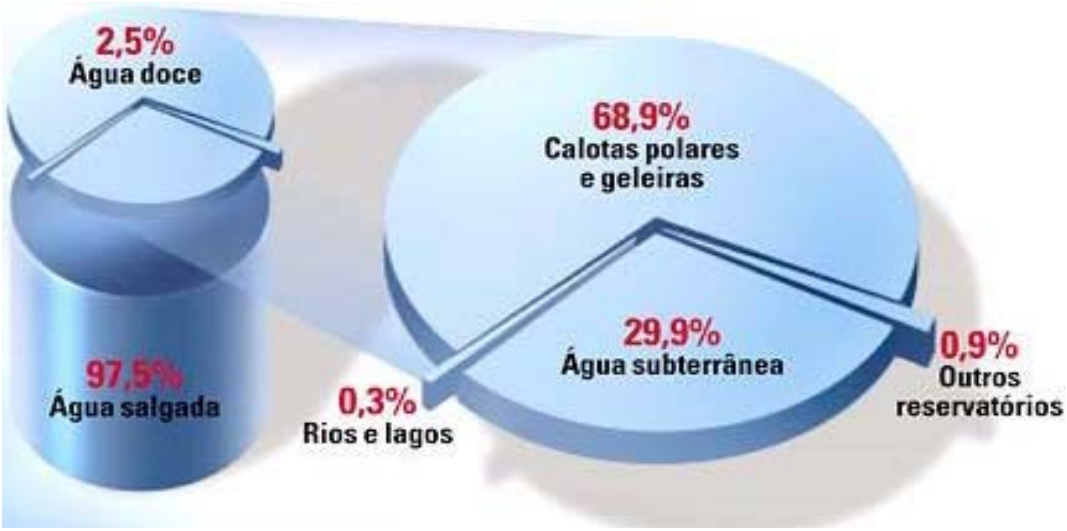

Figura 1 – Distribuição da água no mundo.

Fonte: SANIN, 1997.

Os processos industriais geram diferentes tipos de resíduos e efluentes na forma líquida, sólida e gasosa, que geralmente são descartados sem nenhum tratamento (BRESAOLA; CANTELLI, 2000). A poluição das águas está num ritmo muito mais assustador que a poluição da atmosfera, pois o número de compostos prejudiciais lançados nas águas é muito maior que o número de poluentes encontrados no ar (FELLENBERG, 1980).

Pela Lei Nº 9.984 de 17 de julho de 2000 foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA) que tem como missão regular o uso das águas dos rios e lagos da União e implementar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, a fim de garantir o uso

sustentável (evitando a poluição e o desperdício) e assegurando qualidade e quantidade de água para atuais e futuras gerações (ANA, 2007).

A cobrança pelo uso da água já foi instituída nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ) e Paraíba do Sul (São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro) e está atingindo produtores rurais. Os próximos a serem atingidos, segundo a Secretaria Estadual do Meio Ambiente, serão os consumidores abastecidos pelo Alto Tietê e esta cobrança deve começar em 2009. De acordo com a ANA, outras bacias que estão necessitando de cobrança pelo uso da água são: a bacia do rio Paranaíba (Distrito Federal, Goiás, Minas Gerais e Mato Grosso), do rio Doce (Minas Gerais e São Paulo), a do rio Grande (São Paulo e Minas Gerais) e a do São Francisco (Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Alagoas, Sergipe, Distrito Federal e Goiás) que já foi sancionada e a cobrança começará no segundo semestre de 2009 ou no mais tardar em 2010 (BATISTA, 2007; TEIXEIRA, 2007; VALOR ECONÔMICO, 2009; BATISTA, 2009).

A indústria têxtil é responsável pela poluição dos corpos d'água das regiões em que opera. Exigências impostas pela legislação e cobranças sociais foram acertando os valores limites dos parâmetros controlados para proteção do meio ambiente, sendo estes estabelecidos para cada indústria e diferindo segundo os países. Sistemas de gestão ambiental vêm sendo utilizados pelas empresas a fim de aumentar a sua produtividade, seja na redução dos custos, na eficiência das máquinas ou agregando alguma característica ao produto final valorizando-o no mercado e gerando a menor carga possível de resíduos (FREITAS, 2002).

A Companhia de Saneamento do estado de São Paulo (SABESP) faz previsões não muito animadoras e estima que já em 2010 a demanda de água será superior a capacidade hídrica dos mananciais do estado (KUNZ et al., 2002). Uma previsão feita para o ano 2020 estima que o consumo de água aumentará em 40 % e que se necessitará de 17 % adicionais para a produção alimentar a fim de satisfazer as necessidades da população em crescimento e

em 2050, 40 % da população humana estará vivendo em regiões de estresse hídrico (COSTA; BARROS JUNIOR, 2005).

No Brasil a Resolução Federal CONAMA nº 357/05 estabelece os padrões de qualidade e de lançamento de efluentes; considerando que a Legislação Estadual pode ser mais restritiva do que a Federal. No Estado de São Paulo têm-se como Legislação Estadual os Artigos 18 e 19A da CETESB (Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente). Na Tabela 1 são apresentadas algumas exigências para lançamento de efluentes têxteis de acordo com a Resolução Federal e também em alguns estados brasileiros.

Tabela 1 – Exigências para lançamento de efluentes líquidos têxteis – direto e indireto.

Parâmetro	**Unidade**	**Federal**	**Rio de Janeiro**	**São Paulo**	**Santa Catarina**	**Pernam-buco**
		Art. 21 Res. CONAMA N° 20	**Diretriz DZ-205**	**Art. 18 Dec. N° 8468**	**Art. 19 Dec. N° 14.250**	**Art. 29 Dec. N° 7.269**
pH		5,0-9,0		5,0-9,0	6,0-9,0	5,0-9,0
Temperatura	°C	< 40		< 40	< 40	< 40
Material Sedimentável	mL/L	1,0		1,0	< 1,0	< 1,0
Material Flutuante	mg/L	ausente				ausente
$DBO_{5,20}$	mg/L			60 (4)	60	
Red. $DBO_{5,20}$	%			80	80	
Carga ≤ 100 kg/d	%		70 (5)			
Carga > 100 kg/d	%		90 (5)			
DQO	mg/L		200 (6)			
P, total	mg/L				1,0 (1)	
$N\text{-}NH_4$	mg/L	5,0				
Fe	mg/L	15		15	15	
As	mg/L	0,5		0,2	0,1	
Ba	mg/L	5,0		5,0	5,0	
B	mg/L	5,0		5,0	5,0	
Cd	mg/L	0,2		0,2	0,1	
Pb	mg/L	0,5		0,5	0,5	
Cr VI	mg/L	0,5		0,1	0,1	
Cr III	mg/L	2,0				

continua

conclusão

Parâmetro	Unidade	Federal Art. 21 Res. CONAMA N° 20	Rio de Janeiro Diretriz DZ-205	São Paulo Art. 18 Dec. N° 8468	Santa Catarina Art. 19 Dec. N° 14.250	Pernam-buco Art. 29 Dec. N° 7.269
Cu	mg/L	1,0		1	0,5	
Cr total	mg/L			5	5	
Ni	mg/L	2,0		2	1	
Ag	mg/L	0,1		0,02	0,002	
Se	mg/L	0,05		0,05	0,002	
Zn	mg/L	5,0		5	1	
F^-	mg/L	10,0		10	10	
CN^-	mg/L	0,2		0,2	0,2	
SO_3^{2-}	mg/L	1,0				
S^{2-}	mg/L	1,0			1	
OG mineral	mg/L	50		100	20 (2) 30 (3)	
Fenóis	mg/L	0,5		0,5	0,2	
Tricloro-eteno	mg/L	1,0			1,0	
Tetracloro-eteno	mg/L	1,0			1,0	
Tetracloro-metano	mg/L	1,0			1,0	
Dicloro-eteno	mg/L	1,0			1,0	

(1) Limite máximo para lançamentos em trechos de corpos de água contribuintes de lagoas, lagunas e estuários.
(2) Óleos minerais.
(3) Óleos vegetais e gorduras animais.
(4) O valor da $DBO_{5,20}$ não deve ultrapassar 60 mg/L ou a redução deve ser de 80 %.
(5) A redução mínima de $DBO_{5,20}$ exigida depende da carga orgânica gerada.
(6) O valor de DQO vale somente para indústrias têxteis.

Fonte: CPRH, 2001.

2.2. ÁGUA UTILIZADA NOS PROCESSOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

As indústrias têxteis consomem enormes quantidades de água e produtos químicos, principalmente nos processos de tingimento e acabamento (ROBINSON et al., 2000). Segundo a Nike é estimado que a indústria de vestuário consome cerca de 182 milhões de litros de água por ano na cadeia de produção (PORTUGAL TÊXTIL, 2009). No Colour Index - CI (publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists) são encontrados mais de 8.000 produtos químicos utilizados

somente no processo de tingimento de tecidos e dentre eles encontram-se: corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (MISHRA; TRIPATHY, 1993; BANAT et al., 1996; JUANG et al., 1996; CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994).

Devido a esse grande consumo é inevitável a produção de um grande volume de resíduos (sólidos, gasosos e líquidos) com composição bastante diversificada, sendo utilizado para a determinação dos poluentes, parâmetros globais de análise tais como: COT (Carbono Orgânico Total), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) dentre outros (SANIN, 1997).

A utilização da água na indústria têxtil ocorre basicamente em todas as etapas, seja diretamente (lavagem, tingimento, amaciamento, transporte de produtos químicos etc.) ou indiretamente (resfriamento, aquecimento ou produção de vapor em caldeiras) (MARTINS, 1997). O consumo de água nos processos de acabamento é função do tipo de substrato têxtil e do próprio tipo de acabamento, sendo que a qualidade da água requerida para o tingimento é bem alta, o que limita a sua reutilização no próprio processo.

Por todos os motivos apresentados são crescentes as medidas para o tratamento de efluentes, principalmente quando é possível reciclar o efluente tratado. Este é um dos maiores desafios enfrentados pela indústria têxtil (KOUBA; PING, 1994) em que o reciclo, mesmo parcial, é uma forma bastante significativa de reduzir o problema da poluição ambiental. (CPRH, 2001).

2.3. MATÉRIA-PRIMA TÊXTIL

As fibras têxteis podem se dividir em dois grandes grupos denominados de fibras naturais (animais ou vegetais) e fibras sintéticas (polímeros naturais ou sintéticos). As naturais

mais utilizadas são baseadas em celulose (cadeias poliméricas lineares de glicose) e proteína (polímero complexo composto por diferentes aminoácidos); estando presentes na lã, seda, algodão e linho. As sintéticas são formadas por polímeros de alto grau de polimerização, sintetizados a partir de monômeros derivados do petróleo como o propileno e o orlon (acrilonitrila) sendo comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster, rayon, nylon e poliacrílico (MARTINS, 1997).

A indústria têxtil no Brasil modernizou-se e evoluiu com máquinas e equipamentos, contribuindo para o desenvolvimento e a inserção das fibras sintéticas com elevado grau de utilização, porém o algodão ainda continua sendo a mais utilizada.

Com a diversificação da matéria-prima gerou-se uma grande variedade de produtos finais, os quais exigem também muitos produtos auxiliares e constantes alterações de ordem operacional no processo têxtil (CARREIRA, 2006).

2.4. PRODUTOS QUÍMICOS AUXILIARES

Produto auxiliar pode ser definido como um produto químico, formulação ou preparação, que permite a condução mais eficiente do processamento têxtil, satisfazendo as propriedades pretendidas para o produto final tais como: peso, toque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiestática, antiencolhimento etc. (PERUZZO, 2003; HASSEMER, 2006).

A seleção destes produtos é função do sistema fibra-corante e do processo em si tendo como fatores relevantes a qualidade e o aspecto econômico. A aplicação destes produtos é uma prática comum tanto na estamparia quanto na tinturaria, utilizando-se desde os sais minerais até as resinas sintéticas como ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes

orgânicos e produtos orgânicos diversos (PERUZZO, 2003; HASSEMER, 2006). Na Tabela 2 são apresentados alguns auxiliares e suas aplicações no processamento têxtil.

Tabela 2 – Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações.

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de Sódio Sulfato de Sódio	Retardantes
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de Sódio Carbonato de Sódio	Controle de pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não iônicos	Amaciante, dispersante de corantes
Agentes Oxidantes	Peróxido de hidrogênio Nitrito de Sódio	Insolubilizantes de corantes na fibra após tingimento
Agentes Redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos, solubilizantes
Carreadores	Organoclorados	Aumenta a absorção (fixação)

Fonte: PERUZZO, 2003.

Em alguns casos, os tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), usados geralmente como auxiliares de tingimento ou suavizantes, são altamente resistentes à biodegradação, inibindo o poder oxidante das bactérias (FREY; SURIAN, 2000).

2.5. PROCESSO TÊXTIL

Os sistemas de produção têxtil são diversificados e essa variedade decorre do tipo de produto final que se deseja fabricar. Contudo, ainda é possível caracterizar o processo têxtil como um conjunto de operações (transformando o tecido cru em artigos brancos, tintos,

estampados e acabados) divididas em cinco etapas distintas: beneficiamento (produção das fibras), fiação (produção do fio), tecelagem e malharia (produção do tecido), acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção da roupa) (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Na fiação a matéria-prima é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Essas etapas são a seco, portanto não há geração de efluentes líquidos (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Na tecelagem os fios tintos ou crus são transformados em tecidos. Esta etapa também é a seco não ocorrendo geração de efluentes líquidos, mas a etapa posterior (desengomagem) é uma importante fonte geradora de efluentes líquidos poluidores (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

No acabamento os tecidos são tratados com o intuito de adquirirem características de toque, estabilidade dimensional, impermeabilidade etc., sendo dividido em (ARAÚJO; CASTRO, 1984):

- Tratamento prévio ou Preparação: eliminação de impurezas das fibras e melhoria da estrutura do material a fim de prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento.
- Tingimento: etapa na qual os materiais têxteis devem ser coloridos uniformemente.
- Estamparia: aplicação de um desenho colorido sobre o material têxtil.
- Acabamentos: operações que conferem características essenciais de aspecto, brilho, toque, caimento, amarrotamento, resistência etc.

2.6. CORANTES

Os corantes e pigmentos são compostos orgânicos intensamente coloridos cuja função é conferir cor quando aplicados em determinado material.

Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas. Por apresentarem pouca disponibilidade para os microorganismos, estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. Por outro lado, os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, em que são completamente ou parcialmente solúveis e se fixam de alguma forma em um substrato (materiais têxteis, papel, couro etc.) (ZOLLINGER, 1991). Devido a sua alta solubilidade, este tipo de corante está altamente disponível para os microorganismos, o que pode ser associado com sua elevada toxicidade (SOTTORIVA, 2002).

As principais características desejáveis nos corantes são a de serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento dos corantes sintéticos. Atualmente, todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos (CARREIRA, 2006).

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica e fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo. Devido à grande exigência do mercado, uma grande quantidade de corantes e pigmentos diferentes têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais aproximadamente 10.000 são produzidos e consumidos industrialmente, representando um consumo anual de cerca de $7x10^5$ toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (KUNZ et al., 2002; TANG; AN, 1995) sendo alguns destes altamente perigosos (ZHU et al., 2000; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Este grande número de corantes é justificado pela diversidade de fibras existentes, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas, e principalmente devido à grande demanda de novas cores e de corantes com maior capacidade de fixação e especificidade às fibras.

Corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos e muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química sendo alguns deles misturas de vários compostos. Por isso, a nomenclatura química dificilmente é utilizada preferindo-se usar os nomes comerciais.

Para identificação dos mesmos corantes comercializados com diferentes nomes utiliza-se o Colour Index, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos diferentes (EDWARDS, 2000). Os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com a classe química a que pertencem e com as aplicações a que se destinam (SALEM, 2006).

A molécula de corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo (estruturas aromáticas que absorvem luz visível gerando a cor) e o grupo funcional (estrutura responsável pela fixação do corante para dentro da fibra) (CORREIA; STEPHENSON; JUDD, 1994; DURÁN; MORAIS; FREIRE, 2000). Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, sendo estes classificados segundo sua fixação como, por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos.

Utilizando a estrutura química como critério de classificação os corantes podem ser subdivididos em várias classes, dentre as mais importantes podem ser citadas: azo (-N=N-), nitrofenol, nitrosofenol, trifenilmetano, antraquinona (C=O), metano (-CH=), ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina (ALMEIDA et al., 2004; GUARATINI; ZANONI, 2000).

O mecanismo de fixação de cada corante depende das características dos grupos funcionais, da estrutura dos corantes e das propriedades químicas e físicas da fibra a ser tingida (GUARATINI; ZANONI, 2000; SOUZA, 2006). Uma breve descrição de alguns dos vários tipos de corante e também uma descrição mais detalhada dos corantes dispersos é encontrada a seguir. O detalhamento apenas dos corantes dispersos é porque estes são os únicos corantes contidos no efluente de estudo e por isso necessitam de uma maior atenção.

Corantes Reativos

Os corantes reativos são altamente solúveis em água, contendo um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes a substratos têxteis (SOARES, 1998).

Corantes Azóicos ou "Azo"

Os corantes azóicos são compostos insolúveis em água caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio (-N=N-) presente em sua estrutura molecular (TANG; AN, 1995).

Corantes Ácidos

São corantes solúveis em água contribuindo para o baixo pH do efluente (entre 3,5 e 6,0) (HASSEMER, 2006).

Corantes Básicos ou Catiônicos

Os corantes básicos são solúveis em água, possuem cores brilhantes, mas têm baixa fixação. Dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima e quinolina (SOARES, 1998).

Corantes Diretos ou Substantivos

Estes são corantes aniônicos solúveis em água e diferem-se dos corantes ácidos e básicos porque apresentam alta afinidade por fibras celulósicas (SAUER, 2002).

Corantes "Vat" ou Índigo

Um dos corantes mais antigos obtidos de plantas do Mar Mediterrâneo. Sua principal característica é a presença do grupo cetona ou carbonil (C=O) o qual é reduzido para forma COH (HASSEMER, 2006).

Corantes ao Enxofre (Sulfurosos)

Uma característica principal desta classe é presença de enxofre na sua molécula. São corantes derivados de ácido tiossulfônico, insolúveis em água e aplicados após solubilização

com sulfeto, sulfito ou hidrossulfito de sódio que atuam como agente redutor (SOARES, 1998).

Corantes a Cuba

Também chamados de corantes à tina e de redução. Constituem uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides.

Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são pigmentos e, portanto, insolúveis em água, sendo denominados corantes não-iônicos de compostos orgânicos aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas, através de suspensão ou de uma dispersão de partículas microscópicas (entre 1 a 4 micrômetros).

Durante o processo de tingimento o corante sofre hidrólise e a forma original insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o substrato têxtil. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno e conhecido, pois influencia diretamente no processo e na qualidade da fixação sobre a fibra. Geralmente esse processo de fixação ocorre na presença de agentes dispersantes, que tem função de estabilizar a suspensão do corante e facilitar o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica.

Quase todos os corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias dos três principais tipos: aminobenzeno, aminoantraquinona e nitrodiarilaminas. Esta classe de corantes tem sido muito utilizada na tintura de fibras sintéticas tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila sendo os únicos corantes efetivos para tingimento de poliéster.

Poliéster é tinto com corantes dispersos em condições de ebulição da solução contendo agentes químicos auxiliares, como os chamados carreadores ou pelo aquecimento do banho por volta de 130 ºC, o qual necessita de uma pressão elevada (WILSON, 2001).

Em um simples processo de tingimento podem ser utilizados diversos tipos de corantes o que origina uma água residual muito complexa e com grande variabilidade. Os corantes que não são completamente esgotados e/ou fixados nas fibras serão removidos através das águas de lavagem após o tingimento e irão conferir cor no efluente final. A concentração de corante presente nos efluentes têxteis, proveniente dos processos de tingimento e estamparia, pode variar entre 10 e 25 mg/L (dependendo do tipo de corante e processo utilizado) e essa quantidade de corante perdida causa problemas ambientais (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000; RAMOS, 2002).

Em relação aos corantes é importante salientar que uns utilizam metal pesado em seu procedimento e muitos outros contêm metais pesados em sua composição, por exemplo, alguns corantes ao enxofre que utilizam o dicromato de potássio como oxidante geram cromo hexavalente (solúvel em água e muito tóxico) no despejo. Estudos junto à CETESB, levando em conta a DQO e a eficiência de diversos tipos de corantes, indicaram um grau potencial poluidor para estes na seguinte ordem: 1º - Corantes ao Enxofre, 2º - Corantes Azóicos, 3º - Corantes Reativos, 4º - Corantes Vat (Índigos), 5º - Corantes Diretos (MARTINS, 1997).

As maiores perdas acontecem quando se usam os corantes ao enxofre, os diretos e os reativos. Devido às exigências atuais os corantes estão cada vez mais resistentes dificultando a sua degradação e remoção dos efluentes têxteis.

Atualmente os fabricantes vêm sofrendo pressão com o intuito de desenvolverem corantes para serem aplicados utilizando a menor quantidade de produtos químicos auxiliares (principalmente sais) reduzindo, assim, os problemas ambientais associados aos efluentes da indústria têxtil (RAMOS, 2002).

Os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade (LEE; LIAW; LOU, 1999).

Quando lançados sem tratamento no corpo hídrico os corantes podem modificar o ecossistema diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, podendo ocasionar a alteração da atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (SOUZA, 2006; ZANONI; CARNEIRO, 2001). Entretanto, o maior problema é em relação à grande quantidade de corantes contendo a função azo que formam intermediários com efeitos carcinogênicos e mutagênicos (NAM; RENGANATHAN; TRATNYEK, 2001; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004) além de elevada resistência à degradação natural (GONÇALVES et al., 1999) como, por exemplo, os corantes derivados do benzeno e outros compostos aromáticos (KUNZ et al., 2002).

Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (KAO et al., 2001) e, devido ao efeito de acumulação, podem alcançar concentrações superiores à dose letal de alguns organismos como invertebrados e peixes. Além disso, pode-se observar efeitos em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALMEIDA et al., 2004). O contato dos corantes com as pessoas, dependendo do tempo e da forma, pode apresentar problemas de saúde como dermatites, asma e rinite (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

2.7. EFLUENTE TÊXTIL

O efluente gerado pela indústria têxtil varia de acordo com a moda, a tecnologia empregada nas etapas de fabricação e os processos, juntamente com reagentes químicos e maquinários utilizados. A primeira etapa para se propor tecnologias adequadas à redução da poluição é identificar os tipos genéricos de águas residuárias das várias operações de processamento empregada pela indústria. A extrema diversidade de matéria-prima e processos de produção dificulta a determinação das características dos efluentes. É necessário conhecer

o processo, as operações e as características de seus efluentes individuais para identificar a principal origem de poluição, sugerir uma estratégia de redução de poluição e avaliar a necessidade de sistema de tratamento de águas residuárias (FREITAS, 2002).

O efluente gerado pelos diversos processos têxteis é função direta do tipo de substrato têxtil que está sendo processado, dos corantes, do tipo de equipamento utilizado e da operação (contínua ou descontínua) diferenciando em relação de banho e esgotamento do corante (CUNHA, 2001). Portanto, pode-se observar uma variação enorme das características quantitativas e qualitativas dos efluentes líquidos (CPRH, 2001).

Os processos de lavagem, tingimento e acabamento são os principais responsáveis pela geração dos efluentes nas indústrias têxteis. Devido aos vários tipos de fibras, corantes, auxiliares e produtos de acabamento, esses processos geram efluentes de grande complexidade química apresentando frequentemente pH alcalino, cor intensa, elevadas vazões, alta condutividade (sais e auxiliares de tingimento), elevadas cargas orgânicas e presença de metais. Esses contaminantes geralmente estão presentes na forma solúvel (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998; CPRH, 2001; RAMOS, 2002).

A figura 2 apresenta um fluxograma de um processo fabril de algodão e fibra sintética, representando os pontos de emissão de efluentes e comprovando que, para se chegar a tecidos acabados, a indústria têxtil utiliza água em várias etapas de produção e diversificados produtos químicos gerando uma composição variada dos resíduos líquidos. Estes são captados e tratados em conjunto em uma estação de tratamento da indústria (LOPES, 1999).

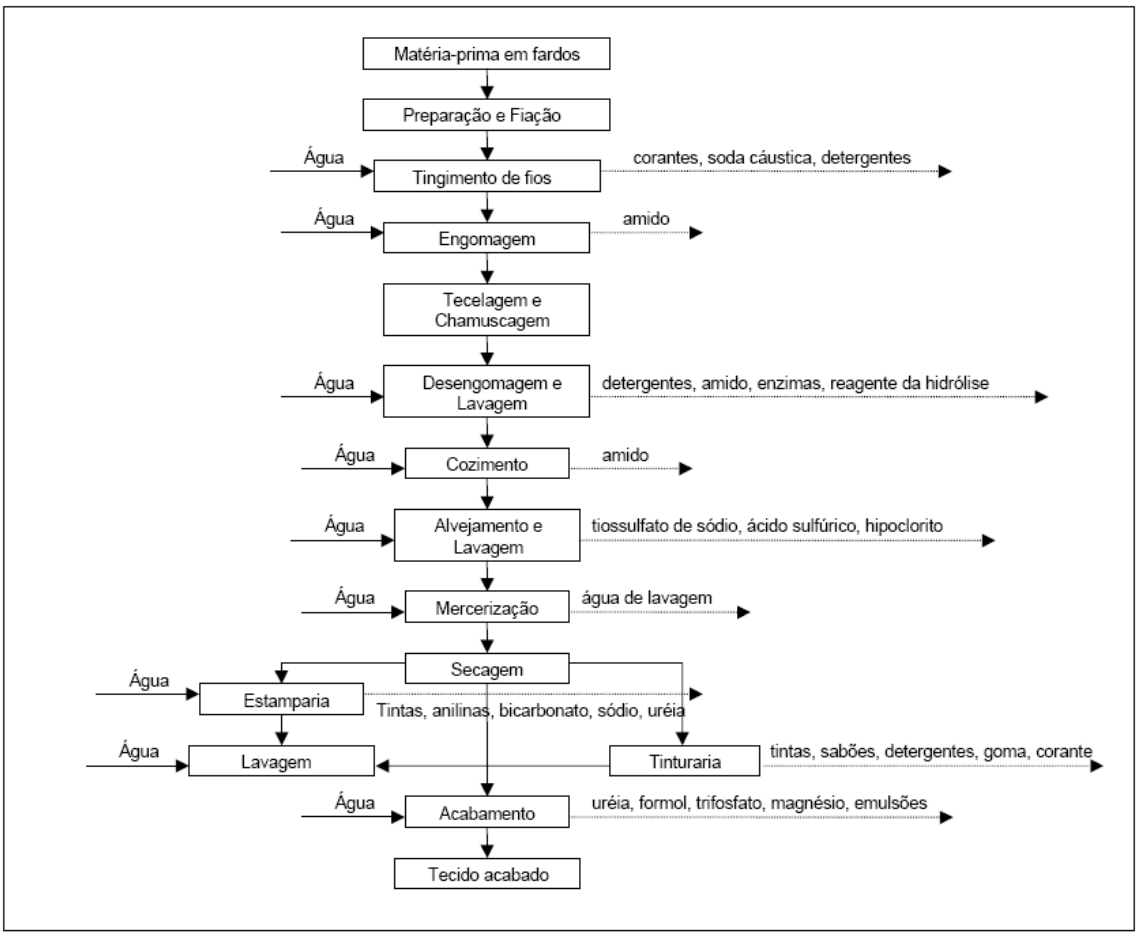

Figura 2 – Despejos provenientes do processamento de tecidos de algodão e sintéticos.

Fonte: LOPES, 1999.

Segundo a Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH, 2001) e Bitencourt (2002), a carga poluidora média dos efluentes líquidos pode ser classificada da seguinte maneira:

- Sólidos sedimentáveis (SS):

Os valores dos SS podem variar muito sendo dependente do tipo de: fibra, tecido, processo de beneficiamento aplicado, tratamento etc., com valores geralmente abaixo de 50 mg/L.

- Metais pesados:

A carga de metais pesados em efluentes têxteis é pequena quando aplicado o alto padrão técnico disponível hoje em dia. A presença destes metais, como citado anteriormente,

pode ser atribuída tanto às moléculas de corantes quanto à matéria-prima e aos produtos auxiliares envolvidos no processo de tingimento ou acabamento (PERES; ABRAHÃO, 1998).

- Hidrocarbonetos:

Provenientes da engomagem dos fios e/ou acabamento do tecido os hidrocarbonetos constituem uma carga importante dos efluentes têxteis.

- Compostos orgânicos halogenados:

Os compostos orgânicos halogenados medidos através do parâmetro AOX (compostos orgânicos halogenados adsorsíveis em carvão ativado) formam outra carga importante dos efluentes têxteis. Compõem uma gama de substâncias diferenciadas como hidrocarbonetos clorados, fenóis clorados (tóxicos), PVC, pigmentos verdes (não tóxicos) etc. As principais fontes destes no processo produtivo são o alvejamento, tingimento de fibras sintéticas e corantes reativos (contendo cloro).

- Detergentes e agentes tensoativos:

São substâncias utilizadas como detergentes para lavagem, agentes humidificantes, emulsificadores, agentes de correção no tingimento e agentes para aumentar a lisura e maciez do tecido sendo muitas destas não biodegradáveis. Os agentes tensoativos (detergentes, emulsionantes e dispersantes) podem ser os principais responsáveis pela toxicidade dos efluentes têxteis gerando a necessidade de um critério rigoroso na escolha dos mesmos, como por exemplo, as aminas quaternárias utilizadas em processos de amaciamento que são muito tóxicas e devem ser evitadas.

- Cor, Temperatura e pH:

Os efluentes têxteis podem apresentar alterações intensas na coloração (dependendo dos corantes e pigmentos utilizados), no pH e na temperatura (às vezes acima de 40 ºC). Normalmente os efluentes provenientes de um processo com algodão têm altos valores de pH (alcalino) enquanto que processos com lã mostram baixos valores de pH (ácido).

Essa caracterização do efluente apenas define as ordens de grandeza das características, pois a composição do efluente é dependente do processo e do tipo de fibra processada. A Tabela 3 mostra as quantidades de efluente em função do tipo de processo empregado.

Tabela 3 - Cargas dos despejos por etapa de processo.

Etapas do processo	**Volume (m^3/t)**	**DBO_5 (kg/t)**	**SST (kg/t)**	**SDT (kg/t)**	**pH**
Engomagem de fios	4,2	2,8	-	57	7,0-12,5
Desengomagem	22	58	30	53	7,0
Cozimento	100	53	22	65	10,0-13,0
Alvejamento	100	8	5	35	8,5-9,6
Mercerização	35	8	2,5	33	5,5-9,5
Tingimento	50	60	25	70	5,0-10,0
Estampagem	14	54	12	71	-

SST – Sólidos Suspensos Totais; SDT – Sólidos Dissolvidos Totais; t – tonelada de substrato têxtil.

Fonte: CPRH, 2001.

