



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Otimização do tingimento de algodão com o corante *Reactive Blue 21* e  
tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a  
redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos**

**CAMILA GOMES MELO**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Maria da Conceição Costa Pereira**

**São Paulo**

**2022**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Otimização do tingimento de algodão com o corante *Reactive Blue 21* e  
tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a  
redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**CAMILA GOMES MELO**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Maria da Conceição Costa  
Pereira**

**São Paulo**

**2022**

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MELO, C. G. **Otimização do tingimento de algodão com o corante Reactive Blue 21 e tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos**. 2022. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Melo, Camila Gomes

Otimização do tingimento de algodão com o corante Reactive Blue 21 e tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos / Camila Gomes Melo; orientadora Maria da Conceição Costa Pereira. -- São Paulo, 2022.

134 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. corante reativo. 2. efluente têxtil. 3. modelagem matemática. 4. radiação ionizante. 5. toxicidade. I. Pereira, Maria da Conceição Costa, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: Camila Gomes Melo

Título: Otimização do tingimento de algodão com o corante *Reactive Blue 21* e tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 29 / 06 / 2022

### Banca Examinadora

Dra.: Maria da Conceição Costa Pereira

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Fábio Campos

Instituição: Escola Politécnica da USP – POLI

Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Jorge Marcos Rosa

Instituição: Instituto de Tecnologia Têxtil - SENAI-SP

Julgamento: \_\_\_\_\_

Dedico este trabalho à minha filha  
Laura, minha pequena e o meu grande  
amor.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dra. Maria da Conceição Costa Pereira e a Dra. Sueli Ivone Borrely, pela oportunidade concedida, por todo apoio, ensinamentos e por conduzirem com paciência e leveza a orientação deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão do auxílio financeiro durante este trabalho.

A toda equipe do Laboratório de Ensaio Biológicos e Ambientais do CETER/IPEN, por todo auxílio e por sempre serem atenciosos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), à equipe da Pós-Graduação e Ensino, à equipe CETER/ IPEN, em especial, à Eng.<sup>a</sup> Elizabeth Somessari e ao Dr. Samir Somessari pela fundamental contribuição na irradiação das amostras.

Aos amigos feitos no IPEN, pelas boas risadas e por serem um alento em muitos momentos da pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Jorge Marcos Rosa, por estar sempre disposto a compartilhar seu conhecimento e ao Senai Brás - Francisco Matarazzo, por disponibilizar seus laboratórios e oficinas.

A minha mãe Miriam, por sempre me incentivar, acreditar na minha capacidade e por toda a ajuda com o meu bem mais precioso nos momentos de minha ausência.

Ao meu irmão Vinícius, por sempre estar disposto a me ajudar, pelo incentivo e conversas durante a realização deste trabalho.

Ao meu companheiro Thiago, pelo apoio e paciência durante esta jornada. Obrigada por compartilhar comigo este momento especial.

Aos meus avós Nininha (*in memoriam*) e Gomes (*in memoriam*), por serem exemplos de vida e pelas boas lembranças deixadas no meu coração.

“É necessário sair da ilha para ver a ilha,  
não nos vemos se não saímos de nós.”

José Saramago

## RESUMO

MELO, C. G. **Otimização do tingimento de algodão com o corante *Reactive Blue 21* e tratamento do respectivo efluente têxtil com acelerador de elétrons para a redução da cor e dos efeitos tóxicos agudos**. 2022. 134 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

A indústria têxtil demanda de grande volume de água e diversos insumos químicos em seus processos, sobretudo de beneficiamento secundário, gerando efluentes com elevados índices absorciométricos, altas cargas de contaminantes e potencialmente tóxicos. O Planejamento Experimental surge como ação mitigadora para o uso racional da água na etapa de tingimento. Os processos de Oxidação Avançada se destacam dentre os métodos de tratamento para a degradação do corante e de contaminantes presentes no efluente. Neste contexto, a tecnologia de radiação ionizante por feixe de elétrons, pode ser vista como a próxima geração de técnicas de tratamento sem adições químicas e formação de resíduos e, portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito e a eficácia da radiação ionizante por feixe de elétrons em efluente oriundo de tingimento otimizado de algodão com o corante *Reactive Blue 21* - RB 21. Para o planejamento e otimização de um processo de tingimento com um maior valor de Intensidade Colorística ( $K S^{-1}$ ) foi empregado a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e os dados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA). O efluente foi submetido à tratamento de irradiação em acelerador de elétrons, com variação de dose entre 2,5 e 15 kGy. As análises ecotoxicológicas para efeito agudo foram realizadas com o microcrustáceo *Daphnia similis* e com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*. A prática de reúso do efluente tratado foi determinada pela análise da concentração de Cloreto de Sódio do efluente e de ensaios de solidez da cor dos tecidos. O efluente sem tratamento apresentou toxicidade para ambos os organismos-teste, com valores de CE 50 de 5,28% para *Daphnia similis* e de 0,43% para *Vibrio fischeri*. O tratamento de irradiação por feixe de elétrons reduziu em mais de 60% a cor e a toxicidade do efluente, na dose de 7,5 kGy. Em relação à prática de reúso do efluente tratado, a diferença de cor ( $\Delta E$ ), o  $K S^{-1}$  e os ensaios de solidez da cor não apresentaram diferenças significativas em comparação ao tingimento realizado com água de abastecimento. A otimização do processo de tingimento propiciou um melhor esgotamento do banho e, conseqüentemente, um efluente com menor carga orgânica. O tratamento com irradiação por feixe de elétrons apresentou eficácia para

a redução da cor e de contaminantes do efluente. Além disso, se mostrou viável para a prática do reúso em um novo tingimento com o corante RB 21, proporcionando economia de água e de eletrólito ao processo.

Palavras-chave: corante reativo, efluente têxtil, modelagem matemática, radiação ionizante, toxicidade.

## ABSTRACT

MELO, C. G. **Optimization of cotton dyeing with *Reactive Blue 21* dyestuff and treatment of the corresponding textile effluent with electron accelerator to reduce color and acute toxic effects.** 2022. 134 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

The textile industry demands a large volume of water and a number chemical inputs in its processes, especially secondary processing, generating effluents with high absorptiometric levels, high loads of contaminants and potentially toxic. The Experimental Planning emerges as a mitigating action for the rational use of water in the dyeing stage. The Advanced Oxidation processes stand out among the treatment methods for the degradation of the dyestuff and contaminants present in the effluent. In this context, the electron beam ionizing radiation technology can be seen as the next generation of treatment techniques without chemical additions and waste formation. Therefore, the purpose of this work was to study the effect and efficacy of ionizing radiation by electron beam in effluent from optimized dyeing of cotton with *Reactive Blue 21* - RB 21 dyestuff. For the planning and optimization of a dyeing process with a higher value of Color Intensity (K S-1) was used the Response Surface Methodology (RSM) and the data were submitted to Analysis of Variance (ANOVA). The effluent was submitted to irradiation treatment in an electron accelerator, with dose variation between 2.5 and 15 kGy. The ecotoxicological analyzes for acute effects were performed with the microcrustacean *Daphnia similis* and with the marine bacteria *Vibrio fischeri*. The practice of reusing the treated effluent was determined by analyzing the concentration of Sodium Chloride in the effluent and testing the color fastness of the fabrics. The untreated effluent showed toxicity for both test organisms, with EC 50 values of 5.28% for *Daphnia similis* and 0.43% for *Vibrio fischeri*. The electron beam irradiation treatment reduced the color and toxicity of the effluent in more than 60% at a dose of 7.5 kGy. Regarding the reuse of treated effluent, the difference in color ( $\Delta E$ ), the K S<sup>-1</sup> and the color fastness tests did not show significant differences compared to the dyeing carried out with supply water. The optimization of the dyeing process provided a better exhaustion of the bath and, consequently, an effluent with a lower organic load. The treatment with electron beam irradiation was effective in reducing the color and contaminants in the effluent. In

addition, it proved to be viable for the practice of reuse in a new dyeing with the dyestuff RB 21, providing water and electrolyte savings to the process.

Key-words: reactive dyestuff, textile effluent, mathematical modeling, ionizing radiation, toxicity.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais países exportadores - Ano 2018.....	25
Tabela 2 - Classificação dos corantes conforme aplicação, características e principais interações corante-fibra.....	37
Tabela 3 - Fatores de Emissão de Despejo Industrial Têxtil em m <sup>3</sup> e Kg DBO .....	44
Tabela 4 - Classificação da toxicidade aguda para substâncias químicas e / ou espécies ...	47
Tabela 5 - Organismos aquáticos e bioindicadores empregados em ensaios de toxicidade de corante e efluentes têxteis .....	48
Tabela 6 - Volume de água para os principais processos de beneficiamento do algodão ...	52
Tabela 7 - Processos Oxidativos Avançados e suas espécies produzidas.....	54
Tabela 8 - Fatores empregados na melhoria do processo de tingimento e quantidades estudadas.....	58
Tabela 9 - Matriz do planejamento experimental .....	59
Tabela 10 - Beneficiamento primário: Quantitativo dos insumos utilizados durante a preparação do tecido de algodão.....	61
Tabela 11 - Preparo de soluções para ajuste da Dureza da água natural .....	74
Tabela 12 - Matriz do planejamento experimental e valores médios de K S <sup>-1</sup> .....	83
Tabela 13 - Estatística de Regressão.....	85
Tabela 14 - Análise de Variância - ANOVA .....	86
Tabela 15 - Parâmetros obtidos dos fatores estudados .....	97
Tabela 16 - Formulações de tingimento do fornecedor e do modelo otimizado .....	98
Tabela 17 - Índices de solidez da cor à água e à fricção obtidos na fase inicial.....	100
Tabela 18 - Valores de absorvância e concentração em cada etapa .....	101
Tabela 19 - Valores de CE <sub>50</sub> <sub>48h</sub> (%) e UT com <i>D. similis</i> das 4 campanhas .....	102
Tabela 20 - Valores de CE <sub>50</sub> <sub>15min</sub> (%), UT e eficiência com <i>V. fischeri</i> da 1 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> campanha de irradiação.....	105
Tabela 21 - Variação dos parâmetros físico-químicos obtidos nas campanhas realizadas com o efluente neutralizado .....	107
Tabela 22 - Estudos que adotaram o feixe de elétrons para o tratamento de descoloração de efluente ou corante reativo em solução.....	112
Tabela 23 - Valores de DQO obtidos nas campanhas realizadas com o efluente neutralizado .....	113

Tabela 24 - Cloreto de Sódio após a aplicação da Equação 11, para tingimento com efluente tratado .....	114
Tabela 25 - Valores das coordenadas de cor e seus respectivos desvios .....	116
Tabela 26 - Valores dos índices de solidez da cor à água e à fricção obtidos na fase final .....	117

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico dos principais países produtores de algodão no mundo 2019/2020.....	24
Figura 2 - Classificação das Fibras Têxteis .....	26
Figura 3 - Estrutura química da celulose .....	28
Figura 4 - Morfologia da fibra de algodão.....	29
Figura 5 - Ciclo do algodão, da semeadura até a obtenção da fibra .....	29
Figura 6 - Estrutura da cadeia produtiva têxtil e de confecção.....	30
Figura 7 - Representação do entrelaçamento para a produção de tecidos (tecido tipo tela)	32
Figura 8 - Faixa do espectro visível.....	34
Figura 9 - Espaço de cores CIELAB - Cores dispostas em coordenadas .....	35
Figura 10 - Estrutura molecular do corante RB 21 .....	41
Figura 11 - Composição e características da descarga proveniente dos principais estágios do beneficiamento do algodão .....	43
Figura 12 - Retiradas de água no Brasil em 2017.....	51
Figura 13 - Fluxograma das principais etapas experimentais desenvolvidas durante o estudo .....	57
Figura 14 - Etapas de preparação do tecido: Processos de Purga, Desengomagem Oxidativa e Alvejamento .....	60
Figura 15 - Processos de Tingimento e Tratamento Posterior do tecido .....	62
Figura 16 - Etapa de otimização do processo de tingimento. A. Preparação dos tingimentos. B. Processo de tingimento na Mathis Alt-1. C. Amostras de tecidos tingidos .....	63
Figura 17 - Modelo de Perspirômetro utilizado para ensaios de solidez da cor à água.....	65
Figura 18 - Espectrofotômetro de bancada utilizado para avaliar os tecidos após a realização dos ensaios têxteis e análises de absorvância .....	66
Figura 19 - Equipamento Crockmeter utilizado nos ensaios de solidez à fricção .....	67
Figura 20 - Representação da coleta das amostras durante a obtenção do efluente .....	68
Figura 21 - Lavadoras de beneficiamento têxtil Suzuki A. Processo de beneficiamento primário. B. Processo de tingimento.....	69
Figura 22 - Curva de calibração de concentração do corante RB 21 .....	70
Figura 23 - Acelerador de elétrons Modelo JOB 188 utilizado para a irradiação .....	71
Figura 24 - Ensaio de toxicidade para efeito agudo com <i>Daphnia similis</i> .....	73
Figura 25 - Ensaio de toxicidade para efeito agudo com <i>Vibrio fischeri</i> - sistema Microtox M-500.....	76

Figura 26 - Preparação da Curva de Calibração de NaCl A. Soluções de NaCl. B. Areômetros e Densímetros .....	80
Figura 27 - Curva de calibração de concentração do NaCl - Areômetro 2.....	81
Figura 28 - Interação entre os fatores Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e Tempo .....	87
Figura 29 - Interação entre os fatores NaCl e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	88
Figura 30 - Interação entre os fatores NaCl e NaOH.....	89
Figura 31 - Interação entre os fatores NaCl e Temperatura.....	90
Figura 32 - Interação entre os fatores NaCl e Tempo.....	91
Figura 33 - Interação entre os fatores NaOH e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	92
Figura 34 - Interação entre os fatores NaOH e Tempo.....	93
Figura 35 - Interação entre os fatores Temperatura e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	94
Figura 36 - Interação entre os fatores Temperatura e NaOH.....	95
Figura 37 - Interação entre os fatores Temperatura e Tempo.....	96
Figura 38 - Relação entre os valores preditos e observados para a variável dependente $K S^{-1}$ .....	97
Figura 39 - Valores de $K S^{-1}$ dos tingimentos comparativos – fase inicial obtidos por meio do programa OnColor .....	99
Figura 40 - Amostras para a análise de absorvância dos tingimentos comparativos.....	99
Figura 41 - Amostras para análise do grau de exaustão do tingimento .....	101
Figura 42 - Carta controle de sensibilidade de <i>Daphnia similis</i> à substância Cloreto de Potássio .....	104
Figura 43 - Amostras para análise do DA - 1 <sup>a</sup> campanha.....	108
Figura 44 - Espectro de absorvância em função das doses de radiação (1 <sup>a</sup> campanha - pH alcalino) .....	109
Figura 45 - Amostras para análise do DA – 2 <sup>a</sup> campanha. A. pH neutro. B. pH alcalino .	109
Figura 46 - Espectro de absorvância em função das doses de radiação (2 <sup>a</sup> campanha – pH Neutro).....	110
Figura 47 - Espectro de absorvância em função das doses de radiação (2 <sup>a</sup> campanha – pH Alcalino) .....	110
Figura 48 - Amostras para análise do DA – 3 <sup>a</sup> campanha .....	111
Figura 49 - Espectro de absorvância em função das doses de radiação (3 <sup>a</sup> campanha – pH Neutro).....	111
Figura 50 - Tingimentos realizados com água de abastecimento (padrão) e com efluente irradiado (amostra).....	115

Figura 51 - Valores de  $K S^{-1}$  dos tingimentos comparativos – fase final obtidos por meio do programa OnColor ..... 116

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>22</b>
1.1.1	Objetivos específicos .....	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Indústria têxtil.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Fibras têxteis .....</b>	<b>25</b>
2.2.1	Fibra de algodão .....	28
<b>2.3</b>	<b>Cadeia produtiva têxtil.....</b>	<b>30</b>
2.3.1	Fiação.....	31
2.3.2	Tecelagem.....	31
2.3.3	Beneficiamento primário .....	32
2.3.4	Beneficiamento secundário.....	34
<b>2.4</b>	<b>Fundamentos de cor no setor têxtil.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5</b>	<b>Corantes têxteis.....</b>	<b>36</b>
2.5.1	Corantes reativos .....	39
2.5.2	Corante C.I. <i>Reactive Blue 21</i> .....	40
<b>2.6</b>	<b>Efluentes têxteis: características e impactos ambientais.....</b>	<b>42</b>
<b>2.7</b>	<b>Ecotoxicologia .....</b>	<b>45</b>
<b>2.8</b>	<b>Legislação e certificação ambiental.....</b>	<b>48</b>
<b>2.9</b>	<b>A água na indústria têxtil.....</b>	<b>51</b>
<b>2.10</b>	<b>Tratamento de efluentes: processos oxidativos avançados .....</b>	<b>53</b>
<b>2.11</b>	<b>Radiação ionizante: feixe de elétrons.....</b>	<b>54</b>
<b>2.12</b>	<b>Otimização e reúso.....</b>	<b>55</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>57</b>
<b>3.1</b>	<b>Planejamento e otimização dos experimentos .....</b>	<b>58</b>
3.1.1	Etapa experimental .....	60
3.1.2	Modelagem e análise dos dados experimentais .....	63
3.1.3	Análises gráficas .....	64
<b>3.2</b>	<b>Tingimentos comparativos e ensaios de solidez da cor do tecido à água - fase inicial e final .....</b>	<b>64</b>

3.2.1	Ensaio de solidez da cor do tecido à água .....	65
3.2.2	Ensaio de solidez da cor do tecido à fricção.....	67
<b>3.3</b>	<b>Efluente têxtil .....</b>	<b>68</b>
<b>3.4</b>	<b>Grau de exaustão .....</b>	<b>70</b>
<b>3.5</b>	<b>Irradiação do efluente têxtil.....</b>	<b>71</b>
<b>3.6</b>	<b>Ensaio ecotoxicológicos.....</b>	<b>72</b>
3.6.1	Ensaio de toxicidade aguda com Daphnia similis.....	73
3.6.1.1	Água de cultivo e de diluição .....	74
3.6.1.2	Manutenção e cultivo de Daphnia similis.....	75
3.6.2	Ensaio de toxicidade aguda com Vibrio fischeri .....	76
<b>3.7</b>	<b>Avaliação da sensibilidade dos organismos-teste.....</b>	<b>77</b>
<b>3.8</b>	<b>Análise estatística dos ensaios de toxicidade aguda.....</b>	<b>78</b>
3.8.1	Unidades tóxicas.....	78
<b>3.9</b>	<b>Análises físico-químicas .....</b>	<b>79</b>
3.9.1	Condutividade, Oxigênio Dissolvido e pH.....	79
3.9.2	Decaimento absorciométrico .....	79
3.9.3	Demanda Química de Oxigênio .....	79
<b>3.10</b>	<b>Reúso de efluente de águas residuais têxteis .....</b>	<b>80</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>4.1</b>	<b>Planejamento e otimização experimental .....</b>	<b>83</b>
<b>4.2</b>	<b>Modelagem e análise dos dados experimentais .....</b>	<b>85</b>
<b>4.3</b>	<b>Análises gráficas .....</b>	<b>86</b>
<b>4.4</b>	<b>Tingimentos comparativos - fase inicial .....</b>	<b>98</b>
<b>4.5</b>	<b>Ensaio de solidez à água e à fricção - fase inicial .....</b>	<b>100</b>
<b>4.6</b>	<b>Grau de exaustão .....</b>	<b>100</b>
<b>4.7</b>	<b>Ensaio de toxicidade aguda com Daphnia similis em amostras brutas e irradiadas.....</b>	<b>102</b>
<b>4.8</b>	<b>Ensaio de toxicidade aguda com Vibrio fischeri .....</b>	<b>105</b>
<b>4.9</b>	<b>Análises físico-químicas .....</b>	<b>106</b>
4.9.1	Condutividade, oxigênio dissolvido e pH.....	106
4.9.2	Decaimento absorciométrico (D <sub>A</sub> ).....	108
4.9.3	Demanda química de oxigênio (DQO).....	113
<b>4.10</b>	<b>Viabilidade de reúso do efluente tratado.....</b>	<b>114</b>

4.10.1	Tingimentos comparativos - fase final ( $K S^{-1}$ ) .....	115
4.10.2	Tingimentos comparativos - fase final ( $\Delta E$ ).....	116
<b>4.11</b>	<b>Ensaio de solidez à água e à fricção - fase final .....</b>	<b>117</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>118</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>119</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crise hídrica é uma realidade mundial e quatro bilhões de pessoas se mantêm sob condições de escassez de água pelo menos uma vez ao ano. Já o Brasil, embora possua abundância de recursos hídricos, com aproximadamente 13% das reservas de água doce do planeta, a distribuição desse volume não se encontra de forma regular e mais de 70% da água doce do país está situada na região Norte, na bacia Amazônica. Além disso, existe a demanda excessiva, a falta de planejamento do uso e ocupação do solo e o elevado índice de poluição dos mananciais que, atrelados ao surgimento de novos contaminantes, comprometem a garantia do padrão de qualidade da água para aplicação em diversos fins (ARAÚJO/MMA, [s.d.]; MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016).

A água é essencial para a preservação e continuidade da vida no planeta. Já o seu uso para fins industriais varia de acordo com a sua aplicação no processo produtivo, e qualquer atividade que envolva água tem potencial de geração de efluentes (MIERZWA, 2019).

A indústria têxtil está presente no Brasil há quase 200 anos e se destaca por ser primordial na geração de empregos no país com 19,8% dos empregos no setor industrial, ocupando a segunda posição como maior empregador da indústria de transformação e de maior gerador do primeiro emprego do país. Nela, as etapas de beneficiamento primário e secundário são aquelas que utilizam um volume maior de água em seus processos. Como, por exemplo, a realização de um tingimento no qual é necessário em torno de 100 litros de água para tingir 1 kg de tecido de algodão. Isso se deve à necessidade de reação em meio aquoso entre a fibra e os insumos inorgânicos e orgânicos utilizados (ABIT, 2022; GHALY et al., 2014; ROSA et al., 2021).

Em um tingimento ideal, todo corante adicionado reage com a fibra resultando num tingimento com 100% de esgotamento. Entretanto, além de ocorrer reação entre o corante e a fibra, também ocorre reação entre o corante e a água utilizada no tingimento, conhecido, como corante hidrolisado. A consequência são águas residuais com alta concentração de corante não fixado à fibra e efluentes com unidades absorciométricas entre 420 nm e 600 nm. Na classe dos corantes reativos essa concentração é significativa e pode chegar à 60% (LYKIDOU et al., 2017; MELO et al., 2021; ROSA et al., 2021).

O uso racional da água surge como ação mitigadora na busca por estratégias que visem a um melhor aproveitamento dos recursos hídricos. Neste cenário, ferramentas como o Planejamento Experimental podem ser empregadas para a obtenção de condições ótimas

de processo resultando numa maior eficiência, redução da carga de contaminantes e de cor dos efluentes.

Tratamentos convencionais são comumente utilizados para a descontaminação de águas residuais, mas é preciso levar em consideração a formação indesejada de produto secundário proveniente do tratamento, que também precisará ser tratado. Neste contexto, a tecnologia de radiação ionizante por feixe de elétrons pode ser vista como a próxima geração de técnicas de tratamento sem adições químicas e formação de resíduos. Ela se destaca dentre os processos de oxidação avançada (POA) pela eficiência na geração de espécies reativas, capazes de reagir e degradar o grupo cromóforo do corante presente no efluente e degradar gradualmente os contaminantes (GARCIA; ROSA; BORRELY, 2020; MELO et al., 2021; RAUF; ASHRAF, 2009).

## 1.1 Objetivos

Avaliar os efeitos da radiação ionizante por feixe de elétrons em efluente oriundo de tingimento otimizado de algodão com o corante *Reactive Blue 21* - RB 21.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- Efetuar os tingimentos em tecido de algodão, previamente preparado, assistidos por planejamento experimental completo. O tingimento irá gerar o efluente a ser analisado e irradiado;
- Executar os ensaios de solidez da cor nos tecidos;
- Irradiar o efluente bruto com feixe de elétrons;
- Avaliar a absorbância, a toxicidade aguda, o pH, o oxigênio dissolvido, a condutividade e a demanda química de oxigênio em amostras líquidas (efluentes) brutas e irradiadas, analisando a eficiência do tratamento;
- Verificar a viabilidade de reúso do efluente tratado para um novo tingimento com o corante *Reactive Blue 21*.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Indústria têxtil

Desde os primórdios a utilização de têxteis está presente no cotidiano da humanidade, com a necessidade de proteção térmica, de cobrir partes do corpo por pudor ou, simplesmente, como um adorno. No período pré-histórico, as civilizações de climas frios utilizavam o couro e as peles dos animais caçados como vestimenta para isolamento térmico. Já aquelas que residiam em regiões de clima temperado, cultivavam e utilizavam as fibras naturais de origem vegetal (como o linho e o algodão) e de origem animal (como a lã e pelos) retirada de animais caprinos ou camelídeos (ARAGÃO et al., 2002).

A indústria têxtil marcou o período da Primeira Revolução Industrial por se tornar a primeira indústria manufatureira mecanizada, com a invenção das primeiras máquinas de fiação e tecelagem. No final do século XIX, iniciou-se o desenvolvimento das fibras químicas partindo da fibra de viscose (origem artificial celulósica) com o intuito de atender à crescente demanda populacional e industrial, com um menor custo de produção. Até meados da década de 1990, as fibras naturais mantinham a hegemonia no consumo mundial de fibras têxteis, e o aumento de 81% no consumo das fibras químicas marcou a mudança no perfil de consumo no início dos anos 2000, característica ainda presente na atualidade (ABIT, 2019; BURNS, 1972).