Algumas medidas de controle que as empresas têxteis podem tomar para otimizar seu processo e, por consequência direta, diminuir a geração de efluentes (economizando no tratamento e diminuindo os custos de produção) são citadas abaixo (CPRH, 2001):

- Controle da relação de banho: controlando adequadamente as dosagens dos produtos químicos diminui-se a carga de efluentes.

- Separação e recuperação das águas de resfriamento e lavagem: a recirculação das águas e o reaproveitamento de alguns produtos químicos devem constituir metas das empresas como um todo, pois representam uma grande economia e grande diminuição na geração de efluentes.

- Controle da umidade do produto têxtil: reaproveitando a água extraída do processo de centrifugação diminui-se o consumo de água e consequentemente o volume de efluentes gerados.

- Substituição dos ácidos orgânicos por inorgânicos: o ácido acético por ácido sulfúrico e escolher dispersantes, emulsionantes, igualizantes e outros produtos que apresentem menor DBO (ou DQO).

Martins (1997) afirma que 90 % dos produtos químicos aplicados no processamento têxtil são removidos do produto. Os banhos não completamente esgotados e os corantes não fixados às fibras constituem as maiores perdas.

Os efluentes de tingimento possuem de moderados a altos teores de sólidos solúveis e baixos teores de sólidos insolúveis. Eletrólitos, ácidos e álcalis usados no tingimento contribuem para a contaminação de sólidos totais. Os efluentes contendo corantes reativos possuem altos teores de sólidos dissolvidos devido à alta concentração de sais necessários no processo e aos altos valores de pH (entre 12 e 12,5) (SAUER, 2002). Na Tabela 4 apresenta-se a relação entre o tipo de fibra, o tipo de corante e a emissão de alguns poluentes.

Os efluentes líquidos gerados em processamento têxtil podem ser, geralmente, separados em quatro categorias: lavagem ou pré-tratamento, alvejamento, tingimento ou estamparia e acabamento especial (EPA, 1978).

Como a cor forte é a característica visual mais notória do efluente têxtil a descoloração tem sido parte integral do processo de tratamento destes efluentes. A cor, pelo menos do ponto de vista estético, é o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes existindo ainda a falta de entendimento sobre esse problema em muitos aspectos.

A remoção da cor do banho de lavagem, do ponto de vista ambiental, é um dos grandes problemas do setor têxtil estimando-se que 15 % da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação. Esse fato é alarmante uma vez que representa um lançamento de aproximadamente 1,20 tonelada por dia desta classe de compostos no meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à

incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Tabela 4 – Relação entre fibra, corante e emissão de poluente.

Corante	Descrição	Poluentes	Processo	Fixação (%)	Tipo de fibra
Ácido	compostos aniônicos aplicados em ácido aquoso	ácidos orgânicos, corantes por fixar, cor	esgotamento / contínuo	80 - 93	lã, nylon
Básico	compostos catiônicos solúveis em água	corantes por fixar, cor e agentes igualizadores	esgotamento	97 - 98	acrílica, poliéster
Direto	compostos aniônicos solúveis em água	solventes, corantes por fixar, cor, sais, agentes fixantes catiônicos, surfactantes, agentes igualizadores, produtos de acabamentos	esgotamento / contínuo	70 - 95	celulósica, proteína, poliamida
Disperso	compostos insolúveis em água usados em dispersão aquosa	ácidos orgânicos, carreadores, solventes, corantes por fixar, cor, fosfatos, lubrificantes, dispersantes, agentes igualizadores, produtos de acabamento	alta temperatura, esgotamento / contínuo	80 - 92	acrílica, poliéster, acetato e triacetato, poliamida
Reativo	compostos aniônicos solúveis em água (classe mais ampla)	solventes, cor, sais, solução alcalina, corantes por fixar, surfactantes, produtos de acabamento	esgotamento *Pad-batch* (frio) / contínuo	60 - 90	celulósica, proteína, poliamida

continua

conclusão

Corante	Descrição	Poluentes	Processo	Fixação (%)	Tipo de fibra
Sulfuroso	compostos orgânicos contendo enxofre ou sulfureto de sódio	cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, corantes por fixar	esgotamento / contínuo	60 - 70	celulósica
Cuba	compostos insolúveis em água	cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, corantes por fixar	esgotamento / contínuo	80 - 95	celulósica, proteíca (lã e seda)

Fonte: HASSEMER, 2006.

De acordo com Ciardelli, et al. (2000) para atender às exigências legislativas os efluentes têxteis são tratados geralmente através de processos físico-químicos ou, mais frequentemente, por plantas de lodo ativado enfrentando grandes dificuldades do tratamento devido à sua baixa biodegradabilidade. A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis se deve ao alto conteúdo de corantes, surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estrutura complexa (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999).

Neste sentido, novas possibilidades ao tratamento de efluentes têm sido exaustivamente estudadas, como é o caso de permeação por membranas, processos oxidativos avançados e recentemente processos redutivos.

Processos de Separação por Membranas (PSM) são métodos promissores ao tratamento de efluente têxtil, em que se podem recuperar produtos químicos sem modificar a pureza do sistema, ou seja, sem adição de qualquer outra substância (JOSHI; MUKHERJEE; THAKUR, 2001).

Processos oxidativos avançados são fundamentados na geração de radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) e vêm sendo utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes pois podem conduzir a produtos finais mineralizados (DEZOTTI, 2003).

Processos redutivos são fundamentados na utilização de ferro metálico (um agente de elevado poder redutivo, baixo custo e de fácil aquisição) que recentemente (década de 90) vem sendo relacionado com a degradação de vários compostos orgânicos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

No tratamento de efluentes têxteis podem-se utilizar também combinações de processos para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes. Segundo Gross et al. (1999), os custos dessas tecnologias são compensados parcialmente através da economia com a redução dos custos da água utilizada e o tratamento de efluentes.

2.8. TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de efluente têxtil, devido à alta intensidade de cor e grande concentração de contaminantes orgânicos, tem sido considerado uma das mais importantes categorias de controle da poluição da água (LEE; LIAW; LOU, 1999). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos empregados podem ser classificados, genericamente, como primários ou mecânicos, secundários ou biológicos e terciários ou físico-químicos e constituem aqueles empregados nas indústrias têxteis.

Na remoção de corantes pode-se considerar os processos de tratamento da seguinte maneira:

Químicos: são baseados na reação do corante com certa substância convertendo-o em substâncias menos prejudiciais ambientalmente;

Físicos: promovem a remoção do corante através de sua retenção por um meio adsorvente ou filtrante e;

Biológicos: utilizam a oxidação por meio de bactérias sob condições anaeróbias ou aeróbias.

O método mais utilizado pelas indústrias em geral para a descoloração de efluentes aquosos consiste em um pré-tratamento físico-químico seguido de tratamento biológico (sistema de lodos ativados). A oxidação biológica não é efetiva na remoção da cor de muitos tipos de efluentes, mas é utilizado devido à alta eficiência na redução da matéria orgânica (MISHRA; TRIPATHY, 1993; PEREIRA; FREIRE, 2005).

Durante as últimas décadas há um constante aumento dos custos para o tratamento de correntes de águas residuárias por conta das regulamentações mais rigorosas e das vantagens econômicas. As indústrias tendem a investir cada vez mais tempo e dinheiro no reúso, recuperação e reciclagem de efluentes têxteis. Com isso houve o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar a taxa de fluxo de águas residuárias de várias plantas que utilizam água nas suas atividades (JÖDICKE, 2001).

Alguns exemplos industriais fundamentados na reciclagem e recuperação são:

a) Reúso direto da água proveniente de processos não contaminados;

b) Tratamento de águas residuárias de um processo para reúso em outros;

c) Utilização da água de processos de alta qualidade para outros de menor qualidade, entre outros.

A qualidade e as características do efluente após o tratamento, bem como o custo e a disponibilidade de área e de tecnologia adequada influenciam na escolha do processo ou sequência de processos a serem utilizados para o tratamento (PERES; ABRAHÃO, 1998). A

seguir são citados alguns processos utilizados na indústria para a remoção de corantes em efluentes têxteis (NIGAN et al., 2001).

Tratamentos Físico-químicos

Para a redução das cargas de difícil decomposição utilizam-se técnicas físico-químicas que podem ocorrer em três etapas distintas: coagulação, floculação e separação das fases líquida e sólida.

Os processos de tratamento de efluentes fundamentados em coagulação-floculação-decantação apresentam elevada eficiência na remoção de material em suspensão coloidal e particulado, mas a remoção de cor não atinge valores muito altos de remoção (Tabela 5), necessitando assim, de outros processos de maior eficiência como tratamento complementar.

Tratamentos Físicos

A caracterização dos processos físicos se dá pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (extração por solventes e adsorção), além da separação molecular utilizando membranas seletivas (microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (RODRIGUES, 2001).

Processos Biológicos

Os processos biológicos são, sem dúvida, os mais utilizados pelas indústrias devido a sua eficiência e a possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes. Estes são processos baseados na nutrição de microorganismos pelo substrato a ser tratado e como resultado da sua versatilidade, podem ser usados para uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Normalmente a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente sistema de lodos ativados. Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes ao tratamento biológico (Tabela 5) principalmente hoje em dia em que os corantes são desenvolvidos para serem mais resistentes tanto a suor, lavagens etc. o que necessariamente implica a liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos; além desse tratamento geralmente ocorrer a baixas taxas e gerar grande quantidade de lodo (KANG; LIAO; PO, 2000; RAMIREZ et al., 2009)

Tratamento Químico

Tratamento utilizado em associação a um outro tipo de tratamento (físico ou biológico) (KARRER; RYHINER; HEINZLE, 1997). Dentre os processos químicos citam-se: a destruição eletroquímica, a incineração e a precipitação sendo que o último promove somente uma mudança de fase do composto e não elimina completamente o problema ambiental. Já a incineração pode levar à formação de compostos mais tóxicos e é um tratamento caro (FREIRE et al., 2000).

O tratamento de efluentes através de processos associados (químico e biológico) apresenta maior vantagem em relação à aplicação dos processos isolados (CHEN et al., 2002). O segredo para a eficiência desses processos é a seleção de tratamentos que se complementem.

As mais novas pesquisas em tratamento de efluentes têxteis têm sido focalizadas em buscar alternativas mais eficientes para a remoção de cor e de compostos recalcitrantes. A aplicação de processos fotoquímicos a escala industrial no tratamento de efluentes e na degradação de poluentes orgânicos está em largo desenvolvimento.

A Tabela 5 mostra a faixa de remoção de alguns parâmetros de controle (DBO, DQO etc.) em relação ao tipo de tratamento de efluente têxtil utilizado.

Tabela 5 – Faixas de remoções de alguns parâmetros para certos tipos de tratamentos de efluentes têxteis.

Tratamento	Tipo de operação	Faixa de remoção (%)				
		DBO	DQO	SST	O e G	Cor
Tratamento primário	Gradeamento	0-5	-	5,0 - 20	-	-
	Equalização	0 - 20	-	-	-	-
	Neutralização	-	-	-	-	-
	Coagulação química	40 - 70	40 - 70	30 - 90	90 - 97	0 - 20
	Flotação	30 - 50	20 - 40	50 - 60	90 - 98	-
Tratamento secundário	Lodo ativado convencional e clarificação	70 - 95	50 -70	85 - 95	0 – 15	20 % de remoção da cor na unidade de tratamento biológico
	Aeração prolongada e clarificação	70 - 94	50 -70	85 - 95	0 – 15	
	Lagoa aerada e clarificação	60 - 90	45 - 60	85 - 95	0 – 10	
	Lagoa aeróbia	50 - 80	35 - 60	50 - 80	0 – 10	
	Filtro biológico	40 - 70	20 - 40	-	-	
Tratamento terciário	Coagulação química	40 - 70	40 - 70	30 - 90	90 - 97	0 - 70
	Filtração em meio misto	25 - 40	25 - 40	80	-	-
	Adsorção - carvão ativado	25 - 40	25 - 60	25 - 40	-	80 - 90
	Cloração	0 - 5	0 - 5	-	0 – 5	0 - 5
	Ozonização	-	30 - 40	50 - 70	-	70 - 80
Tratamento avançado	Irrigação "spray"	90 - 95	80 - 90	95 - 98	-	-
	Evaporação	98 - 99	95 - 98	99	-	-
	Osmose reversa	95 - 99	90 - 95	95 - 98	-	-

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; SST – Sólidos Suspensos Totais; O e G – Óleos e Gorduras.

Fonte: Peres e Abrahão, 1998.

2.8.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Constantes buscas por tecnologias limpas e extremamente eficientes tendo alto poder de destruição de poluentes e o menor custo possível estão sendo desenvolvidas devido às legislações de qualidade de despejo de efluentes cada vez mais rigorosas.

A oxidação química é um processo geralmente lento, pois elétrons são removidos de uma substância aumentando seu estado de oxidação. Por causa dos compostos de difícil

biodegradabilidade muitos estudos sobre os processos de oxidação avançados para tratamento desses compostos presentes em águas, solo e efluentes industriais têm sido desenvolvidos (BALCIOGLU; ÖTKER, 2003; RODRIGUEZ et al., 2002; OTURAN et al., 2001).

Estes processos são extremamente eficientes para destruição de tais compostos e principalmente quando presentes em baixas concentrações. Por não formarem subprodutos sólidos e nem transferirem os poluentes de fase podem ser considerados processos limpos (DEZOTTI, 2003) sendo esta a grande vantagem desses processos (HIGARASHI et al., 2000).

Os processos oxidativos avançados são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$), um poderoso agente oxidante (E = 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio – EPH), extremamente reativo (de vida curta, com tempo de vida dependente do meio reacional) e baixa seletividade, apresentando reações em cadeia (OPPENLÄNDER, 2003).

O radical hidroxila transforma muitas substâncias recalcitrantes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis e muitas vezes levam à total mineralização (apresentando como produtos finais o CO_2, H_2O e íons inorgânicos) (FIGAWA, 1997; HIGARASHI et al., 2000).

As variações dos processos oxidativos avançados distinguem-se pelo oxidante empregado (geralmente O_3, H_2O_2 ou O_2) e pelos processos utilizados para a sua ativação, podendo ser por via biológica, fotolítica, catalítica, fotocatalítica e térmica. O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de reação bastante elevadas.

Os processos oxidativos avançados estão divididos em dois grupos: os homogêneos que ocorrem em uma única fase envolvendo reações com H_2O_2 e/ou luz ultravioleta e os heterogêneos que ocorrem com mais de uma fase e envolvem reações com óxidos ou metais foto-ativos.

O processo oxidativo avançado heterogêneo (por causa da utilização de semicondutores em solução) necessita, ao final, de um processo de remoção de partículas elevando o custo da aplicação (HU; YUAN, 2005). Por outro lado, quando imobilizados, estes apresentam perdas sensíveis de eficiência (CHIRON et al., 1999).

A versatilidade dos processos oxidativos avançados é que os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de diferentes caminhos como mostra a figura 3. A eficiência de um processo oxidativo avançado está intimamente ligada a geração de radicais hidroxila, entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis necessitando serem gerados *in situ* (ESPLUGAS et al., 2002).

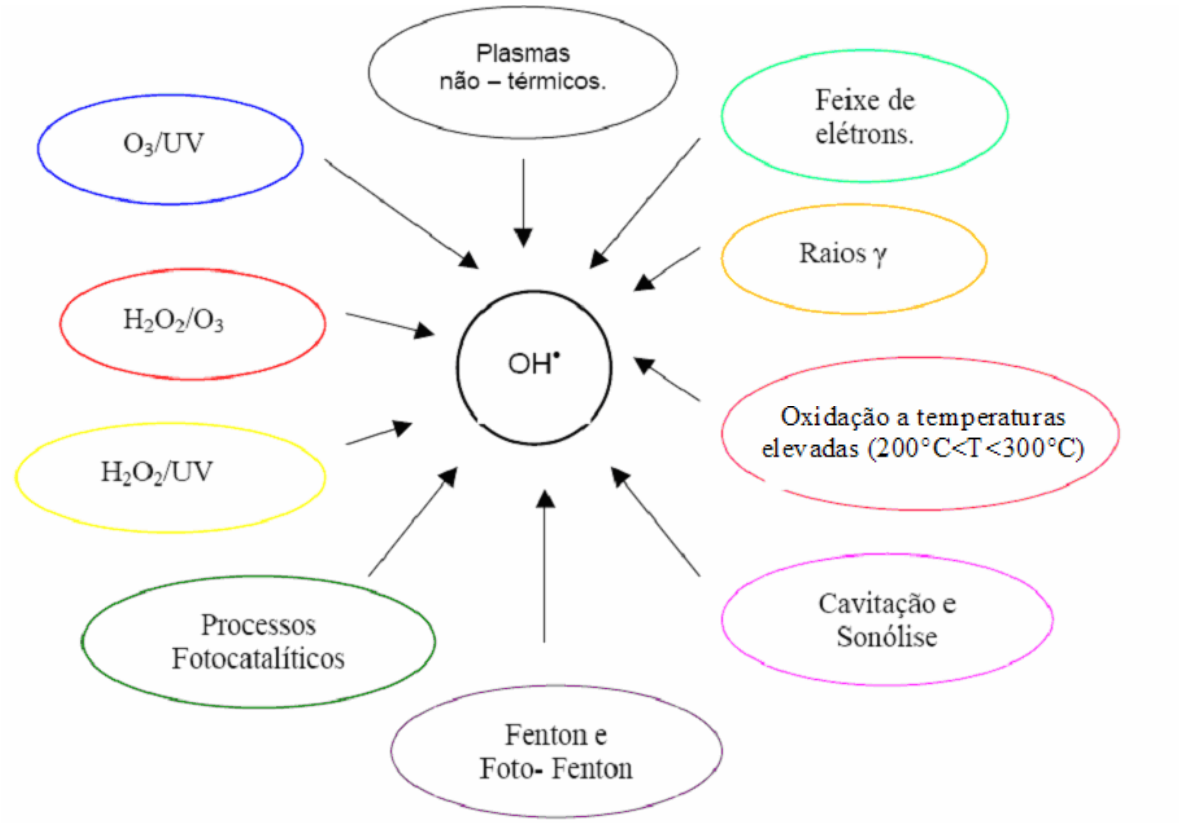

Figura 3 - Processos oxidativos avançados e as diversas maneiras de obtenção de radicais hidroxila.

Fonte: DEZOTTI, 2003.

Os processos oxidativos avançados podem ser empregados isoladamente ou combinados. Isoladamente, é necessário oxidar completamente o poluente de forma a torná-lo

inofensivo do ponto de vista ambiental, mas combinado visa transformar o poluente em substâncias biologicamente degradáveis ou mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos. São empregados isoladamente para a remoção de substâncias pouco contaminadas, já no caso de efluentes com grau de poluição elevado ou complexo aplica-se combinado, reduzindo os gastos (FIGAWA, 1997; KUNZ et al., 2002). Na Tabela 6 apresentam-se áreas de aplicação dos processos oxidativos avançados.

Tabela 6 - Áreas de aplicação dos processos oxidativos avançados.

Substância nociva	**Lençol freático contaminado**	**Efluentes de processos e de indústrias**	**Água de infiltração**
Compostos orgânicos, halogenados voláteis, adsorventes de organohalogenados BTEX-aromáticos	Resíduos provenientes da indústria: química, metalúrgica, elétrica, gráfica, de tintas; Indústrias em geral.	Indústria: química, metalúrgica, gráfica, de material elétrico, de tintas; Indústrias em geral.	Aterros sanitários.
Carvão ativado pulverizado, fenol	Usinas de gás, refinação de carvão.	Usinas de gás, refinação de carvão.	
TNT	Resíduos provenientes de: fábricas de munição, áreas de treinamento militar.	Fábrica de munição.	
Defensivos agrícolas	Estações ferroviárias, agricultura.	Indústria química.	
DQO/COT		Indústria: química, farmacêutica, eletrônica, de cosméticos. Indústrias em geral. Lavagem de automóveis e lavanderias.	Aterros sanitários.
Formadores de complexos, cianetos		Indústria: química, metalúrgica e eletro/eletrônica.	
Tintas		Indústria: têxtil (lavanderias), papel/celulose, couro, cosméticos.	
Odor, ar e efluentes		Indústria: couro, papel/celulose. Água proveniente de lavadores de gás.	

Fonte: HASSEMER, 2006.

As estações de tratamento de efluentes estão utilizando cada vez mais radiação ultravioleta para a desinfecção de efluentes municipais. Como o cloro está com exigências mais estreitas sobre o seu despejo no meio ambiente os municípios estão optando por utilizar UV, evitando o alto custo da instalação de plantas de descoloração, os problemas de geração de derivados clorados e o baixo poder oxidante, eliminando totalmente sua utilização. Sistemas UV além de um excelente custo/benefício podem, ainda, ser aplicados em efluentes primários, secundários e terciários (OLIVEIRA, 2004).

Grandes esforços têm sido realizados a fim de encontrar técnicas envolvendo a combinação de UV e alguns oxidantes poderosos como alternativa promissora para a efetiva remoção da cor e de compostos recalcitrantes não gerando lodo químico e, na maioria das vezes, reduzindo a toxicidade da água (OLIVEIRA, 2004).

Na figura 4 são apresentados exemplos de processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes e na figura 5 as principais reações envolvidas.

<table>
<tr><th>INICIAÇÃO / OXIDANTE</th><th>SEM</th><th>BIOLÓGICA</th><th colspan="2">FOTOLÍTICA / CATALÍTICA / FOTOCATALÍTICA</th><th>TÉRMICA</th></tr>
<tr><td>OXIGÊNIO
O_2</td><td>O_2</td><td>O_2</td><td colspan="2">1: O_2 - TiO_2 - UV</td><td>O_2 - $\Delta T, \Delta p$ a)</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td>2: O_2 - UV</td><td>O_3 - Me - $\Delta T, \Delta p$ b)</td><td></td></tr>
<tr><td>PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
H_2O_2</td><td rowspan="2">H_2O_2
6: O_3/H_2O_2 e)
O_3</td><td>H_2O_2</td><td>3: H_2O_2 - UV</td><td>4: H_2O_2 - Fe^{2+} c)</td><td rowspan="2">H_2O_2 - ΔT</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="2">5: H_2O_2 - Fe^{2+}/Fe^{3+} - Uv d)</td></tr>
<tr><td>OZÔNIO
O_3</td><td></td><td colspan="2">7: H_2O_2 - O_3 - UV</td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td>8: O_3 - UV</td><td>O_3 - AC f)</td><td></td></tr>
<tr><td>SEM</td><td></td><td></td><td colspan="2">9: H_2O - VUV g)</td><td></td></tr>
</table>

NOTAS: Os números de 1 a 9 se referem às reações apresentadas na figura 5.
a) Oxidação a altas temperaturas, entre 220°C e 300°C ou oxidação úmida em condições supercríticas a DT>374°C, Dp>221bar; b) oxidação em presença de metais Fe^0/Ni^0 ou Zn^0/Ni^0 ou catálise heterogênea com metais Me = Cu, Ag, Au/Ag; c) reação de Fenton a pH<5; d) reação foto-Fenton, irradiação na faixa UV-B/VIS; e) mistura de oxidantes O_3/H_2O_2, chamada PEROXÔNIO; f) ozonização com carvão ativado (AC) em leito fixo; g) fotólise da água pelo UV-vácuo.

Figura 4 – Exemplos de processos oxidativos avançados utilizados industrialmente.
Fonte: OPPENLÄNDER, 2003.

1: $TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2\ (h_{vb}^+ + e_{cb}^-)$	$h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + {}^{\bullet}OH$ $e_{cb}^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^-$
2: $R\text{-}X + hv \rightarrow X^{\bullet} + R^{\bullet}/R^{\bullet} + {}^{\bullet}O_2^{\bullet} \rightarrow R\text{-}O\text{-}O^{\bullet} \rightarrow$ produtos de oxidação	
3: $H_2O_2 + hv \rightarrow H_2O_2^* \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH$	
4: $Fe_2^+ + H_2O_2 \rightarrow HO^- + {}^{\bullet}OH + Fe_3^+/Fe_3^+ + H_2O_2 \rightarrow Fe_2^+ + H^+ + HO_2^{\bullet}$	
5: $Fe_2^+ + H_2O_2 \rightarrow HO^- + {}^{\bullet}OH + Fe_3^+/Fe_3^+ + H_2O \rightarrow Fe_2^+ + H^+ + {}^{\bullet}OH$	
6: $H_2O_2 \leftrightarrows H^+ + HO_2^-/HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_3^{\bullet-}/O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow O_2 + {}^{\bullet}OH$	
7: seqüência das reações 3, 6 e 8	
8: $O_3 + hv \rightarrow O_3^* \rightarrow {}^1O_2 + O(^1D)/O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH$	
9: $H_2O + hv(<190\ nm) \rightarrow H_2O^* \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH + H^+ + e_{aq}^-$	

Figura 5 - Sequências simplificadas de reações envolvidas em processos oxidativos.

Fonte: OPPENLÄNDER, 2003.

Processo Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados, o sistema Fenton destaca-se como uma alternativa bastante promissora sendo uma das mais investigadas (OLIVEIRA, 2004).

A geração do radical hidroxila nesse processo é feita através da reação entre a decomposição do H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} (Equação 1) (RAMIREZ et al., 2009).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \qquad k = 51\text{-}100\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (1)$$

Na ausência do substrato o radical hidroxila pode oxidar outro íon Fe^{2+} como na Equação 2 (RAMIREZ et al., 2009):

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad k = 3\text{-}4{,}3 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (2)$$

É importante lembrar que as espécies de ferro (Fe^{2+}, Fe^{3+}) em solução aquosa existem como aquo-complexos e com o intuito de simplificação do texto foram omitidas as águas de hidratação das reações apresentadas.

Os íons Fe^{3+} formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 (dependendo do pH) formando também íons Fe^{2+} e radicais conforme as equações 3-7. Embora possível, a velocidade inicial desta reação é menor, mas a remoção global dos poluentes orgânicos é indiferente (NOGUEIRA et al., 2007; RAMIREZ et al., 2009).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^+ \qquad k = 0{,}001\text{-}0{,}01\ M^{-1}s^{-1} \qquad (3)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \qquad (4)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \qquad k = 1{,}3 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (5)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad k = 1{,}2 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (6)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k = 1{,}2\text{-}4{,}5 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (7)$$

O H_2O_2 também pode atuar como sequestrador de radical hidroxila formando o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) que é um agente com menor potencial de redução (E^0 = 1,42 V versus EPH) e também podem reagir com íons ferro (Equações 5 e 6), prejudicando a reação de degradação.

Isto ocorre com excesso de H_2O_2 pois, neste caso, a concentração de íons Fe^{2+} no meio reacional é baixa em relação à de íons Fe^{3+}, já que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 3) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 1).

Esse efeito negativo de excesso de H_2O_2 foi constatado na degradação de herbicidas e efluentes demandando uma atenção maior em relação à concentração a ser utilizada (NOGUEIRA et al., 2007).

Nas equações (8) e (9) são apresentadas as reações de oxidação de composto oxidável genérico, em que através da abstração de hidrogênio pelos radicais hidroxila há a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio formando radicais peróxidos (intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2, H_2O e sais inorgânicos) (NOGUEIRA et al., 2007).

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \qquad (8)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \qquad (9)$$

Toda essa sequência de equações (1) a (7) compõe o esquema cinético de reação Fenton, contudo, Walling (1975) propôs uma reação simplificada do sistema reativo (Equação 10).

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^{+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (10)$$

Essa equação (10) sugere a presença de íons H^{+} para a decomposição do H_2O_2, indicando a necessidade de um meio ácido para a produção máxima de radicais hidroxila. Esse é o principal inconveniente do processo, pois é necessário ajustar o pH do efluente antes do tratamento {máxima eficiência devido a formação dos complexos $FeOH^{2+}$ com alta fração molar, [figura 6, Teixeira (2008) (informação pessoal)[1]]} e após o mesmo para neutralização e posterior descarte nos corpos d´água.

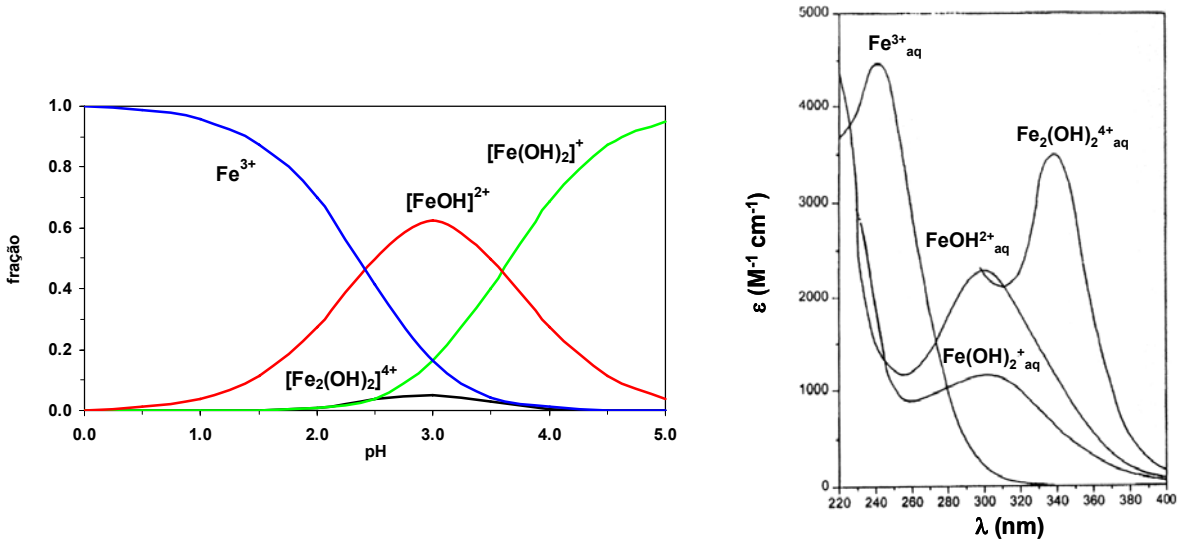

Figura 6 – Especiação dos complexos de Fe^{3+} em função do pH da solução aquosa (fração relativa à concentração total de $[Fe^{3+}]$ = 1 mmol L^{-1}, 25°C) e coeficiente de absorção molar para as diferentes espécies.

[1]Teixeira, A. C. S. C. Notas da aula 6 do curso Engenharia de processos oxidativos fotoquímicos para tratamento de efluentes industriais, 2008.

O pH afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos exercendo uma grande influência na eficiência da reação Fenton (SEDLAK; ANDREN, 1991; LIN; PENG, 1995) sendo que o valor ótimo do pH está entre 2,5 e 3,0 (NOGUEIRA et al., 2007).

Valores superiores a 3 podem acarretar na formação e precipitação de oxi-hidróxidos férricos $Fe(OH)_3$ (PÉREZ et al., 2002a e 2002b; NEYENS; BAYENS, 2003). Para valores de pH superiores a 5 há a diminuição da remoção de DQO através da decomposição do H_2O_2 e também pelo consumo do reagente ferro com a formação de hidroxicomplexos ferrosos (KANG; HWANG, 2000).

Valores de pH abaixo de 2,5, apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, também diminuem a velocidade de degradação, pois H^+ em altas concentrações podem sequestrar radicais hidroxila – equação 11 (NOGUEIRA et al., 2007; KUŠIĆ; BOŽIĆ; KOPRIVANAC, 2007):

$$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \qquad k = 7 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (11)$$

Algumas soluções para superar a limitação em relação ao pH estão sendo estudadas, como a utilização de complexos de ferro visando a estabilização dos valores de pH próximos da neutralidade (Fenton modificado), e também a imobilização do ferro em membranas (SOUZA, 2006; NOGUEIRA et al., 2007).

A reação de Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação devido ao caráter coagulante dos íons ferro. Por isso, frequentemente o processo de oxidação avançada Fenton é composto de quatro estágios: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação, sendo os compostos orgânicos removidos nas etapas de oxidação e coagulação (KANG; HWANG, 2000).

Na reação de Fenton a mineralização dos recalcitrantes pode ser incompleta, pois a matéria orgânica pode ser transformada em alguns intermediários resistentes às posteriores reações de oxidação. Essa parcial mineralização acontece por causa da complexação desses intermediários com íons Fe^{3+} e/ou outras combinações, competindo por radicais hidroxila (CRUZ, 2000).

Barbeni e colaboradores (1987 apud NOGUEIRA et al., 2007) desenvolveram um dos primeiros trabalhos envolvendo a oxidação de compostos orgânicos visando o tratamento de águas por reação de Fenton estudando a degradação de clorofenóis (NOGUEIRA et al., 2007). A aplicabilidade do processo para o tratamento de efluentes de plantas industriais do ramo têxtil (RODRIGUEZ et al., 2002; KANG; HWANG, 2000; PÉREZ et al., 2002a; KANG; LIAO; CHEN, 2002), papeleiro (TORRADES et al., 2003; HELMY et al., 2003; PÉREZ et al., 2002b), farmacêutico (MARTINEZ et al., 2003), revelação de placas de raios-X (STALIKAS et al., 2001), áreas contaminadas com resíduos de combustíveis (TIBURIUS et al., 2005) e contaminantes em solução aquosas (MALETZKY; BAUER, 1998; OTURAN et al., 2001), dentre outros, é devido à simplicidade de sua aplicação, já que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes não requerendo nenhum reagente ou equipamento especiais e

sendo aplicado a um grande número de compostos, destacando ainda, que o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (BIGDA, 1995).

Portanto, o reagente de Fenton apresenta baixo custo, favorece a formação de radicais hidroxila, é um forte poder oxidante além de possibilitar tratamento *in situ*, sua principal vantagem sobre os demais processos (OLIVEIRA, 2004).

Desde então diversos trabalhos comprovam a aplicabilidade do sistema na degradação de diferentes substâncias orgânicas. Alguns estudos sugerem, além da hidroxila, outros agentes oxidantes como os intermediários de ferro de alta valência FeO^{3+} (Fe(V)) e o íon ferril, FeO^{2+} (Fe(IV)) (BOSSMANN et al., 1998; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA et al., 2007).

A eficiência do processo Fenton é dependente das condições dos reagentes (relações entre $[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2O_2]$) e das características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos).

Processo foto-Fenton

O sistema Fenton, apesar de ser simples e eficiente para a descoloração de corantes reativos, tem a sua capacidade de mineralização bastante reduzida em relação ao processo Fenton (GUTOWSKA; KALUZNA-CZAPLINSKA; JOZ'WIAK, 2006). Araújo (2002) atingiu remoções de 94,5 % para o método ADMI (desenvolvido pela American Dye Manufactures Institute) ($[Fe^{2+}]$ = 17,0 mg/L) e de 98,9 % para absorbância ($[Fe^{2+}]$ = 35 mg/L), porém apenas 36,8 % para Carbono Orgânico Dissolvido ($[Fe^{2+}]$ = 211 mg/L) a 30°C, pH = 3, concentração de corante de 100 mg/L, concentração de H_2O_2 de 300 mg/L em 1 hora de reação. As concentrações de Fe^{2+} foram diferentes para cada resultado devido às interferências provocadas na cor pelo excesso de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} presentes no meio reacional

sendo apresentados os melhores obtidos pelo autor utilizando concentração de corante de 100 mg/L e de H_2O_2 de 300 mg/L.

Para contornar esse problema é possível fazer o emprego de radiação (UV ou Visível) como complementação do processo Fenton (Equação 12).

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \text{ (UV ou Vis.)} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\bullet} \qquad (12)$$

O pH exerce influência tanto na eficiência dos processos (Fenton e foto-Fenton) quanto na absorbância dos íons Fe^{3+}, que pode se estender até a região do visível devido à formação de espécies hidroxiladas e, assim, apresentar maior absorção no visível (NOGUEIRA et al., 2007). Íons Fe^{3+} em solução aquosa estão na forma de aquo-complexos $Fe(H_2O)_6^{3+}$ a pH < 3 [figura 7 (informação pessoal)[1]] quando não encontram no meio outros ligantes.

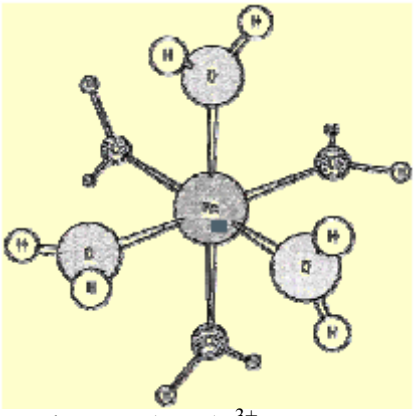

Figura 7 – Estrutura do aquo-complexo $Fe(H_2O)_6^{3+}$.

[1]Teixeira, A. C. S. C. Notas da aula 6 do curso Engenharia de processos oxidativos fotoquímicos para tratamento de efluentes industriais, 2008.

Para maiores valores de pH há a formação de espécies hidroxiladas através da hidrólise cuja proporção é dependente do pH. Na equação 13 é apresentado de forma simplificada, com a omissão das águas de hidratação, o primeiro equilíbrio de hidrólise:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad (13)$$

A transferência de carga ligante-metal ("ligand to metal charge transfer", LMCT) é a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal e ocorre através da irradiação de íons Fe^{3+}. Estes íons são reduzindo a Fe^{2+} e formam radical hidroxila pela oxidação do ligante, com rendimento quântico ($+Fe^{2+}$) igual a 0,195 e coeficiente molar igual a 2300 L mol^{-1} cm^{-1} em 310 nm, conforme equação 14 (OPPENLÄNDER, 2003; NOGUEIRA et al., 2007; PAPIĆ et al., 2009).

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu(\lambda \leq 410\ nm) \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \qquad (14)$$

Na presença de H_2O_2 os íons Fe^{2+} formados reagem com o oxidante dando sequência ao processo Fenton (Equação 1), sendo esta uma reação catalítica e a regeneração de Fe^{2+} ocorre por um ciclo estabelecido.

A reação utilizando $Fe^{2+/3+}$ na presença de H_2O_2 sob irradiação é denominada foto-Fenton. Pignatello (1992 apud NOGUEIRA et al., 2007) estudou a reação foto-Fenton e observou um aumento na velocidade, em relação à reação Fenton, na degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). A irradiação do sistema Fenton com irradiação UV aumenta a velocidade de degradação de poluentes orgânicos através do envolvimento de intermediários de ferro de alta valência (PÉREZ et al., 2002b). Este aumento é explicado pela regeneração de Fe^{2+} a partir da fotólise dos hidróxidos de Fe^{3+} sintetizados, como também pelas reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons Fe^{3+} e intermediários da degradação ou substratos orgânicos (Equações 14 e 15). O rendimento quântico ($+Fe^{2+}$) para a equação 15 é igual a 1,25 em 254 nm; 1,07 em 436 nm e 0,86 em 509 nm (OPPENLÄNDER, 2003).

$$Fe(RCO_2)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \qquad (15)$$

A emissão da fonte de irradiação e a absorbância das espécies presentes no meio reacional podem acarretar muitas reações fotoquímicas no sistema foto-Fenton, como

exemplo, a fotólise do H_2O_2 que pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton (Equação 16). Porém seu baixo coeficiente de absorção molar (18,7 L mol^{-1} cm^{-1} em 253,7 nm e rendimento quântico (+$^{\bullet}OH$) igual a 0,98 – OPPENLÄNDER, 2003) não interfere na reação foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de irradiação pelo ferro.

$$H_2O_2 + h\nu\ (253{,}7\ nm) \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \qquad (16)$$

Devido à homogeneidade do sistema e da sua elevada eficiência, a reação foto-Fenton é uma alternativa bastante promissora para a implementação de sistemas de tratamento em grande escala.

As principais desvantagens dos processos Fenton/foto-Fenton são a necessidade de acidificação e controle do pH em um valor igual a 3 e posterior acerto do mesmo para descarte e a grande concentração de íons Fe^{2+} residuais quando utilizado os processos clássicos de Fenton (sais de íons ferrosos como catalisador dos processos).

2.8.2. APLICAÇÕES DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Na Tabela 7 são apresentadas algumas aplicações para o tratamento de efluente industrial através da reação Fenton e foto-Fenton.

Os processos Fenton/foto-Fenton podem ser utilizados como único, pré ou pós-tratamento de efluentes e também combinados a processos físico-químicos como acontece nas indústrias têxteis em que o material particulado e metais são primeiramente removidos do efluente e depois aplicam-se os processos Fenton/foto-Fenton para remoção de cor, COT, odor (NOGUEIRA et al., 2007).

Tabela 7 – Aplicações industriais dos processos Fenton/foto-Fenton.

Matriz	Alvo	Eficiência
Efluente de indústria têxtil	corantes JE Reverzol 3RS 150 e RO Everzol 3BS 150 pigmentos azo: C.I. amarelo reativo 84 e C.I. vermelho reativo 120 álcool polivinílico e corante R94H corante *Remazol Red* 120 (RR)	40 % remoção de COT após 100 min. de irradiação 98 % de descoloração 96 % de descoloração em 30 min. 98 % de descoloração e 92 % de remoção de DQO
Efluente de indústria papeleira	carga orgânica	88 % de remoção de COT após 15 min. 90% de remoção de COT
Efluente de indústria tabagista	DQO (324-1874 mg/L)	60 % de remoção de DQO
Efluente de indústria petroquímica (petrolífera)	Compostos Fenólicos (CF), gasolina e diesel	95 % de degradação de CF remoção média entre 66 e 91 % da carga orgânica após 4,5 horas
Efluente de indústria farmacêutica	DQO (36,2 x 10^3 mgO_2/L)	remoção de 90 % da DQO após 10 min. de experimento
Chorume	carga orgânica	60 % de remoção de COT
Efluente de indústria de beneficiamento de azeite	DQO DQO, DBO_5 e compostos fenólicos (CF)	remoção de 76 % de DQO remoção de 60 % de DQO, 40 % de DBO5 e 100 % de CF
Efluente de indústria de tintas	carga orgânica	75 % de remoção da COD
Efluente de indústria de processamento de batatas	formaldeído, melanina, uréia, extratos de madeira, lignina entre outros	remoção de 70 % DQO após 800 kJ/m^2
Efluente de indústria de pesticidas	formetanato, metamidofós, propamocarb, imidacloprid, oxamil, endossulfan α-β, lufenuron entre outros DDT, DMDT, fenitrothion,chlorfenvinphos entre outros	80 % de remoção de COT após 2 horas de irradiação degradação média de 90 %
Efluente doméstico	carga orgânica DQO	remoção de 82 % de DQO e 80 % de DBO remoção de 82 % de DQO

continua

conclusão

Matriz	Alvo	Eficiência
Efluente de indústria de fermento	Carga orgânica devido à *Saccharomyces cerevisae*	remoção de 75 % de DQO
Efluente de indústria de processamento de cortiça	fenóis e compostos aromáticos	98 % de remoção de COT e 75 % de fenóis
Efluente de indústria bélica	solução de explosivos de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e hexaidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX)	95 % de remoção de COT
Efluente de indústria química	ácido *p*-nitrotolueno-*o*-sulfônico	remoção de 95 % de DQO

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DBO_5: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; COT: Carbono Orgânico Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido.

Fonte: NOGUEIRA et al., 2007.

Em trabalho desenvolvido por Kang, Liao e Chen (2002) pode-se observar que o processo Fenton foi capaz de alcançar uma remoção de aproximadamente 85 % da DQO para uma indústria têxtil, porém, a velocidade de remoção da cor foi muito mais rápida, o que sugere mecanismos completamente diferentes para remoção dos dois parâmetros.

Núñez et al. (2006) estudaram a descolorização e mineralização de 2 corantes reativos (CI Reative Red 141 e CI Reative Red 238) sendo que os parâmetros utilizados para comparação entre os diferentes processos (Fenton e foto-Fenton) foram investigados a fim de se encontrar as condições ótimas para promover a degradação dos corantes. As variáveis de respostas utilizadas no estudo foram: remoção de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e remoção da absorbância em 254 nm (UV_{254}). O único parâmetro investigado que se diferenciou para os 2 corantes foi a concentração de H_2O_2 e, portanto, os parâmetros utilizados nas reações foram: $[Fe^{2+}]$ = 0,18 mM; pH = 3; T = 25 °C; e 90 min. de reação. A $[H_2O_2]$ = 2,94 mM para o corante Red 141 e $[H_2O_2]$ = 7,35 mM para o corante Red 238. Estes valores foram encontrados utilizando radiação UV artificial, porém os melhores resultados encontrados foram para o processo foto-Fenton utilizando radiação solar. Em relação à resposta UV_{254} remoções de 80 % e 70 % foram obtidas para os corantes Red 141 e Red 238, respectivamente e em relação à variável COD a remoção obtida, para os 2 corantes em estudo,

foi de 100 % removendo, portanto, todo o carbono orgânico dissolvido presente nos banhos de tingimento simulados.

2.8.3. PROCESSOS REDUTIVOS

Uma das muitas tecnologias que vem sendo estudadas para a degradação de corantes têxteis é a da utilização do ferro metálico que está crescendo devido à abundância do metal na crosta terrestre, baixa toxicidade, baixo custo e sua efetividade como agente redutor (EPOLITO et al., 2008). Dentre os trabalhos que estão sendo desenvolvidos é possível citar os que relatam a degradação redutiva de nitro compostos, metais tóxicos, haloaromáticos e de corantes do tipo azo (AGRAWAL; TRATNYEK, 1996; BARBUSINSKI; MAJEWSKI, 2003; GUAN; MENG, 2005; RUANGCHAINIKOM et al., 2006; MATTA; HANNA; CHIRON, 2007).

Os processos oxidativos avançados enfrentam dificuldades para degradação de compostos que apresentam centros deficientes de elétrons pois a reação do radical hidroxila com estes é bem mais lenta. Já os processos com aplicação de radiação UV ou visível apresentam-se deficientes para a degradação de substratos com grande quantidade de sólidos suspensos (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA, 2006).

Uma alternativa para a degradação destes compostos de maior resistência pode ser o emprego de ferro metálico, que apresenta um potencial padrão de redução igual a -0,44 V para o par redox Fe^0/Fe^{2+}. O sistema atua como gerador constante de íons Fe^{2+} os quais podem ser utilizados em reações do tipo Fenton (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA, 2006).

Quando o Fe^0 é utilizado como fonte para o processo Fenton e foto-Fenton esse processo é chamado de Processo Fenton Avançado (AFP – Advanced Fenton Process) que, além de promover o processo redutivo, também apresenta como vantagens a substituição dos

sais de ferro por ferro em pó (prevenindo a adição desnecessária de cargas aniônicas no sistema aquático) podendo diminuir significantemente as concentrações residuais de íons Fe^{2+} no efluente tratado e ainda promover a rápida redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} na superfície do Fe^0 (equação 17) (BREMNER et al., 2006; KUŠIĆ; BOŽIĆ; KOPRIVANAC, 2007; ZHANG et al., 2009).

$$2Fe^{3+} + Fe^0 \rightarrow 3Fe^{2+} \qquad (17)$$

O preço do reagente de ferro e sua efetividade na degradação de contaminantes ambientais também favorecem o emprego deste processo redutivo. A sequência principal de reações que ocorre a partir do ferro metálico é apresentada a seguir (SOUZA, 2006):

$$Fe_{(s)} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_{ads} \qquad (18)$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \rightarrow Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \qquad (19)$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \rightarrow (FeOH)_{ads} + e^- \qquad (20)$$

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow (FeOH)^+_{ads} + e^- \qquad (21)$$

$$(FeOH)^+_{ads} + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O \qquad (22)$$

Os dois elétrons que são gerados a partir da oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} serão capturados por espécies oxidantes presentes no meio reacional (LIAO; KANG; HSU, 2003). O H_2O_2, que tende a remover elétrons do radical hidroxila, também pode promover a oxidação do Fe^0 conforme a seguinte equação (BERGENDAHL; THIES, 2004):

$$Fe^0 + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- \qquad (23)$$

Reações de geração de íons hidroxilas juntamente com gás hidrogênio (H_2) a partir da corrosão do Fe^0 pela água (equação 24), de redução provocada pela oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} (equação 25) também podem ocorrer, além das reações provocadas pela oxidação do Fe^0/ Fe^{2+} (CHOE; LILJESTRAND; KHIM, 2004; PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA, 2006).

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^- \quad (24)$$

$$2Fe^{2+} + RX + H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + RH + X^- \quad (25)$$

A presença de substâncias que se depositem na superfície do ferro influencia bastante no processo. A superfície do ferro, frequentemente, precisa ser lavada por um ácido a fim de retirar óxidos de ferro que possam estar depositados (SOUZA, 2006).

De acordo com Souza (2006) poluentes nitroaromáticos, nitratos ou organoclorados foram significativamente removidos pela reação de ferro metálico. Para as substâncias com duplas ligações entre átomos de nitrogênio ou nitradas a reação mais propensa de ocorrer é a de redução à nitrosobenzeno, fenilhidroxilamina, anilina (equações 26-28), amônia, aminas ou nitrogênio gasoso, produto direto da oxidação do ferro.

$$ArNO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ArNO + H_2O \quad (26)$$

$$ArNO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ArNHOH \quad (27)$$

$$ArNHOH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ArNH_2 + H_2O \quad (28)$$

Ainda de acordo com Souza (2006) a remoção de átomos de cloro é feita pela hidrogenólise, em que no lugar do cloro é adicionando um átomo de hidrogênio provindo de uma molécula de água ou através da α-substituição sendo adicionados dois elétrons e removidos dois átomos de cloro. Essas reações (remoção de cloro ou redução de nitro compostos) são favorecidas em meio ácido. O processo envolvendo Fe^0 pode ser empregado

tanto no tratamento de efluentes contaminados quanto na remoção *in situ* de poluentes de águas subterrâneas (paredes permeáveis) (SOUZA, 2006).

A junção dos processos redutivo e oxidativo (processo redox) é dada pela passagem do Fe^0 a $Fe^{2+/3+}$ através da oxidação do Fe^0 pela água e pelo H_2O_2 (processo redutivo) e este ferro oxidado (íons Fe^{2+}/Fe^{3+}) decorrente do processo redutivo, é sequencialmente aproveitado, sendo utilizado como fonte de íons ferro para os processos Fenton e foto-Feton (processos oxidativos) podendo assim obter-se uma excelente sinergia e realizar a degradação e/ou mineralização a níveis muito significativos de uma série de recalcitrantes em que um dos processos pode suprir as necessidades do outro (PEREIRA; FREIRE, 2005; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Zhang et al. (2009) atingiram níveis de descoloração de 90 % após 2 min. de reação utilizando processo Fenton modificado com ultra-som sendo que as variáveis encontravam-se com os seguintes valores: [poluente] = 200 mg/L, $[Fe^0]$ = 0,5 g/L, $[H_2O_2]$ = 15 mM, pH = 3, densidade de potência do ultra-som = 201 W/L, porém nessas condições a remoção de DQO foi apenas de 56 %. Mantendo os mesmos parâmetros fixos e alterando apenas a concentração de H_2O_2 de 15 para 20 mM a remoção de DQO aumentou para 72 %, obtendo um ganho de 16 % na remoção da DQO. Ainda para a descoloração de soluções contendo corantes e pigmentos, utilizando Fe^0 para tratamento, podem ser citados os trabalhos de Cao et al. (1999), Nam e Tratnyek (2000), entre outros, que verificaram a decomposição dos compostos azoaromáticos e também de Deng et al. (2000) atingindo decomposições da ordem 50 %.

2.8.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Processos de separação com membranas têm sido utilizados crescentemente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração em diversos tipos de indústrias como as têxteis, químicas, farmacêuticas, de papel e alimentícias (HAMZA et al.,

1997). Os processos de separação atingem de 40 a 70 % do custo de uma indústria, tanto custo de capital como operacional, podendo ser reduzidos expressivamente quando esses processos são aplicados corretamente (HUMPHREY; KELLER, 1997).

Em relação aos processos convencionais, os processos de separação com membranas apresentam as seguintes vantagens (MULDER, 1991; PETRUS, 1997):

- operam em temperatura ambiente;
- não degradam termicamente ou alteram quimicamente constituintes a serem separados;
- baixo consumo de energia (energeticamente eficientes);
- maior eficiência na separação;
- simplicidade de operação em modo contínuo;
- reduzido número de etapas no processamento;
- alta qualidade do produto final e
- facilidade de ampliação de escala, principalmente, em função de suas características modulares.

Membranas podem ser definidas como filmes que separam duas fases agindo como uma barreira seletiva à passagem de substâncias químicas (podendo esta restrição à passagem ser total ou parcial) (OENNING JUNIOR, 2007).

A seletividade à passagem de solutos contidos nas soluções homogêneas está relacionada com o tamanho da molécula ou partícula, a dimensão dos poros da membrana, a difusividade do soluto no material constituinte da membrana e as cargas elétricas associadas (PERES, 1997).

Uma das variáveis mais importantes nesta técnica de separação é o fluxo permeado consistido de moléculas menores do que o tamanho médio dos poros da membrana que, juntamente com o solvente, passam através da membrana. Esse fluxo permeado é definido

como a velocidade de transporte através da membrana em unidades de massa ou volume por área de permeação por tempo (ROBERTO et al., 1995). O desempenho de uma membrana é geralmente caracterizado pelo fluxo permeado e pela retenção e passagem de partículas ou moléculas químicas.

Em operações de filtração normal o líquido flui perpendicularmente à superfície do filtro e todo o fluxo capaz de permear atravessa o meio filtrante onde o material retido é acumulado com o passar do tempo (formando uma torta de filtração) diminuindo a taxa de filtração e fazendo com que o processo seja interrompido constantemente para a execução da limpeza ou troca do filtro.

Em filtração molecular ou de partículas pequenas utiliza-se fluxo tangencial, em que o fluxo de alimentação escoa paralelamente à superfície da membrana e o permeado é transportado transversalmente à mesma. Não há acúmulo de material, pois o material retido é continuamente arrastado pelo fluxo diminuindo a necessidade de interrupção do processo para limpeza (figura 8).

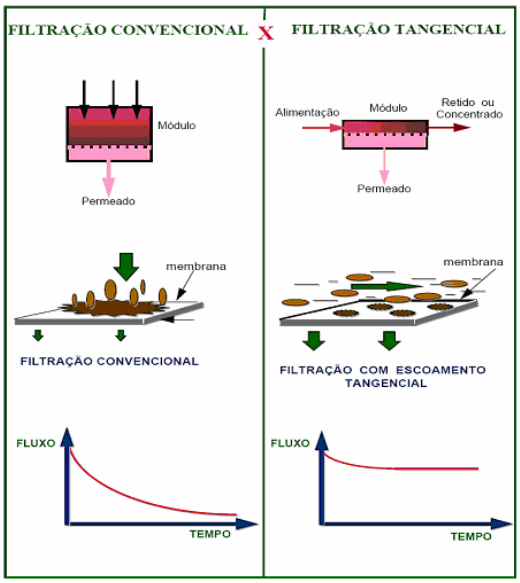

Figura 8 – Filtração perpendicular e tangencial.

Para que uma membrana seja viável industrialmente, é interessante que apresente alto fluxo, retenção desejada, alta resistência química, mecânica e térmica, e vida útil

relativamente longa. O alto custo destes processos em escala industrial se deve principalmente ao preço das membranas e, em alguns casos, à necessidade de frequente substituição destas (LAWRENCE; HICKEY; IYER, 1997).

A operação com reatores de membrana barateou admiravelmente no período de 1990 a 2003, principalmente por causa da redução do custo das membranas (figura 9). Na figura são adotados valores em US$ por metro quadrado de membranas produzidas pela empresa Kubota (COLLARES, 2004).

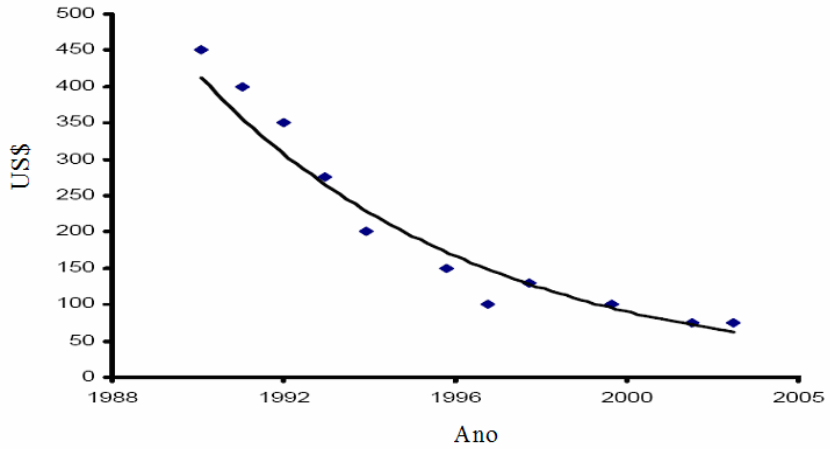

Figura 9 - Custo de membrana 1991-2003.

As membranas podem ser classificadas como porosas e não porosas (densas). As densas constituem-se de uma única fase composta pelo polímero, já as porosas se caracterizam de duas fases, uma sólida constituída pelo polímero e outra vazia que formam os poros da membrana (HO; SIRKAR, 1992).

Os processos de separação de membranas são classificados de acordo com a força motriz e a característica da membrana. Em membranas porosas o transporte de partículas (inertes ao material da membrana) é feito de maneira convectiva (fluxo viscoso) ou difusiva dependendo da força motriz. Por exemplo, em microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração com membranas porosas em que a força motriz é por diferença de pressão, o transporte é especificamente convectivo, mas se a força motriz for a diferença de concentração (diálise) o transporte das espécies ocorre por difusão (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 1997). Na Tabela 8 são apresentadas a classificação dos processos de separação com membranas e suas aplicações.

Tabela 8 – Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração	Diferença de pressão (0,5 - 2 bar)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > $500x10^3$g/mol	Água e sais dissolvidos	• Esterilização e clarificação de vinhos e cervejas • Concentração de células • Oxigenação de sangue
Ultrafiltração	Diferença de pressão (1 - 7 bar)	Colóides, Macromoléculas Massa molar > $5x10^3$ g/mol	Água, sais solúveis de baixa massa molecular, Açúcares	• Fracionamento e concentração de proteínas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração	Diferença de pressão (5 - 20 bar)	Moléculas de massa molar média entre 500 e $2x10^3$g/mol	Água, sais e moléculas de baixa massa molecular	• Purificação de enzimas • Biorreatores a Membrana
Osmose Inversa	Diferença de pressão (15 - 80 bar)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	• Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas •Desmineralização de águas
Diálise	Diferença de concentração	Moléculas de massa molecular maior que $5x10^3$g/mol	Íons e orgânicos de baixo peso Molecular	•Hemodiálise – Rim Artificial • Recuperação de NaOH
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	• Concentração de soluções salinas • Purificação de águas
Permeação de Gases	Diferença de pressão/ Diferença de concentração	Gás menos permeável	Gás mais Permeável	• Recuperação de hidrogênio • Separação CO_2/CH_4 • Fracionamento do Ar
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais Permeável	• Desidratação de álcoois • Eliminação de VOC da água

Fonte: adaptado de Habert, Borges e Nóbrega (1997).

A microfiltração é um processo para separação ou concentração de partículas de dimensões entre 0,1 e 10 μm (MULDER, 1991) podendo estas ser partículas suspensas, microrganismos, moléculas grandes, componentes coloidais e de emulsões utilizando pressões entre 0,5 e 2,0 bar, dependendo do produto a ser filtrado pela membrana (CHANG; TSAI; VIGNESWARAN, 1996).

A ultrafiltração é controlada por um fluxo de pressão variável entre 1,0 e 7,0 bar e é aplicada para espécies de tamanho molecular de 0,1 a 0,001 μm (aproximadamente 0,5 a 300 kDaltons) que se acumulam sobre a superfície da membrana (FELLOWS, 1994; MEMBRANE SEPARATIONS, 1999).

Durante os processos de separação por membranas ocorrem dois importantes fenômenos que podem prejudicar o desempenho das mesmas em termos de fluxo permeado e retenção de solutos. São eles: polarização por concentração e incrustações.

Polarização por concentração

Fenômeno ocorrido por causa do aumento da concentração de partículas retidas próximo à superfície da membrana (interface membrana/solução) que é superior em relação à concentração no seio da solução que está sendo filtrada, provocando um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução (HO; SIRKAR, 1992). Por ser reversível, recupera-se a permeabilidade do solvente puro através da limpeza da membrana (NOGUEIRA; VENTURINI FILHO, 2005). Em membranas sujeitas a alto fluxo, como as utilizadas na ultrafiltração, este constitui um fenômeno de bastante importância podendo ser controlado através das condições operacionais tais como baixa pressão e alta turbulência junto à superfície da membrana (BADER; VEENSTRA, 1996).

Incrustações (*fouling*)

Incrustações referem-se à deposição, com o tempo, de partículas do fluido sobre a superfície da membrana ou dentro de seus poros sendo caracterizado tanto pelo fenômeno da camada de gel (adsorção de partículas na superfície da membrana) quanto pelo fenômeno de bloqueio dos poros e adsorção de partículas nos poros. Este fenômeno transiente normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto (CHERYAN, 1986; BAI; LEOW, 2002).

O controle da formação da camada de gel é feito da mesma maneira que no efeito anterior (polarização por concentração). A escolha do material constituinte da membrana é outro fator bastante efetivo que reduz a adsorção de solutos (JÖNSSON; JÖNSSON, 1995).

A diferença entre os fenômenos de polarização por concentração e incrustações é a dependência destes com o tempo. Incrustações dependem de alguns parâmetros operacionais (principalmente da concentração de alimentação) e também do tempo. Já a polarização por concentração é dependente apenas de parâmetros operacionais, tais como pressão, temperatura, concentração da alimentação e velocidade tangencial (HO; SIRKAR, 1992).