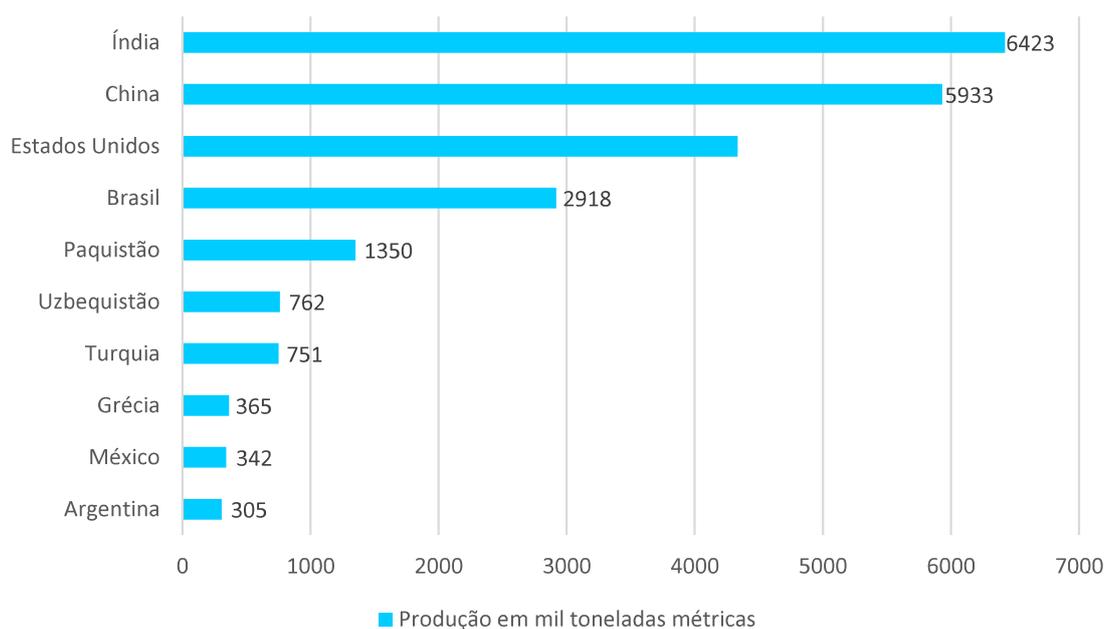
Segundo a Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE), a indústria têxtil se enquadra na divisão de indústria de transformação, destacando-se por introduzir o setor industrial em muitos países e por sua relevância para o desenvolvimento econômico dos mais de 150 países fornecedores de têxteis reconhecidos mundialmente. O setor corresponde em torno de 40% dos empregos na área industrial no Paquistão e absorve 19,8% dos empregos nas indústrias brasileiras (ABBAS et al., 2020; ABIT, 2022; OZTURK et al., 2016).

Num panorama internacional, entre os anos de 2000 e 2018 a comercialização de têxteis e vestuário aumentou respectivamente 126% e 143%, acarretando o consumo de 110 milhões de toneladas de fibras têxteis, o equivalente a 14,2 kg/ habitante. Desse montante, somente 6% se refere à produção de fibras celulósicas e 68% às fibras químicas, em especial o poliéster (PRADO, 2019; TOWNSEND, 2019, 2020). O crescimento da população implica no aumento da demanda de têxteis e, conseqüentemente, do setor produtivo têxtil. Nesse sentido, indica-se que a indústria têxtil aumentará entre 20% e 30% em 2025 (YOUSEF et al., 2019).

Os países asiáticos dominam a produção de têxteis e vestuário, com destaque para a China, que é o maior exportador e produtor de têxteis e vestuário do mundo, concentrando 50% da produção global, principalmente, com a fabricação de fios e tecidos de poliéster. Em 2018, a produção chinesa de fibras químicas (sintéticas e artificiais), ultrapassou 50 milhões de toneladas, o que representa 71% da produção global (PRADO, 2019; TOWNSEND, 2019).

No Brasil, o setor têxtil – que ocupa a segunda posição como maior empregador industrial – a produção correspondeu a 177 bilhões de reais em 2018. O país é o quarto maior produtor de malhas, denim e de algodão do mundo (Figura 1), com liderança mundial de 86% da sua produção com certificação ambiental e de boas práticas trabalhistas. Em 2019, o Brasil se tornou o segundo maior exportador de algodão (EMBRAPA, 2019; IPEA, 2020; PRADO, 2019).

Figura 1 - Gráfico dos principais países produtores de algodão no mundo 2019/2020



Fonte: Adaptado pela autora (SHAHBANDEH, 2020)

A competição e as dificuldades enfrentadas pelo Brasil no comércio internacional se dá, principalmente, devido à alta oferta de mão de obra e baixos custos de produção e produto ofertados pelos principais países exportadores de têxteis e vestuário, com a China liderando as exportações de ambos os setores. Posto isto, é notória a baixa participação do Brasil nas exportações, tendo como principais destinos a Argentina e os demais países da América do Sul. Na Tabela 1 estão listados os principais países

exportadores de têxteis no ano de 2018, com base nos valores apontados pelo International Trade Center (ITC) (PRADO, 2019).

Tabela 1 - Principais países exportadores - Ano 2018

	<b>Países</b>	<b>US\$ milhões</b>
<b>1º</b>	China	121.447
<b>2º</b>	Estados Unidos	21.882
<b>3º</b>	Índia	21.433
<b>4º</b>	Alemanha	15.582
<b>5º</b>	Itália	13.343
<b>6º</b>	Turquia	12.574
<b>7º</b>	Coreia do Sul	11.660
<b>8º</b>	Taiwan	9.558
<b>9º</b>	Paquistão	8.125
<b>10º</b>	Vietnã	7.678
<b>11º</b>	Japão	7.324
<b>12º</b>	Hong Kong	7.308
<b>13º</b>	Bélgica	6.934
<b>14º</b>	Países Baixos	6.755
<b>15º</b>	França	5.504
<b>26º</b>	<b>Brasil</b>	<b>2.432</b>
	Outros	74.943
	<b>Total</b>	<b>354.480</b>

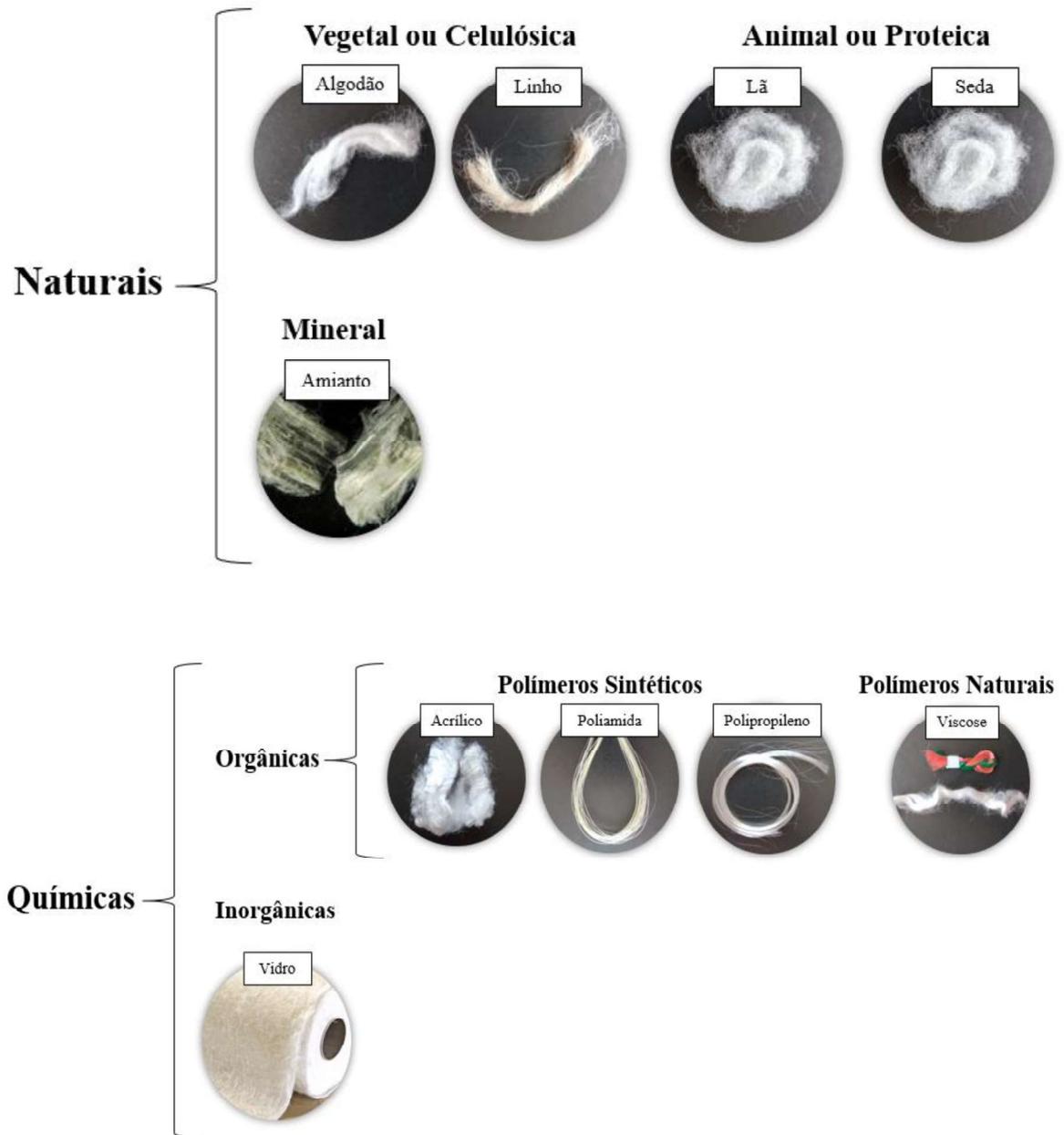
Fonte: Adaptado pela autora - IEMI (2019)

Apenas uma pequena parcela da produção brasileira é destinada à exportação, mantendo-se concentrada, de forma satisfatória para o consumo no mercado interno (“produtor-consumidor”) (PRADO, 2019).

## 2.2 Fibras têxteis

A fibra é a base para a produção de qualquer substrato têxtil, com propriedades que variam de acordo com a sua aplicação. De forma resumida, a classificação das fibras têxteis está representada na Figura 2.

Figura 2 - Classificação das Fibras Têxteis



Fonte: Autora da dissertação.

Há milhares de anos antes de Cristo, o emprego das fibras têxteis já integrava a rotina dos povos com a utilização das fibras naturais. As fibras de origem natural vegetal podem ser extraídas de toda a estrutura das plantas, mais precisamente, das sementes, das folhas, do caule, da casca ou do fruto. O linho é tido como a fibra mais antiga utilizada pela humanidade, e conta com registros históricos de sua presença em tumbas de múmias egípcias com idade acima de 5000 a. C. Já a fibra de algodão, obtida por meio das sementes do algodoeiro, apresenta resquícios de artigos produzidos que datam 5000 a. C. (SILVA et al., 2011; TEXCOMS TEXTILE SOLUTIONS, 2019).

As fibras de origem natural animal (proteicas) têm sua origem em pelos de animais retirados por meio de tosquia, como os de ovelhas, domesticadas em rebanhos. Outra forma de obtenção de fibras de origem animal é por meio de secreção, como a saliva do bicho-da-seda, que forma um casulo, composto por uma longa fibra. O cultivo do bicho da seda (sericultura) é uma atividade milenar de origem chinesa e, atualmente, tem o Brasil como o quinto maior produtor global da fibra (TEXCOMS TEXTILE SOLUTIONS, 2019).

O asbesto, conhecido como amianto, segundo a definição da norma nacional que classifica as fibras têxteis, é uma fibra de origem mineral proveniente de silicatos naturais, ou seja, de rochas. Suas excelentes propriedades físico-químicas, aliadas ao baixo custo de obtenção, garantiram à fibra inúmeras aplicações industriais, com destaque para aquelas voltadas à construção civil. Entretanto, segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer da Organização Mundial da Saúde (IARC/OMS), o amianto é classificado como cancerígeno para os seres humanos e prejudicial à saúde em todas as formas e níveis de exposição.

A exposição e contaminação do amianto pode ocorrer via inalatória ou digestiva, acarretando inúmeras possíveis doenças, principalmente, pulmonares. Em 2007, a lei nº 12.684 do Estado de São Paulo passou a proibir o emprego de produtos que contivessem quaisquer tipos de amianto na sua composição. Apesar disso, em 2015 o Brasil era o segundo maior produtor e o terceiro maior consumidor da fibra de amianto e somente dois anos depois, em 2017, seu uso foi banido em nível nacional (BRASIL, 2020; SILVA et al., 2011).

O desenvolvimento das fibras químicas se deu no início do século XIX com a obtenção da fibra artificial de viscose, por meio da regeneração da fibra de celulose. Já o desenvolvimento das primeiras fibras sintéticas, com base em macromoléculas sintetizadas quimicamente, ocorreu no início da década de 1930, com a concepção da fibra de poliamida 6.6. Ela foi desenvolvida pela empresa química DuPont, que patenteou a invenção nomeando-a de nylon e passou a comercializá-la em larga escala no ano de 1937. A partir daí, outras fibras sintéticas foram produzidas como a poliamida 6, o acrílico em 1950, e o poliéster (PES) em 1953, fibra mais consumida na atualidade (ABNT, 1992; TEXCOMS TEXTILE SOLUTIONS, 2019).

As fibras naturais, principalmente o algodão, mantiveram a sua hegemonia no consumo das fibras têxteis mesmo após o surgimento das primeiras fibras artificiais, e na década de 1960 corresponderam à 80% da demanda global. Já na década de 1980, com a ascensão exponencial na produção da fibra de poliéster, a fibra de algodão apresentou uma queda de 40% na sua produção (TEXCOMS TEXTILE SOLUTIONS, 2019; TOWNSEND,

2020).

Em 2018, a produção mundial de fibras foi de cerca de 110 milhões de toneladas, sendo 79% correspondentes às fibras químicas, principalmente o PES em filamento, e 32 milhões às fibras naturais, com participação de 80% da fibra de algodão (em massa) (TOWNSEND, 2019).

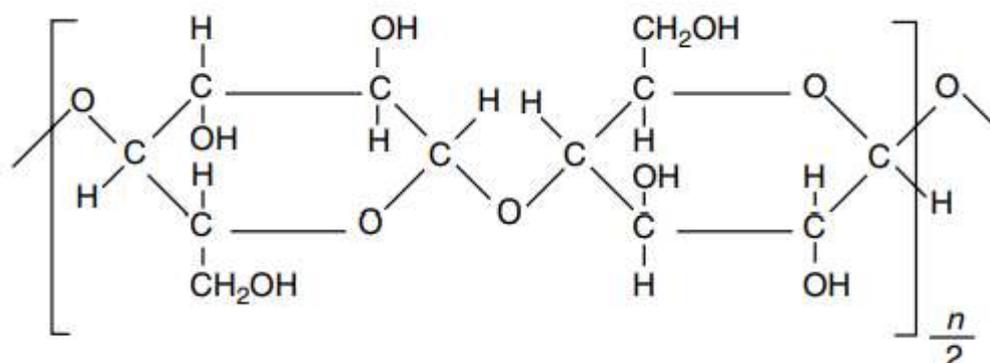
### 2.2.1 Fibra de algodão

Há uma busca crescente da conscientização para a ampliação do uso das fibras naturais nos diversos segmentos têxteis, com base nos seus benefícios ambientais e na sua relevância econômica para milhões de agricultores de, aproximadamente, 150 países (TOWNSEND, 2019).

A fibra de algodão equivale a 80% da produção das fibras naturais de origem vegetal, e seu cultivo está diretamente relacionado à fonte de renda de 45 milhões de famílias ao redor do mundo. Ela contém inúmeras aplicações, nos ramos de vestuário (80%), moveleiro, cama, mesa e banho (15%) e demais finalidades (5%) (DOCHIA et al., 2012; TOWNSEND, 2020).

O algodão é um polissacarídeo ( $C_6H_{10}O_5$ ) constituído, majoritariamente de 88% a 96,5%, por celulose (Figura 3). Trata-se de uma planta com flores, do gênero *Gossypium*, composta por uma variação de mais de 40 espécies, sendo que 80% da produção global de fibras se concentra na espécie *Gossypium hirsutum* (COOK, 1984; TEXCOMS TEXTILE SOLUTIONS, 2019).

Figura 3 - Estrutura química da celulose

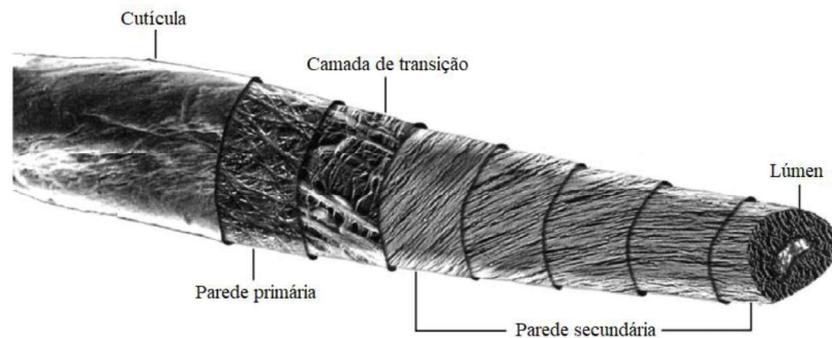


Fonte: (LEWIN, 2006)

O algodão possui zonas cristalina e amorfa, presentes nas camadas internas de sua estrutura fibrilar (Figura 4). A camada superficial externa é formada por uma casca,

conhecida como cutícula, cujo objetivo é proteger a fibra. As camadas internas são formadas pela parede primária, camada de enrolamento, parede secundária e, na camada mais interna da fibra, pelo lúmen, cuja função é nutrir a fibra durante o seu crescimento (DOCHIA et al., 2012).

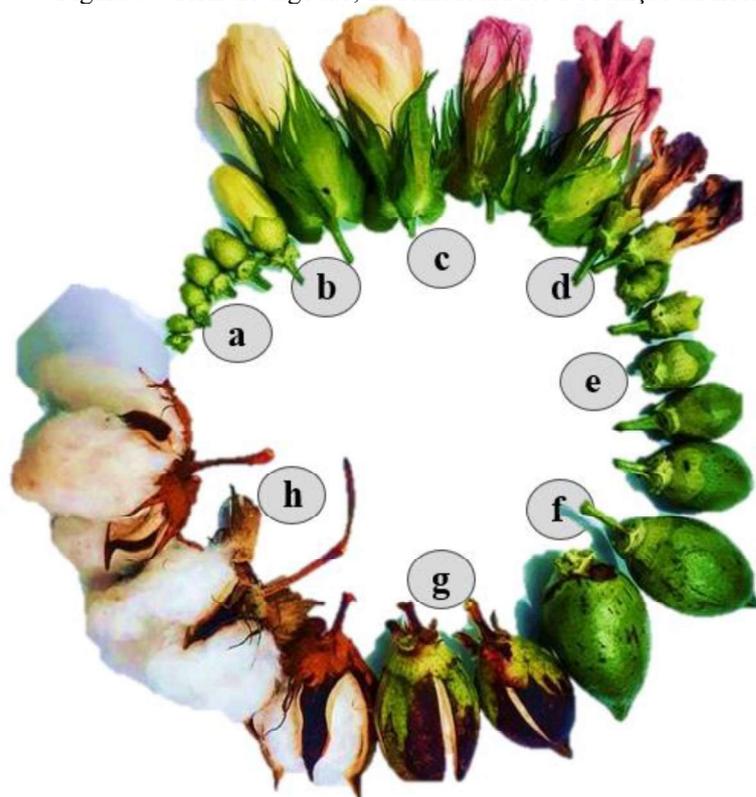
Figura 4 - Morfologia da fibra de algodão



Fonte: Adaptado pela autora (DOCHIA et al., 2012)

O algodão passa por vários estágios até o seu amadurecimento, em forma de capulho, e aplicação para fins têxteis. A Figura 5 representa o ciclo necessário para a obtenção da fibra de algodão.

Figura 5 - Ciclo do algodão, da semente até a obtenção da fibra

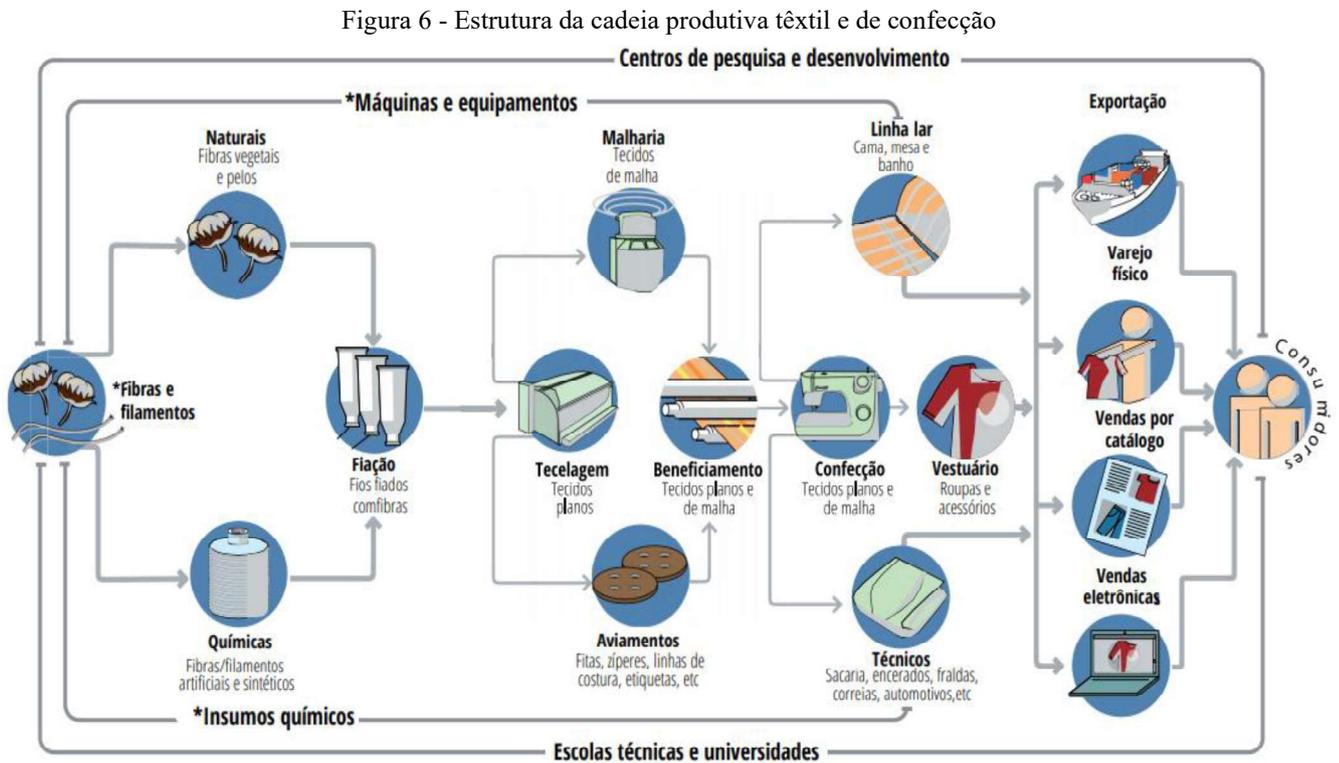


Fonte: Adaptado pela autora (BUSS, 2020)

- a) Após o plantio do algodão a partir da semente, ocorre a fase da germinação;
- b) Surgem os primeiros botões florais;
- c) Acontece a fase da floração do algodoeiro;
- d) As flores murcham e morrem;
- e) As flores deixam uma pequena cápsula verde, conhecida como maçã;
- f) Durante o desenvolvimento e amadurecimento da planta, formam-se as fibras (como finos pelos) no interior da maçã;
- g) Rompimento da cápsula é iniciado quando a planta atinge a maturidade;
- h) Verifica-se o surgimento do algodão, em chumaço, conhecido como capulho.

### 2.3 Cadeia produtiva têxtil

O processo de produção é constituído por diversas etapas, formando uma extensa e complexa cadeia produtiva até o artigo ser confeccionado e ter uma destinação final (Figura 6). Os artigos têxteis variam de acordo com a sua aplicação e uso final, englobando desde a produção de fios, no vestuário, uso doméstico e corporativo, na agricultura, na construção civil, uso automotivo, uso médico-hospitalar, uso industrial, em transportes, dentre outros (ABIT, 2019).



Fonte: Adaptado pela autora (ABIT, 2019)

### 2.3.1 Fiação

A fiação é a primeira etapa da cadeia produtiva e tem como objetivo a transformação da fibra em fio, acondicionando-o em bobinas para serem encaminhados ao tecimento. Existem dois tipos de processos de fiação que, basicamente, se diferenciam na matéria-prima utilizada para a produção do fio: a fiação fiada e a fiação química (SILVA et al., 2011).

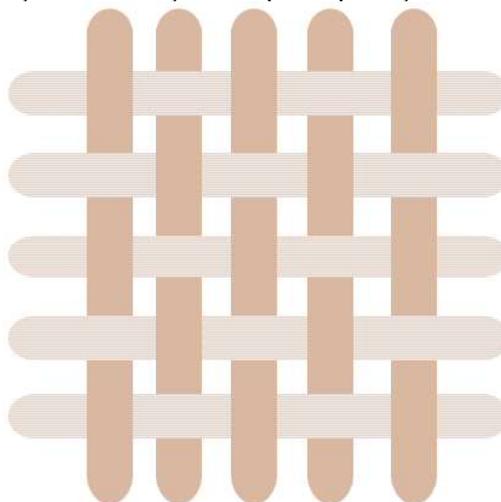
A fiação fiada parte da utilização de fibras cortadas curtas (até 51 mm) ou longas (acima de 51 mm), de origem natural ou química (artificial ou sintética). Neste processo, os fardos prensados de fibras alimentarão uma série de equipamentos que irão abrir e limpar os flocos das fibras; realizar a regularização das fibras por meio dos processos de duplicação e estiragem, e promover a mistura de diferentes fibras; efetuar o processo de torção para a definição do título do fio (diâmetro) para a obtenção de um fio singelo ou retorcido (dois ou mais fios) (CETESB, 2009).

A fiação química engloba as fibras artificiais e sintéticas que, por meio de transformações físicas e químicas, dão origem a filamentos únicos (monofilamentos), filamentos agrupados (multifilamentos) ou multifilamentos de pequeno diâmetro (fibras de poliamida e poliéster). Para a obtenção dos filamentos se faz necessária a modificação da matéria-prima em insumo polimérico, adquirindo assim, condições de ser fiado (extrusado e solidificado) por meio de fiação por fusão, fiação a seco ou fiação a úmido (CETESB, 2009).

### 2.3.2 Tecelagem

Os egípcios são reconhecidos como os primeiros tecelões da História, principalmente, pela atividade de tecimento da fibra de linho por volta de 5.500 a.C. A técnica de tecer é utilizada desde a Antiguidade, com início no período Neolítico de 6.000 a 5.000 a.C., por meio da confecção manual de artigos de origem animal, ou vegetal como palhas, cipós e fios. De modo geral, os tecidos se diferem pelo método e padrão utilizados para a sua construção. A tecelagem possui os mesmos princípios de tecimento com base no entrelaçamento, em que os fios de urdume (dispostos no sentido longitudinal) se entrelaçam com os fios de trama (dispostos no sentido transversal), formando o tecido plano ou de cala, como também é conhecido (Figura 7) (ARAGÃO et al., 2002; BURKINSHAW, 2016).

Figura 7 - Representação do entrelaçamento para a produção de tecidos (tecido tipo tela)



Fonte: Autora da dissertação.