Diferentes tipos de membranas integradas a outros tipos de tecnologia podem trazer ganhos consideráveis na redução do volume de efluentes devido ao reúso de águas, eficiência dos sistemas de tratamento e, por consequência, na qualidade do efluente final. Estes ganhos podem levar à redução de custos nos processos e, consequentemente, nos produtos. Fato que possibilita a viabilização econômica de projetos ainda limitados pela utilização de procedimentos convencionais (STARTHMANN, 1991).

2.8.5. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS COM MEMBRANAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL

A primeira aplicação de membranas na indústria têxtil para reciclo foi na recuperação do poli (álcool vinílico) (PVA) através de membranas de ultrafiltração, sendo aceita com sucesso por muitas indústrias têxteis (CHERYAN, 1986; SÓJKA-LEDAKOWICZ et al., 1998).

O PVA é um excelente agente de engomagem e acabamento para diferentes tipos de tecidos e sua recuperação e reciclo a partir dos efluentes permitiu sua pronta reincorporação ao processo como também gerou considerável economia nos custos. Uma das boas opções para concentração e recuperação do PVA na indústria têxtil é a utilização da ultrafiltração (QUADRI et al., 1998).

A recuperação de hidróxido de sódio da mercerização é outro campo de aplicação dos processos com membranas (ultrafiltração). Pode-se reutilizar o NaOH, purificado e concentrado, reduzindo consideravelmente seu consumo (HO; SIRKAR, 1992; SÓJKA-LEDAKOWICZ et al., 1998).

Ainda com a ultrafiltração é possível recuperar o corante índigo (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 1997; SÓJKA-LEDAKOWICZ et al., 1998) retendo-o através de sua forma oxidada sendo então, posteriormente reduzido a sua forma solúvel e reciclado (CHERYAN, 1986).

Tratando o efluente com diferentes tipos de membrana poderão ser eliminadas da água substâncias com diferentes pesos moleculares como, por exemplo:

Microfiltração – Retém partículas maiores (partículas em suspensão) sendo utilizada na clarificação ou pré-filtração.

Ultrafiltração – Permite a passagem de moléculas pequenas e eletrólitos sendo retidas substâncias orgânicas de alta massa molar dissolvidas na água. Sabendo-se que as

moléculas de corantes se agregam em presença de eletrólito pode-se conseguir elevada retenção utilizando este tipo de membrana.

Vários tipos de corantes podem ser removidos dos efluentes através da filtração por membranas produzindo uma solução de corantes concentrada que deve ser posteriormente tratada por métodos adequados.

A redução do consumo de corantes, sais, água fresca, energia e do volume de efluente a ser tratado são alguns benefícios econômicos encontrados com a utilização de membranas para tratamento de efluentes têxteis (GROSS et al., 1999).

Os interesses na tecnologia de membranas são reativados pelo custo crescente da água, avanços dos projetos de membranas e desenvolvimento de membranas com características de separação aperfeiçoadas atingindo melhores resistências térmica e química.

No trabalho de Ciardelli, Corsi e Marcucci (2000) para o reúso da água foi utilizada uma planta piloto de separação por membranas e resultados positivos foram obtidos para um sistema de separação baseado na ultrafiltração e osmose inversa podendo o permeado produzido ser reutilizado em todas as etapas de produção (inclusive no tingimento de cores claras).

Em indústrias têxteis, laticínios, cervejaria, de sintético, vinícola e fecularia já utilizam em escala real tecnologias como o processo denominado ADUF, desenvolvido e comercializado pela Menbratek Division of Bintech (Pty) Ltda. da África do Sul e pelo processo denominado MARS (Membrane Anaerobic Reactor System) da Dorr-Oliver (França) atingindo eficiências de redução de DQO superiores a 95 % em processos anaeróbios associados a membranas de micro e ultrafiltração (BEAL e MONTEGGIA, 2003). Na Tabela 9 são apresentados alguns exemplos.

Muitos estudos para remoção de corantes e outras substâncias recalcitrantes avaliam o tratamento para condições simuladas de efluente, não observando o comportamento em

efluentes industriais reais que apresentam uma complexidade bem maior, assim, o presente trabalho pretende através da combinação das tecnologias aqui apresentadas de separação por membranas juntamente com processos redutivos/oxidativos avançados, propor um tratamento para um efluente obtido do processo de tingimento de uma indústria têxtil visando a melhoria deste efluente para descarte (minimizando impactos ambientais) potencializando o reúso deste no próprio processo industrial ou para outras finalidades.

Tabela 9 - Aplicações de processos anaeróbios associados com membranas em escala piloto.

Processo	**Efluente**	**Eficiência (remoção de DQO)**
Separação de fases	Têxtil	> 85 %
Separação de fases	Sintético	98%
Mistura completa	Cervejaria	96%
Mistura completa	Sintético	98%
UASB	Sintético	98-99 %
MARS (DORR-OLIVER)	Laticínios/Amido	98%
MARS (DORR-OLIVER)	Laticínios	95-99 %
ADUF	Fecularia	97%
ADUF	Cervejaria	99%
ADUF	Vinícola	93%

Fonte: BEAL; MONTEGGIA, 2003.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso combinado das tecnologias de processos com membranas e processos redutivos e oxidativos avançados visando a melhoria de efluentes têxteis através da purificação e/ou adequação destas emissões possibilitando o reúso e a diminuição do impacto ambiental comum neste ramo industrial.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterização completa do efluente têxtil e verificação do grau de contaminação através de diferentes parâmetros.
- ✓ Estudar o uso de processos de separação por membranas para a remoção de materiais em suspensão e de caráter coloidal presentes no efluente têxtil.
- ✓ Estudar o uso de processos oxidativos avançados do tipo foto-Fenton avançado tendo como fonte de íons ferro o emprego de ferro metálico, visando a modificação do efluente e melhoria deste despejo.
- ✓ Estudar o uso de processos oxidativos avançado do tipo foto-Fenton no efluente tratado por membranas também visando à degradação de compostos contaminantes e melhoria da qualidade do efluente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. EFLUENTE

O efluente têxtil utilizado para os estudos foi gentilmente cedido pela indústria Têxtil Matec Confecções Ltda situada na cidade de Franco da Rocha no estado de São Paulo. Foi coletado um volume de 150 L do mesmo (para utilização ao longo de todo o trabalho) e armazenados em frascos plásticos a 4 °C, conforme Standard Methods (1998). Avaliações sobre as condições/degradação do efluente foram avaliadas ao longo do tempo e antes das coletas de amostras para realização dos experimentos foi feita a homogeneização do mesmo, procurando garantir a igualdade entre as amostras utilizadas para tratamento.

4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Efluente de tingimento têxtil gentilmente cedido pela Têxtil Matec Confecções Ltda;
- H_2O_2 P.A. 35 % (Synth);
- Fe^0 P.A. (99,5 % da Synth);
- Sulfato Ferroso Heptahidratado P.A. (99 % da Synth);
- Membrana de Microfiltração (0,45 μm) de Polieterimida (PEI) do tipo fibra oca gentilmente cedida pela Pam-Membranas;
- Reagentes analíticos de grau P.A. (Merck, Aldrich, Vetec, Synth);
- Fotorreator encamisado de aproximadamente 600 mL e poço de quartzo isolado – (FGG – Provermex) – figura 13;
- Espectrofotômetro de UV-visível VARIAN CARY 50;

- TOC Shimadzu 5000A com amostrador automático ASI 5000A (gentilmente disponibilizado pelo laboratório CESQ-EPUSP);
- OXITOP para medição de DQO_5 (gentilmente disponibilizado pelo laboratório CESQ-EPUSP);
- pHmetro de bancada METTLER TOLEDO – FIVE EASY;
- Condutivímetro Digimed DM-32;
- Turbidímetro de bancada Tecnopon TB 1000;
- Termorreator com 40 posições para análise de DQO – LASEP/USP;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica – Analytik Jena – Carl Zeiss modelo AAS 6 VARIO;
- Banho ultratermostático microprocessado com circulador – Quimis;
- Lâmpada de mercúrio de média pressão Philips HPL-N400 de 250 W em que foi cuidadosamente retirado o bulbo protetor .

4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

Para a caracterização do efluente bruto e tratado foram utilizadas as seguintes técnicas de análise:

- Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada através do método colorimétrico de refluxo fechado. As análises foram realizadas adicionando ao frasco de digestão 2,0 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora (dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio) e 3,0 mL de solução catalítica (sulfato de prata em meio ácido sulfúrico). A função do sulfato

de mercúrio é evitar a possível interferência de substâncias como cloretos (STANDARD METHODS, 1998).

A solução digestora foi preparada adicionando-se 16,33 g de dicromato de potássio, 16,5 g de sulfato de mercúrio II, a um volume final de 1000 mL de água destilada. A solução catalítica foi preparada adicionando-se 2,75 g de sulfato de prata para 1 L de H_2SO_4 concentrado.

A mistura foi aquecida a 150 ºC por 2 horas e após o resfriamento, a absorbância da amostra foi medida em: 600 nm para a curva de alta DQO e 420 nm para a curva de baixa DQO, num espectrofotômetro UV-visível. A DQO da amostra foi obtida por interpolação dos dados obtidos nas curvas analíticas preparadas a partir de padrão de biftalato de potássio e expressa em mgO_2/L. O H_2O_2 residual nas amostras foi inibido com iodeto de potássio e os íons Fe^{2+} precipitados como óxidos devido a pH básico do meio.

- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)

A análise de DBO_5 foi realizada conforme Standard Methods (1998), pela determinação de oxigênio dissolvido através do método respirométrico. Este método consiste em medir indiretamente o oxigênio do ar consumido pelos microorganismos ou oxigênio injetado ambientalmente num vial sob condições constantes de agitação e temperatura. O oxigênio foi medido após 5 dias de incubação das amostras a 20 ºC.

- pH

O pH foi medido potenciometricamente utilizando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro foi calibrado com soluções tampão conforme indicado pelo Standard Methods (1998).

- Carbono Orgânico Total (COT)

As medidas de COT foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão utilizando um analisador de carbono orgânico total (STANDARD METHODS, 1998).

A amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 ºC) contendo platina depositada em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI).

Curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio para determinação do carbono total e, para a determinação do carbono inorgânico, foi preparada uma curva com um padrão misto de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$.

O carbono orgânico é oxidado e convertido em CO_2 sendo analisado por meio de infravermelho não-dispersivo (NDIR) e as concentrações determinadas pela diferença entre CT e CI segundo a expressão abaixo:

$$COT = CT - CI \qquad (29)$$

Em que:

COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

- Determinação de cor

Para a determinação da cor foram utilizados 2 tipos de análises. A primeira consistiu em fazer uma varredura do efluente bruto em um espectrofotômetro UV-visível entre 200 e 800 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, para em seguida, determinar o valor da área espectral integrada. Além de avaliar a redução da cor (visível), com esta técnica também se considera a redução de compostos que absorvem no ultravioleta, como os compostos aromáticos que tem absorbância máxima em 280 nm. Na segunda análise foram

determinados os valores de absorbância nos comprimentos de onda de 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul) a fim de atender o procedimento da norma alemã DIN 7887/1994 (KAMMRADT, 2004; SOUZA, 2006) que estabelece os coeficientes DFZ como parâmetros de controle de cor de efluentes (ver Tabela 10).

Tabela 10 - Padrões alemães de lançamento de efluentes.

Parâmetro	Unidade	Padrão de Lançamento
DFZ a 436 nm	m^{-1}	7
DFZ a 525 nm	m^{-1}	5
DFZ a 620 nm	m^{-1}	3

Fonte: German Federal Ministry for Economic Cooperation and Development, 2005.

Estes padrões de lançamento são fixados no Apêndice 38 do Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV (Quadro administrativo geral de regulamentação para águas residuárias) para produção e acabamento têxtil. O parâmetro DFZ é determinado conforme equação 30 (KAMMRADT, 2004; SOUZA, 2006):

$$DFZ = A/m \qquad (30)$$

Onde: A = absorbância e

m = caminho ótico em metros.

Esta técnica também foi utilizada devido à simplicidade de execução e porque dados de literatura apontam os máximos valores de absorbância a 436, 525 e 620 nm como parâmetros de controle indicativos de qualidade, podendo ser adotado no controle do reúso do efluente no próprio processamento industrial (SELCUK, 2004; SOUZA, 2006).

- Determinação de Sólidos Totais

A determinação de Sólidos Totais foi feita através de gravimetria e consistiu em submeter os cadinhos com e sem amostra a temperatura de aproximadamente 105 ºC até peso constante e os resultados foram expressos em mg/L (STANDARD METHODS, 1998).

- Determinação de Sólidos Voláteis e Fixos Totais

Após determinação dos sólidos totais, as amostras contida nos cadinhos foram levadas à mufla a uma temperatura de 550 °C até peso constante, determinando assim os sólidos fixos e voláteis totais (STANDARD METHODS, 1998).

- Turbidez

A turbidez do efluente foi determinada através de um turbidímetro de bancada, devidamente calibrado, conforme Standard Methods (1998).

- Condutividade

A condutividade, em µS/cm, foi medida através de um condutivímetro digital a 25 ºC, devidamente calibrado conforme Standard Methods (1998).

- Cloretos

O teor de cloretos foi determinado seguindo a metodologia do Standard Methods (1998), tomando uma alíquota de 50 mL da amostra e titulando com nitrato de prata 0,1 N utilizando cromato de potássio como indicador.

- Determinação de Metais

A determinação de metais foi realizada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com detector de chama ou Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) – Central Analítica do Instituto de Química – USP (STANDARD METHODS, 1998).

- Determinação do teor de Fe^{n+}

As determinações de Fe^{2+} foram realizadas através de metodologia baseada na complexação do Fe^{2+} com o-fenantrolina. Os íons Fe^{2+} reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido medido através de espectrofotometria na região do visível (510 nm) utilizando uma curva analítica padrão construída através de sulfato ferroso heptahidratado.

- Determinação do H_2O_2 residual

As concentrações de H_2O_2 residual foram determinadas através de metodologia espectrofotométrica baseado na formação do cátion peroxovanádio (que absorve fortemente em 450 nm) após reação com metavanadato (NH_4VO_3) em meio ácido conforme equação 31 (OLIVEIRA et al., 2001).

$$VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O \qquad (31)$$

A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g de NH_4VO_3 em 5,65 mL de H_2SO_4 9 mol/L e completando-se o volume até 100 mL com água destilada. A determinação foi feita adicionando-se 1 mL de amostra a 2 mL de solução de vanadato de amônio. As determinações foram feitas através de curva padrão previamente preparada. A amostra foi suficientemente diluída (100 vezes) a fim de evitar que a interferência da cor do efluente mascarasse a análise.

4.4. PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS

Para realização destes testes foram utilizadas membranas do tipo fibras ocas (diâmetro externo 0,7 mm) de microfiltração (0,45 μm) em polieterimida. Os módulos das membranas

apresentavam uma densidade de empacotamento de 800 m^2/m^3, comprimento útil de 0,26 m, número de fibras igual a 138 e área de permeação útil de 0,08 m^2. O efluente foi submetido aos testes com membranas antes da realização dos experimentos de oxi-redução, com o objetivo de reduzir a quantidade de materiais em suspensão presente no efluente. As melhores condições operacionais capazes de garantir fluxos permeados elevados com alto grau de purificação foram determinadas. O sistema utilizado é apresentado na figura 10.

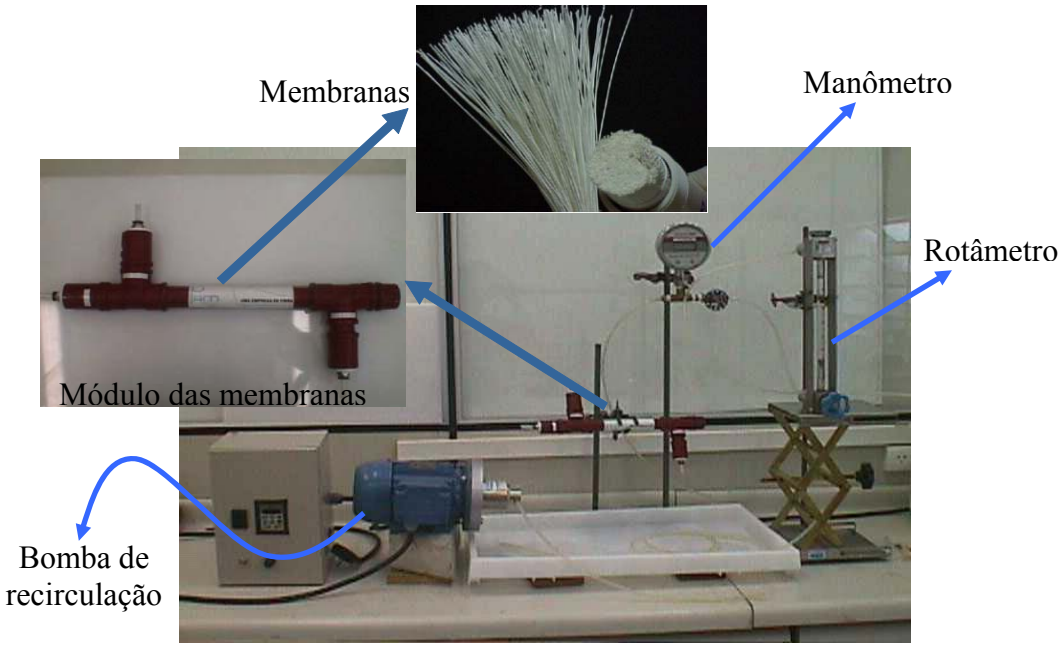

Figura 10 – Sistema de membranas utilizado na microfiltração.

4.5. UTILIZAÇÃO DOS PROCESSOS FOTO-FENTON AVANÇADO E FOTO-FENTON

Para a realização dos experimentos envolvendo os processos foto-Fenton avançado e foto-Fenton foi utilizada a ferramenta estatística denominada planejamento de experimentos, dividida em duas fases. Primeiramente foram realizados testes preliminares para o processo foto-Fenton avançado e foi empregado um planejamento fatorial completo 2^2 com 2 experimentos no ponto central (Tabela 11). Os fatores (variáveis de controle) envolvidos no

planejamento foram: concentração de Fe^0 ou Fe^{2+} e concentração de H_2O_2, sendo que os níveis utilizados para cada fator foram baseados preliminarmente na literatura (TAUCHERT, 2006; DANTAS, 2005; MORAIS, 2005; LIAO; KANG; HSU, 2003; SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005). Em seguida foram aplicados, para cada processo estudado, planejamentos do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), ou seja, planejamento fatorial 2^2, com 4 ensaios nos pontos axiais e 3 no ponto central (Tabela 12).

Na Tabela 13 é apresentada a matriz do planejamento fatorial completo 2^2. Já na Tabela 14 são apresentadas as matrizes do delineamento central rotacional realizada para os processos foto-Fenton avançado e foto-Fenton.

Tabela 11 – Fatores com seus respectivos níveis para o planejamento fatorial completo 2^2 (testes preliminares para o processo foto-Fenton avançado).

Fatores (Variáveis de Controle)	**Níveis**		
	-1	**0**	**+1**
1 - Concentração de Fe^0 (mg/L)	28,0	56,0	84,0
2 - Concentração de H_2O_2 (mM)	50,0	100	150

Tabela 12 – Fatores com seus respectivos níveis para o delineamento composto central rotacional aplicado para os processos foto-Fenton avançado e foto-Fenton.

Fatores (Variáveis de Controle)	**Níveis**				
	-1,414	**-1**	**0**	**1**	**1,414**
1 - Concentração de Fe^0 ou Fe^{2+} (mg/L)	36,2	42,0	56,0	70,0	75,8
2 - Concentração de H_2O_2 (mM)	64,7	75,0	100	125	135

Tabela 13 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^2.

Ensaios	**Fe^0**	**H_2O_2**
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0

Tabela 14 – Matrizes do delineamento composto central rotacional para os processos foto-Fenton avançado ou foto-Fenton.

Ensaios	Fe^0 ou Fe^{2+}	H_2O_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,414	0
6	1,414	0
7	0	-1,414
8	0	1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0

As concentrações de Fe^0 ou Fe^{2+} e de H_2O_2 determinadas nos planejamentos experimentais para os tratamentos oxidativos avançados foram referentes ao volume total de efluente utilizado. As variáveis de resposta para os planejamentos composto central rotacional foram os percentuais de remoções do COT e da área espectral sendo as análises de cada tratamento estatístico realizadas com o auxílio do software MINITAB 14.0. As concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 residual também foram determinados para todos os experimentos realizados.

4.6. SISTEMA PARA REALIZAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: REATOR FOTOQUÍMICO

O sistema para realização das reações foto-Fenton avançado e foto-Fenton era composto de um reator fotoquímico e um tanque de recirculação com volume útil de 2500 mL, encamisado e equipado com controlador de temperatura (banho termostático de aquecimento/resfriamento). A lâmpada emissora de radiação ultravioleta utilizada foi tipo mercúrio de média pressão Philips HPL-N400 (250 W) sem o bulbo protetor, imersa num poço de quartzo encamisado (espectro de transmitância UV-visível do poço de quartzo

apresentado na figura 11), permitindo o resfriamento da mesma (figuras 12 e 13). Os fótons gerados pela lâmpada foram medidos através de actinometria.

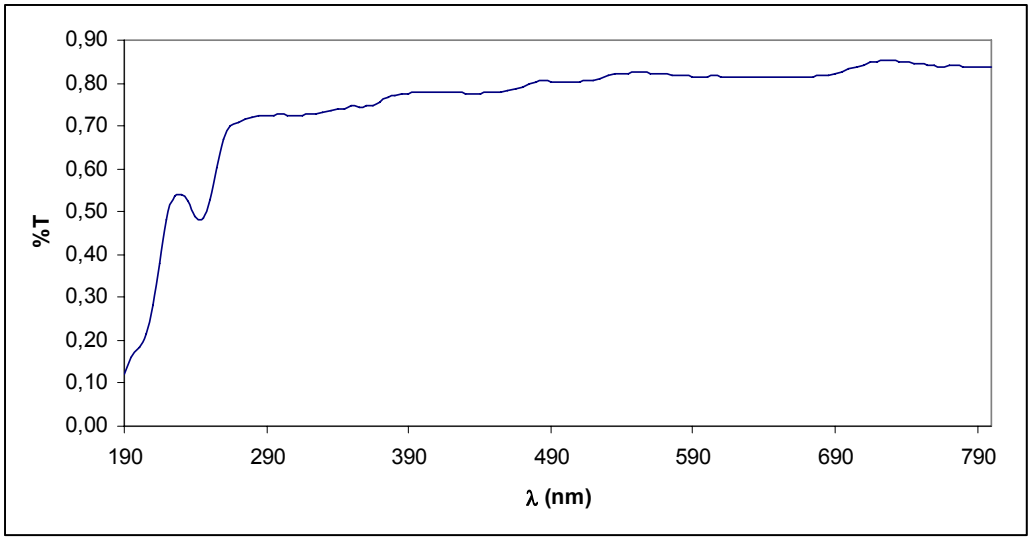

Figura 11 – Espectro de transmitância da radiação UV-visível do poço de quartzo do foto-reator.

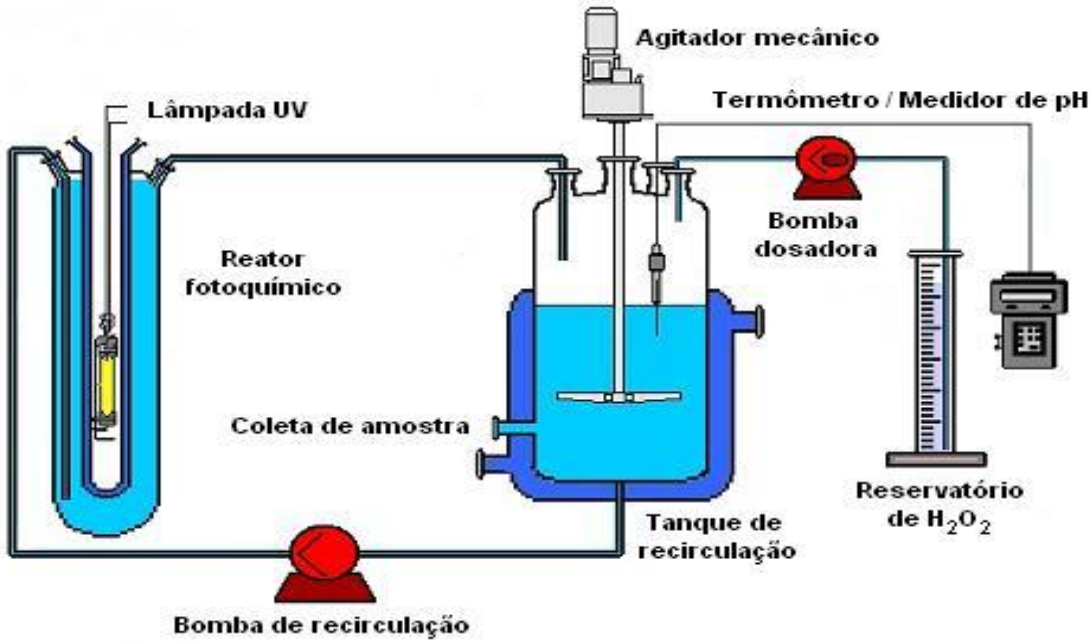

Figura 12 – Diagrama esquemático do reator fotoquímico.

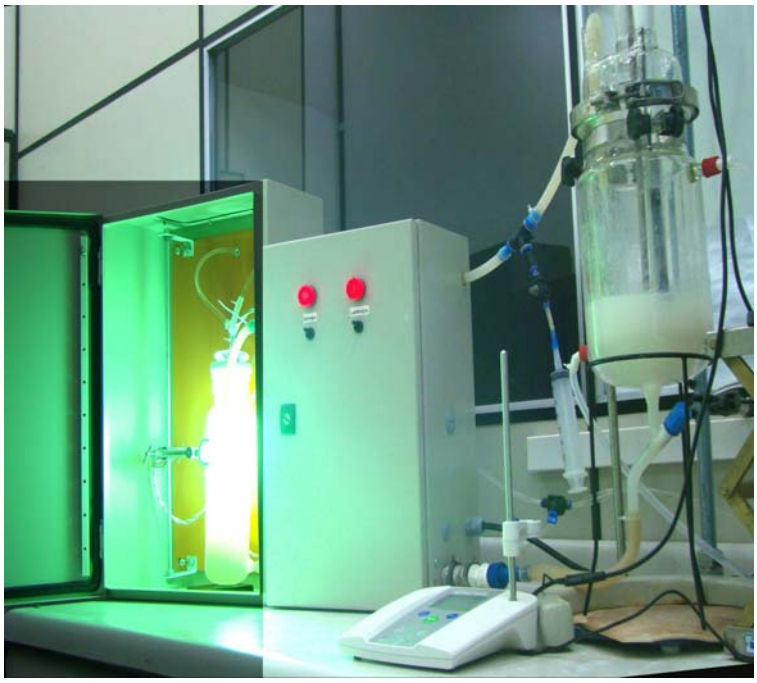

Figura 13 – Sistema de foto-reação utilizado nos processos oxidativos avançados.

Antes de realizar a etapa de permeação por membrana o efluente bruto foi homogeneizado e filtrado em papel de filtro comum para a remoção de sólidos grosseiros tais como tiras de tecido entre outros e, então, tratado por membranas. Anteriormente a cada POA, o sistema de aquecimento/resfriamento do tanque de recirculação era acionado para estabilizar a temperatura, juntamente com o sistema de resfriamento da camisa do poço de quartzo e a lâmpada de UV. Enquanto isso o efluente permeado por membranas foi homogeinizado e adicionado ao reator. Em recipiente específico era colocado o H_2O_2 para o tratamento fotoquímico com a devida diluição (vazão de adição de 1 mL/min.) já a massa de ferro necessária para cada tratamento foi pesada e transferida para o recipiente poroso acoplado ao sistema de recirculação. A seguir, a agitação mecânica era acionada (300 rpm) e o pH do efluente foi corrigido para um valor igual a 3, mantido durante todo o tratamento.

4.7. ACTINOMETRIA

A actinometria consiste em determinar a taxa de incidência de fótons para um sistema de geometria específica e um domínio espectral determinado. Para a realização da técnica de actinometria utilizou-se ferrioxalato de potássio (HASSEMER, 2006) em que o actinômetro (solução de ferrioxalato) foi irradiado sob as mesmas condições utilizadas nas reações fotocatalíticas determinando, assim, a fração de fótons incidentes que efetivamente é absorvida pelo sistema.

A irradiação da solução de ferrioxalato reduz os íons Fe^{3+} do complexo $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ a íons Fe^{2+}, complexo $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$, e estes íons Fe^{2+} foram dosados após 10 minutos de radiação [espectro de emissão da lâmpada na figura 14 Teixeira (2008) (informação pessoal)[2]], através do método espectrofotométrico com orto-fenantrolina. Este método tem como base a formação do complexo de Fe^{2+} com orto-fenantrolina – $[Fe(phen)_3]^{2+}$ – que apresenta $\lambda_{máx}$ em 510 nm. A partir do ensaio actinométrico foi calculado o fluxo fotônico em Einstein/s.

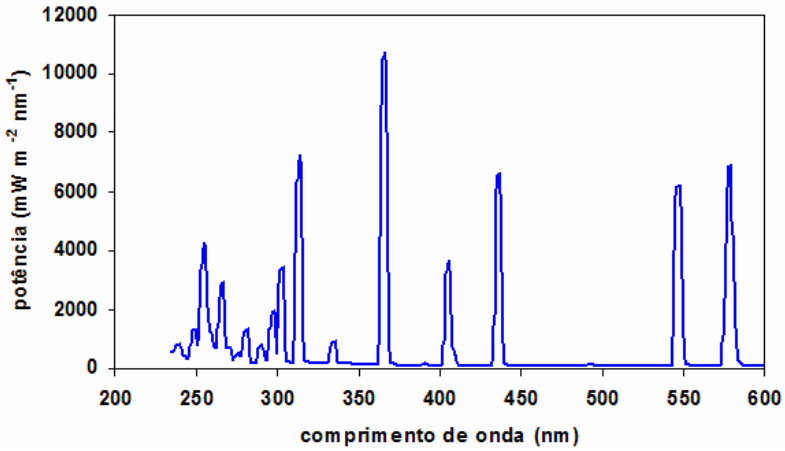

Figura 14 – Espectro de emissão de lâmpadas Philips HPLN HP

[2]Teixeira, A. C. S. C. Notas da aula 4 do curso Engenharia de processos oxidativos fotoquímicos para tratamento de efluentes industriais, 2008.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL EM ESTUDO

O efluente estudado (figura 15) foi caracterizado conforme metodologia citada e os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Caracterização do efluente bruto

Parâmetros	Valores
pH	7,92
COT (mg/L)	74,9
CI (mg/L)	36,2
DQO (mgO_2/L)	279
DBO_5 (mg/L)	63,0
Turbidez (NTU)	23,8
Cloretos (mg/L)	Não detectado
Área Espectral – UV-visível (u.a.)	747
Condutividade (µS/cm)	1109
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	0,78
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	0,14
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	0,64
DFZ 436 nm (m^{-1})	31,4
DFZ 525 nm (m^{-1})	0,00
DFZ 620 nm (m^{-1})	5,11
Cálcio (mg/L)	4,10
Bário (mg/L)	24,3
Alumínio (mg/L)	7,10
Fósforo (mg/L)	9,80
Enxofre (mg/L)	90,0
Chumbo (mg/L)	3,30
Potássio (mg/L)	10,6
Magnésio (mg/L)	0,70
Sódio (mg/L)	50,0
Níquel (mg/L)	1,50
Ferro (mg/L)	0,46

Figura 15 – Aspecto visual do efluente têxtil bruto.