Desde o desenvolvimento do tear manual (artesanal), houve inovações tecnológicas, principalmente no que se refere à implementação da mecanização e, com isso, formas mais rápidas e eficientes de produzir o tecido. Existem diversos tipos de teares que se diferem na velocidade de tecimento e no modo como o fio de trama é inserido: o tear de primeira geração (tear de lançadeira) que, embora seja o mais antigo, ainda é muito utilizado; os teares de segunda geração (tear de pinça e tear de projétil); e os teares mais modernos com inserção da trama via jato de água ou via ar comprimido (tear jato de água e tear jato de ar) (CETESB, 2009; PAULA et al., 1998).

O modo como os fios de urdume se dispõem sobre os fios de trama reflete no ligamento do tecido, na padronagem e na construção dele, de acordo com o entrelaçamento dos fios. Durante o processo de tecimento, os fios são mantidos sob tensão e sofrem atritos, principalmente os fios de urdume. Assim sendo, eles devem ser previamente engomados com o intuito de garantir a resistência à tração, evitar o rompimento do fio durante o tecimento, alcançando, desse modo, maior velocidade e eficiência de produção. O processo de engomagem consiste na aplicação de uma solução engomante (colante) apropriada, tendo-se como base matéria-prima do fio (CETESB, 2009; PAULA et al., 1998).

### 2.3.3 Beneficiamento primário

O beneficiamento primário consiste na preparação do substrato têxtil com a finalidade de garantir condições de limpeza, alvura e hidrofiliabilidade aceitáveis para os posteriores processos de beneficiamento secundário, como o processo de tingimento (FERREIRA et al., 2015).

O tecido de algodão proveniente da tecelagem deve ser submetido ao processo de engomagem para a retirada da goma aplicada nos fios de urdume. O amido perfaz 75% dos agentes engomantes aplicados no mundo e é o mais utilizado nos fios de origem celulósica, como o algodão. As gomas com base de amido podem ser removidas por meio dos processos enzimático ou oxidativo (KARMAKAR, 1999).

O processo de desengomagem oxidativa compreende a realização dos processos de beneficiamento primário de forma simultânea, ou seja, o tecido plano de algodão é encaminhado a um único processo em que são realizadas a purga, a desengomagem e o alveijamento. Este processo é tido como alternativa aos processos de desengomagem enzimática, principalmente por motivos financeiros (FERREIRA et al., 2015; KARMAKAR, 1999; SHORE; BALDWINSON, 2002). Abaixo, estão listados os insumos orgânicos e inorgânicos empregados para a realização destes três processos, bem como suas finalidades:

- 1) Peróxido de hidrogênio: está entre os agentes oxidantes mais utilizados na desengomagem e perfaz 90% da aplicação no alveijamento/ branqueamento de substratos de algodão, atuando como agente alvejante. Ele oxida o amido, antes insolúvel, e o converte em solúvel, na forma de água e gás carbônico;
- 2) Hidróxido de sódio: garante a alcalinidade do banho necessária para a ativação do peróxido e para a saponificação de ácidos graxos (óleos, gorduras e ceras) da fibra;
- 3) Metassilicato de Sódio: atua como um agente estabilizador, regulando a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio e evitando danos à fibra e a perda de eficiência do alveijamento;
- 4) Detergente não-iônico: atua na quebra da tensão superficial da água, colaborando com a remoção das sujeiras presentes na fibra. Além disso, ele age como um agente emulsificador de óleos, ceras e gorduras;
- 5) Sequestrante: complexa os íons provenientes de sais (cálcio, magnésio e ferro) em solução aquosa, prejudiciais ao processo de alveijamento;
- 6) Ácido sulfúrico e enzima catalase: o ácido sulfúrico atua na neutralização do pH do banho para a atuação da enzima catalase, que decompõe o residual de peróxido, prejudicial ao processo de tingimento.

### 2.3.4 Beneficiamento secundário

No beneficiamento secundário, assim como no beneficiamento primário, ocorrem alterações nas características físico/ químicas do substrato para torná-lo adequado à sua finalidade. É nesta etapa que ocorre a coloração do substrato por meio de processos de estamparia ou de tingimento.

O tingimento têxtil pode ser realizado por processo contínuo, em que somente o substrato se desloca no banho e a coloração é obtida, mecanicamente, por impregnação; semicontínuo ou por esgotamento, em que há deslocamento e contato constante entre o banho de tingimento e o substrato. Entretanto, a qualidade do tingimento e sua reprodutibilidade está relacionada a diversos parâmetros que envolvem o processo, tais como: a estrutura química do corante e sua afinidade tintorial com a fibra; tempo e temperatura de tingimento; adição de álcalis ou ácidos; adição de eletrólitos; adição de insumos auxiliares; relação de banho entre o corante e a fibra, dentre outros (SALEM, 2010).

## 2.4 Fundamentos de cor no setor têxtil

Os experimentos desenvolvidos por Isaac Newton no ano de 1666, foram fundamentais para a compreensão dos aspectos físicos da cor. A percepção da cor é possível por meio de uma fonte de luz, um objeto colorido a ser iluminado e um observador, que identificará a cor graças aos nervos ópticos situados na retina.

No momento em que observamos um objeto colorido, vemos a luz refletida por ele, em forma de ondas eletromagnéticas. Elas compõem uma fração do espectro eletromagnético, conhecida como espectro visível, cujo comprimento de onda varia entre 400 nm e 700 nm (Figura 8) (MELO; SOUZA; ROSA, 2009).

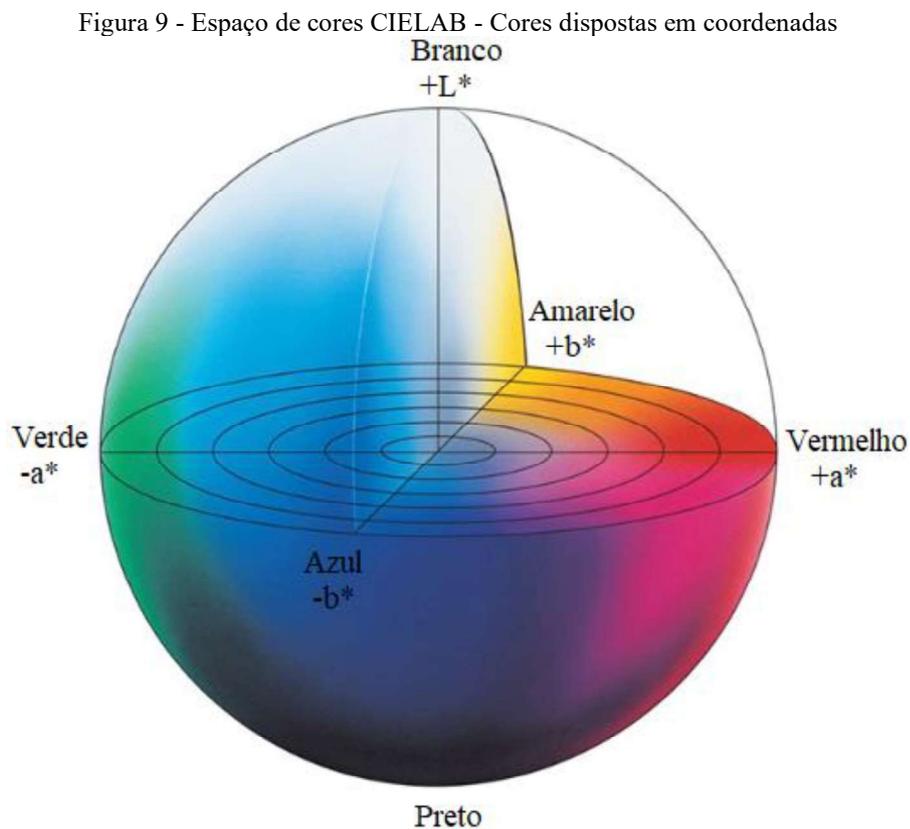


Fonte: Adaptado pela autora (MELO; SOUZA; ROSA, 2009)

A percepção sensorial da cor refletida é inerente a cada indivíduo e varia de acordo com as características do objeto observado (brilho ou textura, por exemplo) e sob diferentes fontes de luz. Dessa forma, tornou-se necessário o desenvolvimento de uma

linguagem universal para a identificação e a comparação das cores em termos de tonalidade, luminosidade e saturação, bem como de iluminante e observador (MELO; SOUZA; ROSA, 2009).

Em 1976, aproximadamente meio século após a sua fundação, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) desenvolveu um espaço para interpretar a subjetividade da percepção da cor, por meio de coordenadas e escalas. O espaço CIELAB (Figura 9) fornece informações de uma amostra em termos de escala de luminosidade ( $L^*$ ) e de posição nas coordenadas de cor vermelho/ verde ( $a^*$ ) e amarelo/ azul ( $b^*$ ) (ROSA, 2013).



Fonte: Adaptado pela autora (MINOLTA, 2020)

A identificação e a interpretação dessas informações, em termos numéricos, são feitas por meio de um equipamento chamado espectrofotômetro. Ele faz a leitura da amostra e identifica a reflectância em determinado comprimento de onda (ROSA, 2013).

No setor têxtil, a cor implica em alterações físico-químicas sofridas pelo substrato com o uso de corantes. Eles agem por subtração de cores, ou seja, absorvem todas as cores do espectro visível com exceção da cor utilizada, que será a refletida e observada (MELO; SOUZA; ROSA, 2009).

## 2.5 Corantes têxteis

A coloração de tecidos, couros e objetos datam o período pré-histórico. Naquela época, os métodos de tingimento baseavam-se no empirismo e a gama de corantes disponíveis era limitada, uma vez que as fibras utilizadas possuíam uma estrutura química, basicamente, composta de polímeros sacarídicos ou peptídicos (SHORE; BALDWINSON, 2002).

Entre os primeiros corantes de origem natural, e com maior destaque, a serem utilizados são o Púrpura, a Alizarina e o Índigo. O corante Púrpura, ou Púrpura Tíria, é um corante de origem animal, cujo primeiro processo de obtenção foi desenvolvido pelos fenícios. Ele consistia na extração de uma secreção mucosa da glândula de caracóis que habitavam o extremo oriental do Mar Mediterrâneo. A Alizarina é um corante de origem vegetal, extraído das raízes de plantas da espécie *Rubia tinctorum*, que garante a coloração vermelha ao substrato após o tingimento. Por fim, o Índigo é um corante natural originário da Índia, obtido a partir de plantas da espécie *Indigofera tinctoria*, conhecida como anil (MOREIRA, 2019; ZOLLINGER, 2003).

Na Inglaterra, no ano de 1856, a tentativa do estudante William H. Perkin em sintetizar quimicamente uma base de alcatrão de carvão resultou no estudo da reação de outras bases do produto. Desse modo, o primeiro corante sintético, conhecido como Malva, foi desenvolvido e continha uma aparência púrpura azulada com a capacidade de tingir a fibra de seda, com boas características de solidez à luz e à lavagem. A partir daí, surgiu a necessidade de tingimentos têxteis com boa reprodutibilidade de cor e bons índices de solidez, em detrimento ao uso de extratos naturais. Além disso, a demanda de novas fibras têxteis alavancou os estudos e o desenvolvimento dos corantes sintéticos, tanto para as fibras hidrofílicas (que absorvem água) como para as fibras hidrofóbicas (ZOLLINGER, 2003).

O início da produção dos corantes têxteis sintéticos se concentrou na Europa, cuja interação entre corante-fibra celulósica, durante o tingimento, se baseava em fenômenos físico-químicos de baixa intensidade (Forças de Van der Waals e Ligações de Hidrogênio). Atualmente, diversos países em todo o mundo produzem mais de 700.000 toneladas de corantes por ano, com 70% do consumo destinado à indústria têxtil, principalmente as classes de corante disperso e reativo (BENKHAYA; HARFI; HARFI, 2017; BURKINSHAW, 2016).

Corantes e pigmentos têm como objetivo modificar a reflexão da luz incidente e garantir a percepção da cor ao observador. Os pigmentos são incorporados ao substrato por meio de compostos que asseguram a sua fixação, sem que haja interação pigmento/ fibra. Já

os corantes se difundem e se fixam nas fibras a partir de reações físicas e/ ou químicas (ZOLLINGER, 2003).

O mecanismo do tingimento têxtil abrange as seguintes etapas:

- 1) O corante adicionado ao banho de tingimento é atraído e transferido à superfície da fibra têxtil, numa etapa conhecida como Adsorção. Isto ocorre devido as forças de interação existente entre ambos, conhecidas como forças intermoleculares;
- 2) As moléculas de corante já adsorvidas na superfície da fibra se difundem para o interior da fibra;
- 3) Ao iniciar sua difusão no substrato têxtil, o corante entra e se desloca no interior da fibra através das zonas amorfas (sem forma definida) até alcançar as zonas cristalinas, às quais não consegue acessar;
- 4) A fixação do corante à fibra varia de intensidade conforme a interação entre as moléculas do corante e a fibra (Forças de Van der Waals < Ligações de Hidrogênio < Ligação Covalente). As forças intermoleculares, ou Forças Van der Waals, atuam em todas as interações corante-fibra, em alguns casos como o único tipo de interação existente com a fibra (Tabela 2) (BURKINSHAW, 2016; PIRES et al., 2015).

As etapas do mecanismo do tingimento evidenciam a necessidade de conhecer as características da constituição química do corante em uso. A planaridade, o tamanho e o peso molecular do corante, influenciam na sua substantividade durante as fases de difusão e de migração, e nas propriedades de solidez após a fixação do corante (PIRES et al., 2015).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua aplicação a uma ou mais fibras, ou de acordo com a sua estrutura química.

Tabela 2 - Classificação dos corantes conforme aplicação, características e principais interações corante-fibra

Classe de corante	Aplicação (fibra)	Características	Principais interações
		(polaridade e solubilidade em água)	corante-fibra
Ácido	Poliamida		
	Seda	- Aniônico	- Ligação Iônica
	Lã	- Solúvel	

Azoico	Celulósicas	- Insolúvel	* Formação do corante no interior da fibra por processos químicos de Diazocopulação
À Tina	Celulósicas	- Não iônico - Aniônico (quando solúvel)	- Ligação de Hidrogênio - Forças de Van der Waals
Básico	Acrílico	- Catiônico - Solúvel	- Ligação Iônica
Complexo Metálico	Poliamida Seda Lã	- Aniônico - Solúvel	- Ligação Iônica
Direto	Celulósicas Seda	- Aniônico - Solúvel	- Ligação de Hidrogênio - Forças de Van der Walls
Disperso	Poliéster Poliamida Acetato Triacetato	- Não iônico - Insolúvel	- Ligação de Hidrogênio - Forças de Van der Walls
Reativo	Celulósicas Nitrogenadas: Seda Lã Poliamida	- Aniônico - Solúvel	- Ligação Covalente
Sulfuroso	Celulósicas	- Não iônico - Aniônico (quando solúvel)	- Ligação de Hidrogênio - Forças de Van der Walls

Fonte: Adaptado pela autora (SALEM, 2010; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012)

A dificuldade na identificação e na avaliação das cores durante a comercialização de produtos têxteis, levaram a *Society of Dyes and Colourists* (SDC), do Reino Unido, e a *American Association of Textile Chemicals and Colourists* (AATCC), dos Estados Unidos, a classificarem e sempre atualizarem uma coleção de registros de corantes e pigmentos, inclusive têxteis. Eles são classificados de acordo com a sua estrutura química responsável pela cor, sem considerar a adição de aditivos químicos ao produto. Os corantes seguem uma sequência de registro que descrevem a classe de aplicação, sua tonalidade e a numeração, de acordo com a ordem cronológica de registro, como por exemplo, o corante

*Reactive Blue 21*, que se refere a um corante reativo de cor azul e com registro de número 21 (COLOURISTS; AATCC, 2018).

### 2.5.1 Corantes reativos

O aumento da população mundial reflete no aumento da procura por substratos têxteis e, conseqüentemente, de corantes têxteis. Os corantes reativos perfazem de 20% a 30% da produção global de corantes e passaram a ser os mais utilizados para o tingimento do algodão, sendo que mais de 50% da produção da fibra é tingida com corantes reativos (MAHAPATRA, 2016; ROSA et al., 2020, 2021).

Os primeiros corantes desta classe tintorial foram desenvolvidos em 1952 pela empresa química alemã Hoechst. Eles reagem com a fibra de lã através de adição nucleofílica do seu grupo reativo vinilsulfona. Entretanto, a produção de corantes reativos para fibras celulósicas ocorreu somente em 1956 pela britânica Imperial Chemical Industries (ICI), tendo, como base, derivados do cloreto cianúrico (MAHAPATRA, 2016; SALEM, 2010).

Os corantes reativos possuem o caráter aniônico e são solúveis em água à sua temperatura de aplicação, que varia de temperatura ambiente à quente (90 °C – 98 °C). Eles se destacam por suas cores intensas, brilhantes e pelos bons índices de solidez à água e à lavagem. (SALEM, 2010). Embora exista uma ampla gama de corantes reativos disponíveis no mercado, todos contêm os grupos funcionais:

- 1) Grupos solubilizantes: responsável pela solubilidade do corante na fibra;
- 2) Grupo cromóforo: garante a coloração do substrato têxtil;
- 3) Grupo(s) reativo(s): reage quimicamente através de ligações covalentes com os grupos hidroxila (OH•) da celulose, por adição ou por substituição, quando se tratar do tingimento de fibras celulósicas. No caso das fibras nitrogenadas, a reação ocorre com o os grupos aminos (NH<sub>2</sub>). Eles podem classificados em:

- monofuncionais, com apenas um grupo reativo na molécula do corante;
- homofuncionais, com dois grupos reativos iguais na estrutura molecular do corante;
- heterofuncionais, que contam com dois grupos reativos diferentes na estrutura do corante (MAHAPATRA, 2016; MELO; SOUZA; ROSA, 2009).

A etapa do tingimento é subsequente à etapa de beneficiamento primário, ou seja, o substrato está purgado, desengomado, alvejado e ainda molhado. A celulose, quando

úmida, possui o caráter aniônico, assim como o corante reativo, sendo necessário adicionar um eletrólito para minimizar a repulsão eletromagnética entre ambos e propiciar a adsorção do corante na fibra. Por questão de custo, o eletrólito normalmente utilizado é o Cloreto de Sódio (NaCl) (PIRES et al., 2015).

A etapa de reação entre o corante e a fibra se dá em pH alcalino, por meio da adição de um álcali, o Hidróxido de Sódio (NaOH) ou o Carbonato de Sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), normalmente. A força das bases é diferente, sendo o NaOH mais forte que o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mas ambos possuem a função de propiciar o pH ideal para que haja a reação covalente entre a fibra e o corante.

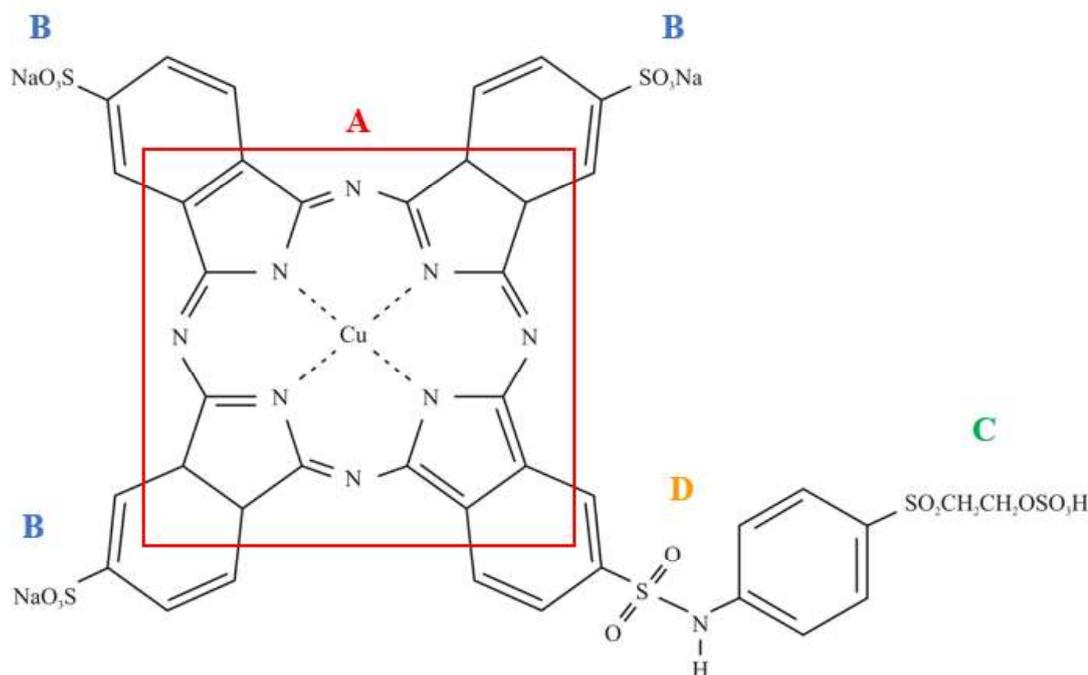
Os processos posteriores englobam uma sequência de enxágues a frio e à fervura, com a adição de dispersante, necessários para a remoção do corante presente tanto na superfície do substrato quanto no banho de tingimento. O corante presente no banho é resultado da reação entre ele e o corante, conhecido como corante hidrolisado, numa concentração que pode chegar a 60% (MELO et al., 2021; ROSA et al., 2015).

### 2.5.2 Corante C.I. *Reactive Blue 21*

Os corantes de ftalocianina foram desenvolvidos em 1935, tendo como primeiro corante reativo o C.I. *Reactive Blue 7*. Esta classe de corantes perfaz 2% de todos os corantes produzidos e 8% da classe dos corantes reativos, com destaque para as ftalocianinas de cobre por suas cores verde e azul e seus tons intensos de turquesa, que contribuem com 27% da produção de azuis reativos (MAHAPATRA, 2016; SHORE; BALDWINSON, 2002; ZOLLINGER, 2003).

O corante *C. I. Reactive Blue 21* (RB 21), utilizado como objeto de estudo, possui massa molecular igual a 1079,55 g mol<sup>-1</sup> e nº CAS 12236-86-1 (MELO et al., 2021). Sua estrutura molecular está representada na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura molecular do corante RB 21



Fonte: Adaptado pela autora (ZOLLINGER, 2003)

Sendo:

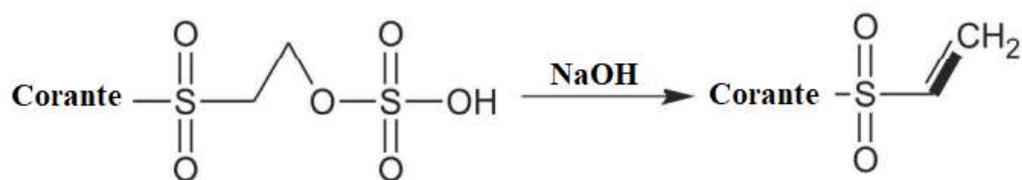
**A:** grupo cromóforo do tipo ftalocianina, composto por um átomo de metal de cobre na forma de quelato;

**B:** grupos solubilizantes;

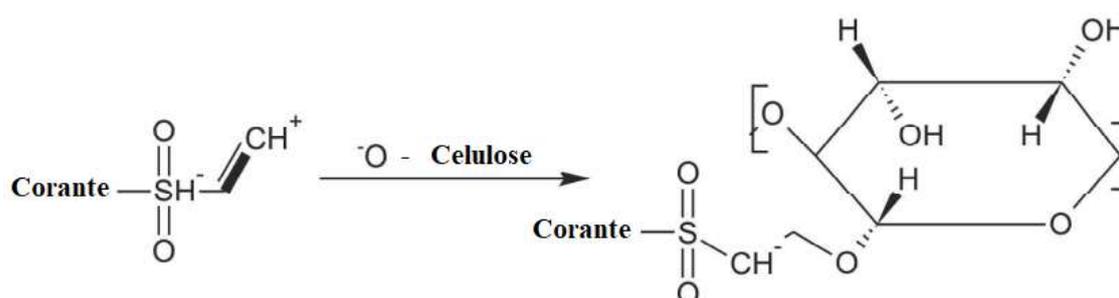
**C:** grupo reativo do tipo Vinilsulfônico (VS);

**D:** grupo de ligação que anexa o grupo cromóforo ao grupo reativo (MAHAPATRA, 2016; SILVA et al., 2013).

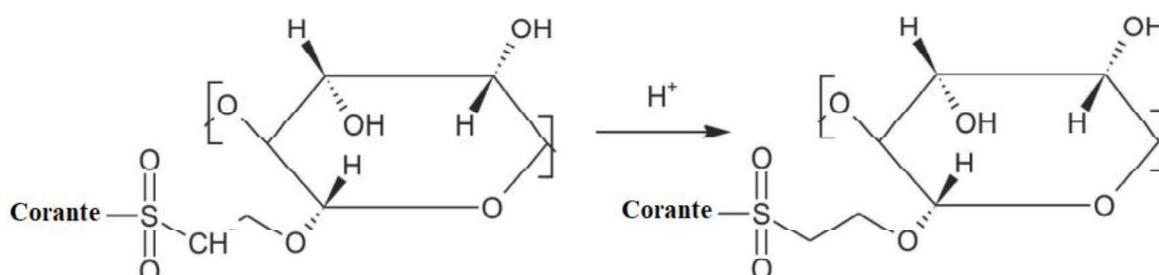
A estrutura molecular do RB 21 ilustra a presença de apenas um grupo reativo, classificando-o como um corante monofuncional. Os corantes reativos do tipo VS reagem com a celulose por meio de adição nucleofílica, em que a formação do grupo reativo ocorre no próprio banho de tingimento, sem a formação de subprodutos ao final da reação. Inicialmente, o corante sofre hidrólise na presença de água e liberando Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Ao adicionar o álcali, o grupo  $\beta$ -sulfatoetilsulfona presente no corante elimina Sulfato de Sódio ( $Na_2SO_4$ ) e Água ( $H_2O$ ), conforme reação abaixo (MELO; SOUZA; ROSA, 2009; ROSA, 2013).



No grupo metileno formado, a dupla ligação de carbono sofre polarização devido à atração eletrônica do grupo sulfônico do corante. O carbono terminal com polo positivo permite que ocorra a adição nucleofílica com a celulose ionizada.