Em análise dos valores obtidos é possível observar que a relação entre a DBO/DQO apresentou um valor igual a 0,23 e, de acordo com a literatura, valores entre 0,1 e 0,5 representam efluentes com biodegradação incompleta (VON SPERLING, 1996).

A razão DQO/COT é denominada de demanda específica de oxigênio e determina a fração inorgânica do efluente e, quanto maior essa razão, maior é a fração inorgânica. No efluente em estudo essa razão está em 3,73 demonstrando uma concentração da fração inorgânica acima da recomendada para esgotos domésticos (DQO/COT em torno de 2,3) (DEZOTTI, 2003).

Por outro lado, o número de oxidação média do carbono (MOC), que é determinado pela combinação entre COT e DQO, pode ser utilizado para distinção entre processos oxidativos, redutivos e físicos relacionados à diminuição do teor de carbono durante o tratamento de efluentes, e para o efluente têxtil em estudo este número foi relativamente baixo.

O valor deste índice que é determinado pela equação 32 foi de -1,56. Este valor reduzido pode ser devido à presença de compostos azo neste efluente (VOGEL, 2000) que, mesmo a baixos valores de COT, demandam uma carga oxidativa maior para a sua degradação.

$$MOC = 4 - 1{,}5 \times (DQO/COT) \qquad (32)$$

5.2. TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR MEMBRANAS (TESTES PRELIMINARES)

O efluente devidamente caracterizado foi submetido a testes preliminares de separação por membranas utilizando membranas conforme descrito no item 4.4. Estas membranas feitas de polieterimida com caráter hidrofílico foram inicialmente submetidas a testes de permeabilidade.

Estes testes consistiram em experimentos de permeação com água (permeabilidade hidráulica) e com efluente previamente filtrado em papel de filtro de 14 μm, a fim de retirar sólidos grosseiros e evitar interferências impróprias aos processos com membranas.

Para a determinação da permeabilidade hidráulica foi utilizada água destilada e microfiltrada, a diferentes pressões de trabalho e determinado o fluxo transmembrana a cada nível de pressão, sendo que as membranas foram previamente compactadas a 1 bar por 15 minutos.

A seguir, a permeabilidade do efluente em estudo foi determinada segundo a mesma metodologia anterior a fim de ser identificado o valor do fluxo limite. Este fluxo limite é caracterizado pelo valor diferencial de pressão transmembrana (ΔP) ideal para condução da microfiltração. Este valor indica o limite a partir do qual o aumento da pressão tende a reduzir a proporcionalidade entre ΔP e o fluxo permeado. Os resultados obtidos são apresentados na figura 16.

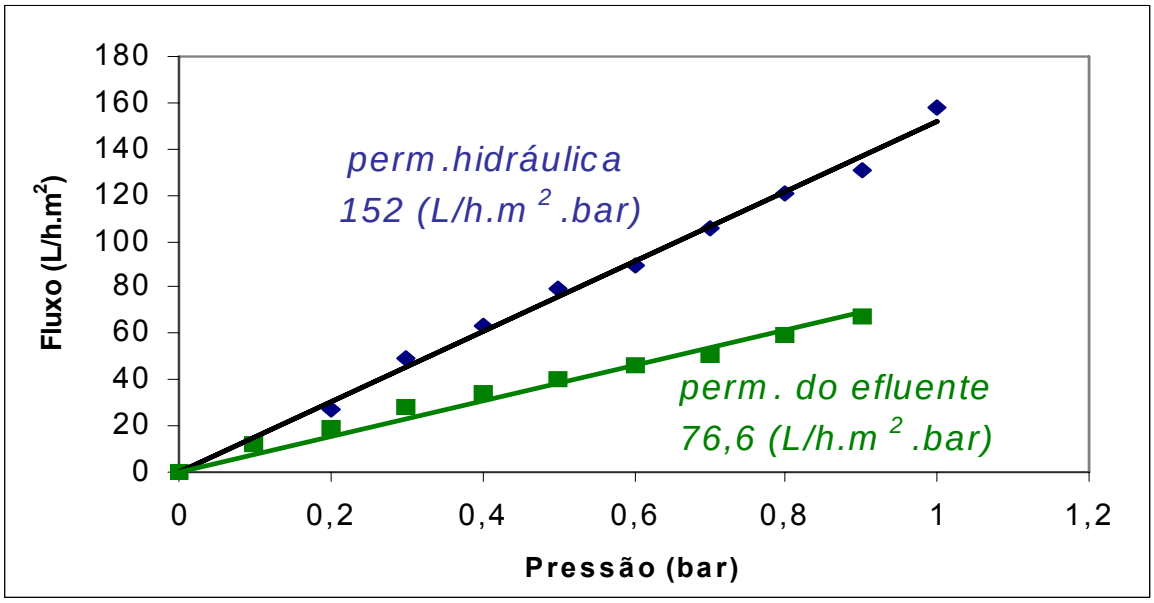

Figura 16 – Permeabilidades hidráulica e do efluente bruto nas membranas de microfiltração.

Através da figura 16 observa-se que a permeabilidade do efluente foi reduzida consideravelmente quando comparada com a permeabilidade hidráulica (76,6 L/h.m^2.bar e 152 L/h.m^2.bar, respectivamente), o que corresponde a uma redução de aproximadamente 50 %. Esta redução de fluxo ocorreu, provavelmente, devido à característica da membrana de microfiltração em reter impurezas contidas no efluente em quantidades significativas e de tamanho próximo às dimensões de seus poros, formando incrustações bastante acentuadas e, por consequência, a ocorrência de polarização de concentração.

Com a análise dos valores da permeação do efluente foi identificado como fluxo limite o valor de 40 L/h.m^2, a partir do qual observa-se mais claramente a perda de proporcionalidade entre pressão e fluxo permeado. Com isso, estabeleceu-se como pressão de trabalho o valor limite de 0,5 bar utilizado nos experimentos subsequentes.

A seguir, visando obter um volume maior de permeado a ser submetido aos testes preliminares do processo foto-Fenton avançado, o sistema com membranas foi operado por 14 horas consecutivas e o perfil temporal do fluxo permeado pode ser observado na figura 17.

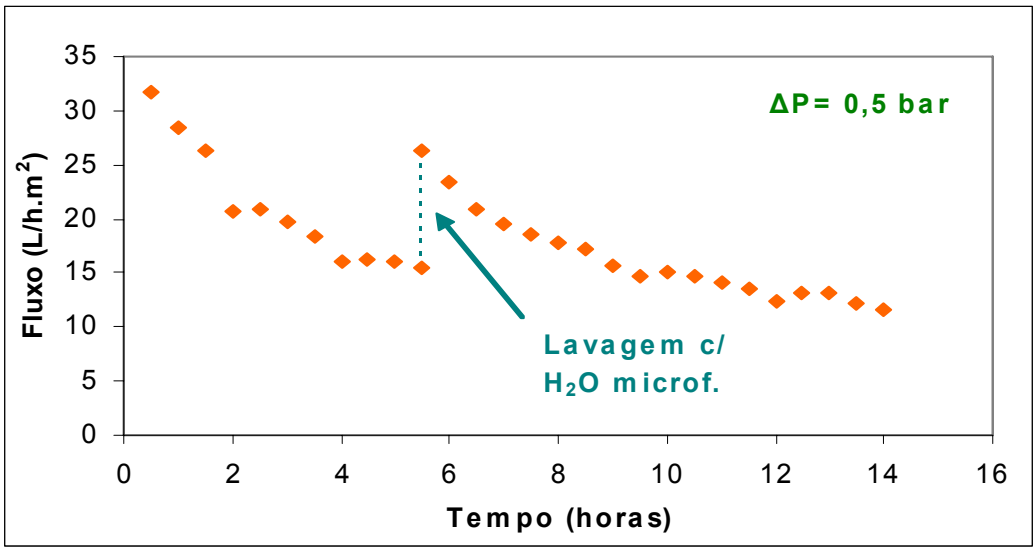

Figura 17 – Variação do fluxo permeado no processo de microfiltração do efluente têxtil (testes preliminares).

Analisando o perfil do fluxo obtido utilizando 0,5 bar de pressão observa-se que o mesmo é reduzido bruscamente no início da operação, porém, ao longo do tempo tende a uma estabilização; curva típica de processos utilizando fluxo tangencial na alimentação. Após aproximadamente 6 horas de processo foi feita uma lavagem da membrana apenas com a passagem de água microfiltrada, no mesmo sentido da corrente de alimentação, ao invés do efluente visando recuperar o fluxo perdido ao longo do tempo. A recuperação do fluxo foi bem perceptível alcançando valor próximo de 83,0 % do fluxo original.

Estes resultados comprovam claramente a necessidade da limpeza em processos de separação por membranas, a fim de prolongar a vida útil do sistema através de diversos ciclos de operação.

Após a realização dos testes preliminares de separação por membranas foram feitas análises do permeado e também do concentrado (Tabela 16), bem como o balanço de massa da etapa realizada. Os resultados demonstram que o processo de separação por membrana foi bastante eficiente pois, em relação à alimentação, o permeado apresentou uma remoção de 37,9 % do COT, 80,3 % na DQO e 40,9 % da área espectral. Já o concentrado apresentou aumento de 466 % do COT, 418 % na DQO e 117 % de área espectral. A análise comparativa

entre os valores efetivos de COT e área espectral para cada efluente podem ser observados na figura 18.

Tabela 16 – Caracterização e comparações do efluente tratado por membranas

Parâmetros	Efluente Bruto	Efluente Permeado	Efluente Concentrado	Legislação Federal e Estadual
pH	7,92	7,92	7,92	5,0 - 9,0
COT (mg/L)	74,9	46,7	424	*
DQO (mgO_2/L)	279	54,9	1447	*
Turbidez (NTU)	23,8	4,05	27,3	*
Cloretos (mg/L)	Não detectado	Não detectado	Não detectado	*
Área Espectral – UV-visível (u.a.)	747	442	1620	*
Condutividade (µS/cm)	1109	1198	1456	*
DFZ 436 nm (m^{-1})	31,4	21,0	26,5	*
DFZ 525 nm (m^{-1})	0,00	0,00	12,0	*
DFZ 620 nm (m^{-1})	5,11	4,33	6,63	*
Cálcio (mg/L)	4,10	5,10	1,80	*
Alumínio (mg/L)	7,10	5,30	5,30	*
Fósforo (mg/L)	9,80	10	9,70	*
Enxofre (mg/L)	90,0	106	161	*
Potássio (mg/L)	10,6	13,1	12,1	*
Magnésio (mg/L)	0,70	0,90	1,30	*
Sódio (mg/L)	50,0	63,0	58,0	*
Níquel (mg/L)	1,50	1,50	2,70	2,0
Ferro (mg/L)	0,46	0,20	2,21	15,0

* Valores não aplicáveis

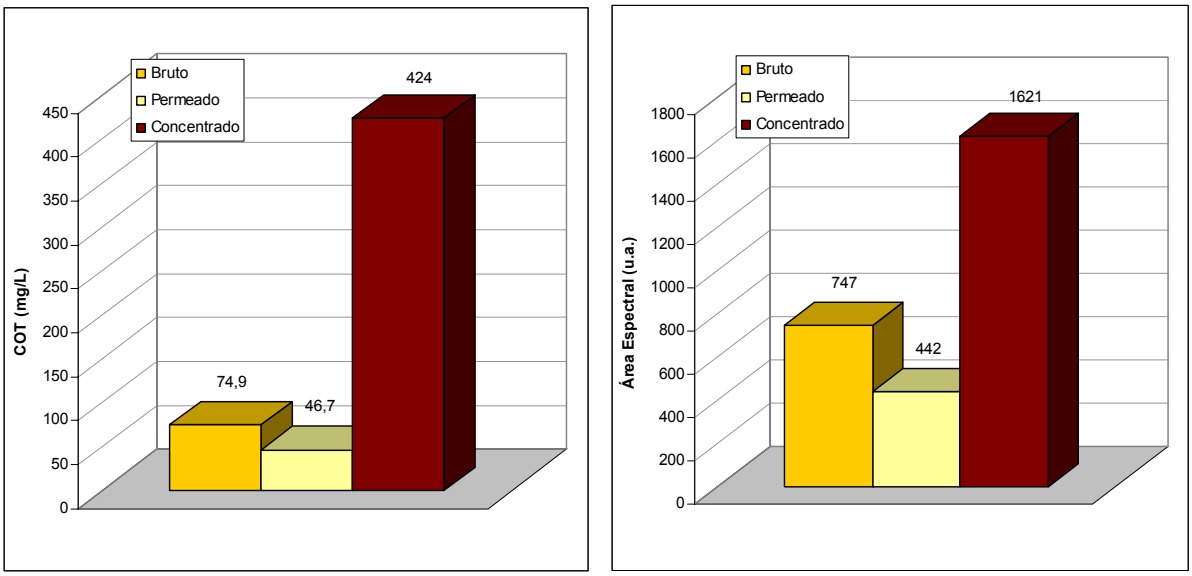

Figura 18 – Comparação das variáveis de resposta entre os efluentes bruto, permeado e concentrado.

A análise dos espectros de absorção dos efluentes (figura 19) deixa claro quais as regiões do espectro de absorções máximas; próximas de 230 e 290 nm, sendo estas as regiões características do ácido benzóico e derivados, anilina e alguns derivados e dienos conjugados e derivados, provavelmente presente neste efluente. Parte destas substâncias estão claramente sendo removidas e, por consequência, o uso de membranas é capaz de fornecer um permeado de melhor qualidade e em quantidades bastante significativas. Como indicativo desta purificação tem-se a remoção de 40,8 % da área espectral principalmente na região do ultravioleta.

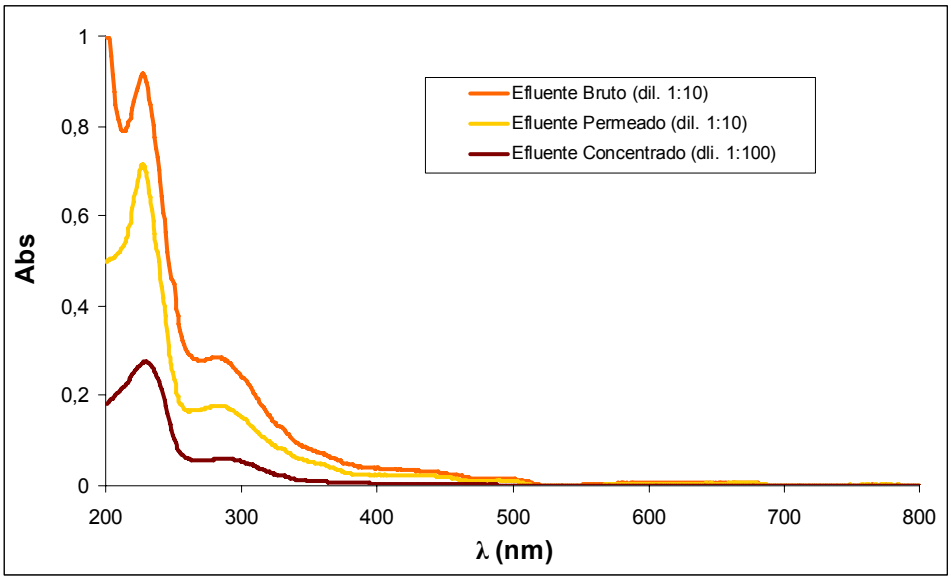

Figura 19 – Espectros de absorção dos efluentes bruto, permeado e concentrado em suas respectivas diluições.

Estas características do concentrado podem ser muito benéficas quando analisada no contexto de redução de volumes, armazenagem facilitada para pequenas quantidades, menores custos de movimentação de carga e menos perdas de água. O tratamento com membranas também foi eficiente quanto à remoção de turbidez (83,0 %) mostrando ser bastante atuante na remoção de particulados de tamanho reduzido e auxiliando nos subsequentes processos oxidativos avançados em que se necessita de um meio mais límpido possível para permitir

que a radiação ultravioleta penetre mais profundamente com menor efeito de espalhamento e, consequentemente, promovendo uma formação mais efetiva dos radicais hidroxilas.

Em relação aos coeficientes DFZ da norma alemã os resultados obtidos apresentaram uma menor remoção no efluente permeado para os comprimentos de onda de 436 e 620 nm (remoções de 33,2 % e 15,6 % respectivamente). Já em relação ao comprimento de onda de 525 nm o coeficiente DFZ, que no efluente bruto não apresentava valor algum de absorbância, passou a ser indicado no efluente concentrado, mudando de 0,00 para 12,0 m^{-1}. Isto pode ter ocorrido devido ao aumento da concentração de substâncias que absorvem neste comprimento de onda que estão presentes no efluente concentrado.

Os altos valores de enxofre encontrados no efluente (Tabela 16) podem ser devido ao tipo de corante utilizado no tingimento e/ou os auxiliares (dióxido de tiouréia, por exemplo). Os altos valores de sódio também encontrados podem ser devido aos auxiliares (hidrossulfito de sódio e hidróxido de sódio, por exemplo) utilizados na limpeza redutiva (processo realizado após o tingimento para retirada de corantes que não se fixaram ao substrato têxtil).

Para o balanço de massa (figura 20) tem-se que dos 22,1 kg de efluente bruto tratado por membrana de microfiltração apenas 0,90 kg restaram como massa de concentrado, sendo que de permeado foram obtidos 21,2 kg.

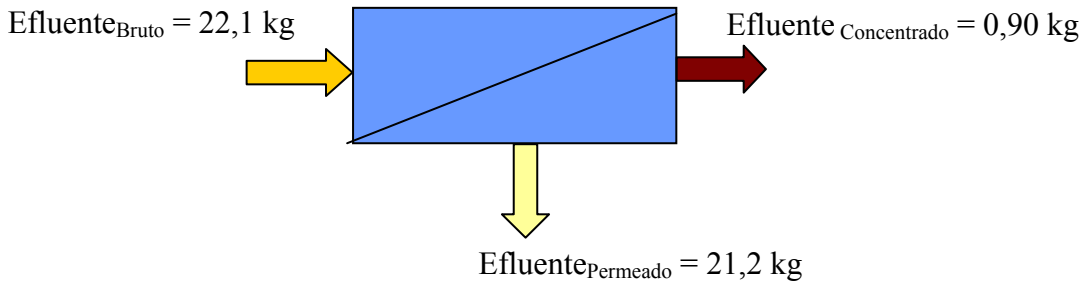

Figura 20 – Representação do processo com membranas e seu respectivo balanço de massa (testes preliminares).

Através da comparação visual entre os efluentes bruto, permeado e concentrado (figura 21) observa-se claramente a influência do uso dos processos com membranas.

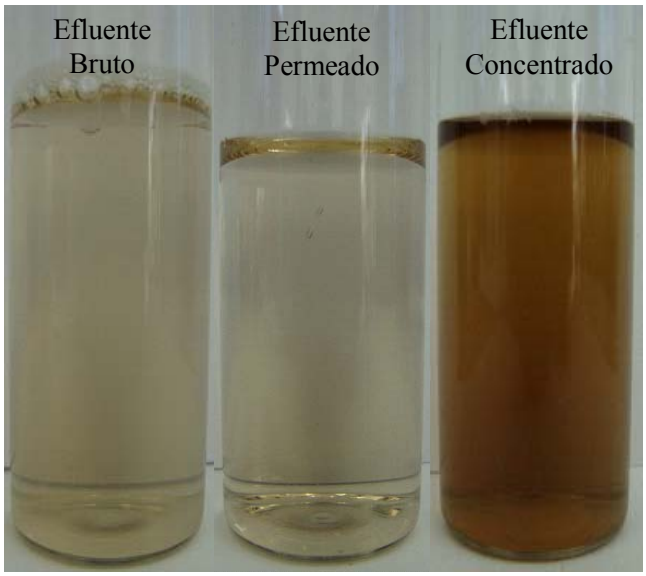

Figura 21 – Comparação visual do efluente tratado por membranas durante testes preliminares (bruto, permeado e concentrado).

Através da análise visual (figura 21) é clara a diferença encontrada entre os três tipos de efluentes em que é possível observar uma elevada turbidez do efluente bruto contrastando com o nível de turbidez do efluente permeado. Já o efluente concentrado apresenta uma coloração amarela castanho escura evidenciando um meio mais contaminado.

5.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE PERMEADO POR MEMBRANAS ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON AVANÇADO (TESTES PRELIMINARES)

O efluente permeado foi submetido ao processo foto-Fenton avançado com base em planejamento experimental completo 2^2 com duplicata no ponto central. Nestes testes preliminares foram estudadas diferentes concentrações para as variáveis de controle Fe^0 e H_2O_2, como apresentado nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17 – Fatores com seus respectivos níveis para o planejamento de experimentos do processo foto-Fenton avançado (testes preliminares).

Fatores (Variáveis de Controle)	**Níveis**		
	-1	**0**	**+1**
1 - Concentração de Fe^0 (mg/L)	28,0	56,0	84,0
2 - Concentração de H_2O_2 (mM)	50,0	100	150

Tabela 18 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 aplicada no processo foto-Fenton avançado e suas respectivas variáveis de respostas (testes preliminares).

Ensaios	**Fe^0**	**H_2O_2**	**% Remoção COT**	**% Remoção área espectral**
1	-1	-1	73,1	67,3
2	1	-1	78,7	60,7
3	-1	1	72,7	70,5
4	1	1	74,4	68,7
5	0	0	83,5	52,8
6	0	0	79,7	66,4

Para a realização desses experimentos foram utilizados os parâmetros determinados segundo metodologia descrita na página 86, sendo feito o sorteio da ordem de realização dos experimentos para se evitar distorção estatística dos resultados conforme Barros Neto et al. (2007). O Fe^0 foi adicionado e ficou livre no sistema, porém como este reagente é pesado, a maior parte do mesmo ficou depositado nas paredes e base do reator.

Com os resultados obtidos de remoções de COT e área espectral foram obtidos os gráficos de Pareto (figuras 22 e 23) considerando um nível de confiança de 90 % em teste bilateral.

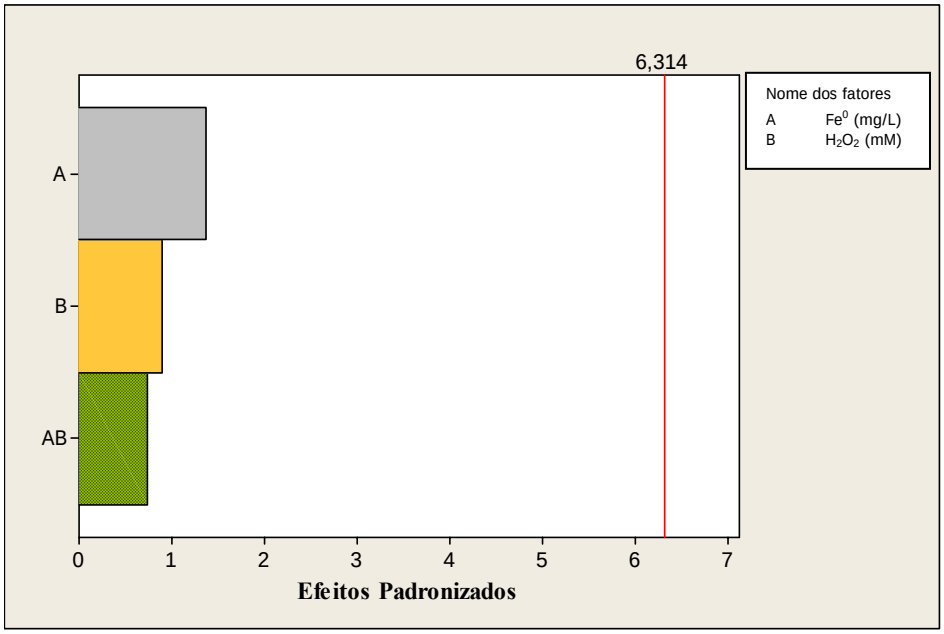

Figura 22 – Gráfico de Pareto para remoção de COT durante o processo foto-Fenton avançado (testes preliminares).

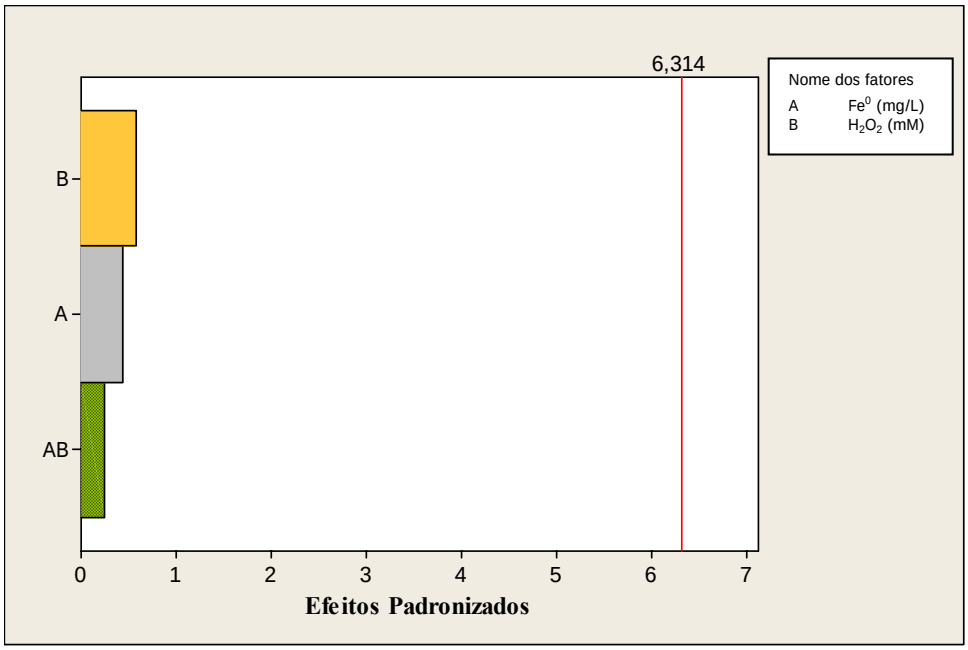

Figura 23 – Gráfico de Pareto para % remoção da área espectral para o processo foto-Fenton avançado (testes preliminares).

Pelo gráfico de Pareto é possível avaliar qual dos fatores, e interação entre estes, apresenta significância no modelo proposto, porém nos testes preliminares não foi possível observar significância para nenhum dos parâmetros analisados, nem mesmo considerando um grau de confiança de 90 %. Isto pode ter ocorrido devido a erros experimentais inerentes, já

que no ponto central foram feitos apenas 2 experimentos e os valores obtidos estão com uma diferença entre eles de aproximadamente 5 % para a remoção de COT e mais de 10 % para a remoção da área espectral, conforme mostrado na Tabela 18.

Em análise aos resultados obtidos de remoção de COT ao longo do tempo (figura 24) foi possível observar, ao final das reações, que todos os experimentos realizados atingiram valores na faixa de 70,0 a 80,0 % de remoção e estes obtiveram as mesmas tendências e valores pontuais bem similares entre si, mostrando diferenças significativas apenas nas etapas iniciais.

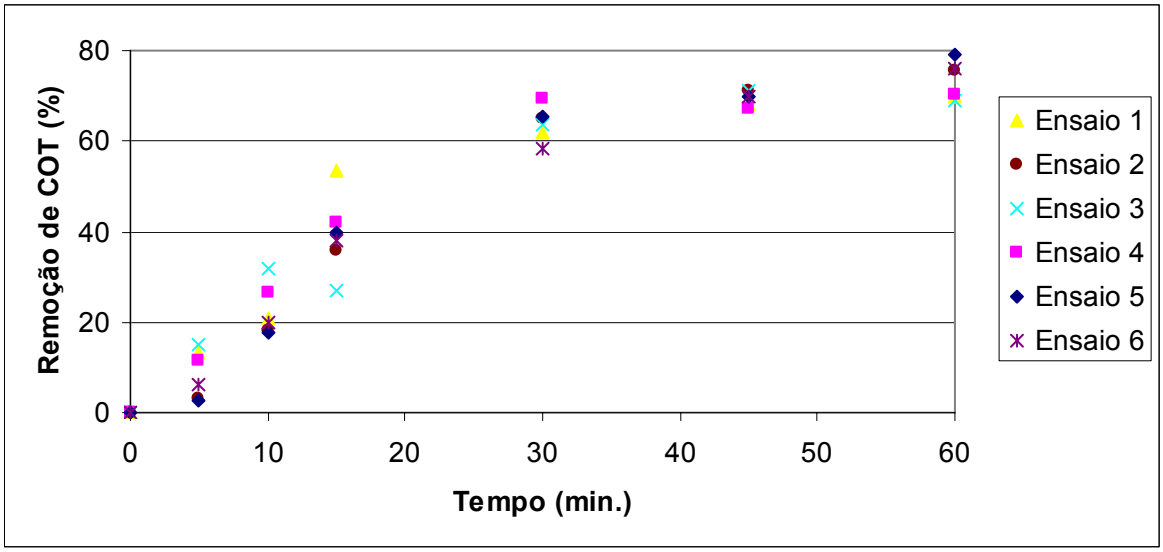

Figura 24 – Remoção do COT durante experimentos preliminares dos processos foto-Fenton avançado.

Concentrações de H_2O_2 foram detectadas até 45 minutos de reação, porém, para todos os experimentos na última alíquota coletada (60 minutos de reação) a concentração de H_2O_2 atingiu nível zero. Baixos valores ou ausência de H_2O_2 no efluente ao final da reação são muito importantes, pois, por se tratar de um oxidante, o H_2O_2 pode ser considerado um contaminante se o efluente for lançado num corpo receptor ou mesmo se for encaminhado a tratamento biológico posterior. A presença de H_2O_2 ao longo de toda a reação deve ter auxiliado na constante queda do COT, confirmando a necessidade de adição do mesmo ao

longo da reação e não todo no início, evitando o consumo dos radicais hidroxila pelo próprio H_2O_2 (sequestrador) conforme verificado na literatura (NOGUEIRA et al., 2007).

Quanto aos valores de cor indicados pela norma DFZ para os testes preliminares os resultados podem ser observados na Tabela 19. Para o comprimento de onda 436 nm tem-se uma diminuição dos valores de DFZ para todos os experimentos, porém, os valores alcançados (em torno de 16 e 17 m^{-1}) não são valores padrão de lançamento conforme preconizado na norma alemã (máx. de 7 m^{-1}). Mas para o comprimento de onda 620 nm praticamente todos os ensaios atingiram valores aceitáveis de lançamento, ficando de fora apenas o experimento de número 1 (máx. de 3 m^{-1}). Já os valores para 525 nm não sofreram alteração alguma, permanecendo todos em 0 m^{-1}.