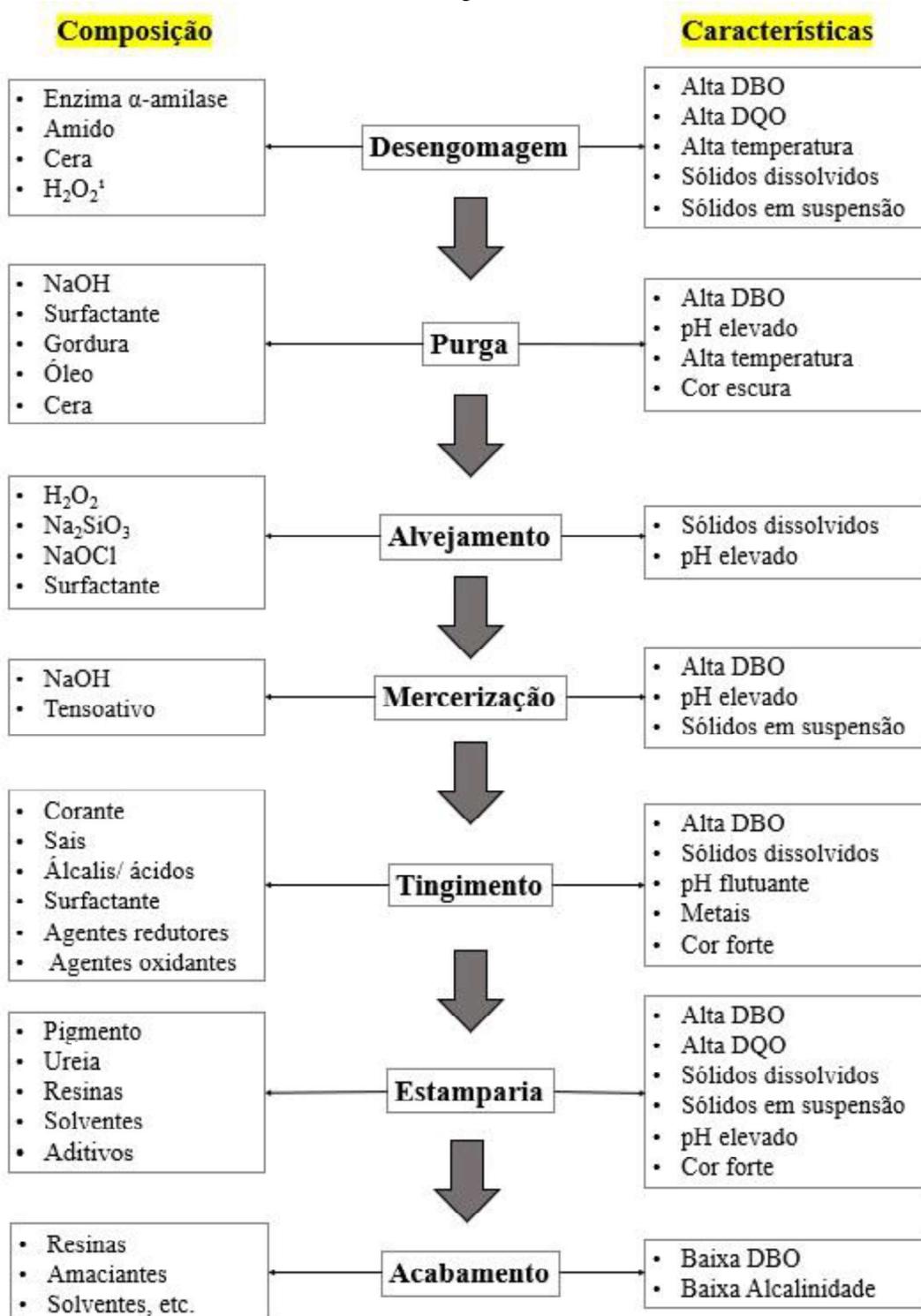
A reação entre o corante e a fibra de celulose fica completa e estável com a adição de um próton.



## 2.6 Efluentes têxteis: características e impactos ambientais

São mais de dois mil produtos químicos empregados em diferentes processos têxteis, cuja variedade e quantidade são mais presentes nas etapas de beneficiamento e acabamento. O excesso de insumos utilizados acarreta num grande volume de efluente, com características heterogêneas, complexas e com alta carga de contaminantes (YUSUF, 2018). Na figura abaixo, é possível verificar a composição do efluente gerado durante as principais etapas de beneficiamento, bem como as suas características.

Figura 11 - Composição e características da descarga proveniente dos principais estágios do beneficiamento do algodão



Fonte: Adaptado pela autora (HOLKAR et al., 2016; HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012)

SHORE (2002) menciona o limite de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para a visibilidade (visão humana) de um corante diluído num rio. Os corantes reativos, por possuírem um alto índice de hidrólise, são capazes de serem detectados a olho nu numa concentração de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ . A

composição estrutural desses corantes contribui para a estabilidade química e fotolítica, promovendo os índices de solidez esperados, e resistência à degradação ao corante hidrolisado (SHORE; BALDWINSON, 2002; YUSUF, 2018).

A coloração do efluente, mesmo em baixas concentrações, pode reduzir ou impedir a penetração da luz através da água, reduzindo o processo de fotossíntese e, conseqüentemente, a produção de alimento e de níveis de oxigênio levando à eutrofização do corpo d'água (BERRADI et al., 2019; HOLKAR et al., 2016; HUSSAIN; WAHAB, 2018; LELLIS et al., 2019).

O corpo d'água também é afetado pela presença de sólidos dissolvidos e suspensos no efluente, ocasionando forte odor e problemas ao equilíbrio da população aquática (HINA; NAFEES; AHMAD, 2021; RAMOS et al., 2020). A concentração de Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) pode ser atribuída ao Cloreto de Sódio (NaCl) utilizado em processos de tingimento de algodão, sobretudo com uma grande demanda em tingimentos com corantes reativos. O excesso de eletrólito reflete no equilíbrio osmótico dos organismos aquáticos e na salinidade e condutividade elétrica do corpo receptor (RAMOS et al., 2020; ROSA et al., 2020).

As altas cargas de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) decorrentes da maioria das etapas de beneficiamento, interferem na redução do nível de oxigênio da água e, dessa forma, na sobrevivência dos organismos aquáticos (HINA; NAFEES; AHMAD, 2021).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2018) realizou o levantamento dos fatores de emissão de diversos setores industriais, dentre eles o têxtil. A quantidade de carga orgânica gerada em algumas etapas do beneficiamento do algodão, tendo como base uma tonelada de tecido de algodão, está representada na Tabela 3.

Tabela 3 - Fatores de Emissão de Despejo Industrial Têxtil em m<sup>3</sup> e Kg DBO

<b>Indústria Têxtil</b>	<b>Vazão (m<sup>3</sup>/base)</b>	<b>Fator de Emissão (kg DBO/base)</b>
Engomagem de fios	4,20	2,8
Desengomagem	22,0	58
Purga	100	53
Alvejamento	100	8
Mercerização	35	8

Tingimento	50	60
Estampagem	14	54

Fonte: Adaptado pela autora (CETESB, 2018)

A introdução de poluentes nos recursos hídricos se dá, principalmente, por meio dos efluentes (LIED; RODRIGUES, 2012). As águas residuais têxteis contêm em torno de 50% dos insumos químicos utilizados durante os processos, contribuindo com 20% da poluição proveniente dos efluentes industriais (KANT, 2012; OZTURK et al., 2016; SOLER; XAVIER, 2015). No Camboja, por exemplo, além de sua contribuição para a economia local, o setor foi o maior gerador de produtos químicos no intervalo entre 1994 e 2014, perfazendo 98,56% do total da carga poluidora descartada no período (SAN; SPOANN; SCHMIDT, 2018).

## 2.7 Ecotoxicologia

A descarga de efluente têxtil sem qualquer tratamento, ou sem um tratamento adequado, impacta nos ecossistemas aquáticos e desequilibra os processos naturais da biota aquática (HUSSAIN; WAHAB, 2018).

METHNENI et al. (2021) enfatizaram a importância de associar as análises químicas às análises de potencial tóxico dos efluentes têxteis para prever riscos ambientais. A quantidade do composto liberado no meio interfere na resposta ao agente. Por exemplo, compostos pouco tóxicos podem se tornar prejudiciais e de grande significância se descartados em grandes quantidades, ao passo que compostos com baixas concentrações de poluentes podem representar perigo ao corpo receptor, mesmo se descartados em baixo volume. Diante disso, a análise da toxicidade do efluente e seu fator de diluição no corpo receptor se fazem tão importantes (AKHTAR et al., 2018; LIED; RODRIGUES, 2012; METHNENI et al., 2021; NIKINMAA, 2014).

Os surfactantes são empregados em diversos ramos industriais, como o farmacêutico, o de curtume e em muitas etapas do processo têxtil. Segundo BORRELY et al. (2018), ele compõe entre 15% e 40% das formulações de detergentes e amaciantes empregados na indústria têxtil, e está diretamente relacionado aos altos valores de toxicidade encontrados durante o estudo. MELO et al. (2021) também relataram elevada toxicidade de surfactante não-iônico ao organismo *Daphnia similis*.

Os corantes recebem bastante visibilidade em relação às questões relacionadas à toxicidade dos efluentes têxteis, principalmente os que contêm metal em sua composição.

Entretanto, SHORE (2002) alerta que, embora existam relações estruturais próximas entre muitos corantes, não é possível generalizar sobre as propriedades toxicológicas de grupos inteiros. A atividade biológica e o consequente efeito tóxico observado podem variar drasticamente.

Metais pesados, como o cobre, integram o meio e a matéria em processos fisiológicos e são de vital importância, sobretudo para as enzimas. Entretanto, em altas concentrações podem ocasionar efeitos tóxicos (NIKINMAA, 2014; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014).

A Resolução CONAMA nº 430 de 2011 altera e complementa a Resolução CONAMA nº 357/ 2005 ao estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes, incorporando testes de ecotoxicidade para a determinação de efeito tóxico agudo ou crônico aos organismos aquáticos, de acordo com a classe do corpo receptor (CONAMA, 2011). O artigo nº 18 da atual resolução, estabelece que:

“O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”.

No estado de São Paulo, e em cumprimento à Resolução CONAMA nº 430/ 2011, os ensaios ecotoxicológicos devem ser realizados em, pelo menos, dois níveis tróficos, de forma a representar os diferentes efeitos perante exposição aos contaminantes. Os métodos normatizados pela ABNT (CONAMA, 2011; SANTANA, 2020). ZAGATTO E BERTOLETTI (2014) preconizam que os ensaios ecotoxicológicos devem ser realizados com espécies sensíveis e ecologicamente representativas do ambiente.

No Brasil, a NBR 12713/ 2016 descreve o método de ensaio de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*, do zooplâncton de água doce. O ensaio de toxicidade aguda com este organismo é utilizado mundialmente há anos devido à sua sensibilidade a substâncias tóxicas, pela possibilidade de verificar a possível toxicidade do contaminante em um curto período, necessitar de um baixo volume de amostra e por sua facilidade de obtenção e cultivo em laboratório. Trata-se de uma espécie que se reproduz de forma assexuada cujo cultivo, em condições favoráveis, é constituído somente por fêmeas (partenogênese). Sua sensibilidade está relacionada ao fato de ser um filtrador que, na cadeia trófica, é considerado um consumidor primário, ou seja, os organismos dos níveis tróficos

subsequentes se alimentarão de sua espécie (ABNT, 2016; BAIRD, 2017).

Em ensaios com invertebrados, após o período de exposição ao contaminante verifica-se a concentração que causou a mortalidade ou a imobilidade a 50% dos organismos, mesmo após leve estímulo. Os resultados obtidos são, comumente, plotados em gráficos com as informações de concentração-resposta (MELO et al., 2021; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014).

Os efluentes ou demais amostras podem ter seus valores de CL<sub>50</sub> (Concentração Letal Média) ou de CE<sub>50</sub> (Concentração Efetiva Média), sendo o cálculo de CE<sub>50</sub> mais empregado para invertebrados (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014). Eles foram comparados às categorias de classificação de toxicidade, elaboradas por ZUCKER (1985), conforme categorias apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação da toxicidade aguda para substâncias químicas e / ou espécies

<b>Categoria</b>	<b>CL<sub>50</sub> ou CE<sub>50</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Extremamente tóxico	< 0,1
Altamente tóxico	< 1,0
Moderadamente tóxico	1,0 < 10,0
Ligeiramente tóxico	10,0 < 100,0
Praticamente não-tóxico	> 100,0

Fonte: Adaptado pela autora (ZUCKER, 1985)

Os ensaios de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* têm sido muito empregados para a análise de contaminantes devido a rápida obtenção de resultados e a boa reprodutibilidade dos ensaios (GARCIA, 2020). Trata-se de uma enterobactéria marinha, Gram negativa, que, por meio de uma relação de simbiose dentro do corpo de seus hospedeiros, gera luz à animais marinhos de alta profundidade (ROSA; SILVA; WALTRICK, 2016). No Brasil, a NBR15411-3/ 2021 descreve o método para a execução do ensaio de toxicidade aguda a partir de bactérias luminescentes liofilizadas, cujo pressuposto é que a diminuição na produção da luz das amostras é proporcional à toxicidade. A emissão da luz quantificada por meio do equipamento, nada mais é do que a quantificação do metabolismo bacteriano. O transporte de contaminantes, assim como outras vias metabólicas, pela bactéria altera a dinâmica do seu metabolismo e, conseqüentemente, a quantidade de bioluminescência (ABNT, 2021a; BAIRD, 2017).

Na Tabela 5 estão organizados outros organismos aquáticos e bioindicadores empregados em estudos de toxicidade de efluentes têxteis ou de corantes têxteis em solução.

Tabela 5 - Organismos aquáticos e bioindicadores empregados em ensaios de toxicidade de corante e efluentes têxteis

<b>Amostra</b>	<b>Organismos-teste</b>	<b>Referência</b>
Efluente têxtil	- <i>Desmodesmus subspicatus</i> - <i>Vibrio fischeri</i>	LIANG et al. (2018)
Efluente têxtil	- <i>Brachionus plicatilis</i> - <i>Vibrio fischeri</i> - <i>Daphnia similis</i>	MORAIS (2015)
Corante têxtil em solução	<i>Danio rerio</i>	MEIRELES et al. (2018)
Efluente têxtil	- <i>Salmonella enterica</i> - <i>Rattus norvegicus</i>	AKHTAR et al. (2018)
Efluente têxtil	- <i>Selenastrum capricornutum</i> - <i>Lepidium sativum</i> - <i>Vibrio fischeri</i>	METHNENI et al. (2021)
Corante têxtil em solução	- <i>Eisenia fetida</i> - <i>Cucumis sativus</i> - <i>Lactuca sativa</i> - <i>Lycopersicon esculentum</i>	OLIVEIRA et al. (2018)
Corante têxtil em solução	<i>Lactuca sativa</i>	SILVA et al. (2012)
Efluente têxtil	<i>Lactuca sativa</i>	DALARI et al. (2018)
Efluente têxtil	<i>Daphnia magna</i>	SOLER e XAVIER (2015)
Efluente têxtil	- <i>Raphidocelis subcapitata</i> - <i>Lemna minor</i> - <i>Vibrio fischeri</i> - <i>Daphnia magna</i>	CASTRO et al. (2019)

Fonte: Autora da dissertação.

## 2.8 Legislação e certificação ambiental

A Revolução Industrial proporcionou uma inquestionável ascensão da expectativa de vida da população em diversos países, incluindo o Brasil, e diversos avanços tecnológicos. Entretanto, pode ter sido o início de uma série de desastres ambientais que só seriam discutidos anos depois (ACHÉ, 2017).

Em 1972 ocorreu a primeira Conferência Mundial da ONU sobre o Meio

Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, na Suécia. No ano seguinte, o Brasil criou a Secretaria Especial do Meio Ambiente (Sema), com o intuito de discutir as questões relacionadas à educação ambiental. Entretanto, foi somente em 1981 que diretrizes e mecanismos legais foram estabelecidos para o controle e a proteção do meio ambiente por meio da instauração da Lei nº 6938, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente e cria o Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) (COSTA, 2021).

O SISNAMA conta com um conjunto de órgãos, conselhos e entidades da federação, dos estados e municípios, criados ao longo do tempo, responsáveis pelas questões relacionadas à proteção e benfeitorias ao meio ambiente. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) faz parte do órgão consultivo e deliberativo, com a função de normatizar os instrumentos da política ambiental. Os órgãos responsáveis pela execução e fiscalização das diretrizes governamentais definidas para o meio ambiente são o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio), em caráter federal. Os estados e municípios contam com órgãos próprios para o controle e a fiscalização das atividades que acarretem degradação ambiental (COSTA, 2021).

No Estado de São Paulo, a CETESB é responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades passíveis de gerar poluição. Vale destacar que, em 1976, o Estado de São Paulo havia aprovado a Lei nº 997 de 31/05/76 (atualizada em 1996), que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente e, no ano seguinte, com o decreto nº 10.755/77, o enquadramento dos principais corpos d'água do estado e seus afluentes. O controle ecotoxicológico no Estado de São Paulo foi implementado a partir da Resolução SMA nº 3 de 22/02/2000 (CETESB, 2018).

No geral, são adotados os padrões da Resolução CONAMA nº 430/ 2011 ou padrões estaduais mais restritivos. Ela estabelece as condições de lançamento de efluentes no corpo receptor e as diretrizes de ecotoxicidade, na ausência de diretrizes advindas do órgão ambiental. Segundo o Artigo 16 desta Resolução, as condições de lançamento de efluentes são:

- a) pH entre 5 e 9;
- b) Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- c) Materiais sedimentáveis: até 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja

praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

- d) Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) Óleos e graxas:
- f) Óleos minerais: até 20 mg L<sup>-1</sup>;
- g) Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L<sup>-1</sup>;
- h) Ausência de materiais flutuantes;
- i) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor (CONAMA, 2011).

É importante destacar que a água passou a ser considerada um bem público, dotada de cobrança pelo seu uso, somente após a Lei nº 9433 de 1997, conhecida como Lei das Águas, entrar em vigor e criar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH) e instaurar a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH). Posteriormente, no ano 2000, foi aprovada a Lei nº 9984, que dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas (ANA), de atuação federal, que assumiu a responsabilidade pela outorga do direito de uso da água (CNI, 2017).

Atualmente, para se manter competitivo no mercado global as empresas do setor têxtil devem ir além do cumprimento das normas e diretrizes exigidos pela legislação. O consumidor final e os países importadores de têxteis têm cobrado cada vez mais produtos oriundos de uma produção sustentável. Diante disso, as certificações ambientais são documentos formais que surgem como forma de comprovação do cumprimento dos requisitos exigidos.

Existem diversas certificações específicas para o setor têxtil e de vestuário como a Step-Produção Têxtil Sustentável, em substituição à Oeko-Tex®, a GoBlue, a UV STANDARD 801, a GOTS (Global Organic Textile Standard) e a Friendly Chem. Além das certificações, existe o programa Descarga Zero de Produtos Químicos Perigosos (ZDHC, sigla em inglês), que conta com a participação de inúmeras empresas do ramo com o intuito de eliminar substâncias tóxicas dos processos têxteis, de forma a garantir que não haja impacto adverso ao meio ambiente. O programa desenvolveu uma lista denominada Lista de

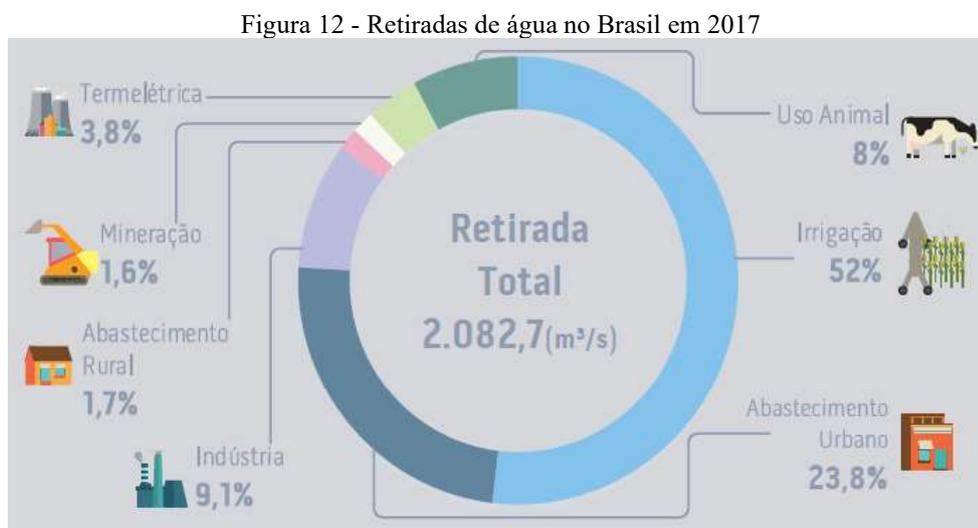
Substâncias Restringidas de Manufatura (MRSL, sigla em inglês), que é atualizada frequentemente, em que aponta as substâncias com o uso restrito de acordo com o seu limite de formulação (ATP, 2015; ZDHC, 2021a, 2021b).

## 2.9 A água na indústria têxtil

A crise hídrica pode ser considerada o maior risco global, considerando seus impactos ambientais à humanidade. Existe uma crescente demanda populacional e em seus padrões de consumo, o que acarreta aumento do uso de energia, de retiradas agrícolas para fornecimento e comercialização de alimentos e retiradas industriais, ou seja, os fatores oferta  $\times$  demanda estão desequilibrados. Além disso, os problemas de poluição nos corpos hídricos interferem na qualidade e no uso da água (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016; WRG, 2009).

Estima-se que quase metade da população mundial, em torno de 3,6 bilhões de pessoas, vivam em áreas com potencial de escassez de água pelo menos um mês por ano. Com a demanda por água aumentando a uma taxa de 1% ao ano, é previsto que até 2050 esse número chegue a 5,7 bilhões de pessoas nesta situação (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016).

No Brasil, com o advento da Revolução Industrial, houve um aumento do uso da água para fins urbanos, industriais e cada vez mais para a agricultura irrigada (ANA, 2019). Em 2017, a indústria de transformação foi responsável pela retirada de 9,1% do total de 2.082,7 de  $m^3/s$  (Figura 12).



Fonte: Adaptado pela autora (ANA, 2019)

Segundo a ANA, desde 1993 a demanda por água no Brasil aumentou cerca de 80%, com previsão de crescimento de 24% até 2030 (ANA, 2019). Neste cenário hídrico nacional, o estado de São Paulo merece destaque ao perfazer aproximadamente 30% das vazões de retirada do país, de um total de 189,2 m<sup>3</sup>/s. Até 2030 essa retirada será ainda maior, com a previsão de aumento de 2% para a demanda industrial (ANA, 2019; WRG, 2009).

A Resolução CONAMA n<sup>o</sup> 357 organiza e classifica os corpos d'água em classes de enquadramento, na qual inclui a classe especial e outras quatro classes que variam conforme a qualidade da água e o nível de exigência para o seu uso (classe 1 - mais exigente e classe 4 – menos exigente) (CONAMA, 2005). Nas indústrias, de forma geral, parte do uso da água é destinado às áreas comuns de higiene, como banheiros e vestiários, refeitórios, regas de áreas verdes e caldeiras. Já a água destinada aos processos industriais deve possuir os padrões de qualidade de acordo com o tipo de indústria e suas aplicações (CNI, 2017).

A indústria têxtil emprega a água em muitos processos de sua cadeia produtiva, principalmente nas etapas de beneficiamento e ao final de cada processo. A produção diária de uma indústria têxtil é de cerca de oito toneladas de tecido, com um consumo de 1,6 milhão de litros de água (ALAM; HOSSAIN, 2018). Ao considerar os processos úmidos que envolvem a fabricação do tecido de algodão, o consumo de água chega a 72,3% do total consumido pela indústria. A Tabela 6 apresenta o volume de água necessário para a realização desses processos.

Tabela 6 - Volume de água para os principais processos de beneficiamento do algodão

<b>Processo</b>	<b>Volume de Água (l/ t de substrato)</b>
Engomagem	500 - 8200
Desengomagem	2500 - 21000
Purga/ Lavagem	20000 - 45000
Alvejamento	2500 - 25000
Mercerização	17000 - 3200
Tingimento	10000 - 300000
Acabamento	8000 - 16000

Fonte: Adaptado pela autora (ALAM; HOSSAIN, 2018; SHAIKH, 2009)

Na China, que é o maior exportador de têxteis do mundo, o uso da água para fins industriais e urbano aumenta cerca de 3% ao ano. O país projeta que as retiradas industriais que, atualmente representam 16% da demanda, aumentem para 22% em 2030

(MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016). O consumo de água na indústria têxtil chinesa responde por 6,3% do total de uso d'água e ocupa a 7ª posição dentre os principais setores industriais do país (LI et al., 2017).

O consumo de água no setor têxtil também se destaca em muitos países exportadores da União Europeia, cujo consumo anual chega a 600 milhões de m<sup>3</sup> (CHEN et al., 2017).

## **2.10 Tratamento de efluentes: processos oxidativos avançados**

Os efluentes industriais agregam o esgoto doméstico e o efluente gerado no processo produtivo. A poluição industrial é, em geral, tratada somente ao final dos processos industriais, logo, após o acúmulo de poluentes – o que, por sua vez, torna necessária adoção de tratamento de efluentes.

Tratamentos convencionais, como a adoção de métodos biológicos, são muito empregados nas indústrias (ABIOYE; MUSTAPHA; ARANSIOLA, 2014). Entretanto, eles são muito demorados e necessitam de uma extensa área de operação. O uso de membranas tem a sua eficácia reduzida com o tempo em decorrência da colmatação da membrana e da necessidade de descarte dos rejeitos (KARISMA; FEBRIANTO; MANGINDAAN, 2017). Dentre os métodos mais populares para o tratamento de efluentes têxteis, destaca-se a adsorção, com o uso de carvão ativado (MEKO, 2021; NETA et al., 2012; VANAAMUDAN; CHAVADA; PADMAJA, 2016). A regeneração do adsorvente é onerosa, até que chega no seu limite de ciclos e necessita de descarte.

Existem métodos de tratamento que podem ser eficazes na descoloração de corantes em solução aquosa ou em efluentes, mas não são eles que, necessariamente, promovem a desintoxicação do meio (MOLLA; KHAN, 2018). O tratamento de efluente realizado exclusivamente por métodos convencionais têm se mostrado ineficiente para algumas classes de corante, como os corantes reativos, devido à sua característica recalitrante (KANT, 2012; MOLLA; KHAN, 2018; ROSA et al., 2020). Outro fato a ser ponderado é a geração de resíduos secundários oriundos do tratamento de efluente adotado pois, por vezes, o contaminante apenas muda de fase se transformando numa fonte de poluição secundária (AHSAN et al., 2021).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se tornado métodos promissores e populares na degradação de contaminantes orgânicos. Eles consistem na produção de radicais livre e tem o Radical Hidroxila (OH•) como o principal responsável pela degradação de orgânicos. Esses radicais são gerados a partir de diversas fontes como as radiações

fotoquímicas, o uso de agentes oxidantes como o Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) ou Ozônio ( $O_3$ ), com irradiação ou sem irradiação, e as radiações ionizantes (KRISHNAN et al., 2017; VAHDAT et al., 2010).