Tabela 19 – Valores dos índices de DFZ para o processo foto-Fenton avançado (testes preliminares).

Ensaios	**Fe^0**	**H_2O_2**	**DFZ (m^{-1})**		
			436 nm	**525 nm**	**620 nm**
1	-1	-1	16,7	0,00	3,81
2	1	-1	17,2	0,00	2,96
3	-1	1	17,8	0,00	3,03
4	1	1	16,4	0,00	2,30
5	0	0	16,6	0,00	2,36
6	0	0	15,6	0,00	1,96

A comparação das variáveis de resposta entre o efluente bruto, permeado e permeado tratado pelo processo foto-Fenton avançado encontram-se na figura 25 e as diferenças visuais obtidas podem ser observadas na figura 26. Estes resultados mostram claramente o quanto às técnicas empregadas para o tratamento do efluente em questão foram efetivas quanto a remoção dos valores de COT e também na remoção da área espectral, mesmo sendo testes preliminares. Observa-se também a melhoria significativa na qualidade do efluente permeado antes e após o processo foto-Fenton avançado, destacando a grande remoção obtida para os parâmetros COT e área espectral desde o efluente bruto até o efluente tratado com a

combinação dos processos estudados (90,0 % e 72,0 % respectivamente), melhorando sensivelmente o aspecto visual do efluente.

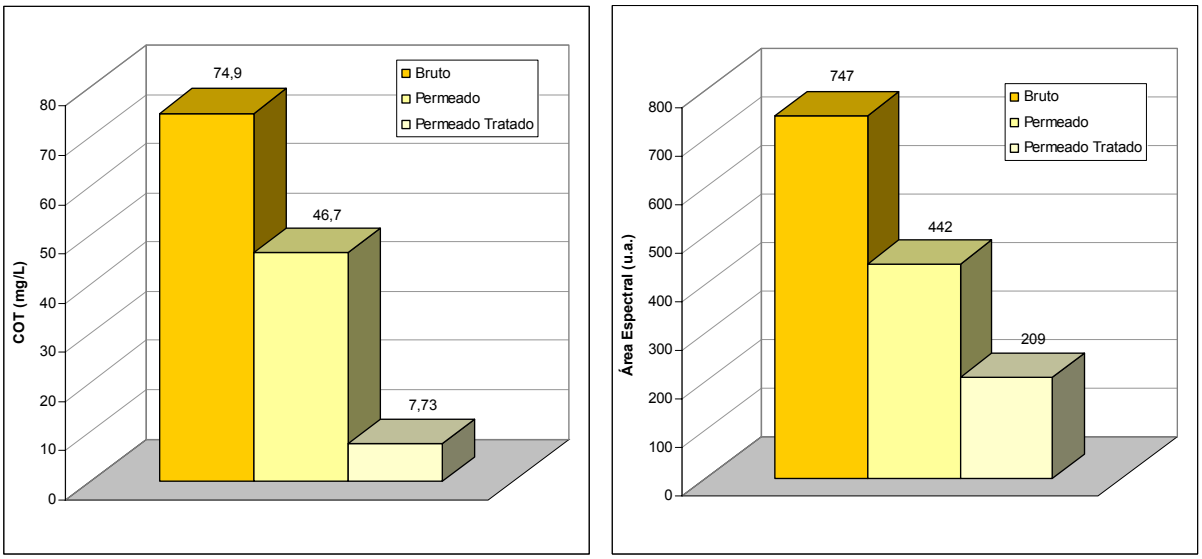

Figura 25 – Comparação das variáveis de resposta entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado pelo processo foto-Fenton avançado (resultados do ensaio 5 – testes preliminares).

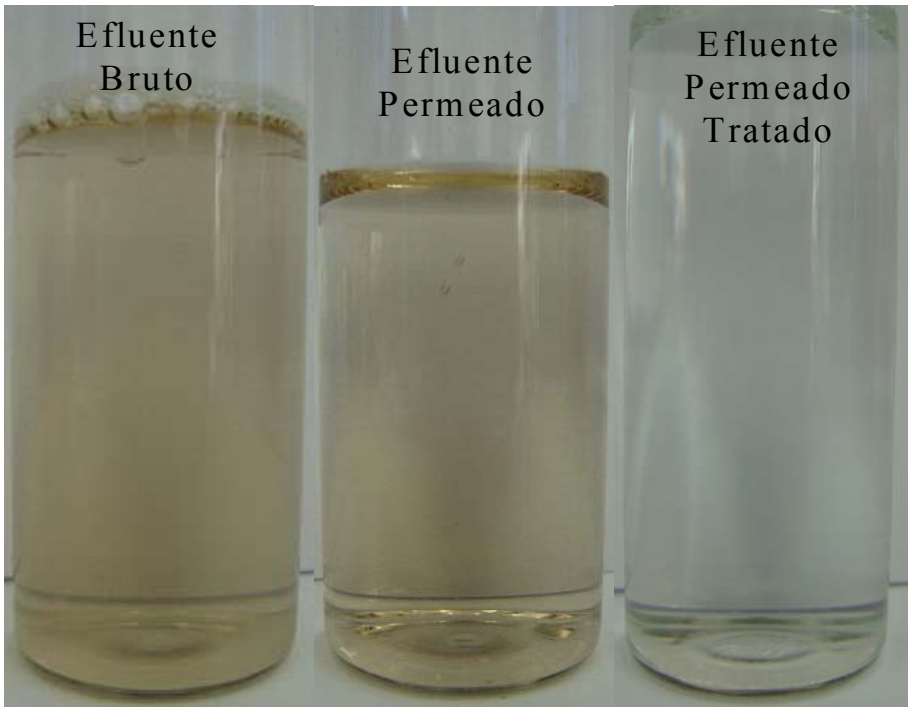

Figura 26 – Comparação visual entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado pelo processo foto-Fenton avançado (resultados do ensaio 5 – testes preliminares).

5.4. TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL POR MEMBRANAS (NOVA ETAPA DE PERMEAÇÃO)

Como o volume de efluente permeado anteriormente foi todo utilizado nas reações preliminares, nova etapa de microfiltração foi necessária antes da realização dos experimentos do delineamento composto central rotacional. As mesmas condições utilizadas nos testes preliminares foram seguidas para esta etapa (membranas de 0,45 μm e $\Delta P = 0,5$ bar). A fim de se obter o volume necessário de efluente permeado para realização dos ensaios seguintes, o sistema de membrana foi operado por aproximadamente 20 horas consecutivas conforme mostrado na figura 27.

Neste gráfico há duas situações diferenciadas em que o fluxo de efluente permeado aumenta com o passar do tempo ao invés de diminuir, porém, essas situações ocorreram devido à variação da temperatura do efluente na alimentação. Nessas duas situações foi adicionado efluente a uma temperatura entre 7 e 8 °C enquanto que nas outras vezes o efluente foi adicionado à temperatura ambiente. Com o passar do tempo a temperatura do efluente aumenta, o que permite o aumento do fluxo de permeado. Esta má recuperação de fluxo e gradual aumento do mesmo deve-se a temperatura baixa em que se encontrava o efluente. Em temperaturas mais baixas ocorre a aproximação das moléculas e maiores forças de ligação e atração entre estas, aumentando a viscosidade do líquido o que é prejudicial ao fluxo.

Com aproximadamente 13 horas e meia de operação há um aumento do fluxo nas primeiras 2 horas subsequentes de trabalho, sendo que após esse período o fluxo permeado volta a cair. Isto ocorreu porque a temperatura do efluente da alimentação estabilizou e atingiu valor ambiente voltando, portanto, a se comportar como esperado.

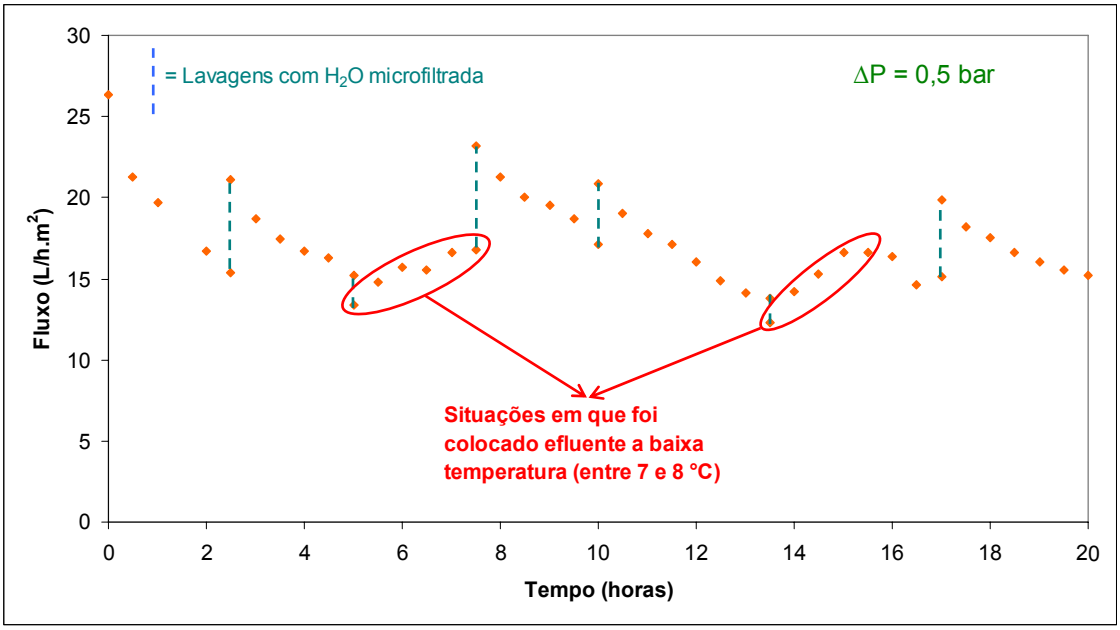

Figura 27 – Variação do fluxo permeado no processo de microfiltração do efluente têxtil (nova etapa de permeação).

Com relação ao balanço de massa para esta nova etapa de tratamento por membranas foi permeado 95,6 % do efluente bruto o que representa uma redução significativa do volume inicial, concentrando os contaminantes particulados em apenas 4,4 % do total (figura 28). Para estes novos testes com membranas não foram realizadas novas caracterizações das correntes pois as membranas em uso são as mesmas dos testes preliminares.

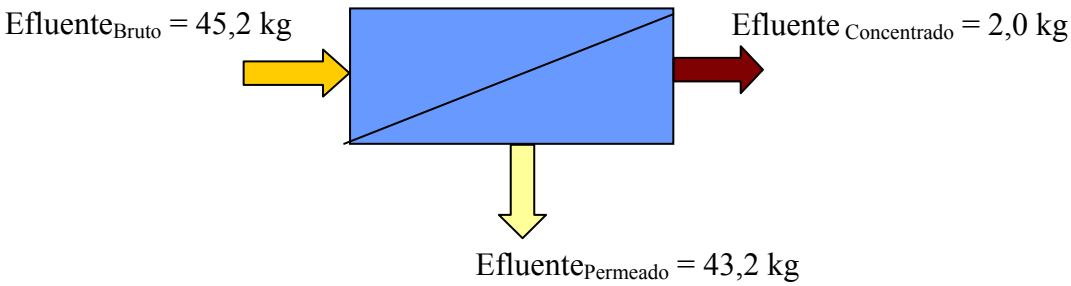

Figura 28 – Representação do balanço de massa para a nova etapa de microfiltração.

5.5. TRATAMENTO DO EFLUENTE PERMEADO POR MEMBRANAS ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON AVANÇADO (NOVOS LIMITES)

Após a realização da etapa de microfiltração foram determinados novos limites para os fatores em estudo com base nos resultados do primeiro tratamento estatístico do planejamento fatorial completo. Com os resultados obtidos foi observado que a remoção do COT alcançou os maiores valores em torno do ponto central, e considerando que este parâmetro é o mais relevante para a determinação global da matéria orgânica em efluentes, para os novos limites foi mantido o valor no ponto central e diminuiu-se o intervalo entre os extremos.

Desta vez, o planejamento realizado foi do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) cobrindo limites de concentração de ambos fatores menores, contudo, explorando um número maior de níveis, como podem ser observados na Tabela 20. Estes fatores em níveis ajustados foram usados tanto para os experimentos aplicando processo foto-Fenton avançado quanto para os experimentos aplicando o processo foto-Fenton.

Esta metodologia permite uma investigação mais precisa de efeitos destas variáveis, tanto para remoção de COT quanto para a remoção de área espectral, pois abrange um maior número de experimentos em um mesmo intervalo. Estes experimentos e os respectivos valores das variáveis de resposta obtidos são mostrados na Tabela 21.

Tabela 20 – Fatores com seus respectivos níveis para o delineamento composto central rotacional do processo foto-Fenton avançado.

Fatores (Variáveis de Controle)	**Níveis**				
	-1,414	**-1**	**0**	**1**	**1,414**
1 - Concentração de Fe^0 (mg/L)	36,2	42,0	56,0	70,0	75,8
2 - Concentração de H_2O_2 (mM)	64,7	75,0	100	125	135

A realização desses novos experimentos, tanto para foto-Fenton avançado quanto para foto-Fenton, seguiu o mesmo procedimento realizado para os testes preliminares, fixando o

pH = 3 (constante), temperatura 30 °C, adição contínua de H_2O_2 até 30 min. de reação a uma taxa de aproximadamente 1 mL/min., agitação mecânica (aproximadamente 300 rpm), 10 min. de pré-aquecimento da lâmpada de UV, fluxo de fótons total 1,2 x 10^{-4} Ein/s e tempo de reação de 1 hora. Também nesta sequência de trabalho foi realizado o sorteio da ordem de realização dos experimentos.

Diferentemente dos testes preliminares, o Fe^0 nestes novos ensaios, foi confinado numa peça cilíndrica de vidro poroso que ficou localizada na linha de recirculação do meio para permitir que todo o efluente tivesse contato com o ferro durante o tempo de reação. Testes de vazão foram realizados com a peça e a mesma não provocou perda de fluxo do meio reacional, mas reteve todo o ferro em seu interior.

Tabela 21 – Matriz do delineamento composto central rotacional aplicada no processo foto-Fenton avançado e suas respectivas variáveis de respostas.

Ensaios	Fe^0	H_2O_2	% Remoção COT	% Remoção área espectral
1	-1	-1	71,8	94,0
2	1	-1	72,9	92,3
3	-1	1	62,6	92,4
4	1	1	72,8	90,1
5	-1,414	0	61,5	95,3
6	1,414	0	70,0	91,6
7	0	-1,414	66,0	93,3
8	0	1,414	64,0	90,9
9	0	0	49,9	90,0
10	0	0	51,9	91,3
11	0	0	51,2	89,9

Dos onze experimentos realizados aquele em que se obteve o melhor resultado de remoção de COT foi o ensaio 2 e a maior remoção de área espectral foi obtida no ensaio 5, contudo, as diferenças dos resultados entre ambos ensaios foram pouco significativas. Com os resultados obtidos neste planejamento foram calculados os coeficientes do modelo quadrático de cada fator e, na sequência, estimados os valores de p responsáveis pela determinação da significância de cada fator em análise, tanto para a remoção de COT como para a remoção de

área espectral (Tabelas 22 e 23). Neste tratamento estatístico foi utilizado um nível de confiança de 95 % ($p<0,05$) em teste bilateral.

Tabela 22 – Teste de significância de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton avançado).

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t	p-valor
Constante	51,0	1,84	27,8	0,000
Fe^0	2,90	1,13	2,58	0,049
H_2O_2	-1,50	1,13	-1,34	0,239
$(Fe^0)^2$	8,52	1,34	6,37	0,001
$(H_2O_2)^2$	8,16	1,34	6,09	0,002
Fe^0 x H_2O_2	2,28	1,59	1,43	0,212

*$t_{calculado}$ = Coeficientes / Erro Padrão

Tabela 23 – Teste de significância de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de área espectral (processo foto-Fenton avançado).

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t	p-valor
Constante	90,1	0,26	347	0,000
Fe^0	-1,15	0,16	-7,28	0,001
H_2O_2	-0,89	0,16	-5,63	0,002
$(Fe^0)^2$	1,54	0,19	8,14	0,000
$(H_2O_2)^2$	0,86	0,19	4,53	0,006
Fe^0 x H_2O_2	-0,17	0,22	-0,75	0,489

Os únicos parâmetros que não apresentaram significância estatística ($p>0,05$) para a variável de resposta remoção de COT foram o fator concentração de H_2O_2 isolado e a interação entre este fator e a concentração de Fe^0. Porém, o parâmetro concentração de H_2O_2 ao quadrado apresentou significância estatística e, portanto, o parâmetro isolado não pode ser desconsiderado do modelo de acordo com Domenech (2009). Já para a variável de resposta remoção de área espectral o único parâmetro que não apresentou significância estatística foi a interação entre Fe^0 e H_2O_2.

O método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo é através da Análise de Variância (ANOVA) (BARROS NETO, 2007). Estas análises estatísticas para as duas variáveis de respostas em estudo, considerando o modelo quadrático, se encontram nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24 – ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l.	Média Quadrática	p
Regressão	713	5	142	0,006
Resíduos	50,6	5	10,1	
Falta de Ajuste	48,6	3	16,2	0,060
Erro Puro	2,03	2	1,02	
Total	764	10		

% de variação explicada: 86,8
% máxima de variação explicável: 93,4

*g.l. = graus de liberdade.

Tabela 25 – ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l.	Média Quadrática	p
Regressão	31,5	5	6,30	0,001
Resíduos	1,00	5	0,20	
Falta de Ajuste	0,91	3	0,30	0,144
Erro Puro	0,10	2	0,05	
Total	32,5	10		

% de variação explicada: 93,8
% máxima de variação explicável: 96,9

Através da ANOVA é possível considerar válidos os modelos quadráticos tanto para a variável de resposta remoção de COT quanto para a remoção de área espectral, pois nenhuma das variáveis apresentou efeito significativo para a falta de ajuste ($p<0,05$), sendo que 86,8 % e 93,8 % da variância é explicada em torno da média para as variáveis de respostas em estudo remoção de COT e remoção área espectral, respectivamente, o que indica que os fatores no experimento explicam uma excelente porcentagem da variação observada. Segundo Domenech (2009) valores superiores a 75 % indicam uma boa porcentagem da variação observada.

Além dos dados obtidos pela ANOVA também foram obtidos os gráficos de distribuição normal dos resíduos e a relação dos resíduos com os valores ajustados (figuras 29 e 30). A qualidade do ajuste de qualquer modelo é fundamentada através da avaliação de seus

resíduos e um modelo que contém resíduos elevados é considerado um modelo ruim, sendo que para o modelo ideal não haveria resíduo algum (BARROS NETO, 2007).

(a) (b)

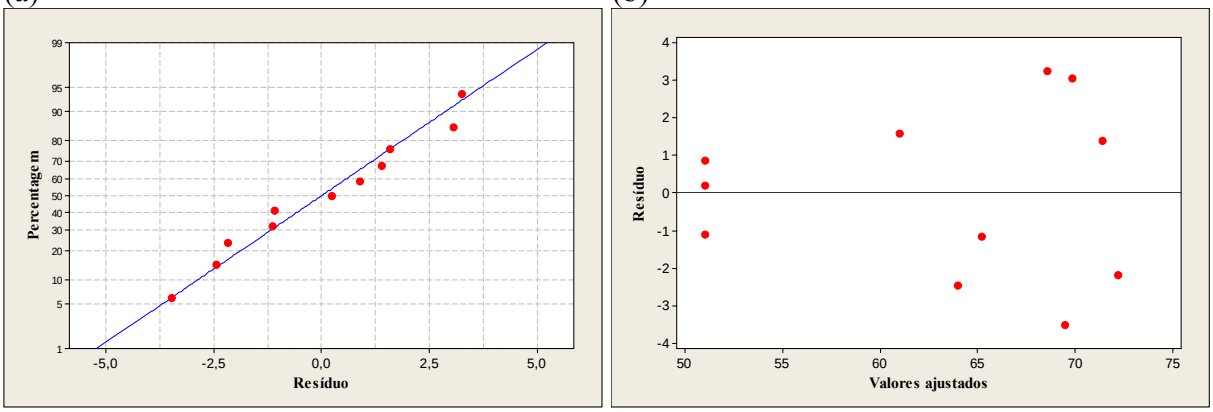

Figura 29 – Gráficos de resíduos para remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

(a) (b)

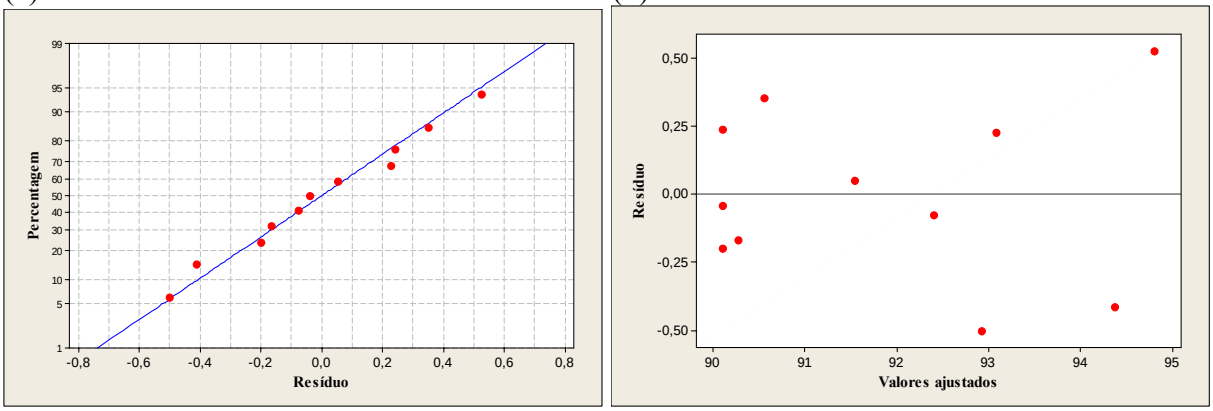

Figura 30 – Gráficos de resíduos para remoção da área espectral (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

No gráfico de probabilidade normal dos resíduos os valores da variável de resposta remoção de área espectral [30 (a)] estão mais bem distribuídos em torno da reta do que os da variável de resposta remoção de COT [29 (a)], porém os dois pressupõem que os resíduos seguem uma normalidade. Uma aleatoriedade ao redor do zero parece ser estabelecida para os gráficos de resíduos versus os valores ajustados [29 (b) e 30 (b)], podendo assim, considerar uma variância constante ao longo de todos os níveis dos fatores e que não existe qualquer

ponto discrepante nos dados. Com os gráficos de resíduos é possível comprovar a validade dos modelos quadráticos obtidos, que são definidos pelas equações 33 e 34 em que foram retirados os parâmetros de interação entre Fe^0 x H_2O_2, pois estes não apresentaram significância estatística (Tabelas 22 e 23):

$$\text{Remoção de COT} = 51{,}01 + 2{,}90(Fe^0) - 1{,}50(H_2O_2) + 8{,}52(Fe^0)^2 + 8{,}16(H_2O_2)^2 \quad (33)$$

$$\text{Remoção da área espectral} = 90{,}1 - 1{,}15(Fe^0) - 0{,}89(H_2O_2) + 1{,}54(Fe^0)^2 + 0{,}86(H_2O_2)^2 \quad (34)$$

A partir dos modelos matemáticos foram gerados os gráficos de curvas de contorno e de superfície de resposta para as variáveis de resposta remoção de COT e remoção de área espectral respectivamente, apresentados nas figuras 31 a 34.

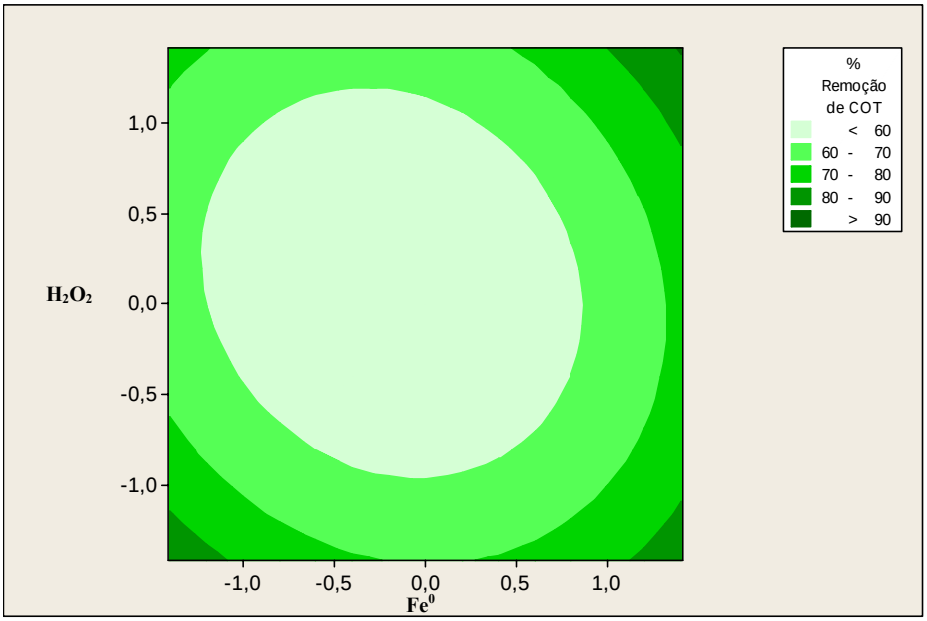

Figura 31 – Curva de contorno para de remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

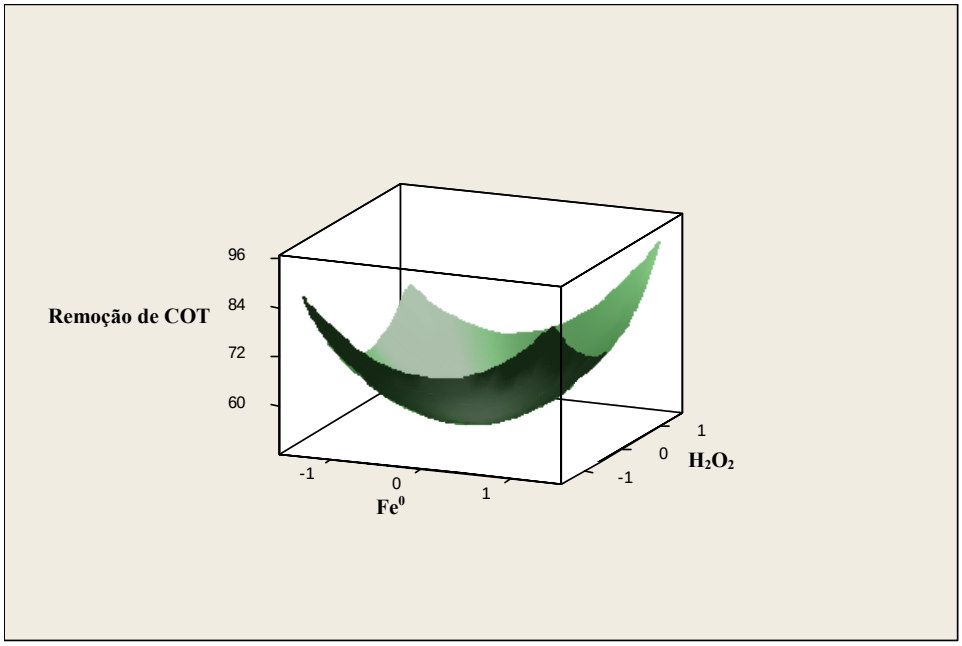

Figura 32 – Gráfico de superfície de resposta para de remoção de COT (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

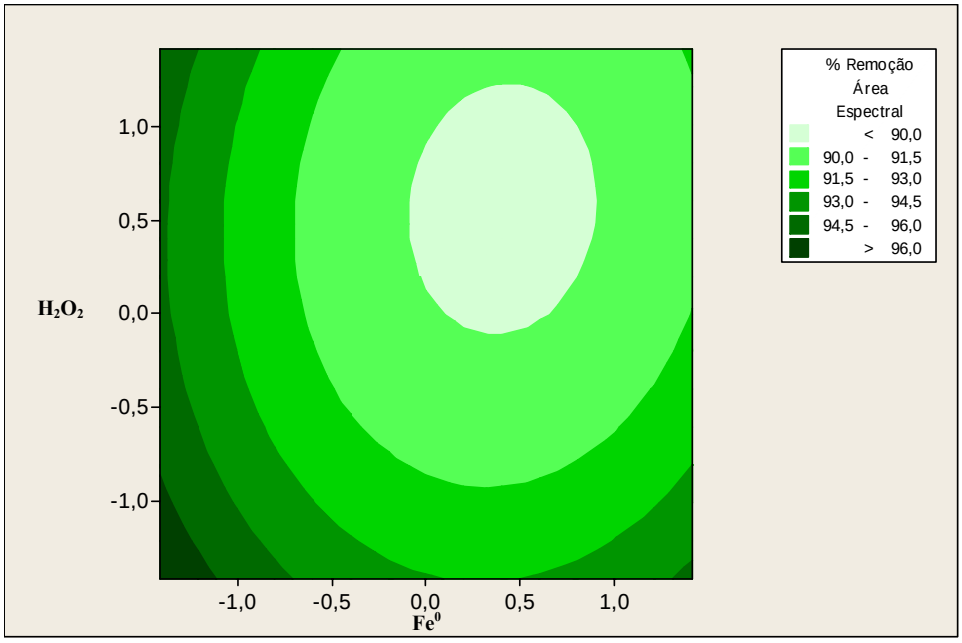

Figura 33 – Curva de contorno para remoção da área espectral (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

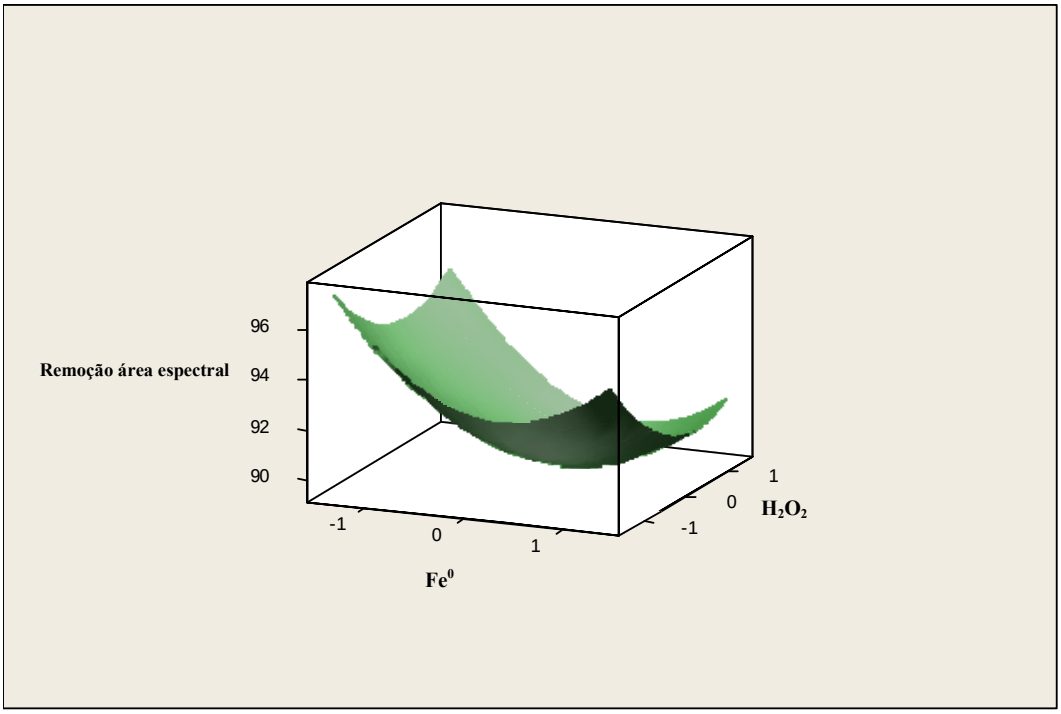

Figura 34 – Superfície de resposta para remoção da área espectral (processo foto-Fenton avançado, DCCR).