O  $OH\bullet$  é um oxidante de alta reatividade com a capacidade de agir de forma não seletiva, abrangendo quase todos os compostos orgânicos. Sendo assim, em teoria, deve ocorrer a oxidação completa das moléculas orgânicas, ou seja, a mineralização desses compostos em Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) e Água ( $H_2O$ ) (KRISHNAN et al., 2017). Os diferentes tipos de processos oxidativos podem gerar diferentes espécies reativas, cuja relação está representada na Tabela 7.

Tabela 7 - Processos Oxidativos Avançados e suas espécies produzidas

POA	Espécies Reativas e/ ou redutoras
Tratamento de Ozônio: $O_3$	$OH\bullet$ , $HO_2\bullet$ , $HO_3\bullet$ , $O_2^-\bullet$ , $O_3^-\bullet$
$O_3/H_2O_2$	$OH\bullet$ , $O_2^-\bullet$ , $O_3^-\bullet$
Processos Fenton: $H_2O_2/Fe^{2+}$	$OH\bullet$ , $HO_2\bullet$
Processos Foto-Fenton	$OH\bullet$
UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ , UV/ $O_3/H_2O_2$	$OH\bullet$ , $HO_2\bullet/O_2^-\bullet$ , $O_3^-\bullet$
UV-V ( $\lambda < 190$ nm)	$OH\bullet$ , $H^+$ , $e_{aq}^-$
Tratamento fotocatalítico: UV/ Vis luz com catalisador	$OH\bullet$ , $h^+$ , $O_2^-$ , $e_{aq}^-$ , $O_2$ , $HO_2\bullet$ , $HOO\bullet$
Tratamento ultrassônico	$OH\bullet$ , $H\bullet$
Radiólise	Espécies redutoras: $e_{aq}^-$ , $H\bullet$ Espécies oxidantes: $OH\bullet$ , $HO_2\bullet$

Fonte: Adaptado pela autora (KRISHNAN et al., 2017)

Dentre as diversas opções de tecnologias de Processos Oxidativos Avançados, a radiação ionizante é apontada como tecnicamente promissora no tratamento de poluentes e eficiente na redução de metais pesados (ROSA et al., 2020).

## 2.11 Radiação ionizante: feixe de elétrons

Em 1914 ocorreu a primeira discussão sobre a química da radiação da água e a hipótese da divisão da água em átomos e radicais livres, fato demonstrado em 1944. A radiação ionizante consiste numa radiação de alta energia e, com isso, uma fonte de radicais livres (SWALLOW, 1960). Em soluções aquosas, o efeito da radiação ionizante é intensificado pela dissociação dos produtos primários em radicais livres, por meio da

radiólise da água. Os radicais livres produzidos reagem com a matéria orgânica presente na água através da transferência direta de energia de elétrons acelerados para os elétrons orbitais da molécula da água (BHUIYAN et al., 2016; RAHMAN; HUNG, 2020).

A radiação ionizante emitida deposita parte de sua energia na matéria ionizada, promovendo a excitação e quebra das ligações químicas entre as moléculas dos contaminantes e a formação de radicais livres (BHUIYAN et al., 2016; RAHMAN; HUNG, 2020).

A partir da radiólise da água ocorre a produção de espécies intermediárias (BHUIYAN et al., 2016; RAUF; ASHRAF, 2009):

- 1) Espécies Redutoras:  $e_{aq}^-$ : importante para a descoloração e para neutralizar resíduos tóxicos;  $H\bullet$
- 2) Espécies Oxidantes:  $OH\bullet$ : principal espécie oxidante para degradação de macromoléculas de contaminantes em substâncias menores e nocivas;  $HO_2\bullet$

O efeito da radiação pode ser determinado pelo valor da radiação de transferência de energia (LET) e pelo valor da dose de radiação, que consiste na dose de radiação absorvida pela matéria, dada em Joule por quilograma ( $J\ kg^{-1}$ ) ou Gray (Gy) (RAUF; ASHRAF, 2009; SCOTT, 2014). Já a eficácia do processo de irradiação pode ser quantificada e avaliada por meio do cálculo de rendimento químico da radiação (G), que consiste no número de espécies formadas a partir da absorção de 100 elétrons-volt (eV) de energia (AHSAN et al., 2021).

No processo de irradiação por feixe de elétrons, os elétrons são gerados por aceleradores, cuja energia varia de acordo com a aplicabilidade. Este processo possui a característica de utilizar a tecnologia on-off, em que a radiação não é mais emitida ao desligar o acelerador; possui alta taxa de dose; reduzido tempo de exposição e baixo poder de penetração, vinculado à sua energia cinética e à tensão de aceleração utilizada (LEROUGE, 2010).

O emprego da irradiação por feixe de elétrons já é uma realidade numa indústria têxtil chinesa. Em junho de 2020, foi inaugurada a maior instalação industrial para o tratamento de efluentes através da tecnologia da irradiação por feixe de elétrons. O local tem a capacidade de tratar 30.000 m<sup>3</sup> de efluentes/ dia, que reflete numa economia de 4,5 milhões de retiradas de água doce, por ano.

## 2.12 Otimização e reúso

As indústrias estão sob constante pressão em relação às questões ambientais,

tanto pela necessidade do cumprimento de normas e certificações ambientais e sanitárias para a exportação de produtos, como pelas políticas de proteção ambiental e gestão dos recursos locais (CNI, 2017).

A indústria têxtil causa impactos ambientais no solo, no ar e no ambiente aquático. O aprimoramento dos processos industriais aliado à gestão dos recursos hídricos e redução da descarga de efluentes, pode contribuir para uma produção mais limpa da cadeia produtiva do setor. OZTURK et al. (2014) obtiveram reduções significativas no consumo de água, de insumos químicos e contaminantes, ao aplicarem técnicas de produção mais limpa em processos de tingimento (OLIVEIRA NETO et al., 2019).

A racionalização do uso da água na indústria deve ser considerada a primeira opção para um melhor aproveitamento dos recursos hídricos. Para tal, é imprescindível o conhecimento da distribuição da demanda de água em cada etapa do processo produtivo industrial, possibilitando, assim, a identificação dos pontos de maior consumo de água.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) tornou-se parte da experimentação industrial, em que softwares especializados fazem análises de como um determinado fator resposta é afetado (ou não) por variáveis independentes presentes no processo. Inicialmente, são definidos as variáveis e os níveis a serem trabalhados, sendo que é indicada a realização de uma investigação preliminar com o uso de dois níveis ( $2^k$ , sendo k: número de fatores). A partir daí, o software realiza uma série de combinações, conhecida como Matriz Experimental, e os resultados podem ser analisados estatisticamente por meio das ferramentas aplicadas à técnica ANOVA (Análise de Variância) (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; SARABIA; ORTIZ, 2009).

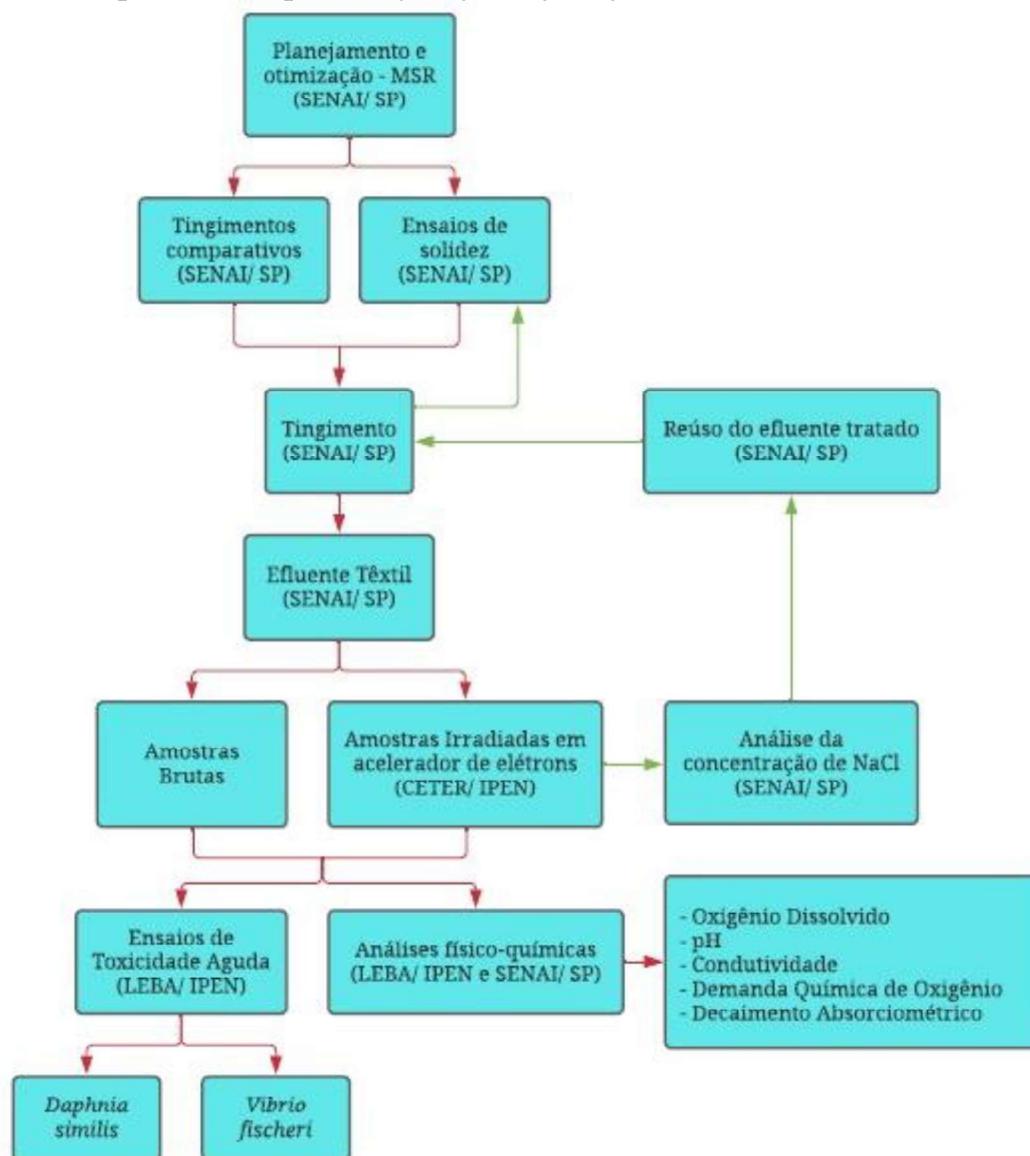
A MSR, como ferramenta de otimização de processos de tingimento, foi aplicada em estudos realizados por ROSA et al. (2021) e HONG et al. (2017), em que propiciaram a minimização dos custos do tingimento, maior grau de esgotamento do banho e, conseqüentemente, um efluente com uma menor carga orgânica no corpo receptor.

A prática de reúso de efluente tratado na indústria também surge como uma ação mitigadora para a gestão dos recursos hídricos, que consiste na reutilização de efluentes tratados como alternativa à fonte de água comumente empregada. Neste caso, é importante se atentar aos requisitos de qualidade da água ao uso pretendido, pois parâmetros como SDT podem ser limitantes para muitas aplicações na indústria (CNI, 2017).

### 3 METODOLOGIA

A Figura 13 representa as principais etapas experimentais realizadas no decorrer do estudo: a otimização do processo de tingimento, a obtenção do efluente, as análises ecotoxicológicas e físico-químicas, e, por fim, a determinação da eficácia do tratamento por radiação.

Figura 13 - Fluxograma das principais etapas experimentais desenvolvidas durante o estudo



Fonte: Autora da dissertação.

A metodologia do presente trabalho consistiu na produção de um efluente de tingimento têxtil com o corante *Reactive Blue 21*, baseado nos parâmetros ideais obtidos por modelagem e planejamento experimental. Em seguida, foi realizado o tratamento do efluente

por irradiação com feixes de elétrons, visando à redução de cor, da matéria orgânica e de toxicidade do efluente obtido no Laboratório de Química Têxtil nas dependências da Faculdade de Tecnologia SENAI “Antoine Skaf”, em São Paulo. A avaliação tanto do efluente, como da eficácia do tratamento com irradiação, se deu pela aplicação de ensaios ecotoxicológicos em amostras de efluentes brutas (dose zero) e irradiadas, por meio de leituras de cor por espectrofotometria e de análises físico-químicas. Por fim, foi verificada a viabilidade de reúso do efluente tratado para a realização de um novo tingimento com o RB 21.

### 3.1 Planejamento e otimização dos experimentos

Nesta etapa que precedeu a obtenção do efluente têxtil, foi desenvolvida a etapa de otimização do processo de tingimento do tecido de algodão na cor azul. Esses experimentos foram assistidos por Planejamento Composto Rotacional  $2^5$  (Statistica® 13) com alfas e três pontos centrais, realizados em triplicata. Os fatores analisados foram o Tempo em ‘min’, a concentração de Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em ‘g L<sup>-1</sup>’, a concentração de Hidróxido de Sódio 22 °Bé (NaOH) em ‘mL L<sup>-1</sup>’, a Temperatura em ‘°C’ e a concentração de Cloreto de Sódio (NaCl) em ‘g L<sup>-1</sup>’. O ponto central “0” compôs os valores recomendados pelo fornecedor do corante, que variaram dois níveis acima e dois abaixo. Na Tabela 8 estão descritas as quantidades relativas aos níveis e ao ponto central de cada um dos fatores.

Tabela 8 - Fatores empregados na melhoria do processo de tingimento e quantidades estudadas

Fatores	Unidade	Níveis				
		-2	-1	0	1	2
Tempo	min	30	45	60	75	90
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	g L <sup>-1</sup>	0	5	10	15	20
NaOH 22 °Bé	mL L <sup>-1</sup>	0	1	2	3	4
Temperatura	°C	40	50	60	70	80
NaCl	g L <sup>-1</sup>	30	40	50	60	70

Fonte: Autora da dissertação.

O Planejamento Experimental gerou uma amostragem de 45 ensaios por meio da combinação aleatória dos fatores sobre a variável resposta (Y), que se refere a Intensidade Colorística ( $\text{K S}^{-1}$ ) dos tecidos tingidos durante os experimentos. A matriz de planejamento experimental está representada na Tabela 9.

Tabela 9 - Matriz do planejamento experimental

n	Tempo (min)	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] (g L <sup>-1</sup> )	[NaOH] (mL L <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	[NaCl] (g L <sup>-1</sup> )
1	45	5	1	50	40
2	75	5	1	50	40
3	45	15	1	50	40
4	75	15	1	50	40
5	45	5	3	50	40
6	75	5	3	50	40
7	45	15	3	50	40
8	75	15	3	50	40
9	45	5	1	70	40
10	75	5	1	70	40
11	45	15	1	70	40
12	75	15	1	70	40
13	45	5	3	70	40
14	75	5	3	70	40
15	45	15	3	70	40
16	75	15	3	70	40
17	45	5	1	50	60
18	75	5	1	50	60
19	45	15	1	50	60
20	75	15	1	50	60
21	45	5	3	50	60
22	75	5	3	50	60
23	45	15	3	50	60
24	75	15	3	50	60
25	45	5	1	70	60
26	75	5	1	70	60
27	45	15	1	70	60
28	75	15	1	70	60
29	45	5	3	70	60
30	75	5	3	70	60

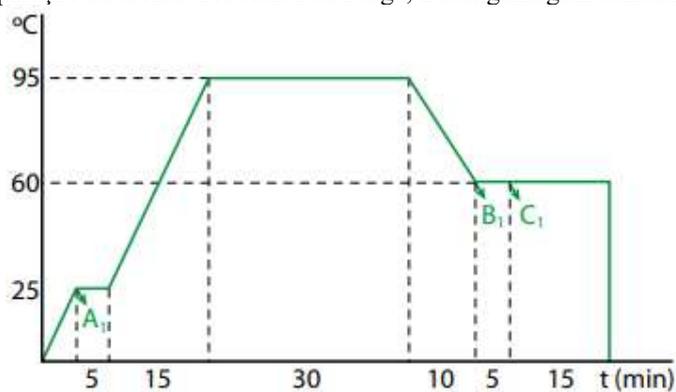
31	45	15	3	70	60
32	75	15	3	70	60
33	60	10	2	60	50
34	60	10	2	60	50
35	60	10	2	60	50
36	30	10	2	60	50
37	90	10	2	60	50
38	60	0	2	60	50
39	60	20	2	60	50
40	60	10	0	60	50
41	60	10	4	60	50
42	60	10	2	40	50
43	60	10	2	80	50
44	60	10	2	60	30
45	60	10	2	60	70

Fonte: Autora da dissertação.

### 3.1.1 Etapa experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizado um tecido plano de algodão, com gramatura de  $150 \text{ g m}^{-2}$ . O processo inicial, conhecido como beneficiamento primário, consistiu na etapa de preparação do tecido. De acordo com FERREIRA et al. (2015) e demonstrado na Figura 14, o tecido foi submetido, simultaneamente, aos processos de Purga, Desengomagem Oxidativa e Alvejamento ( $A_1$ ), conforme a adição dos insumos, à etapa de neutralização ( $B_1$  e  $C_1$ ).

Figura 14 - Etapas de preparação do tecido: Processos de Purga, Desengomagem Oxidativa e Alvejamento



Fonte: (FERREIRA et al., 2015)

Os processos foram efetuados em Relação de Banho (RB) igual a 1:10, sendo dez litros de água para cada quilograma de tecido. O volume total de água a ser utilizado no processo foi calculado conforme a Equação 1.

$$VB = M_{Substrato} * RB \quad (1)$$

Onde:

- VB = Volume de banho (mL);
- $M_{Substrato}$  = Massa do substrato (g);
- RB = Relação de banho ( $g\ mL^{-1}$ ).

Os processos de purga, desengomagem, alveamento e, posterior, neutralização, foram realizados conforme o procedimento apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Beneficiamento primário: Quantitativo dos insumos utilizados durante a preparação do tecido de algodão

Etapas		Insumos	Quantidade	Unidade
Purga, Desengomagem e Alveamento	A <sub>1</sub>	Detergente não-iônico	1,00	$g\ L^{-1}$
		Sequestrante	1,00	$g\ L^{-1}$
		Metassilicato de Sódio ( $Na_2SiO_3$ )	0,50	$g\ L^{-1}$
		Hidróxido de Sódio (NaOH) 50°Bé	2,00	$mL\ L^{-1}$
		Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 50%	4,00	$mL\ L^{-1}$
Neutralização	B <sub>1</sub>	Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	0,50	$mL\ L^{-1}$
	C <sub>1</sub>	Enzima Catalase	0,50	$g\ L^{-1}$

Fonte: Autora da dissertação.

O quantitativo dos insumos auxiliares a serem adicionados, expressos em massa ou em volume, dispostos nas equações (2) e (3).

$$MF_{Insumo} = M_{Substrato} * RB * M_{Insumo} * 1000^{-1} \quad (2)$$

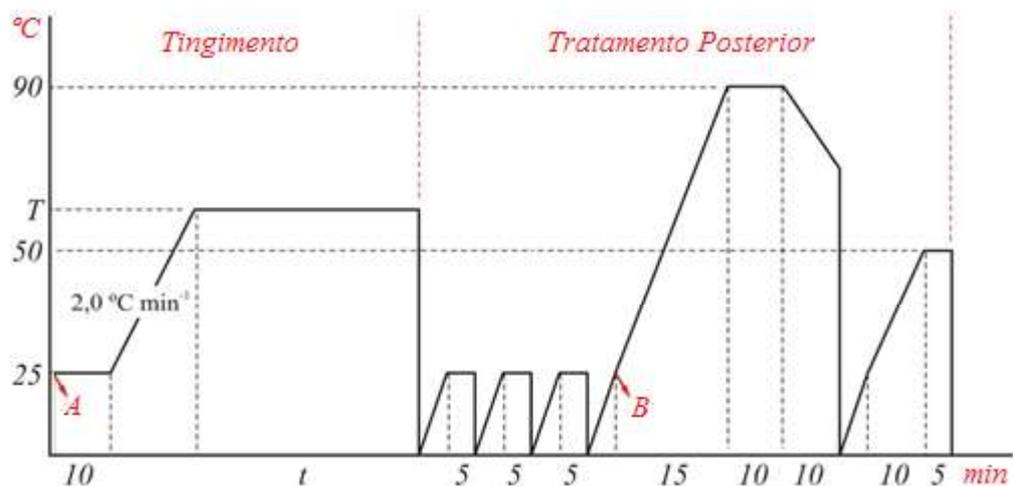
$$VF_{Insumo} = M_{Substrato} * RB * V_{Insumo} * 1000^{-1} \quad (3)$$

Onde:

- $MF_{\text{Insumo}}$  = Massa final do insumo calculado (g);
- $M_{\text{Substrato}}$  = Massa do substrato (g);
- $RB$  = Relação de banho ( $\text{g mL}^{-1}$ ).
- $M_{\text{Insumo}}$  = Massa requerida de insumo (g);
- $VF_{\text{Insumo}}$  = Volume final do insumo calculado (mL);
- $V_{\text{Insumo}}$  = Volume requerido de insumo (mL).

A etapa posterior consistiu na realização dos tingimentos, realizados com RB igual a 1:12 e em processo *All-in* (SALEM, 2010), conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Processos de Tingimento e Tratamento Posterior do tecido



Fonte: Autora da dissertação.

Como a Temperatura e o Tempo foram variáveis estudadas, no gráfico elas foram representadas pelas letras 'T' e 't', respectivamente. As letras 'A' e 'B' representaram a sequência de adição dos insumos químicos utilizados, sendo:

- A = Corante, Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ ) e Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ ) 22 °Bé e;
- B = Sequestrante/ Dispersante.

Foram realizados 45 tingimentos em triplicata, totalizando 135 tingimentos, na máquina de tingimento Mathis Alt-1, utilizando o corante RB 21 em concentração de 1,5% (valor indicado pelo fabricante). Para determinar a quantidade de corante a ser utilizado, foi empregada a Equação 4.

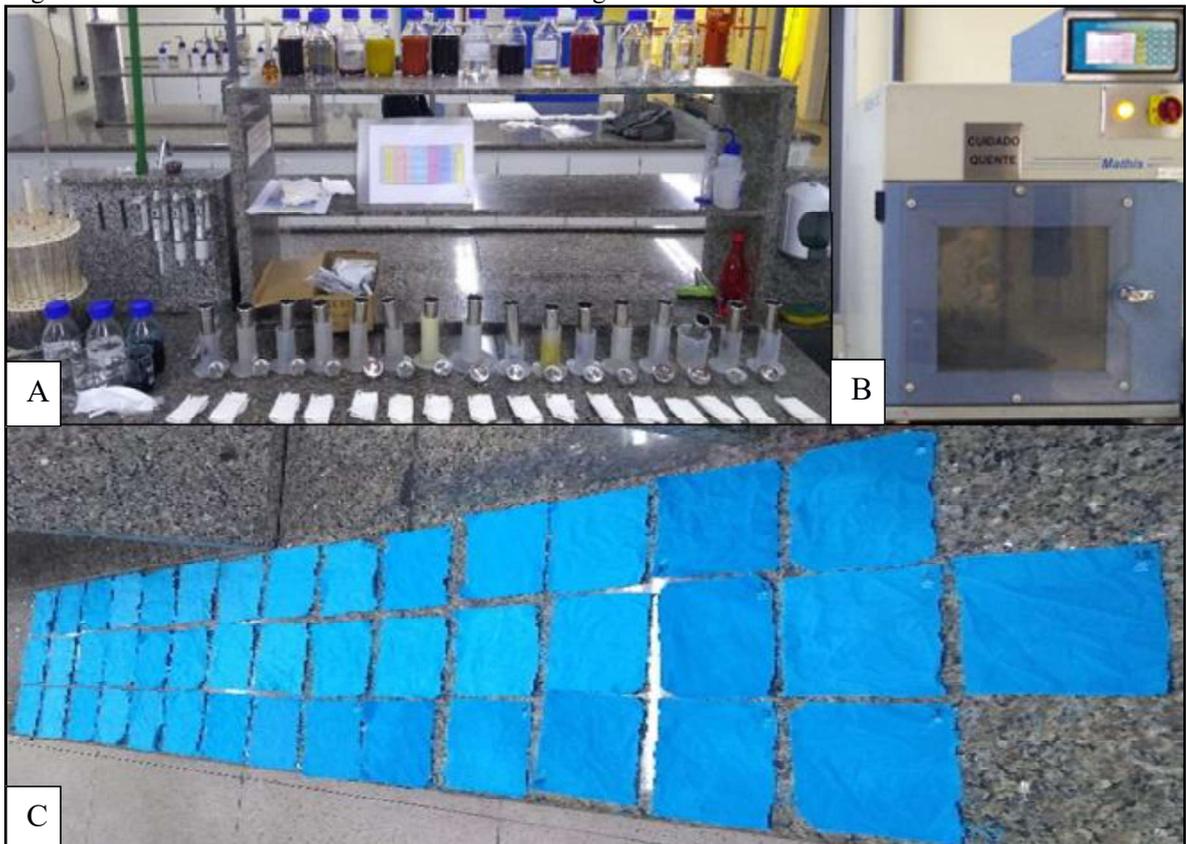
$$M_{Corante} = M_{Substrato} * \%Corante * 100^{-1} \quad (4)$$

Onde:

- $M_{Corante}$  = Massa de corante calculada (g);
- $M_{Substrato}$  = Massa do substrato (g);
- % = Percentual de corante.

Os tingimentos foram realizados conforme as combinações das variáveis geradas, de forma aleatória, pela Matriz do planejamento experimental. As etapas estão representadas na Figura 16.

Figura 16 - Etapa de otimização do processo de tingimento. A. Preparação dos tingimentos. B. Processo de tingimento na Mathis Alt-1. C. Amostras de tecidos tingidos



Fonte: Autora da dissertação.

### 3.1.2 Modelagem e análise dos dados experimentais

A análise dos dados e a avaliação e otimização do modelo foram efetuadas por meio de dados estatísticos fornecidos pelo *Software* Statistica 13. Para tanto, buscou-se

verificar a influência e o efeito das cinco variáveis independentes (Tempo,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  22 °Bé, Temperatura e  $\text{NaCl}$ ) sobre a variável resposta ( $\text{K S}^{-1}$ ).

O *software* estatístico forneceu dados tanto numericamente, como em forma de gráficos, tornando-se essencial a interpretação correta dos dados gerados em todas as análises para obtenção de um modelo bem ajustado, com predições em concordância com as observações e otimizado. Neste estudo, a avaliação do modelo se deu pela análise de variância (ANOVA), analisando os dados fornecidos para a obtenção das variáveis significativas do processo e da equação do modelo.

### 3.1.3 Análises gráficas

Com base na obtenção do modelo bem ajustado do planejamento experimental, o *software* forneceu graficamente, em três dimensões, a interação entre os fatores estudados e a variável resposta  $\text{K S}^{-1}$ .

Analisando os gráficos de Superfícies de Resposta verificou-se a existência da região ótima de trabalho que, geralmente, se apresenta nos tons mais escuros do gráfico. Neste caso, ela representou a região cuja interação forneceu uma maior intensidade colorística.

O gráfico de valores preditos versus valores observados é uma ferramenta gráfica útil. Ele possibilitou a análise do ajuste do modelo por meio da verificação da distribuição dos pontos em torno da diagonal, cuja proximidade dela, e a disposição dos pontos de forma aleatória, indicam a capacidade de predição do modelo.

## 3.2 Tingimentos comparativos e ensaios de solidez da cor do tecido à água - fase inicial e final

A fase inicial consistiu em verificar e comprovar a eficácia da otimização, enquanto a fase final consistiu em verificar a viabilidade da utilização de reúso do efluente tratado para um novo tingimento em detrimento ao processo habitual, com água de abastecimento. Para tal, os tecidos envolvidos em ambas as fases foram submetidos a ensaios de solidez da cor do tecido à água e à fricção, de acordo com a nomenclatura abaixo.

### Fase inicial:

- Processo A - processo de tingimento realizado conforme recomendações do fabricante;

- Processo B - processo de tingimento otimizado, realizado conforme planejamento estudado.

**Fase final:**

- Processo C - processo de tingimento realizado com água de abastecimento;
- Processo D - processo de tingimento realizado com efluente tratado.

Os tingimentos foram executados com base nos valores gerados em ambos os processos, mantendo a concentração de 1,5% de corante RB 21 e com a mesma metodologia utilizada na etapa experimental. A avaliação foi realizada por meio da análise da Absorbância (Abs) da solução final do banho de tingimento e pelo valor do  $K S^{-1}$  das amostras dos tecidos tingidos.

### 3.2.1 Ensaio de solidez da cor do tecido à água

O ensaio de solidez da cor à água tem como base a NBR ISO 105 - E01/ 2014 e consistiu em verificar a resistência da cor do tecido, em termos de alteração e transferência, após a sua imersão em água. Para fins comparativos, os ensaios foram realizados nos tecidos tingidos conforme os processos A e B (fase inicial) e processos C e D (fase final).

Para a preparação dos corpos-de-prova foi retirada uma amostra de 40 mm x 100 mm de ambos os tecidos e, na menor aresta, costurada entre dois tecidos testemunha (tecido não tinto), um de algodão e outro de poliéster. Em seguida, os corpos-de-prova foram dispostos em placas de fundo, cobertos com água grau três e colocados entre duas placas de acrílico, medindo aproximadamente 60 mm × 115 mm × 1,5 mm. As placas foram acondicionadas em um perspirômetro, equipamento feito de aço inox, cuja função é manter as placas sobre uma pressão constante durante o ensaio (Figura 17).

Figura 17 - Modelo de Perspirômetro utilizado para ensaios de solidez da cor à água

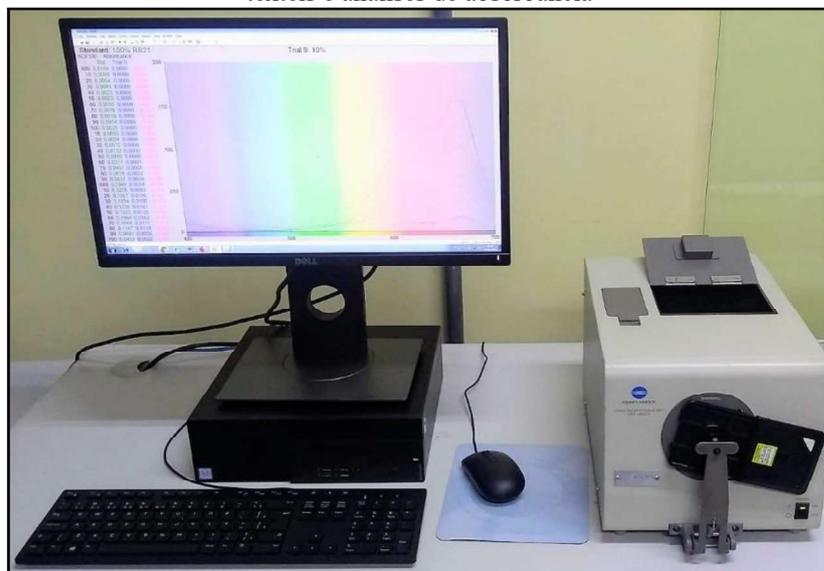


Fonte: (TEXCONTROL, 2016)

Para atender a norma vigente, foi necessário manter uma pressão nominal de  $(12,5 \pm 0,9)$  kPa sobre as amostras. Para tal, placas de acrílico foram adicionadas até completar o total de 11, e o ajuste da pressão por meio de um peso de 5 kg e dos parafusos fixadores do aparelho. O dispositivo foi mantido em estufa numa temperatura de  $(37 \pm 2)$  °C por quatro horas. Ao término desse período, os corpos-de-prova secaram e foram climatizados em temperatura ambiente.

A verificação do grau de alteração da cor e/ ou de transferência de cor da amostra ao tecido testemunha pode ser realizada de forma visual, por meio da escala cinza de cor, e/ ou instrumentalmente, por meio de colorímetro ou espectrofotômetro, como o equipamento Konica-Minolta CM 3600d, utilizado no estudo (Figura 18).

Figura 18 - Espectrofotômetro de bancada utilizado para avaliar os tecidos após a realização dos ensaios têxteis e análises de absorvância



Fonte: Autora da dissertação.

As avaliações de alteração de cor foram realizadas instrumentalmente por meio de espectrofotometria visível (Software OnColor®), tendo como base a norma NBR ISO 105 - A05/ 2008. O espectrofotômetro irradiou os corpos-de-prova com o iluminante padrão D65, 10° em que, de acordo com o cálculo do valor do  $\Delta E$ , que contempla as diferenças de luminosidade ( $L^*$ ), de croma ( $C^*$ ) e de tonalidade ( $H^*$ ) da amostra em relação ao tecido padrão, foi possível obter índices numéricos numa escala de cinco (sem alteração/ contraste) a um (grande alteração/ contraste).

As avaliações de transferência da cor do corpo-de-prova ao tecido-testemunha de algodão, também foram realizadas instrumentalmente por meio de espectrofotometria visível (Software OnColor®), tendo como base a norma NBR ISO 105 - A04/ 2008 em que,

com base no valor do SSR Calculado (Escala de transferência de cor) foi possível obter o índice de SSR Reportado, comumente utilizado, que fornece os índices numéricos numa escala de cinco (sem transferência) a um (grande transferência).

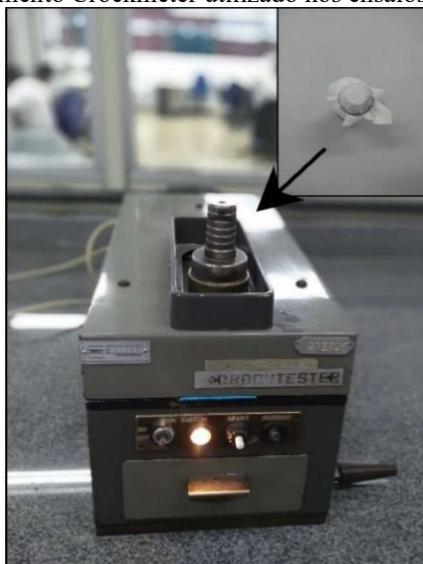
### 3.2.2 Ensaio de solidez da cor do tecido à fricção

O ensaio de solidez da cor à fricção visa verificar a resistência da cor do tecido, em termos de transferência, após ser submetido à fricção a seco e úmida, tendo como base a NBR ISO 105 – X12/ 2019. Os ensaios foram realizados nos tecidos tingidos conforme os processos A e B (fase inicial) e processos C e D (fase final).

Conforme preconiza a norma NBR ISO 139/ 2008, inicialmente todos os tecidos foram submetidos a um condicionamento de quatro horas na atmosfera padrão de ensaios para têxteis em temperatura de  $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $(65 \pm 4) \%$ , tanto os tecidos coloridos como os tecidos-testemunha. Em seguida, foram retiradas quatro amostras dos tecidos tingidos (50 mm x 140 mm) sendo duas amostras para o ensaio de fricção a seco e duas amostras para o ensaio de fricção a úmido. Quanto aos tecidos-testemunha, foram utilizados tecidos de algodão desengomados, alvejados, sem acabamentos e com as mesmas características dos tecidos utilizados no desenvolvimento do estudo, cortados em quadrados de 50 mm de lado ( $\pm 2$  mm).

Conforme demonstrado na Figura 19, o princípio do ensaio consiste em fixar o tecido-testemunha na extremidade do pino de seção circular do equipamento *Crockmeter* e colocar o corpo-de-prova na base do equipamento.

Figura 19 - Equipamento Crockmeter utilizado nos ensaios de solidez à fricção



Fonte: Autora da dissertação.

O equipamento efetuou um movimento de fricção linear, do tipo vaivém, num ciclo de 20 vezes, gerando a fricção dos corpos-de-prova com o tecido-testemunha. O ensaio de fricção a úmido difere do ensaio de fricção a seco, devido à necessidade de impregnação do tecido-testemunha em água destilada antes de efetuar o ensaio, garantindo uma absorção de água em torno de 95%.

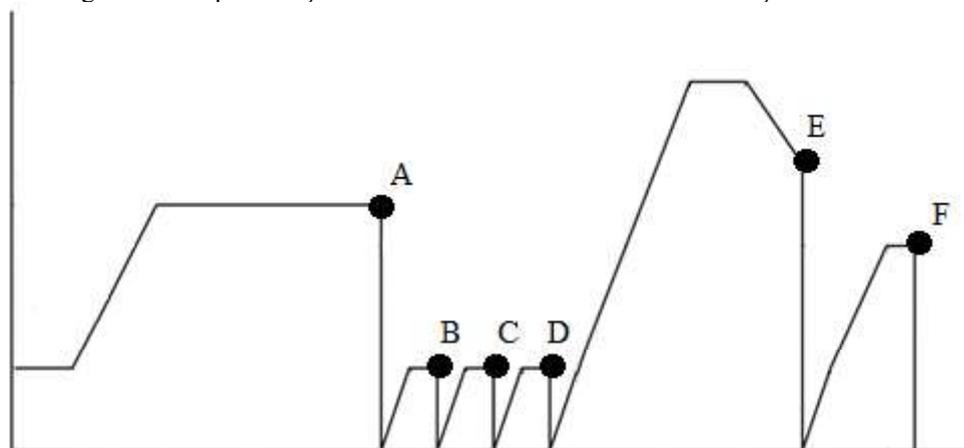
As amostras foram avaliadas de acordo com o grau de transferência de cor do corpo-de-prova ao tecido-testemunha, de forma instrumental por espectrofotometria visível (Software OnColor®), tendo como base a norma NBR ISO 105 - A04/ 2008). Esta escala varia de um a cinco, sendo que cinco é a avaliação máxima, ou seja, quando não se nota transferência de cor ao tecido-testemunha exposto ao ensaio em relação ao tecido-testemunha padrão.

### 3.3 Efluente têxtil

O efluente têxtil utilizado no estudo foi gerado nas dependências da Faculdade de Tecnologia SENAI “Antoine Skaf”, no Laboratório de Química Têxtil, localizado no Brás, em São Paulo.

O efluente real de uma indústria têxtil, que trabalha com processos secundários, não é composto somente pelo banho de descarte do tingimento, e sim por uma somatória de banhos que o antecedem (Purga, Desengomagem e Alvejamento) e que o sucedem (Tratamentos Posteriores). Sendo assim, para a obtenção de um efluente ideal, ou seja, que se assemelhasse o máximo possível ao de uma indústria, foram coletadas amostras de mesmo volume após o término de cada uma dessas etapas, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Representação da coleta das amostras durante a obtenção do efluente



Fonte: Autora da dissertação.

Os processos de Purga, Desengomagem Oxidativa e Alveijamento utilizaram um tecido plano de algodão cru, com gramatura de  $150 \text{ g m}^{-2}$ , numa RB igual a 1:10. A composição dos insumos e as etapas do processo foram os mesmos utilizados na otimização experimental.

Com o intuito de verificar a eficácia do processo de neutralização, gotejou-se o indicador de pH azul de Bromotimol numa amostra do banho final: em solução ácida, a amostra fica amarela; em solução básica, fica azul; e em solução neutra, a amostra apresenta uma coloração esverdeada. Já para detectar a presença de residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi utilizada uma solução de Oxalato de Potássio ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) e Titânio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) como indicador. Trata-se de um líquido transparente, que tem sua coloração alterada para amarelo caso ainda haja a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no banho.

As Superfícies de Resposta e a Equação do Modelo forneceram os valores ideais dos fatores estudados e, conseqüentemente, um procedimento otimizado para a execução do tingimento.

Os processos de beneficiamento (preparação, tingimento e tratamento posterior) foram realizados em lavadora de pequeno porte, da marca Suzuki (Figura 21). O efluente gerado foi acondicionado em garrafas plásticas e mantido em temperatura abaixo de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  (sem congelamento) pelo prazo máximo de 36 horas e, quando necessário, congelado pelo prazo máximo de 60 dias, no LEBA (Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais) do IPEN até o momento da realização dos ensaios. A coleta, a preservação e o preparo do efluente para posteriores ensaios seguiram os procedimentos da NBR15469/ 2015.

Figura 21 - Lavadoras de beneficiamento têxtil Suzuki A. Processo de beneficiamento primário. B. Processo de tingimento



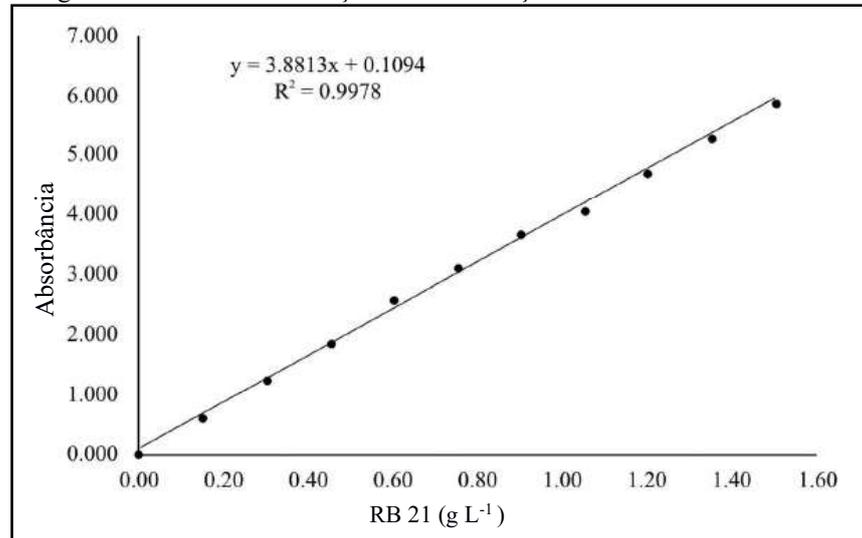
Fonte: Autora da dissertação.

### 3.4 Grau de exaustão

As amostras coletadas do tingimento otimizado e dos cinco enxágues subsequentes foram alocadas em cubetas para leitura e avaliação da absorbância (Abs) em 670 nm por espectrofotometria visível, sob iluminante D65, 10° (equipamento da marca Konica Minolta, modelo CM-3600d).

Com base no estudo de ROSA et al. (2021), em que foi desenvolvida uma curva de calibração teórica do corante RB 21 (Figura 22) e gerada uma equação da reta (Equação 5), foi possível aplicar os valores de Abs das amostras na equação e, conseqüentemente, encontrar o valor da concentração de corante presente no banho em cada uma das etapas do processo de tingimento.

Figura 22 - Curva de calibração de concentração do corante RB 21



Fonte: (ROSA et al., 2021)

$$[RB21]_n = \frac{Abs_n - 0,1094}{3,8813} \quad (5)$$

O valor da porcentagem do grau de exaustão foi calculado por meio da Equação 6, tornando possível quantificar a relação da reação corante x substrato e corante x água.

$$\% E = \left\{ 1 - \left[ \int_{\partial_6}^{\partial_1} \frac{\partial Abs_n}{\partial [RB21]_n} * ([RB21]_0)^{-1} \right] \right\} * 100 \quad (6)$$

Onde:

- $\int \frac{\partial Abs_n}{\partial [RB21]_n} =$  Somatória dos valores do residual de corante referente à coleta das seis etapas do processo de tingimento;
- $[RB21]_0 =$  Concentração inicial do corante RB21 no processo de tingimento.

### 3.5 Irradiação do efluente têxtil

A irradiação das amostras foi realizada no Laboratório de Fontes Intensas de Radiação (LFIR) do IPEN, por meio do acelerador de elétrons do tipo Dynamitron, fabricado pela RDI- Radiation Dynamics Inc. O modelo utilizado foi o JOB 188 - DC 1500/25/4 (Figura 23), instalado em 1978 e com uma aplicação voltada para pesquisas. Suas principais características são: sistema de funcionamento e controle analógico; potência máxima do feixe de até 37,5 kW; corrente do feixe de 0,3 a 25 mA e energia de trabalho de até 1,5 MeV. Para a realização da irradiação, a energia do acelerador foi fixada em 1,4 MeV e a velocidade constante de deslocamento de esteira em  $6,72 \text{ m min}^{-1}$ , por serem consideradas condições ótimas de trabalho.

Figura 23 - Acelerador de elétrons Modelo JOB 188 utilizado para a irradiação



Fonte: Autora da dissertação.

Uma das características desse tipo de irradiação é o de possuir um baixo poder de penetração, o que limita o volume do material a ser irradiado. Sendo assim, cada amostra

foi acondicionada num porta amostra refratário de vidro, tipo Pyrex ®, perfazendo um volume de 246 mL e uma espessura de 4 mm, de modo a assegurar a penetração do feixe em toda a amostra.

As irradiações dos efluentes foram realizadas conforme descrito abaixo:

- 1ª Campanha (Dezembro/ 2019): amostra sem qualquer ajuste de parâmetros com doses de radiação de 1,0 kGy, 2,5 kGy, 5,0 kGy, 7,5 kGy, 10 kGy e 15 kGy;
- 2ª Campanha (Março/ 2020): amostra sem qualquer ajuste de parâmetros e também com amostra neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico. As doses de radiação aplicadas em ambas as amostras foram de 5 kGy e 10 kGy;
- 3ª Campanha (Setembro/ 2020): amostra neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico, com doses de radiação de 7,5 kGy, 10 kGy e 15 kGy;
- 4ª Campanha (Março/ 2021): amostra neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico, com dose de radiação de 7,5 kGy.

A partir de ensaios ecotoxicológicos e análises físico-químicas foi verificada a dose mais eficaz para o tratamento do efluente têxtil contendo o corante *Reactive Blue 21*. Para dar andamento nas análises e no estudo, foram realizadas mais irradiações de amostras de efluentes na dose de irradiação estipulada.

### 3.6 Ensaios ecotoxicológicos

Com o intuito de avaliar os efeitos adversos causados à biota aquática, foram realizados ensaios de toxicidade aguda com dois organismos de diferentes grupos taxonômicos, possibilitando uma maior representatividade do ambiente aquático pelo fato de, comumente, possuírem sensibilidades distintas.

Os ensaios foram realizados com o microcrustáceo *Daphnia similis* e com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, conforme preconizado pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12713/ 2016 e NBR15411-3/ 2021, respectivamente, no LEBA do IPEN. As condições de cultivo, manutenção e ensaio estão descritos nas seções a seguir.

A validação dos ensaios de toxicidade foi realizada por meio de ensaios ecotoxicológicos com o uso de substâncias de referência, utilizadas para verificar a sensibilidade dos organismos utilizados nos testes: Cloreto de Potássio (KCl) para a *Daphnia similis* e Fenol para a *Vibrio fischeri*.

### 3.6.1 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

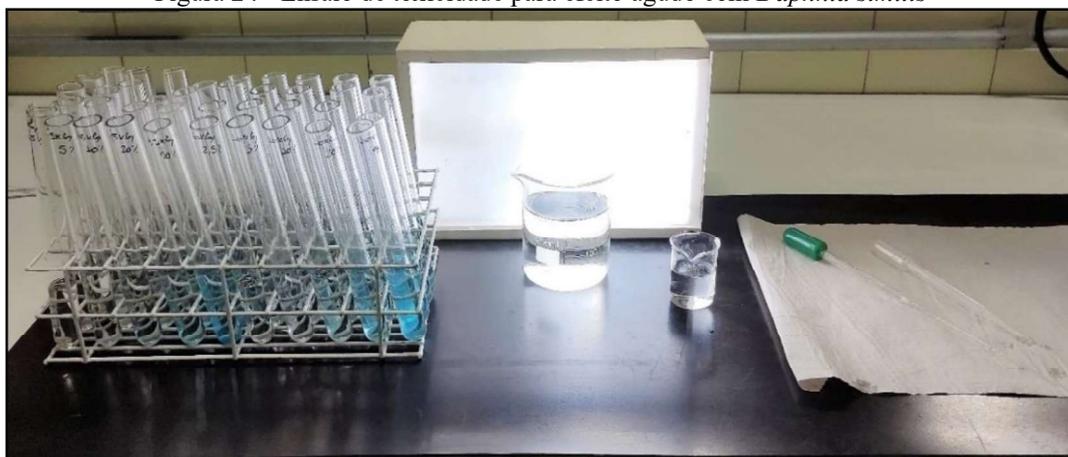
Os ensaios de toxicidade aguda com o *Daphnia Similis* foram realizados de acordo com a NBR 12713/ 2016 no laboratório LEBA, com as seguintes amostras:

- 1ª Campanha (Dezembro/ 2019): amostra sem irradiar e amostra irradiada nas doses de 2,5 kGy e 5,0 kGy, sem ajuste de pH (pH alcalino);
- 2ª Campanha (Março/ 2020): amostra sem irradiar e amostras irradiadas nas doses de 5 kGy e 10 kGy, sem ajuste de pH (pH alcalino) e neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico;
- 3ª Campanha (Setembro/ 2020): amostra sem irradiar e amostra irradiada nas doses de 7,5 kGy, 10 kGy e 15 kGy, neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico;
- 4ª Campanha (Março/ 2021): amostra sem irradiar e amostra irradiada na dose de 7,5 kGy, amostra neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico.

Inicialmente, foram executados os ensaios preliminares para determinar o intervalo de concentração a ser estudado e, posteriormente, os ensaios definitivos, que permitiram avaliar os possíveis efeitos tóxicos do efluente causados nos organismos.

A princípio, foi realizada a preparação das soluções-teste, que consiste na diluição das soluções-estoque (amostras de efluentes) em água de diluição. Cada amostra analisada contou com, pelo menos, cinco concentrações e um controle, composto somente por água de diluição. A solução de cada concentração foi distribuída em quatro tubos de ensaios dispostos em estantes, com um volume de 10 mL em cada tubo, e acondicionada em estufa incubadora por 15 minutos com o intuito de igualar a temperatura à das cubas de cultura (Figura 24).

Figura 24 - Ensaio de toxicidade para efeito agudo com *Daphnia similis*



Fonte: Autora da dissertação.

Passado esse período, com o auxílio de uma pipeta de *pasteur*, foram adicionados cinco organismos por tubo, totalizando 20 organismos por concentração. Os organismos utilizados tinham entre 6 e 24 horas de vida, procedentes de cultivos próprios do laboratório LEBA/ IPEN.

Os tubos contendo as amostras, durante a exposição dos organismos, foram cobertos com filme de PVC e embalados com plástico preto para propiciar um ambiente escuro. As estantes contendo os tubos foram colocadas dentro da estufa incubadora e mantidas numa temperatura de  $(20 \pm 2)$  °C durante 48 horas, nesta etapa os organismos-teste foram mantidos sem alimentação. Na sequência, o número de organismos imóveis, mesmo após suave agitação do tubo, e o número de organismos flutuantes na superfície foram registrados. Os ensaios realizados foram considerados válidos, pois a porcentagem dos organismos imóveis no controle foi inferior a 10%.

### 3.6.1.1 Água de cultivo e de diluição

A água utilizada para preparar as soluções-teste dos ensaios, o controle e o cultivo dos organismos, teve origem natural coletada numa adutora localizada na cidade de Salto/ SP. Antes de sua utilização, registrou-se os valores dos parâmetros físico-químicos que pudessem ser limitantes no cultivo dos organismos como: o Oxigênio Dissolvido, o pH, a Condutividade e a Dureza Total, verificada pelo método titulométrico do EDTA.

Segundo os requisitos da NBR 12713/ 2016, o valor da Dureza Total deve estar compreendido entre 40 e 48 mg CaCO<sub>3</sub>/L e a faixa do pH entre 7,0 e 7,6. Em relação a dureza da água, para seguir as recomendações da ABNT e se enquadrar como água mole, foi necessário fazer a correção conforme a NBR 12713/ 2016: “Caso a dureza da água seja inferior a 40 mg CaCO<sub>3</sub>/L, calcular o volume da solução 1 e da solução 2 a ser adicionado. Para cada miligrama de dureza a ser aumentado, deve ser acrescentado 0,5 mL da solução 1 e 0,25 mL da solução 2. Avolumar para 1.000 mL”. O preparo das soluções 1 e 2 está descrito na Tabela 11.

Tabela 11 - Preparo de soluções para ajuste da Dureza da água natural

<b>Solução</b>	<b>Reagente</b>	<b>Quantidade (g)</b>	<b>Preparo</b>
1	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,5	Dissolver e adicionar água processada para completar 1000 mL
2	KCl	0,2	

NaHCO <sub>3</sub>	4,8	Dissolver e adicionar água processada para completar 1000 mL
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	6,1	

Fonte: (ABNT, 2016)

A qualidade da água natural coletada precisou ser comprovada a cada coleta antes de seu uso no cultivo das *Daphnias*, por meio de um ensaio de viabilidade da água. Para isto, 20 organismos jovens foram expostos a uma amostra de água coletada, após o ajuste da dureza por um período de 48 horas, em ambiente escuro e sem alimentação. Após esse período, foi verificado que o número de organismos imóveis era inferior à 10%, viabilizando a utilização da água coletada para os ensaios ecotoxicológicos.