Apesar de nos testes preliminares os maiores valores de remoção de COT terem sido obtidos nos experimentos realizados nos pontos centrais é possível notar, através dos gráficos de curvas de contorno e superfície resposta geradas para o processo foto-Fenton avançado, que os resultados obtidos para a variável de resposta remoção de COT e para a remoção de área espectral foram opostos aos esperados. Esta inversão da curvatura pode ter ocorrido devido ao fato do Fe^0 ter sido confinado em um reservatório (conforme descrito anteriormente) para estes novos experimentos, diferentemente para os testes preliminares em que o Fe^0 ficou livre no meio reacional.

A princípio, analisando as tendências de máximo de remoção de área espectral, observa-se que os limites inferiores de ambos fatores se destacam, e o mesmo comportamento é verificado para a variável de resposta remoção de COT, que também apresenta tendências de máximo para os limites superiores de ambos os fatores. Contudo, novos experimentos devem ser realizados, principalmente seguindo a metodologia do caminho de máxima

inclinação, podendo assim, determinar qual a melhor região para o processo foto-Fenton avançado com Fe^0 suportado em peça cilíndrica de vidro poroso.

5.6. TRATAMENTO DO EFLUENTE PERMEADO POR MEMBRANAS ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO-FENTON

Com a conclusão do item anterior utilizando o processo foto-Fenton avançado, foram realizados novos testes de tratamento do efluente têxtil através de processo oxidativo do tipo foto-Fenton. Para estes testes também foi utilizado um delineamento composto central rotacional nos mesmos níveis utilizados nos ensaios anteriores (Tabela 26). A realização destes experimentos foi motivada principalmente pela intenção em comparar diferentes fontes do catalisador ferro, seja pela forma mais econômica e provavelmente menos residual (Fe^0), seja pela forma mais tradicional que é a disponibilidade de íons ferro através do Sulfato Ferroso Heptahidratado. A matriz do delineamento composto central rotacional com os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados na Tabela 27.

Tabela 26 – Fatores com seus respectivos níveis para o delineamento composto central rotacional do processo foto-Fenton.

Fatores (Variáveis de Controle)	**Níveis**				
	-1,414	**-1**	**0**	**1**	**1,414**
1 - Concentração de Fe^{2+} (mg/L)	36,2	42,0	56,0	70,0	75,8
2 - Concentração de H_2O_2 (mM)	64,7	75,0	100	125	135

De todos os ensaios realizados o que apresentou melhores resultados para variável de resposta remoção de COT foram os realizados nos pontos centrais, mais precisamente o ensaio número 10 (76,0 %) e para a variável de resposta remoção de área espectral foi o ensaio de número 4 (92,5 %). Com estes resultados foram calculados os coeficientes de cada

fator para o modelo quadrático e os respectivos p-valor mantendo o grau de confiança de 95 % em teste bilateral (Tabelas 28 e 29).

Tabela 27 – Matriz do delineamento composto central rotacional aplicado no processo foto-Fenton e suas respectivas variáveis de respostas.

Ensaios	Fe^{2+}	H_2O_2	% Remoção COT	% Remoção área espectral
1	-1	-1	67,0	69,5
2	1	-1	65,7	68,8
3	-1	1	67,9	87,0
4	1	1	54,6	92,5
5	-1,414	0	64,0	88,0
6	1,414	0	63,6	78,4
7	0	-1,414	64,9	50,9
8	0	1,414	64,4	71,1
9	0	0	74,2	54,3
10	0	0	76,0	55,7
11	0	0	73,6	51,7

Tabela 28 – Teste de significância de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton).

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t	p-valor
Constante	74,6	1,62	46,0	0,000
Fe^{2+}	-1,92	0,99	-1,93	0,111
H_2O_2	-1,37	0,99	-1,37	0,228
$(Fe^{2+})^2$	-5,50	1,18	-4,65	0,006
$(H_2O_2)^2$	-5,05	1,18	-4,27	0,008
Fe^{2+} x H_2O_2	-3,00	1,40	-2,13	0,086

Tabela 29 – Teste de significância de t e do p-valor de cada termo para a variável de resposta remoção de área espectral (processo foto-Fenton).

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t	p-valor
Constante	53,9	3,47	15,5	0,000
Fe^{2+}	-1,10	2,12	-0,52	0,626
H_2O_2	8,73	2,12	4,11	0,009
$(Fe^{2+})^2$	16,5	2,53	6,52	0,001
$(H_2O_2)^2$	5,41	2,53	2,14	0,085
Fe^{2+} x H_2O_2	1,55	3,00	0,51	0,629

Os resultados mostrados na Tabela 28 indicam que a variável de resposta remoção de COT analisando os fatores isolados não apresentaram significância, mas, tanto a concentração de Fe^{2+} quanto a concentração de H_2O_2, analisados considerando sua forma quadrática [$(Fe^{2+})^2$ e $(H_2O_2)^2$], apresentaram significância a um grau de confiança de 95 % ($p<0,05$). Já na Tabela 29 os p-valores dos fatores com significância estatística foram a concentração de H_2O_2 e a forma quadrática da concentração de Fe^{2+}.

As Tabelas de ANOVA para verificar a qualidade dos modelos quadráticos propostos pela análise estatística das variáveis de resposta remoção de COT e também remoção de área espectral são apresentadas nas Tabelas 30 e 31.

Tabela 30 – ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR).

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l.	Média Quadrática	p
Regressão	323	5	64,8	0,019
Resíduos	39,5	5	7,89	
Falta de Ajuste	36,4	3	12,1	0,115
Erro Puro	3,08	2	1,54	
Total	363	10		

% de variação explicada: 78,3
% máxima de variação explicável: 89,1

Tabela 31 – ANOVA para a variável de resposta remoção de área espectral (processo foto-Fenton, DCCR).

Fonte de variação	Soma Quadrática	N° de g.l.	Média Quadrática	p
Regressão	2166	5	433	0,008
Resíduos	180	5	36,1	
Falta de Ajuste	172	3	57,3	0,070
Erro Puro	8,48	2	4,24	
Total	2347	10		

% de variação explicada: 84,6
% máxima de variação explicável: 92,3

Através da ANOVA para a variável de resposta remoção de COT (Tabela 30) é confirmada a significância para o modelo quadrático, pois a falta de ajuste não foi

significativa com um grau de confiança de 95 % apresentando um p-valor de 0,115 (p>0,05). Porém a variância explicada em torno da média para este modelo foi de 78,3 % próximo do valor limite de 75 % acima do qual o modelo é considerado adequado.

A Tabela 31, ANOVA para a variável de resposta remoção da área espectral do processo foto-Fenton, também mostrou que o modelo quadrático não apresentou falta de ajuste (p-valor igual a 0,07). Para este caso, a variância explicada em torno da média é de 84,6 %, indicando que os fatores no experimento explicam uma boa porcentagem da variação observada.

Além dos dados obtidos pela ANOVA também foram obtidos os gráficos de distribuição normal dos resíduos (a) e da relação dos resíduos com os valores ajustados (b), conforme figuras 35 e 36.

(a) (b)

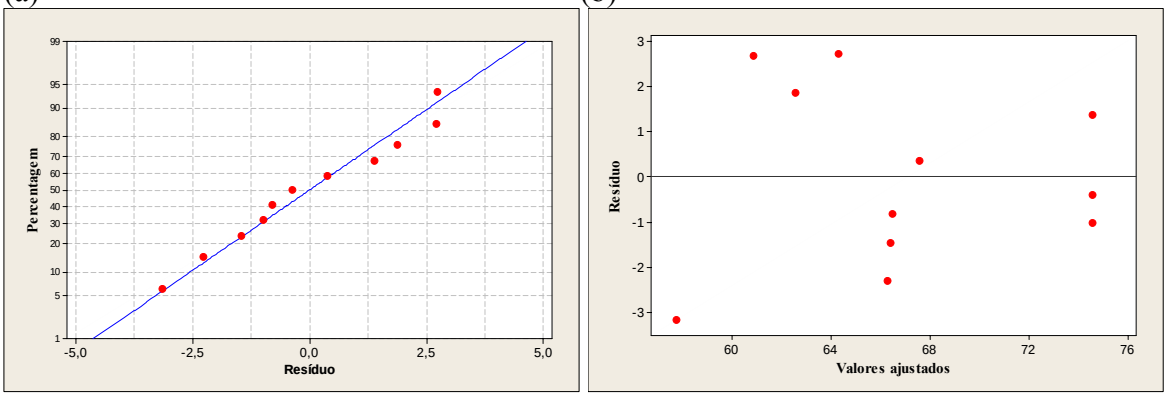

Figura 35 – Gráficos de resíduos para remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR).

(a) (b)

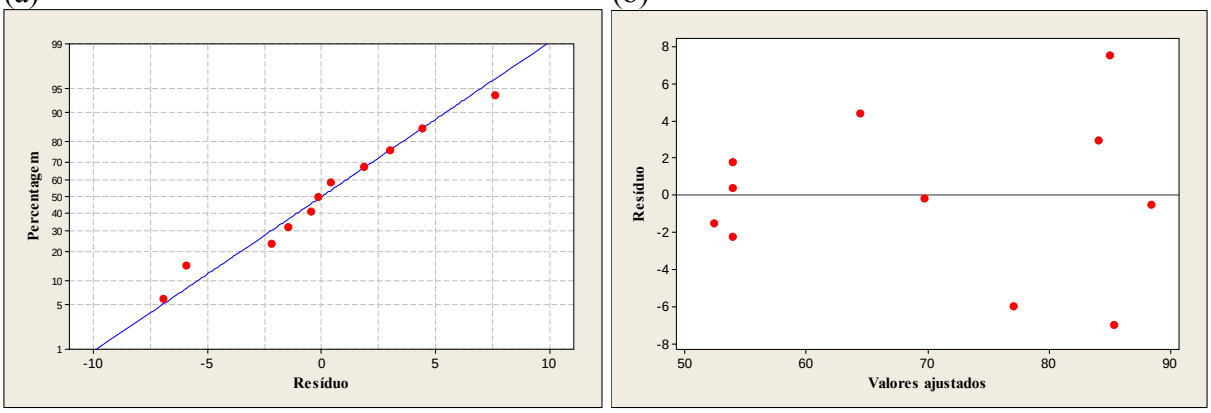

Figura 36 – Gráficos de resíduos para remoção da área espectral (processo foto-Fenton, DCCR).

Para os gráficos de probabilidade normal dos resíduos mostrados nas figuras 35 (a) e 36 (a), para ambas as variáveis de resposta, os pontos foram distribuídos próximos à reta, pressupondo que os resíduos seguem uma distribuição normal. Nos gráficos de resíduos versus valores ajustados [63 (b) e 64 (b)] os resultados estão aleatoriamente distribuídos em torno do zero. Estes resultados reforçam a validade dos modelos quadráticos obtidos para o processo foto-Fenton.

O parâmetro envolvendo a interação Fe^{2+} x H_2O_2 não apresentou significância estatística para a variável de resposta remoção de COT no processo foto-Fenton, portanto este modelo foi reduzido conforme equação 35.

$$\text{Remoção de COT} = 74{,}6 - 1{,}92(Fe^{2+}) - 1{,}37(H_2O_2) - 5{,}50(Fe^{2+})^2 - 5{,}05(H_2O_2)^2 \quad (35)$$

No modelo da variável de resposta remoção de área espectral foram os parâmetros interação entre Fe^{2+} x H_2O_2 e $(H_2O_2)^2$ que não apresentaram significância estatística e, portanto, também foram retirados do modelo que é apresentado na equação 36.

$$\text{Remoção de área espectral} = 53{,}9 - 1{,}10(Fe^{2+}) + 8{,}73(H_2O_2) + 16{,}5(Fe^{2+})^2 \quad (36)$$

A seguir, com os resultados estatísticos obtidos e os respectivos modelos matemáticos foram gerados os gráficos de curvas de contorno e superfície de resposta para ambas as variáveis de resposta (figuras 37 a 40).

Analisando estes gráficos é possível concluir que nos intervalos estudados, as maiores remoções de COT ocorreram nos níveis centrais de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2, sendo localizada a região de máximo (ponto ótimo). Para a variável de resposta remoção de área espectral os melhores resultados foram obtidos quando são utilizadas altas concentrações de

H_2O_2, porém, para concentração de Fe^{2+} pode ser observado que tanto no nível mais alto quanto no nível mais baixo foram observadas as regiões de máximas remoções. Estas diferenças entre as variáveis de respostas podem ser explicadas se for considerado que existem concentrações de Fe^{2+} ótimas distintas para cada variável de resposta. Se assim for é possível concluir que nas concentrações limites, tanto de máximo quanto de mínimo, do Fe^{2+} estão ocorrendo modificações nas regiões cromóforas das moléculas dos contaminantes presentes sem, contudo, degradar extensivamente as formas orgânicas presentes.

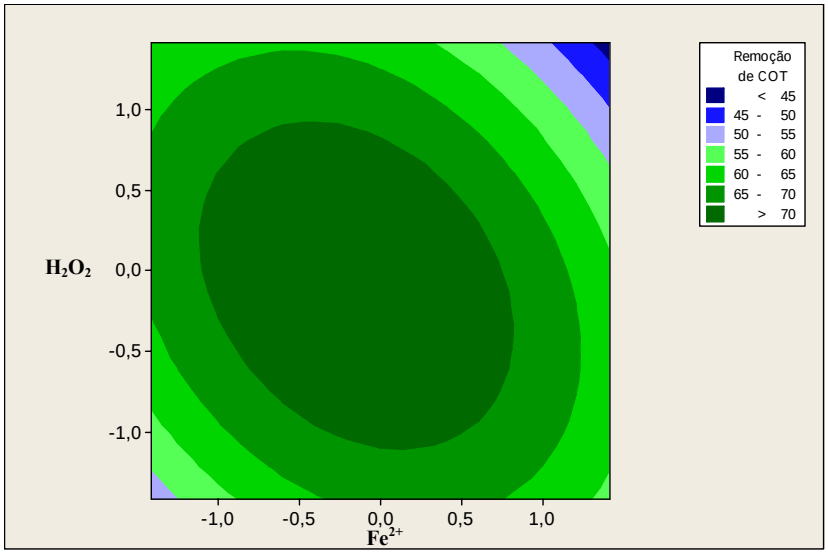

Figura 37 – Curva de contorno para remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR).

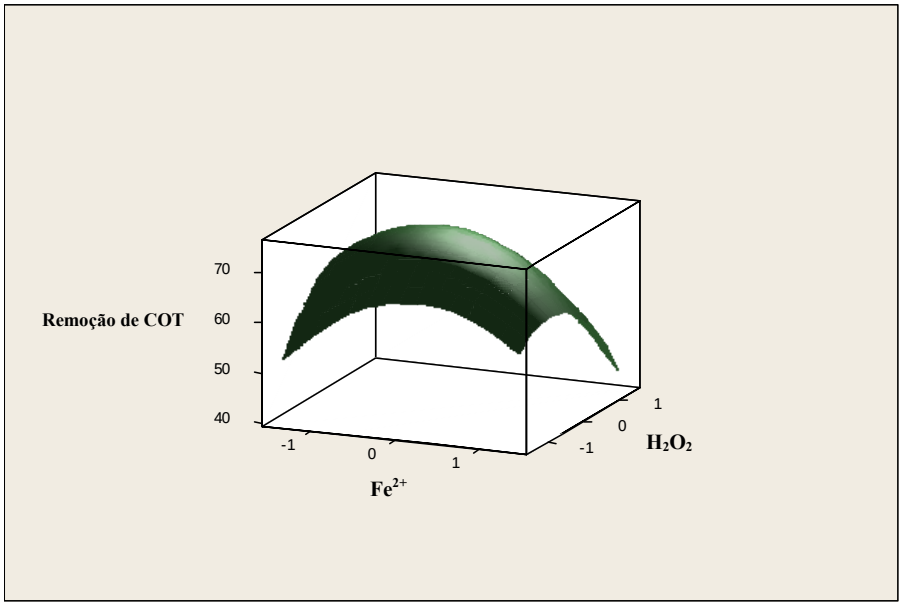

Figura 38 – Gráfico superfície de resposta para remoção de COT (processo foto-Fenton, DCCR).

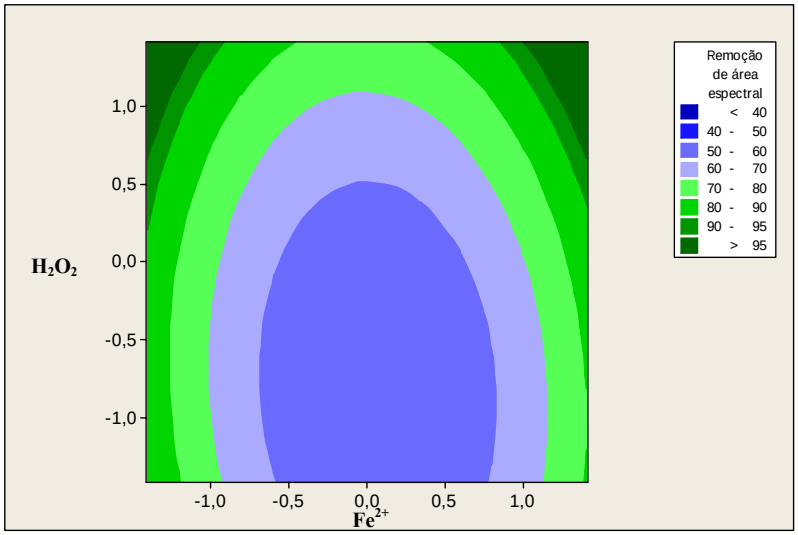

Figura 39 – Curva de contorno para % remoção da área espectral (processo foto-Fenton, DCCR).

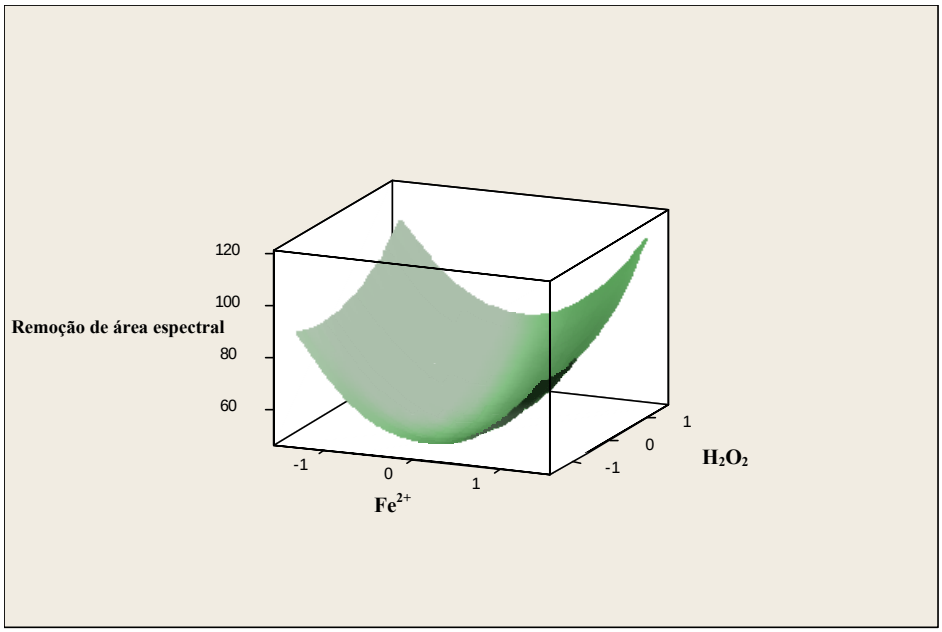

Figura 40 – Gráfico de curvas de contorno para remoção da área espectral (processo foto-Fenton, DCCR).

No mesmo sentido, o máximo de remoção de COT não coincidindo com o máximo de remoção de área espectral pode ser explicado se for considerado que as substâncias orgânicas remanescentes nesta condição mantiveram intactos seus núcleos cromóforos ou ainda gerando núcleos cromóforos mais ativos.

5.7. ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS FOTO-FENTON AVANÇADO E FOTO-FENTON ESTUDADOS

Em linhas gerais foi possível observar que os efeitos de ambos os processos se assemelharam em alguns pontos importantes.

Analisando os perfis de remoção de COT ao longo do tempo em ambos os processos (figuras 41 e 42), é possível observar as similaridades de resultados finais (após 60 minutos de reação) para vários ensaios, porém, níveis mais altos de remoção de COT são obtidos mais rapidamente com o processo foto-Fenton do que com o processo foto-Fenton avançado. Isto pode ser explicado uma vez que a reação dos íons Fe^{2+}, provenientes do sulfato ferroso, gerando radicais hidroxilas começa imediatamente com a adição do H_2O_2. Isto parece não ocorrer com o uso do Fe^0, pois, imediatamente após a adição do H_2O_2 ainda não existem íons de ferro presentes, os quais começarão a ser gerados a partir deste momento com as reações entre o Fe^0, H_2O_2 e H_2O (ver equações 17 a 25).

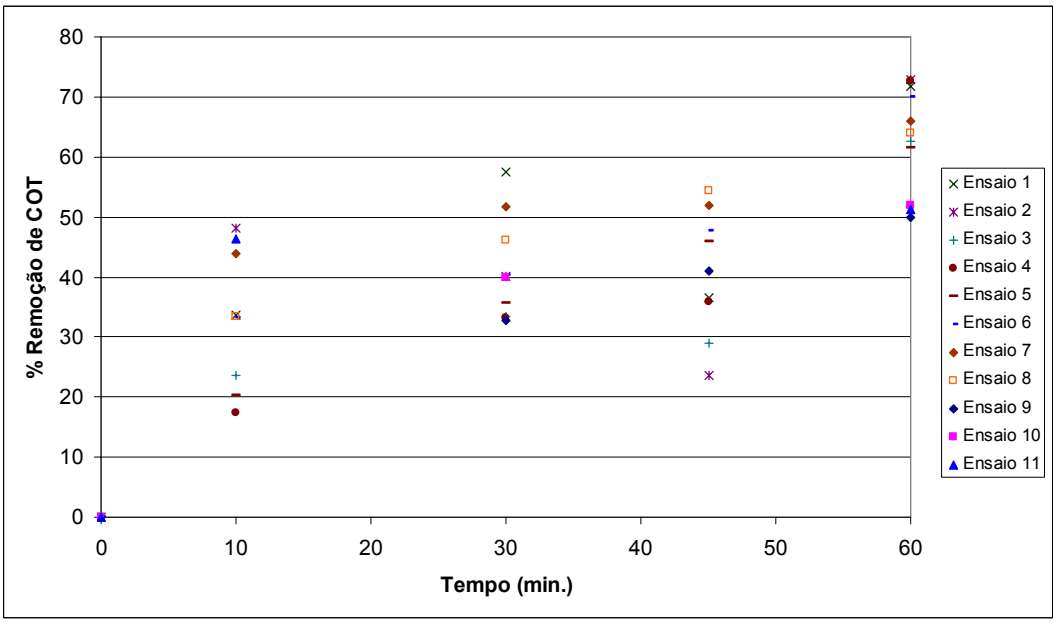

Figura 41 – Perfis de remoção de COT ao longo do tempo para o processo foto-Fenton avançado.

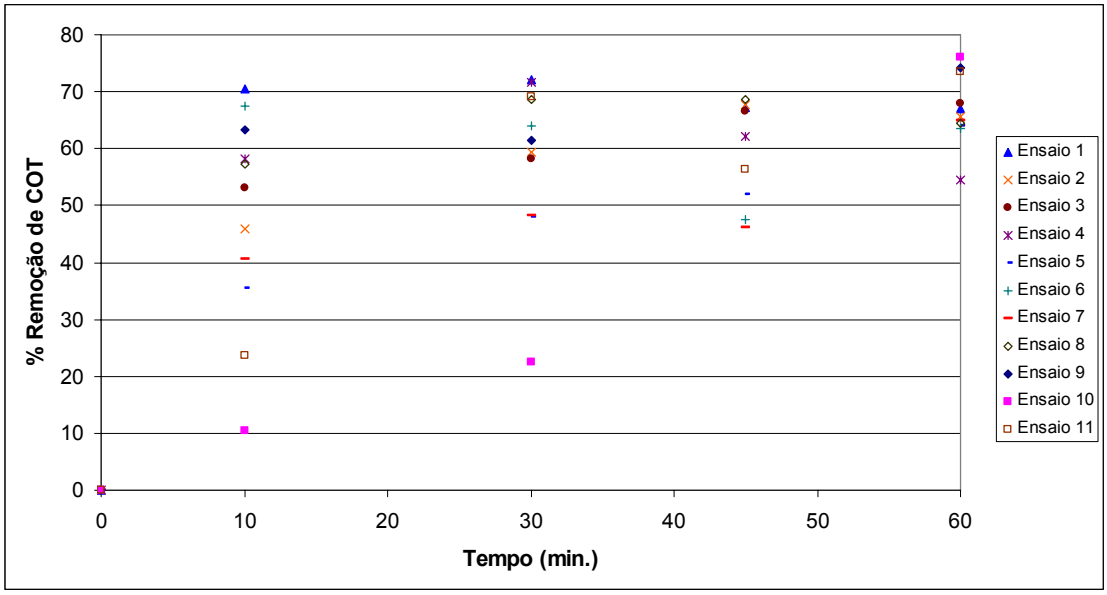

Figura 42 – Perfis de remoção de COT ao longo do tempo para o processo foto-Fenton.

Este fenômeno também pode ser observado analisando as figuras 43 e 44 que mostram a variação do teor de H_2O_2 ao longo do tempo. Os valores de concentração de H_2O_2 mantêm níveis mais altos para o processo foto-Fenton avançado do que para o processo foto-Fenton nos primeiros 30 minutos reacionais. Isto ocorre provavelmente devido às diferentes cinéticas de consumo de H_2O_2 nas fases iniciais de ambos os processos.

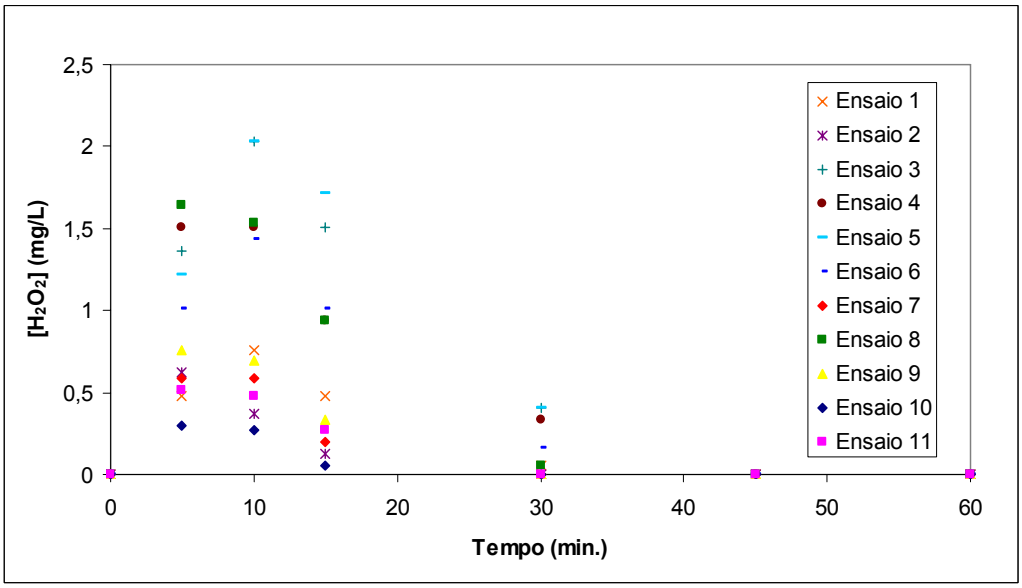

Figura 43 – Perfis da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo para o processo foto-Fenton avançado.

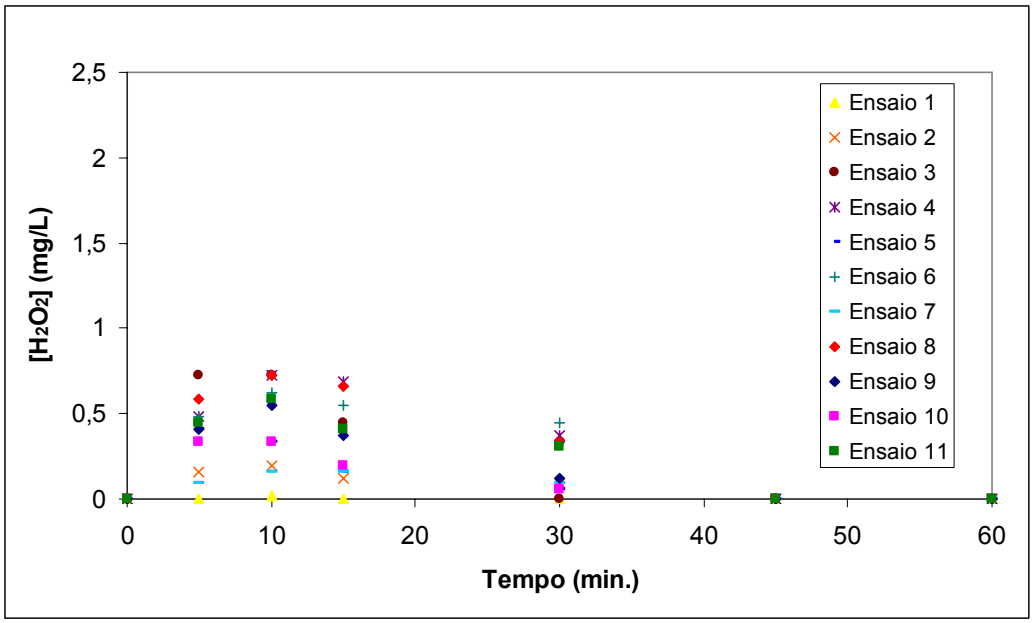

Figura 44 – Perfis da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo para o processo foto-Fenton.