### 3.6.1.2 Manutenção e cultivo de *Daphnia similis*

Os organismos foram cultivados no LEBA com uma população composta somente por fêmeas. Cada cultivo continha entre 30 e 40 organismos, mantidos num cristalizador com tampa de vidro e com um volume aproximado de dois litros de água de cultivo (água natural).

Os cristalizadores ficaram dispostos numa estufa incubadora da Quimis, modelo BOD Q-315M, que simulou as características gerais do dia e da noite, por meio de um fotoperíodo de 16 horas de luz e 8 horas no escuro, numa temperatura de  $(20 \pm 2)$  °C.

Para garantir um bom cultivo dos organismos foi necessário mantê-los em condições favoráveis, verificando diariamente a temperatura da água e garantindo uma alimentação adequada, oferecida na quantidade ideal. A alimentação das culturas ocorreu diariamente com o fornecimento da alga verde unicelular *Pseudokirchneriella subcaptata*, numa concentração de 1 a  $5 \times 10^6$  células por organismo. A cultura da microalga foi mantida com luminosidade e aeração constantes, em meio de cultura LC Oligo, preparado conforme NBR 12648/ 2018.

Com o propósito de obter uma maior concentração de nutrientes das algas, a cultura foi centrifugada por cinco minutos na centrífuga da marca Quimis, Modelo Q222T, sedimentando-se no fundo do tubo. O líquido gerado acima (sobrenadante) foi descartado cuidadosamente e a microalga sedimentada foi ressuspensa, com cerca de 1 mL de água de cultivo no agitador de tubos tipo Vortex, da marca Phoenix, Modelo AP56. Este processo foi realizado semanalmente e as células de algas oferecidas aos microcrustáceos diariamente, sendo que esse alimento foi mantido sob refrigeração

Como complemento para a alimentação, foi fornecido aos organismos um composto de ração líquida à base de ração de peixe fermentada e levedura dissolvida, alimento conhecido como “RL”. Ele consiste numa ração líquida preparada por meio da fermentação de ração em flocos para peixes, da marca Alcon Basic® MEP Complex. A fermentação foi realizada num balão de destilação contendo 5 g de ração dissolvidos em 1 litro de água destilada, solução mantida em aeração constante por sete dias. A seguir, foram misturados 50 mL dessa solução com 0,5 g de fermento biológico (levedura) e 75 mL de água destilada. Assim como no processo de concentração da microalga, a preparação do RL ocorreu semanalmente, período em que o alimento ficou mantido sob refrigeração.

### 3.6.2 Ensaios de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*

Os ensaios de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* foram executados de acordo com a NBR15411-3 / 2021 no laboratório LEBA, com as seguintes características:

- 1ª Campanha (Dezembro/ 2019): amostra sem irradiar e amostra irradiada na dose de 10 kGy, sem ajuste de pH (pH alcalino);
- 2ª Campanha (Outubro/ 2020): amostra sem irradiar e amostra irradiada nas doses de 7,5 kGy e 10 kGy, neutralizada (pH neutro) com ácido sulfúrico.

A NBR 15411-3/ 2021 descreve o método de ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* a partir de bactérias liofilizadas aplicável à efluentes líquidos. No ensaio, a bactéria luminescente foi exposta a uma série de diluições de amostra com o intuito de verificar a diminuição da luminescência logo após exposição e transcorridos 15 minutos.

A chamada suspensão-estoque foi obtida a partir da hidratação da bactéria liofilizada (marca Biolux®) com 1000 µL de solução tampão de reconstituição e mantida em uma das cubetas no sistema Microtox M-500 (Microbics) em temperatura de 3 °C (Figura 25).

Figura 25 - Ensaio de toxicidade para efeito agudo com *Vibrio fischeri* - sistema Microtox M-500



Fonte: Autora da dissertação.

A preparação da suspensão bacteriana se deu mediante a mistura de 100 µL da suspensão-estoque, descrita acima, e 1000 µL de diluente (solução de 20 g L<sup>-1</sup> de Cloreto de Sódio), adicionados a uma nova cubeta.

Foram dispostas duas séries de cubetas para a leitura. Inicialmente, organizou-se as cubetas com as amostras diluídas e 200 µL de solução salina para o ajuste osmótico. Na sequência, colocou-se as cubetas para a leitura da luminescência inicial ( $I_0$ ), compostas por 100 µL transferidos da suspensão bacteriana. Para a leitura da luminescência após 15 minutos ( $I_{15}$ ) foram transferidos 900 µL do conteúdo das cubetas com as amostras para as cubetas que continham os 100 µL de suspensão bacteriana. Após a homogeneização manual, iniciou-se a cronometragem dos 15 minutos para a leitura da bioluminescência final.

### 3.7 Avaliação da sensibilidade dos organismos-teste

A avaliação da sensibilidade e a saúde dos organismos são de suma importância para garantir a confiabilidade dos dados e o intervalo de aceitação dos resultados obtidos nos ensaios. Para tanto, é recomendado a realização de um ensaio de sensibilidade com substâncias químicas de referência.

Devido à consistência dos resultados já obtidos nos ensaios de sensibilidade realizados no LEBA, a periodicidade da avaliação ocorreu mensalmente, com a utilização do Cloreto de Potássio (KCl) como substância de referência para a *Daphnia similis* e Fenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O) para a *Vibrio fischeri*.

Os ensaios de toxicidade realizados para avaliação da sensibilidade dos organismos utilizaram as mesmas condições do ensaio definitivo. Com base nos resultados de CE50 obtidos nos ensaios, calculou-se a média e os valores correspondentes ao intervalo de dois desvios-padrão acima e abaixo dela, definindo assim os limites de aceitabilidade superior e inferior à média. Os resultados são considerados consistentes quando o coeficiente de variação (CV) do total de ensaios for menor que 30% (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014). O valor do CV foi calculado por meio da Equação 7, a seguir.

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

- S = Desvio padrão;
- $\bar{X}$  = Média aritmética do valor de CE50 dos ensaios.

### 3.8 Análise estatística dos ensaios de toxicidade aguda

Os ensaios de toxicidade aguda resultam em diversos dados de efeitos obtidos em diferentes concentrações da amostra. Entretanto, é necessário que haja a compilação dos dados, gerando um único fator representativo.

Neste estudo foi analisada a CE50, ou seja, a concentração efetiva que causou efeito a 50% dos organismos analisados durante 48 horas. A análise e a interpretação dos dados obtidos, após os ensaios de toxicidade aguda realizados com *Daphnia similis*, foram feitas por meio do método estatístico *Trimmed Spearman – Karber* e do *software* TSK, que forneceu o valor da CE50 (%) e seu respectivo intervalo de confiança.

O valor da CE50 (%) dos ensaios realizados com a bactéria *Vibrio fischeri*, corresponde à concentração efetiva que causou a redução de 50% de luminescência dos organismos durante o período de exposição de 15 minutos. A análise e a interpretação dos dados obtidos se deram por meio do cálculo de regressão linear realizado numa planilha de cálculo pelo programa Excel, considerando a diminuição da luminescência em função da concentração da amostra. Foram inseridos os dados correspondentes à leitura de luminescência inicial ( $I_0$ ) e leitura de luminescência após 15 minutos de exposição ( $I_{15}$ ). Após ajuste dos pontos na planilha obteve-se o valor da CE50 (%) e seu respectivo intervalo de confiança.

#### 3.8.1 Unidades tóxicas

Durante a realização dos ensaios de toxicidade, a concentração efetiva que causou efeito agudo a 50% dos organismos analisados (CE50) durante o período de exposição, se refere a um valor inversamente proporcional, ou seja, quanto maior o valor da CE50 menor será a sua toxicidade. Entretanto, para facilitar a compreensão e a análise dos dados foi calculado o valor da Unidade Tóxica.

A Unidade Tóxica (UT) exprime um valor direto, ou seja, quanto maior for seu valor numérico, maior será a toxicidade da amostra analisada. Ela pode ser obtida por meio da seguinte equação (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014):

$$UT = \frac{100}{CE50} \quad (8)$$

### 3.9 Análises físico-químicas

#### 3.9.1 Condutividade, Oxigênio Dissolvido e pH

Os parâmetros físico-químicos de Condutividade, Oxigênio Dissolvido e pH das amostras foram analisados antes e após a realização dos ensaios ecotoxicológicos. As medições de pH foram realizadas no pHmetro de bancada da marca Micronal®, modelo B474 e as análises de oxigênio dissolvido e condutividade foram realizadas por meio do Medidor portátil multifunções da marca HACH, Modelo HQ40d.

#### 3.9.2 Decaimento absorciométrico

O valor do Decaimento Absorciométrico ( $D_A$ ) das amostras sem irradiar e irradiadas foi obtido por espectrofotometria visível (Equipamento da marca Konica Minolta, modelo CM-3600d), nas dependências do SENAI/SP. As leituras foram efetuadas em cubetas de acrílico com a espessura de 10 mm e comprimento de onda no intervalo de 400 nm a 700 nm, obtendo-se os valores máximos de absorbância. O cálculo do  $D_A$ , foi obtido pela Equação 9:

$$D_A = \left[ \frac{A_0 - A_f}{A_0} \right] \times 100 \quad (9)$$

Onde:

- $D_A$ : Decaimento absorciométrico (%);
- $A_0$ : Absorbância inicial (efluente bruto);
- $A_f$ : Absorbância final (efluente irradiado).

#### 3.9.3 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) no efluente têxtil foi obtida por meio do método de refluxo fechado colorimétrico, conforme recomendado pela edição mais recente do Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater - referência 5220-D (BAIRD, 2017).

As análises de DQO foram realizadas em amostras sem irradiar e irradiadas com dose de 5 kGy e 7,5 kGy, além do controle para garantir a qualidade do ensaio. A leitura das amostras foi realizada no Espectrofotômetro Hach (Modelo DR-2000) e o cálculo de remoção de DQO foi obtido aplicando a Equação 10.

$$R_{DQO} = \left[ \frac{DQO_0 - DQO_f}{DQO_0} \right] \times 100 \quad (10)$$

Onde:

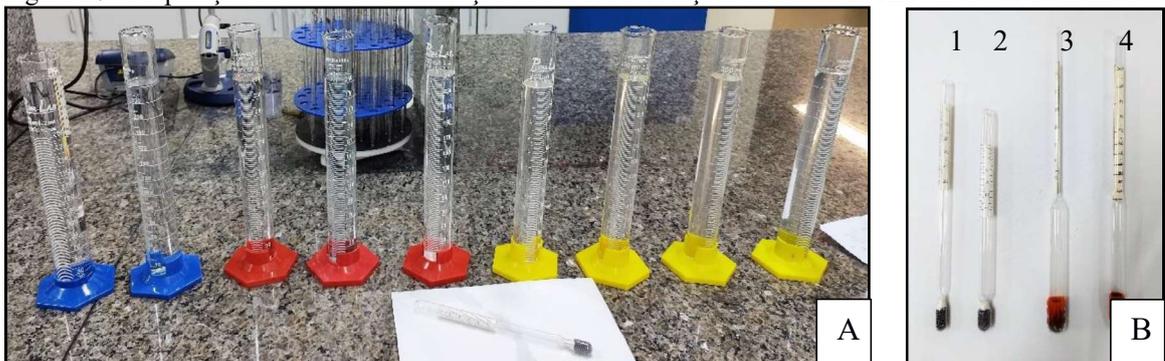
- $R_{DQO}$ : Redução da Demanda Química de Oxigênio (%);
- $DQO_0$ : Demanda Química de Oxigênio inicial (efluente bruto);
- $DQO_f$ : Demanda Química de Oxigênio final (efluente irradiado).

### 3.10 Reúso de efluente de águas residuais têxteis

A viabilidade de reutilização do efluente têxtil gerado durante o estudo para novos tingimentos de mesma cor, baseou-se na amostra neutralizada e irradiada com a dose de 7,5 kGy, a mais efetiva nos resultados de redução de cor e de toxicidade aguda.

Para viabilizar o reúso do efluente foi necessário quantificar o Cloreto de Sódio presente na amostra pós-tratamento, por meio do desenvolvimento de uma curva de calibração teórica com o Cloreto de Sódio - NaCl. Para tal, foram preparadas soluções aquosas com o NaCl (concentrações de 10 g L<sup>-1</sup> a 80 g L<sup>-1</sup>) e realizadas as leituras, inclusive do branco, com areômetros e densímetros de diferentes escalas (Figura 14).

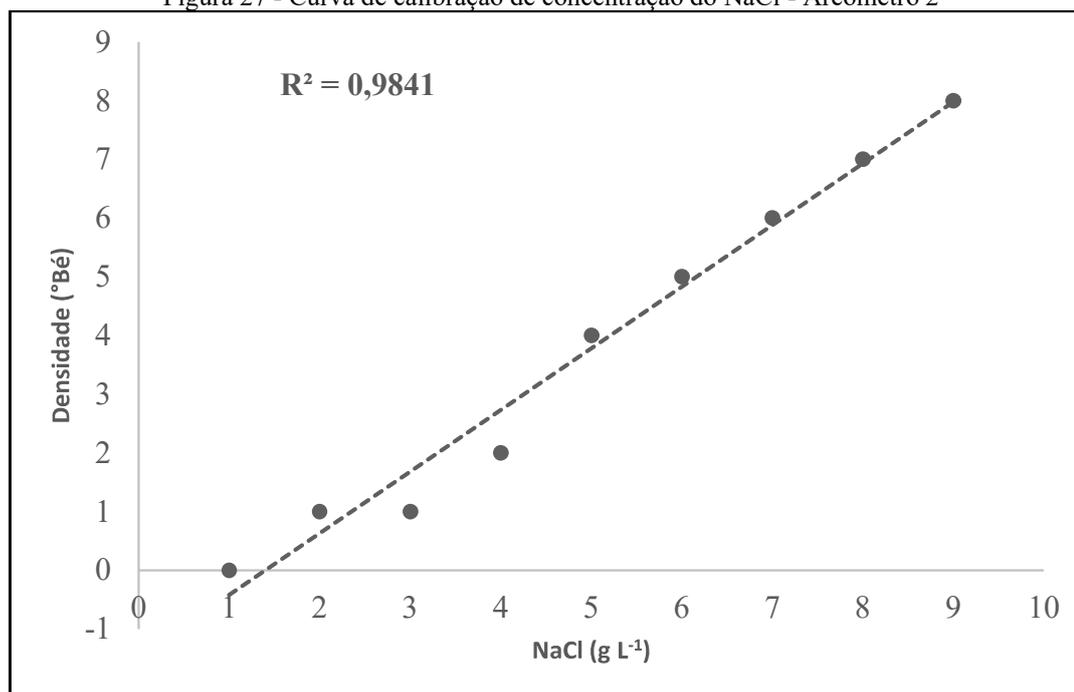
Figura 26 - Preparação da Curva de Calibração de NaCl A. Soluções de NaCl. B. Areômetros e Densímetros



Fonte: Autora da dissertação.

Com base nos resultados obtidos, em °Bé e g mL<sup>-1</sup>, foi prolatada uma curva de calibração de concentração do NaCl e obteve-se uma equação da reta para cada instrumento utilizado. Os quatro instrumentos testados resultaram num Coeficiente de Determinação Múltiplo ( $R^2$ ) acima de 0,95, numa escala que varia de 0 a 1. Entretanto, o areômetro “2” foi o adotado como instrumento para as posteriores análises de densidade do efluente têxtil (Figura 15).

Figura 27 - Curva de calibração de concentração do NaCl - Areômetro 2



Fonte: Autor da dissertação.

Conforme pode ser observado, houve uma boa distribuição dos pontos ao longo da reta e um valor de  $R^2$  próximo a um, o que reflete na boa qualidade do ajuste do modelo aos dados amostrais. A partir dos valores de densidade, a equação gerada (Equação 11) possibilitou o cálculo da concentração de NaCl no efluente irradiado.

$$[NaCl]_n = \frac{^{\circ}Bé_n - 0,4444}{0,1083} \quad (11)$$

A amostra do efluente irradiado com dose de 7,5 kGy e a água de abastecimento público foram comparados após a aplicação de cada um nos processos de beneficiamento primário, e de tingimento com a mesma cor utilizada no estudo (RB 21). Os tecidos de algodão foram submetidos, simultaneamente, aos processos de Purga, Alvejamento e Desengomagem e, posteriormente, tingidos com base no quantitativo otimizado. No caso da quantidade de NaCl do tingimento com o efluente irradiado, foi considerada a diferença entre o valor otimizado e a quantidade de eletrólito remanescente no efluente.

Os processos foram realizados em triplicata, conforme metodologia já descrita, e os tecidos tingidos, posteriormente, avaliados por meio de espectrofotometria visível, sob iluminante D65, 10° (Software OnColor®, Konica-Minolta CM 3600d). A avaliação foi

efetuada mediante a leitura da reflectância, em que foi possível calcular o  $K S^{-1}$  aplicando a Equação de Kubelka-Munk (SILVA et al., 2012).

$$K S^{-1} = (1 - R)^2 * (2R)^{-1} \quad (12)$$

Os tecidos também foram comparados em relação às suas posições nos eixos de cromaticidade e luminosidade, no espaço CIELab. O cálculo da diferença total de cor entre os dois tecidos foi realizado conforme a Equação 13.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (13)$$

Onde:

- $\Delta E$  = Diferença total de cor entre as amostras;
- $\Delta L$  = Diferença de luminosidade (mais claro e escuro), entre a amostra e o padrão;
- $\Delta a$  = Diferença de cor no eixo vermelho-verde, entre a amostra e o padrão;
- $\Delta b$  = Diferença de cor no eixo amarelo-azul, entre a amostra e o padrão.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o estudo, conforme os processos realizados e abordados no percurso metodológico. Inicialmente, serão apresentados os resultados referentes a etapa de otimização do processo de tingimento do tecido de algodão com o corante *Reactive Blue 21*, seguidos de análises de viabilidade para a adoção da otimização do processo. Na sequência, serão apresentados os resultados dos ensaios ecotoxicológicos e de análises físico-químicas das amostras de efluentes tratadas por radiação ionizante, por meio do acelerador de elétrons, em que a eficácia do tratamento para a amostra do estudo é verificada. Por fim, serão apresentados os ensaios finais de verificação de viabilidade do efluente tratado para um novo tingimento com o corante *Reactive Blue 21*.

### 4.1 Planejamento e otimização experimental

O valor médio da Intensidade Colorística ( $K S^{-1}$ ) obtido nos 135 experimentos realizados, foram obtidos por espectrofotometria visível, observadas em  $\lambda_{\text{máx}} = 670 \text{ nm}$ , conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Matriz do planejamento experimental e valores médios de  $K S^{-1}$

n	Fatores Independentes (X)					Fator Resposta (Y)
	Tempo (min)	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] (g L <sup>-1</sup> )	[NaOH] (mL L <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	[NaCl] (g L <sup>-1</sup> )	K S <sup>-1</sup>
1	45	5	1	50	40	11,6087
2	75	5	1	50	40	13,5663
3	45	15	1	50	40	12,9677
4	75	15	1	50	40	12,7053
5	45	5	3	50	40	7,7424
6	75	5	3	50	40	7,7959
7	45	15	3	50	40	9,3240
8	75	15	3	50	40	9,2067
9	45	5	1	70	40	13,3893
10	75	5	1	70	40	13,9480
11	45	15	1	70	40	13,8921

12	75	15	1	70	40	14,1973
13	45	5	3	70	40	8,1932
14	75	5	3	70	40	7,8570
15	45	15	3	70	40	9,5657
16	75	15	3	70	40	9,2030
17	45	5	1	50	60	13,5313
18	75	5	1	50	60	14,8903
19	45	15	1	50	60	14,0260
20	75	15	1	50	60	15,8063
21	45	5	3	50	60	9,2790
22	75	5	3	50	60	10,0872
23	45	15	3	50	60	10,0063
24	75	15	3	50	60	10,6059
25	45	5	1	70	60	14,6720
26	75	5	1	70	60	13,8207
27	45	15	1	70	60	16,3327
28	75	15	1	70	60	16,6830
29	45	5	3	70	60	10,2751
30	75	5	3	70	60	9,6686
31	45	15	3	70	60	8,1630
32	75	15	3	70	60	11,0012
33	60	10	2	60	50	12,5767
34	60	10	2	60	50	12,8630
35	60	10	2	60	50	12,0020
36	30	10	2	60	50	10,4233
37	90	10	2	60	50	12,2437
38	60	0	2	60	50	11,2963
39	60	20	2	60	50	11,1607
40	60	10	0	60	50	11,1288
41	60	10	4	60	50	8,5778
42	60	10	2	40	50	10,9796
43	60	10	2	80	50	10,4858

44	60	10	2	60	30	8,9009
45	60	10	2	60	70	13,5050

Fonte: Autora da dissertação.

#### 4.2 Modelagem e análise dos dados experimentais

Com base nos dados obtidos e na otimização realizada por meio da Metodologia de Superfície de Resposta - MSR (*Software* Statistica), o modelo mais ajustado, em que se consideram apenas os termos significativos, está descrito na Equação 14.

$$K S^{-1} = 11,5191 + 0,3272 \times [Na_2CO_3] - 2,0791 \times [NaOH] + 0,8223 \times [NaCl] \quad (14)$$

Nas Tabelas 13 e 14 constam os resultados obtidos mediante planejamento experimental fatorial, em que é possível analisar estatisticamente a Regressão Linear Múltipla e a Análise de Variância - ANOVA.

R Múltiplo	0,897
R <sup>2</sup>	0,804
R <sup>2</sup> ajustado	0,779
F <sub>Tab</sub> (5,39)	32,034
p	8,10E-13
Erro padrão	1,142

Fonte: Autora da dissertação.

Conforme observado, o Coeficiente de Determinação Múltipla (R<sup>2</sup>) obteve um valor de 0,80, numa escala que varia entre 0 e 1. Isto significa que 80% da variação do K S<sup>-1</sup> pode ser explicada pela alteração das variáveis independentes significativas. Já o valor do Coeficiente de Determinação Múltipla Ajustado (R<sup>2</sup> ajustado) se refere a um ajuste do R<sup>2</sup> levando em consideração os dados amostrais e o número de variáveis, cujo valor máximo corresponde a “1”. Neste caso o R<sup>2</sup> ajustado foi de 0,78, em que o modelo ajustado foi capaz de explicar em torno de 78% da variabilidade total dos dados amostrais em torno da sua média, com nível de confiança de 95%, podendo ser considerado um modelo bem ajustado.

O valor de F, conhecido como teste F ou teste de hipótese, tem o intuito de verificar o quanto a variabilidade do fator resposta K S<sup>-1</sup> pode ser explicada pelos fatores. Para tal, foi necessário comparar o valor do F calculado obtido no modelo com o valor do F

tabelado, devendo atender ao requisito de  $F_{\text{Calc}} > F_{\text{Tab}}$ . Com um nível de confiança de 95%, os valores de  $F$  obtidos foram:  $F_{32,03} > F_{5,39}$ , comprovando que a regressão é estatisticamente significativa, havendo relação entre as variáveis independentes e a variável dependente e, com isso, rejeitando a hipótese nula.

Para que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão entre o  $F_{\text{Calc}}$  e o  $F_{\text{Tab}}$  deve ser, no mínimo, maior que 4 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Aplicando esta relação, foi verificado que o  $F_{\text{Calc}}$  é 5,94 vezes maior que o  $F_{\text{Tab}}$ , o que torna o modelo preditivo.

O valor de  $p$  encontrado na Tabela 13 de Estatística de Regressão foi de  $8,10^{-13}$ , o que demonstra que o modelo tem um nível de confiança de 95% por estar abaixo do valor crítico admitido de  $p \leq 0,05$ .

Tabela 14 - Análise de Variância - ANOVA

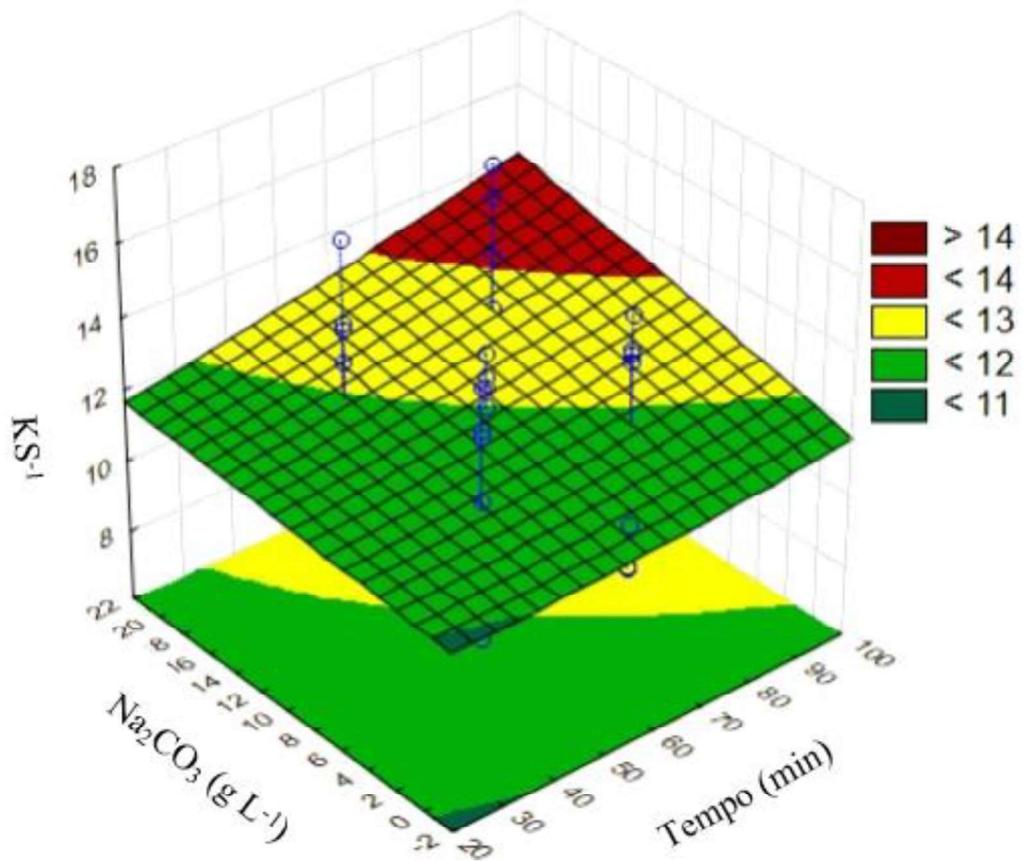
<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>F<sub>(Calc)</sub></b>	<b>p</b>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )	4,2835	1	22,2802	0,042071
NaOH 22° Bé (mL L <sup>-1</sup> )	172,9100	1	899,3633	0,001110
NaCl (g L <sup>-1</sup> )	27,0508	1	140,7001	0,007032
Falta de ajuste	22,0968			
Erro Puro	0,3845			
$F_{(\text{Tab})} = 5,39$				

Fonte: Autora da dissertação.