Para todos os ensaios realizados, tanto para o processo foto-Fenton avançado quanto para o processo foto-Fenton, com 45 minutos de reação já não se detectou a presença de H_2O_2 livre no meio reacional.

Com relação aos valores encontrados de DFZ para os dois processos estudados (Tabelas 32 e 33) é possível observar que para o processo foto-Fenton avançado, todos os parâmetros DFZ previstos na norma alemã atingiram valores aceitáveis de lançamento, sendo que o valor máximo encontrado foi de apenas 0,60 m^{-1} para o ensaio 10. Neste mesmo sentido, as concentrações de Fe^{2+} finais para todos os ensaios (Tabela 32) apresentaram valores aceitáveis de lançamento conforme as legislações CONAMA e CETESB.

No caso do processo foto-Fenton (Tabela 33) apenas os ensaios 3, 4 e 5 obtiveram valores DFZ aceitáveis de lançamento, sendo os outros valores bem acima do aceitável. Já para as concentrações de Fe^{2+} apenas os ensaios 7 e 9 atingiram valores acima de 15 mg/L (limite de aceitação CONAMA e CETESB).

Tabela 32 – Valores DFZ e de Fe^{2+} no final das reações foto-Fenton avançado.

Ensaios	Fe^0	H_2O_2	DFZ (m^{-1})			Fe^{2+} (mg/L)
			436 nm	525 nm	620 nm	
1	-1	-1	0,00	0,07	0,00	6,45
2	1	-1	0,00	0,05	0,01	8,95
3	-1	1	0,02	0,08	0,05	7,45
4	1	1	0,27	0,29	0,22	7,45
5	-1,414	0	0,39	0,40	0,35	6,45
6	1,414	0	0,01	0,09	0,09	6,45
7	0	-1,414	0,06	0,11	0,06	13,5
8	0	1,414	0,41	0,33	0,23	13,0
9	0	0	0,27	0,16	0,00	3,45
10	0	0	0,60	0,58	0,43	8,45
11	0	0	0,28	0,22	0,16	8,95

Tabela 33 – Valores DFZ e de Fe^{2+} no final das reações foto-Fenton.

Ensaios	Fe^{2+}	H_2O_2	DFZ (m^{-1})			Fe^{2+} (mg/L)
			436 nm	525 nm	620 nm	
1	-1	-1	20,6	14,1	9,84	12,0
2	1	-1	30,1	18,4	12,2	12,0
3	-1	1	5,87	3,88	2,68	8,95
4	1	1	1,42	0,94	0,74	7,95
5	-1,414	0	3,65	2,71	2,07	7,95
6	1,414	0	11,0	6,34	4,15	7,95
7	0	-1,414	29,9	16,9	10,7	16,0
8	0	1,414	17,6	10,7	7,06	8,95
9	0	0	15,0	9,61	6,44	17,5
10	0	0	31,1	19,1	12,6	14,0
11	0	0	24,6	14,4	9,30	7,45

Esta diferença entre os processos pode ser justificada devido ao maior controle sob a fonte de íons Fe^{2+} que, no caso do processo foto-Fenton avançado, o Fe^0 foi confinado em um reservatório de vidro poroso facilmente removido ao final da reação, sem deixar residual particulado. Neste caso, os íons Fe^{2+} são liberados praticamente durante todo tempo de reação em dosagens menores. Diferentemente, no caso do processo foto-Fenton, toda a quantidade dos íons Fe^{2+} é adicionada no início da reação de forma inteiramente solúvel. Esta quantidade elevada de íons Fe^{2+} pode estar promovendo algumas reações paralelas de complexação que, mesmo em pequenas quantidades interferem nas determinações de DFZ.

Em resumo, resultados bastante satisfatórios foram obtidos com ambos processos oxidativos avançados estudados. Ao comparar os ensaios que apresentaram os melhores resultados (ensaios 2 e 5 para o processo foto-Fenton avançado e ensaios 10 e 4 para o processo foto-Fenton considerando as variáveis de respostas remoção de COT e remoção de área espectral respectivamente) é possível verificar que foram alcançados índices de remoção de COT de 72,9 % para o processo foto-Fenton avançado e 75,9 % para o foto-Fenton.

Resultados ainda mais significativos foram obtidos com relação a remoção de área espectral onde foram encontradas remoções de 95,3 % e 92,5 % respectivamente com o uso do processo foto-Fenton avançado e foto-Fenton.

As características finais do efluente têxtil após os tratamentos e nas condições ótimas de remoção de COT podem ser observadas na Tabela 34. Em uma análise global, os benefícios do uso combinado das tecnologias de purificação investigadas foram evidentes e as alterações nos valores de COT e área espectral nas diferentes etapas de tratamento do efluente têxtil em estudo podem ser observadas na figura 45. As diminuições na intensidade da cor promovidas nos diferentes tratamentos usados podem ser visualizadas na figura 46.

Tabela 34 – Comparação entre os resultados obtidos nas condições ótimas de remoção de COT para os processos oxidativos estudados.

Parâmetros	**Efluente Bruto**	**Efluente Permeado**	**Permeado tratado pelo processo foto-Fenton avançado**	**Permeado tratado pelo processo foto-Fenton**
pH	7,92	7,92	3,00	3,00
COT (mg/L)	74,9	46,7	12,7	11,2
DQO (mg/L)	279	54,9	Não detectada	Não detectada
Turbidez (NTU)	23,8	4,05	2,55	3,18
Cloretos (mg/L)	Não detectado	Não detectado	Não detectado	Não detectado
Área Espectral UV- visível (u.a.)	747	442	34,0	195
DFZ 436 nm (m^{-1})	31,4	21,0	0,00	31,1
DFZ 525 nm (m^{-1})	0,00	0,00	0,05	19,1
DFZ 620 nm (m^{-1})	5,11	4,33	0,01	12,6
Fe^{+2} (mg/L)	0,46	0,20	8,95	14,0

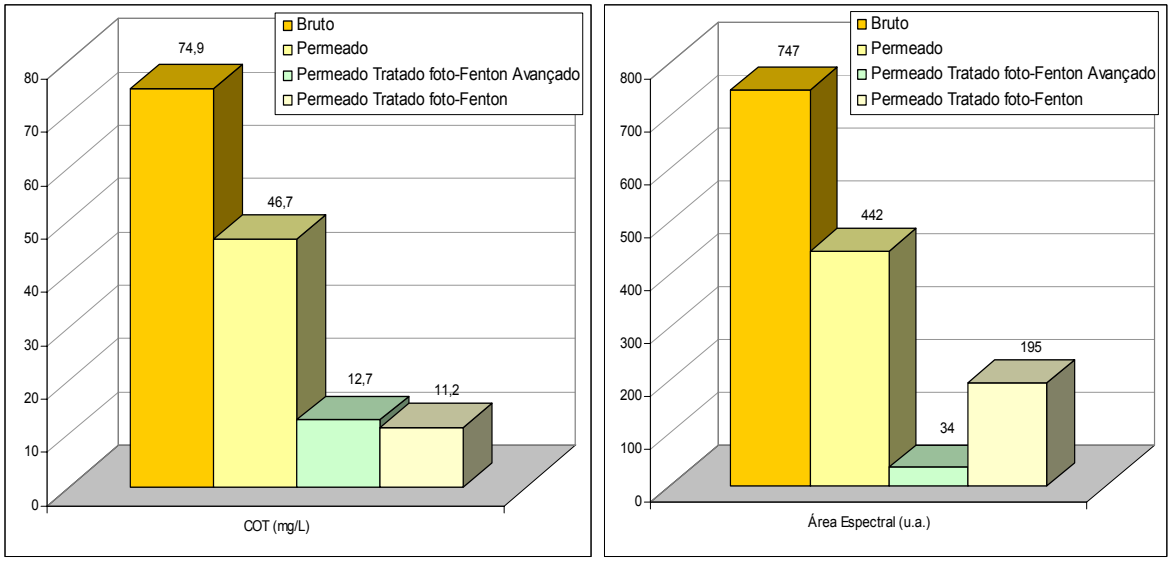

Figura 45 – Comparação entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado (resultados do ensaio 2 para o foto-Fenton avançado e ensaio 10 para foto-Fenton).

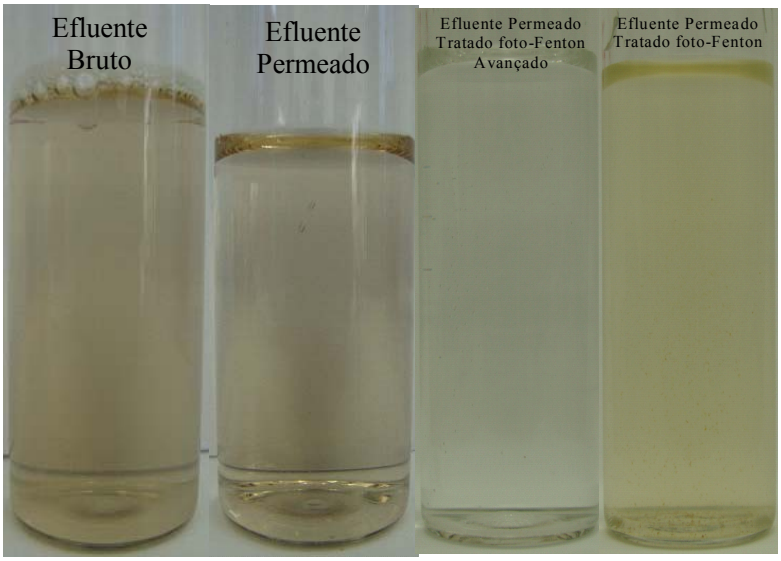

Figura 46 – Comparação visual entre os efluentes bruto, permeado e permeado tratado pelos processos em estudo.

O uso do processo com membranas foi importante e fundamental para o sucesso do tratamento como um todo, considerando que sozinho foi capaz de promover remoções de 37,7 % de COT e 40,8 % na área espectral deste efluente, em uma única etapa. Ainda assim, os teste de recuperação de fluxos com lavagens sucessivas é um procedimento viável e que prolonga a vida útil das membranas, podendo tornar este tratamento economicamente viável.

Além disso, o uso deste tratamento preliminar pode reduzir significativamente a quantidade de reagentes na etapa subsequente do uso dos processos oxidativos avançados, mesmo visando altos índices de purificação.

Ainda, em um contexto global, resultados muito importantes foram obtidos. Através da figura 45 é possível observar que os níveis de remoção de COT, desde o efluente bruto até o efluente permeado tratado por processos oxidativos avançados, atingiram valores de 83,1 % e 85,0 % para o processo foto-Fenton avançado e foto-Fenton respectivamente. No mesmo contexto foram obtidas remoções de 95,4 e 74,0 % da área espectral para ambos processos respectivamente. Estes resultados podem viabilizar inclusive o reúso deste efluente em alguma etapa do processamento têxtil.

A análise visual da figura 46 evidencia a diferença entre os vários tipos de efluentes e também a diferença encontrada entre a coloração dos permeados tratados pelos Processos Redutivos/Oxidativos, pois com o processo foto-Fenton avançado a solução final é praticamente incolor e com o processo foto-Fenton a coloração final é levemente alaranjada (grande quantidade de íons Fe^{2+} em solução). Porém quando é utilizado Fe^{0} é necessário fazer uma filtração simples do meio para retirada das partículas de ferro que permanecem presentes, caso o mesmo não seja confinando adequadamente.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, tanto para a etapa de Separação por Membranas quanto para as reações Redutivas/Oxidativas Avançadas, foi possível observar uma modificação bastante significativa no tratamento do efluente em estudo, tanto para a remoção de COT quanto para a remoção da área espectral determinada durante a varredura no UV-visível (200 a 800 nm) relativa a presença de contaminantes.

Com o uso de Separação por Membranas de Microfiltração foi possível obter no permeado uma remoção de 37,9 % em COT, 40,9 % de remoção da área espectral e 80,3 % de remoção na DQO, indicando um potencial bastante significativo dos benefícios do uso desta tecnologia.

Testes com relação a vida útil das membranas também mostraram a viabilidade na adoção de etapas de limpeza do sistema a fim de prolongar o uso do mesmo e, por consequência, minimizar os custos da etapa.

O tratamento do permeado por Processos Redutivos/Oxidativos Avançados também apresentou resultados importantes. Nesta etapa para os melhores resultados obtidos foi possível obter uma remoção em torno de 73 % em COT e em torno de 93 % em área espectral para os dois processos estudados (foto-Fenton avançado e foto-Fenton).

Para o tratamento híbrido (membranas e processos oxidativos avançados) do efluente têxtil em estudo remoções em torno de 83 % em COT e em torno de 96 % em área espectral foram alcançadas. Em relação aos valores de DFZ, teores de Fe^{2+} residuais e aspecto visual, a utilização do Fe^{0} foi mais eficiente, podendo-se dizer que nas condições estudadas o processo foto-Fenton avançado tendeu a apresentar melhores resultados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Para o processo foto-Fenton avançado realizar experimentos de caminho de máxima inclinação para o Fe^0 suportado em vidro poroso cilíndrico com a finalidade de se encontrar o ponto ótimo para o tratamento deste efluente;
- ✓ Comprovar experimentalmente a qualidade dos modelos matemáticos gerados através do delineamento composto central rotacional realizado para os processos oxidativos avançados (foto-Fenton avançado e foto-Fenton);
- ✓ Realizar estudos em relação ao Processo Fenton avançado utilizando Fe^0 suportado em diferentes condições e não suportado num mesmo meio de estudo para comparações dos pontos ótimos das remoções dos contaminantes, em função das diferentes formas do Fe^0 no meio reacional;
- ✓ Avaliar a aplicação dos processos de separação de membranas em diferentes etapas do tratamento bem como a utilização de diferentes tipos de membrana esperando obter um efluente tratado com melhores características finais visando utilizações mais nobres deste efluente;
- ✓ Avaliar diferentes tratamentos para o efluente concentrado gerado na etapa de Processos de Separação por Membranas com a finalidade de melhorar este resíduo para melhor disposição e descarte do mesmo e, se possível, o seu reúso;
- ✓ Avaliar tingimentos com os efluentes tratados pelo Processo foto-Fenton avançado (devido aos baixíssimos valores de DFZ) com o intuito de reutilizar o efluente tratado no próprio processo, minimizando o grande consumo de água neste setor industrial.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. G. Reduction of nitro aromatic compounds by Zero Valent Iron Metal. **Environmental Science & Technology,** v. 30, p. 153–160, 1996.

ALMATÓ, M.; ESPUÑA, A.; PUIGJANER, L. Optimisation of water use in batch process industries. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, p. 1427-1437, 1999.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 2004.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Disponível em: <http://www.ana.gov.br>. Acesso em: 29 jun. 2007.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 2, 1984.

ARAÚJO, R. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H_2O_2; UV/ H_2O_2; Fenton e foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis.** 2002. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BADER, M. S. H.; VEENSTRA, J. N. Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 114, p. 139–148, 1996.

BAI, R. B.; LEOW, H. F. Microfiltration of Activated Sludge Wastewater — The Effect of System Operation Parameters. **Sep. Purif. Technol.**, v. 29, p. 189, 2002.

BALCIOGLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of Pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. **Chemosphere**, v. 50, p. 85-95, 2003.

BANAT, J. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile – dye- containing effluents: a review. **Bioresour. Technol.**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BARBUSINSKI, K.; MAJEWSKI, J. Discoloration of azo dye acid red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 12, p. 151–155, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** 3. ed. Campinas: UNICAMP, 2007. p. 480.

BATISTA, Fabiana. Cobrança pela água avança para regiões agropecuárias. **Gazeta Mercantil,** São Paulo, 07 fev. 2007. Caderno C, p. 7.

BATISTA, Flávia. Cobrança por água deve causar impacto. **O Jornal - AL**, Alagoas, 22 mar. 2009. Economia, p. A17-A18.

BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O. Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento auxiliado com membranas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 1 e 2, p. 95-100, 2003.

BERGENDAHLA, J. A.; THIES, T. P. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. **Water Research,** v. 38, p. 327-324, 2004.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wasterwater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, p. 62-66, December 1995.

BITENCOURT, M. P. **Reaproveitamento do lodo gerado no processo de tratamento dos efluentes de lavanderia (tingimento e lavagem).** 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS. E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **J. Phys. Chem. A,** v. 102, p. 5542-5550, 1998.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** CETESB, São Paulo, Brasil, 1993.

BREMNER, D. H.; BURGESS, A. E.; HOULLEMARE, D.; NAMKUNG, K.-C. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 15-19, 2006.

BRESAOLA, J. R.; CANTELLI, D. L. Tratamento de efluentes líquidos de uma indústria têxtil e seu reúso. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2000.

CAO, J.; WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 38, p. 565-571, 1999.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis:** uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica. 2006. 2v. 674 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CHANG, J. S.; TSAI, L. J.; VIGNESWARAN, S. Experimental investigation of the effect of particle size distribution of suspended particles on microfiltration. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 133-140, 1996.

CHEN, Y. H.; CHANG, C. Y.; HUANG, S. F.; CHIU, C. Y.; JI, D.; SHANG. N. C.; YU, Y. H.; CHIANG, P. C.; KU, Y.; CHEN, J. N. Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. **Water Research**, v. 36, p. 4144-4154, 2002.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook.** Pennsylvania, Technomic Publishing Company, Inc. 1986.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, p. 366-377, 2000.

CHOE, S.; LILJESTRAND, H. M.; KHIM, J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. **Applied Geochemistry**, v. 19, p. 335–342, 2004.

CIARDELLI, G.; CORSI, L.; MARCUCCI, M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 31, p. 189-197, 2000.

COLLARES, S. **Avaliação do uso de recursos hídricos em refinarias de petróleo: um estudo de caso na Petrobras.** 2004. 150 f. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão) – Centro Tecnológico, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterization of textile wastewaters – A review. **Environmental Technology**, v. 15, p. 917-929, 1994.

COSTA, D. M. A.; BARROS JUNIOR, A. C. Avaliação da necessidade do reúso de águas residuais. **Revista Eletrônica Holos**, CEFET - RN, v. 4, n. 1, p. 81-101, 2005.

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

CRUZ, R. M. **Reativo de Fenton e foto-Fenton em efluente de alta salinidade.** 2000. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, COPPE, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

CUNHA, A. Q. **Estudo da fotocatálise como alternativa para o tratamento de efluente têxtil.** Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado.** 2005. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DENG, N.; LUO, F.; WU, F.; XIAO, M. Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe^0 system. **Water Research**, v. 34, p. 2408-2411, 2000.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados.** Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DOMENECH, C. H. **Como fazer um DOE com sucesso. Parte II:** análise e interpretação de resultados. Disponível em: <http://www.statistical.com.br>. Acesso em: 25 jan. 2009.

DURÁN N.; MORAIS S. G.; FREIRE R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

EDWARDS, J. C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater**. 2000. 56 f. Dissertation (Master in Environmental Science and Engineering) - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blackburg, 2000.

EPA - U. S. Environmental Protection Agency. **Textile processing industry.** Washington, *EPA-625/7-78-002,* 1978.

EPOLITO, W. J.; YANG, H.; BOTTOMLEY, L. A.; PAVLOSTATHIS, S. G. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 594-600, 2008.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental.** EPU: Springer: Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1980 (4ª reimpressão, 2003).

FELLOWS, P. **Concentración por membranas.** In: Technología del procesado de los alimentos: principios y prácticas. Libro de Resumen, Zaragoza, Acribia, p. 141-52, 1994.

FIGAWA - Associação Federal das Empresas do Setor de Gás e Água da Alemanha. Comunicado Técnico n° 19/1997. **Processos de Oxidação por via úmida ativada para eliminação de substâncias persistentes contidas na água e em efluentes**. Disponível em: <http://www.umex.de/umex_bra/word%20frame%20bra/Nass_ox/FIGAWA-97-Oxid.pdf>. Acesso em: ago. 2007.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

FREITAS, K. R. **Caracterização e reúso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil.** 2002. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

FREY, M. G.; SURIAN, N. Produtos auxiliares e seu impacto ambiental. **Textília**, n. 35, p. 56-58, 2000.

GERMAN FEDERAL MINISTRY FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. **Environmental Handbook:** Documentation on monitoring and evaluating environmental impacts. v. 2, 2005. Disponível em: <http://www2.gtz.de/uvp/publika/English/vol247.htm#59.%20Textile%20processing>. Acesso em: 29 mar. 2008.

GONÇALVES, M. S. T.; OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F.; PINTO, E. M. M. S.; PLASÊNCIA, P. M. S.; QUEIROZ, M. J. R. P. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO_2. **Chemosphere**, v. 39, n. 5, p. 781-786, 1999.

GROSS, R.; SCHÄFER, T.; JANITZA, J.; TRAUTER, J. Nanofiltração de Efluentes de Tinturaria. **Química Têxtil**, p. 44-54, set. 1999.

GUAN, B. H.; MENG, Y. F. Dechlorination of chloroform in organic fluorine chemical plant wastewater with zero-valent iron. **The American Chemical Society**, v. 229, 2005.

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

GUTOWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; JOZ'WIAK, W. K. Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 41-46, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas.** Escala Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1997.

HAMZA, A.; PHAM, V. A.; MATSUURA, T.; SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v. 131, p. 217-227, 1997.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica - UV/H_2O_2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HASSEMER, M. E. N.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. Radiação ultravioleta em efluentes têxteis. **Química industrial**, n. 111, p. 34-37, 2006.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 1-2, 2002.

HELMY, S. M.; EL RAFIE, S.; GHALY, M. Y. Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. **Desalination**, v. 158, p. 331-339, 2003.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. **A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente.** Química - Boletim SPQ. Lisboa. n. 79, p. 16-20, 2000.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane Handbook**. New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.

HU, Y.; YUAN, C. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols. **Journal of Crystal Growth**, v. 274, p. 563-568, 2005.

HUMPHREY, J. L.; KELLER II, G. E. **Separation Process Technology.** McGraw-Hill, 1997 (ISBN 0-07-031173-0).

JÖDICKE, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, R. Wasterwater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs. **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, p. 203-215, 2001.
JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A-S. Influence of the Membrane Material on the Adsorptive Fouling of Ultrafiltration Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p. 79-87, 1995.

JOSHI, M.; MUKHERJEE, A. K.; THAKUR, B. D. Development of a new styrene copolymer membrane for recycling of polyester fibre dyeing effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 189, p. 23-40, 2001.

JUANG, R .S.; TSENG, R. L.; WU, F. C.; LIN, S. J. Use of Chitin and Chitosan in lobster Shell Wasters for colour removal from aqueous solutions. **Journal of Environmental Science and Health A**, v. 31, p. 325-338, 1996.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** 2004. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, p. 2786-2790, 2000.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; CHEN, M. C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. **Chemosphere**, v. 46, p. 923-928, 2002.

KANG, S. F.; LIAO, C. H.; PO, S. T. Decolorization of textile wastewater by photofenton oxidation technology. **Chemosphere**, v. 41, p. 1287-1294, 2000.

KAO, C. M.; CHOU, M. S.; FANG, W. L.; LIU, B. W.; HUANG, B. R. Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methodsin Taiwan. **Chemosphere**, v. 44, p. 1055-1063, 2001.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, v. 31, p. 1013-1020, 1997.

KOUBA, J. F.; PING, Z. Coulor removal for textiles dyeing wastewater. **Fluid/Particle Separation**, v. 7, p. 87-90, 1994.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

KUŠIĆ, H.; BOŽIĆ, A. L.; KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewater: Part I: Processes optimization. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 380-387, 2007.

LAWRENCE, N. D.; HICKEY, M. W.; IYER, M. Storage of ultrafiltration membranes: effect of various chemicals on performance. **The Australian Journal of Dairy Technology**, v. 52, p. 63–64, 1997.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511–2516, 1999.

LEE, B.; LIAW, W.; LOU, J. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO_2 suspension. **Environmental Engineer Science**, v. 16, n. 3, p. 165-175, 1999.

LIAO, C.-H.; KANG, S.-F.; HSU, Y.-W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 37, p. 4109-4118, 2003.

LIN, S. H.; PENG, C. F. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. **Journal of Environmental Science Health A,** v. 30, p. 89-101, 1995.

LOPES, C. N. **Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração.** 1999. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

MARTINEZ, N. S. S.; FERNANDEZ, J. F.; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S. Preoxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, p. 315-322, 2003.

MARTINS, G. B. H. **Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina**. 1997. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton like oxidation of 2,4,6 Trinitro toluene using different minerals. **Science of Total Environment**, v. 385, p. 242–251, 2007.

MEMBRANE SEPARATIONS. In: ENCYCLOPEDIA of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation. Canada: Editorial Board, 1999, v. 3, p. 1695-705.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, v. 40, p. 35-38, 1993.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 207 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1991.

NAM, S.; TRATNYEK, P. G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. **Water Research**, v. 34, p. 1837-1845, 2000.

NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P. G. Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe(III)-EDTA-H_2O_2 system. **Chemosphere**, v. 45, p. 59-65, 2001.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.

NIGAM, P.; ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Ultra e Microfiltração de Licor de Acerola. **Brazil Journal of Food Technology**, v. 8, n. 4, p. 305-311, 2005.

NÚÑEZ, L.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. **Dyes and Pigments**, p. 1-6, 2006.

OENNING JUNIOR, A.; PAWLOWSKY, U. **Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica.** 2006. 224 f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

OLIVEIRA, Y. S. **Estudo combinado entre o uso de processos oxidativos avançados (POA's) com fotocatálise (ozônio/uv e reagente de Fenton/uv) e o tratamento convencional (lodo ativado) dos resíduos orgânicos gerados nos laboratórios da FAENQUIL.** 2004. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. S. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofomométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processos de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química nova**, v. 24, p. 188, 2001.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-VchVerlag, 2003.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; LAHITTE C.; TREVIN, S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, n.1-2, p. 96-102, 2001.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N.; ŠINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1137–1145, 2009.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, p. 130-136, 2005.

PERES, L. **Estudo da ultrafiltração por membranas minerais de leite coagulado enzimaticamente**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – Uma primeira abordagem. **Química Têxtil**, p. 22–39, set. 1998.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Reserach.**, v. 36, p. 2703-2710, 2002a.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J. A. G.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 63-74, 2002b.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Suco de Frutas.** 1997. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology.** v. 36, p. 1-84, 2006.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, p. 121-139, 2004.

PORTUGAL TÊXTIL. **Nike mais ecológica.** Disponível em:< http://www.portugaltextil.pt/tabid/63/xmmid/407/xmid/35364/xmview/2/ID/35364/Default.aspx>. Acesso em: 29 ago. 2009.

QUADRI, M. B.; BASSETTI, F. J.; PETRUS, J. C. C.; FRANCO, D. P. Experimentação e modelagem dos efeitos de temperatura em um processo de ultrafiltração com fluxo tangencial. In: ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, 26., 1998, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCar – Departamento de Engenharia Química, 1998. p. 251-256.

RAMIREZ, J. H.; DUARTE, F. M.; MARTINS, F. G.; COSTA, A. C.; MADEIRA, L. M. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 394-404, 2009.

RAMOS, I. R. A. **Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil.** 2002. 45 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente) – Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2002.

ROBERTO, I. C.; MANCILHA, I. M.; SATO, S.; TAQUEDA, M. E. S. Influence of media composition on xylitol fermentation by *Candida guiliiermondii* using response surface methodology. **Biotechnology Letters**, v. 17, p. 1223-1228, 1995.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados.** 2001. Dissertação (Mestrado em Química) –

Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARI, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of photo- treated solution. **Journal of Photochemistry and Phototobiology**. A: Chemistry, v. 151, p. 129-135, 2002.

RUANGCHAINIKOM, C.; LIAO, C.-H.; ANOTAI, J.; LEE, M.-T. Characteristics of nitrate reduction by Zero Valent Iron powder in the recirculated and CO_2 bubbled system. **Water Res.**, v. 40, p. 195–204, 2006.

SALEM, V. **Tingimento têxtil**. Apostila do curso de tingimento têxtil, módulos 1 e 2. Golden Química do Brasil, nov. de 2000.

SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. **Química Têxtil**, p. 13-34, março, 1997.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** 2002. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Oxidation of chlorobenzenes with Fenton's reagent. **Environmental Science**, v. 25, p. 777-783, 1991.

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozination and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 247-255, 2005.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** 1998. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SÓJKA-LEDAKOWICZ, J.; KOPROWSKI, T.; MACHNOWSKI, W.; KNUDSEN, H. H. Membrane Filtration of Textile Dyehouse Wastewater for Technological Water Reuse. **Desalination**, v. 119, p. 1-10, 1998.

SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SOUZA, C. L. R. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico.** 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

STALIKAS, C. D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 35, p. 3845-3856, 2001.

STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater, 20th edition. American Public Health Association, Washington DC. AWWA, WEF, 1998.

STRATHMANN, H. **Economic Assessment of Membrane Process.** In*: Effective* Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities, ed. M.K. Turner, Elsevier, Essex, Chapter I, 1991.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 237-333, 2000.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO_2 Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31. n. 9, p. 4157-4170, 1995.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico.** 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TEIXEIRA, M. Água dos rios será cobrada. **Jornal da Tarde,** São Paulo, 30 jan. 2007. Seu Dinheiro, p. 16.

TEXTILIA.NET – O maior conteúdo da Cadeia Têxtil. Disponível em:< http://www.textilia.net/sitenovo/news_principal_detalhe.asp?PLC_map_001_c=99&PLC_cng_ukey=STAR_STAR__0LP0S6ZZV&PLI_page=1> e em: <http://www.textilia.net/sitenovo/news_principal_detalhe.asp?PLC_map_001_c=050104&PLC_cng_ukey=STAR_STAR__0ST0Y8M3Z&PLI_page=1>. Acesso em: 5 mar. 2007.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, p. 86-90, 2005.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching Effluents. **Chemosphere**, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

VALOR ECONÔMICO. **Cobrança ainda é quase simbólica no país.** Disponível em: <http://www.ana.gov.br/GestaoRecHidricos/CobrancaUso/_pdfs/ValorEconomico_20_03_09.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2009.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, n. 72, p. 289-302, 1998.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; ROHRTHE, P. R. V. Mean oxidation number of carbon (MOC): a useful concept for describing oxidation processes. **Wat. Res.,** v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade e ao tratamento de esgotos.** 2. ed. Belo Horizonte: SEGRAC,1996. v. 1, p. 243.

WALLING, C. Fenton´s reagent revisited. **Acc. Cemistry Research**, v. 8, p. 125-131, 1975.

WILSON, D. **Dyes and dyeing glossary – a glossary of terms for materials and processes in textile dyeing for artists – revision 3.0.0.** Canadá, 2004.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência hoje**, v. 29, p. 61-64, ago. 2001.

ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LIU, F.; ZHANG, D. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 325-330, 2009.

ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAIZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO_2 + UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 41, p. 303-309, 2000.

ZOLLINGER, H. Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. **VCH Publishers**, Inc., ed. 2, New York, 1991.