Como observado na ANOVA, obteve-se um valor  $p$  das variáveis independentes abaixo de 0,05, ou seja, a influência dessas variáveis foi considerada significativa (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Dentre as cinco variáveis independentes analisadas inicialmente, somente três apresentaram maior significância: o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH 22° Bé e o NaCl.

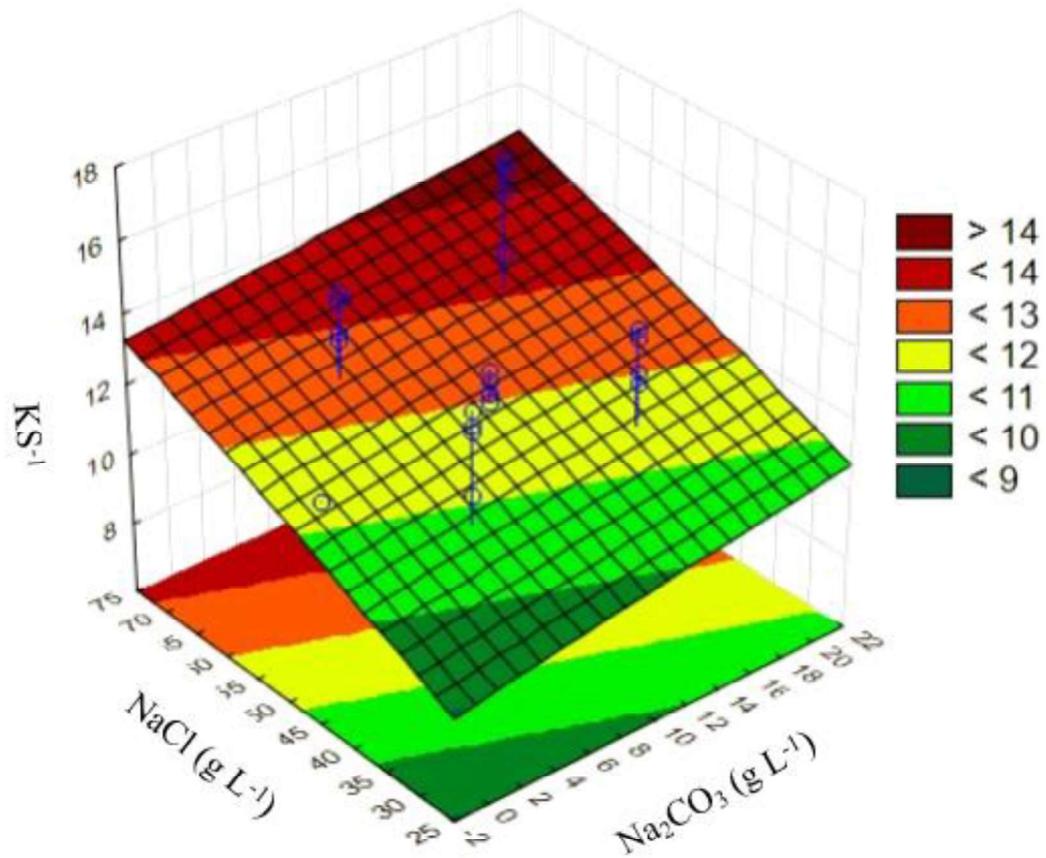
### 4.3 Análises gráficas

As Figuras 28 a 37 representam graficamente, por meio de superfícies de resposta, as interações entre a variável resposta  $K S^{-1}$  e os fatores analisados no processo.

Figura 28 - Interação entre os fatores  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e Tempo

Fonte: Autora da dissertação.

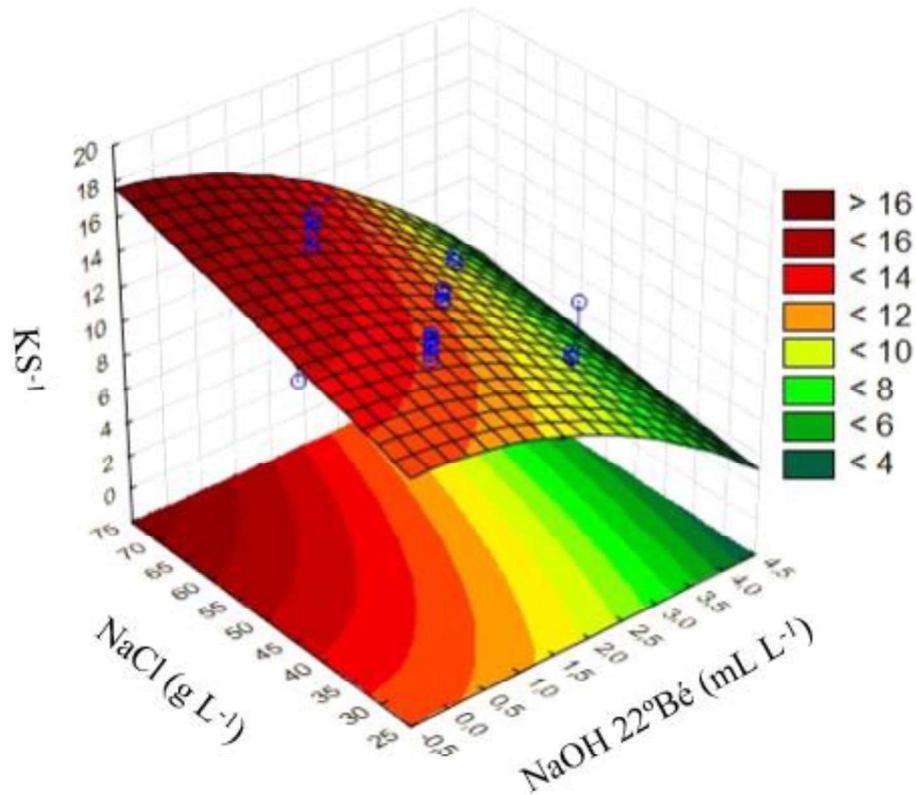
Ao analisar a figura de interação entre os fatores, observou-se que a partir de maiores concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e maior Tempo obteve-se o  $\text{K S}^{-1}$  mais elevado. O ponto central entre ambos os fatores propiciou as condições ideais de processo, com concentrações próximas à  $17 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 80 minutos.

Figura 29 - Interação entre os fatores NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Fonte: Autora da dissertação.

Ao interpretar a figura de interação entre os fatores, verificou-se que a máxima Intensidade Colorística se encontra na região vermelha mais escura no gráfico, com condições ideais de NaCl (70 – 75) g L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (17 – 22) g L<sup>-1</sup>, com maior significância para o NaCl. O gráfico demonstra que quanto maior for a concentração de cada fator, maior será o valor do K S<sup>-1</sup>. O estudo realizado por ROSA et al. (2021) corrobora os resultados obtidos em que, a partir da aplicação da MSR para a análise da influência das concentrações de NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no tingimento com o corante RB 21, constatou-se que maiores concentrações de ambos os fatores levam a mais altos valores de K S<sup>-1</sup>.

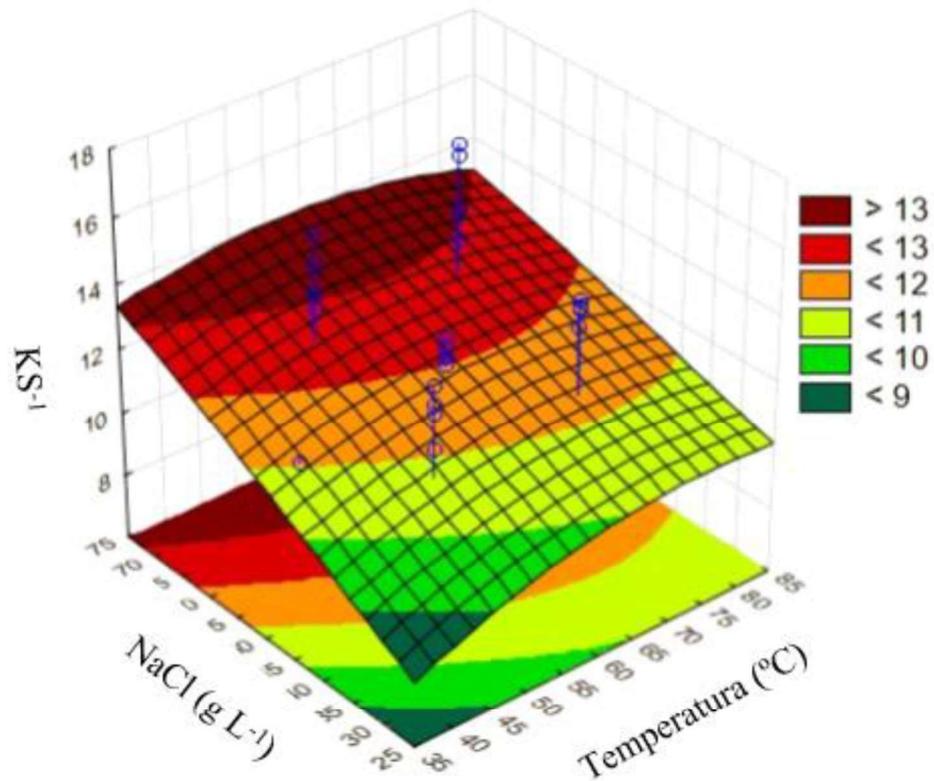
Figura 30 - Interação entre os fatores NaCl e NaOH



Fonte: Autora da dissertação.

O fator NaCl apresentou maior significância em maiores quantidades, sendo que concentrações próximas a  $70 \text{ g L}^{-1}$  resultaram no aumento de  $\text{K S}^{-1}$ . Entretanto, em relação ao NaOH, menores concentrações propiciaram Intensidade Colorística mais elevada e seu acréscimo ocasionou uma diminuição de  $\text{K S}^{-1}$ . ROSA et al. (2021) também estudaram a influência da concentração dos fatores NaCl e NaOH  $50^\circ \text{ Bé}$  numa maior concentração de NaOH e, assim como observado no estudo em questão, uma maior quantidade do insumo não implicou num maior valor de  $\text{K S}^{-1}$ .

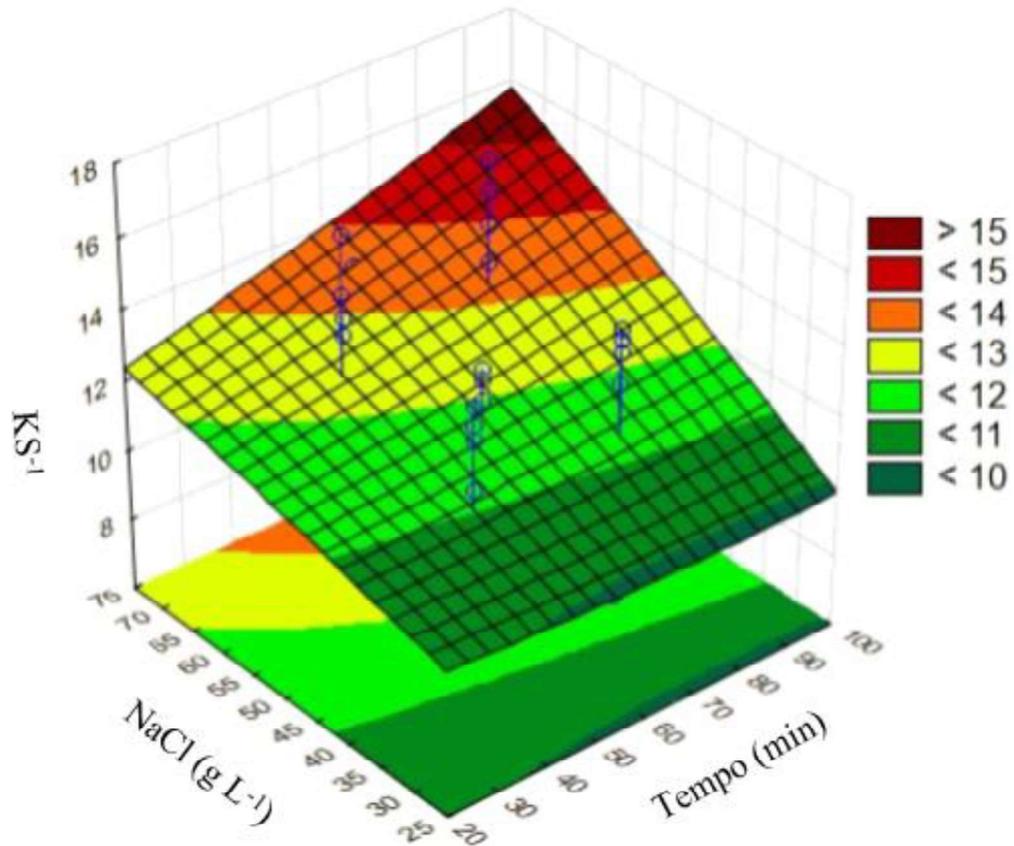
Figura 31 - Interação entre os fatores NaCl e Temperatura



Fonte: Autora da dissertação.

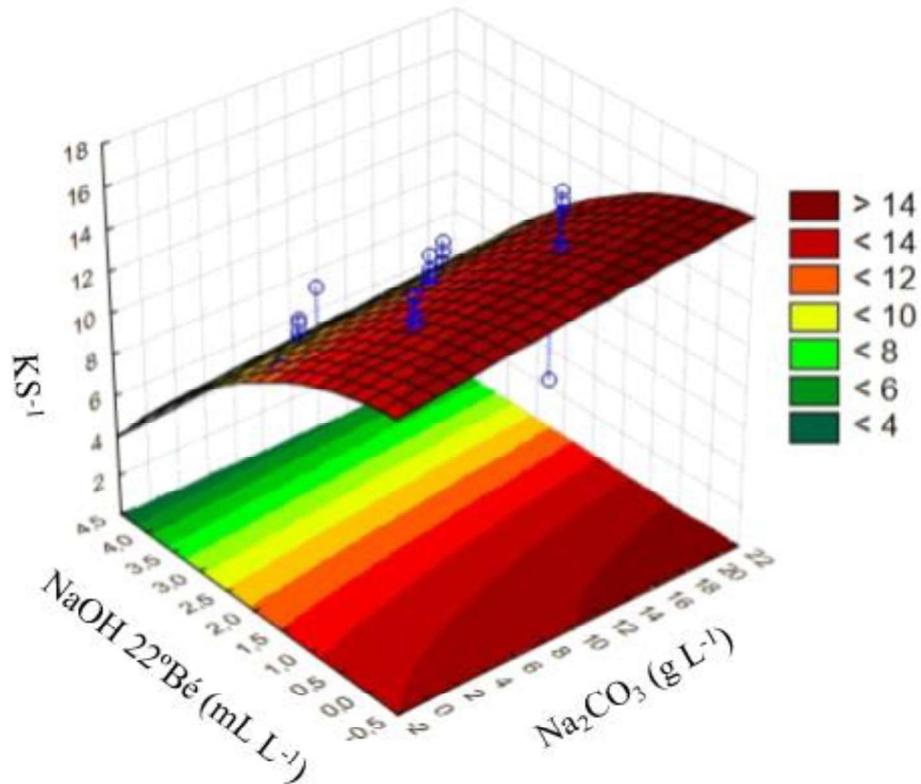
Ao analisar a figura desta interação, observou-se que o NaCl possui maior significância no aumento de  $K S^{-1}$ , com concentrações em torno de  $73 \text{ g L}^{-1}$ . A Temperatura por sua vez possui valores ideais próximos ao ponto central, em torno de  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 32 - Interação entre os fatores NaCl e Tempo



Fonte: Autora da dissertação.

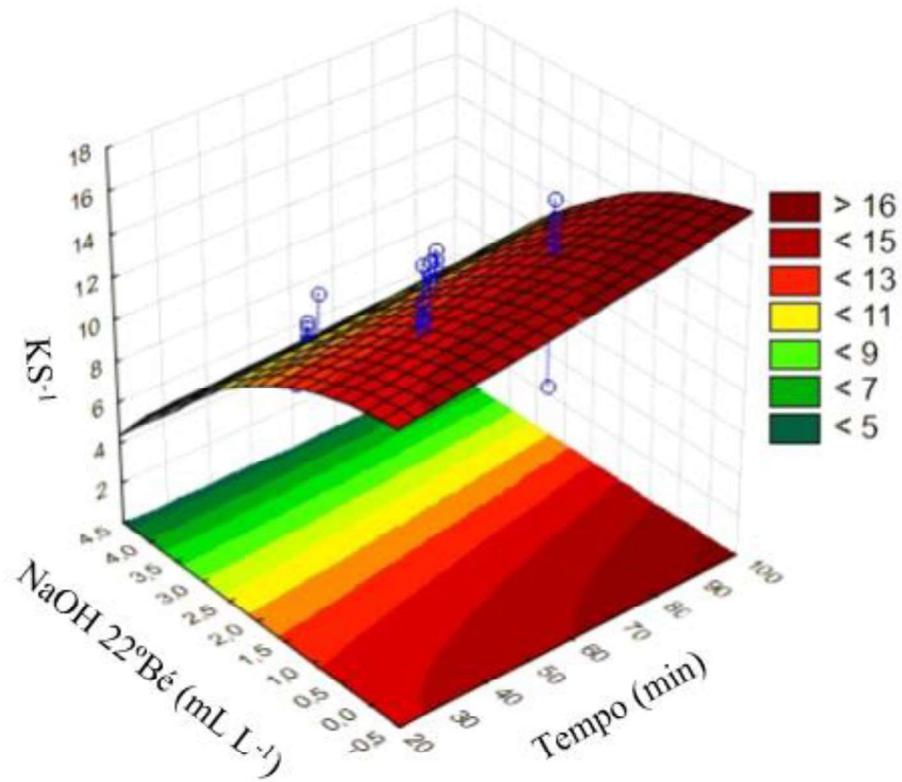
Ao interpretar a figura, é possível notar que houve um incremento do valor de  $K S^{-1}$  conforme o aumento dos fatores NaCl e Tempo. Entretanto, observou-se uma maior significância para NaCl, de forma análoga às outras interações com o mesmo fator.

Figura 33 - Interação entre os fatores NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Fonte: Autora da dissertação.

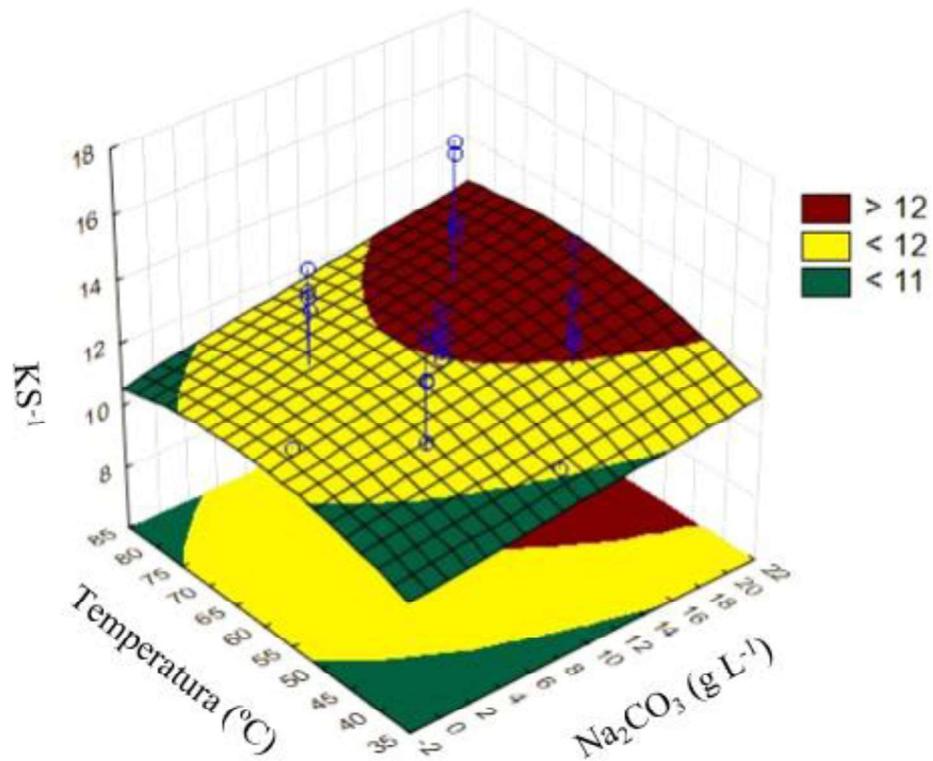
Ao analisar a figura, é possível observar maior significância para a NaOH, que propiciou maior incremento de K S<sup>-1</sup> com baixas concentrações, em torno de 0,5 mL L<sup>-1</sup>. O Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentou maior Intensidade Colorística com concentrações próximas à 10 g L<sup>-1</sup>, permanecendo inalterado até o limite de 22 g L<sup>-1</sup>.

Figura 34 - Interação entre os fatores NaOH e Tempo



Fonte: Autora da dissertação.

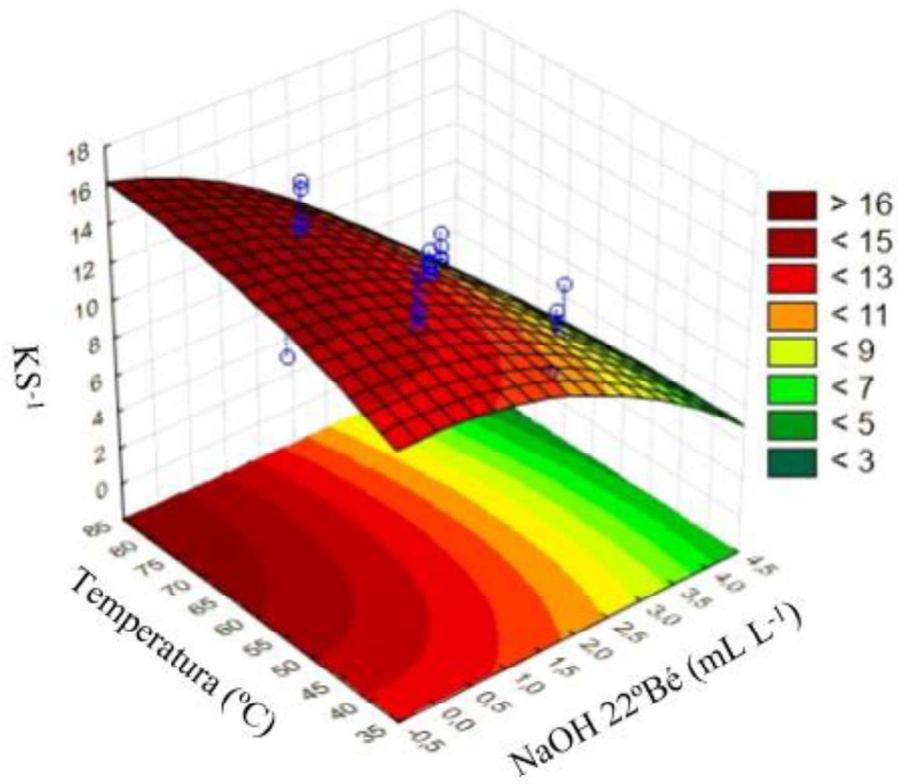
As condições ideais de Tempo nesta interação foram em torno de 90 minutos. O valor máximo de  $K S^{-1}$  foi obtido em menores concentrações de NaOH, demonstrando ter maior significância. O aumento da concentração de NaOH apresentou insignificância, ocasionando uma diminuição no valor de  $K S^{-1}$ .

Figura 35 - Interação entre os fatores Temperatura e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

Fonte: Autora da dissertação.

A Temperatura propiciou maiores valores de  $\text{K S}^{-1}$  com condições ideais em torno de 65 °C, próximos ao ponto central. Em relação ao  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , concentrações entre 10 g  $\text{L}^{-1}$  e 22 g  $\text{L}^{-1}$  proporcionaram maior incremento nos valores de  $\text{K S}^{-1}$ .

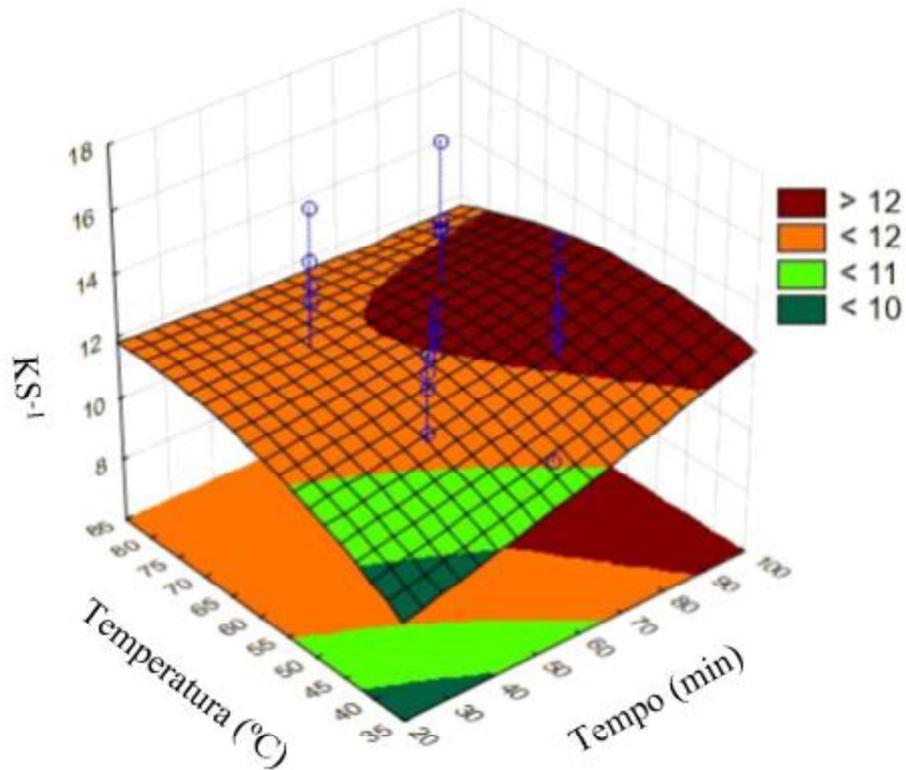
Figura 36 - Interação entre os fatores Temperatura e NaOH



Fonte: Autora da dissertação.

A interação entre os fatores Temperatura e NaOH apresentou um comportamento análogo às outras interações compostas pelo fator NaOH, em que a partir das menores concentrações foram obtidos os maiores valores de  $K S^{-1}$ . Temperaturas próximas à 80 °C possibilitaram o aumento de  $K S^{-1}$ .

Figura 37 - Interação entre os fatores Temperatura e Tempo

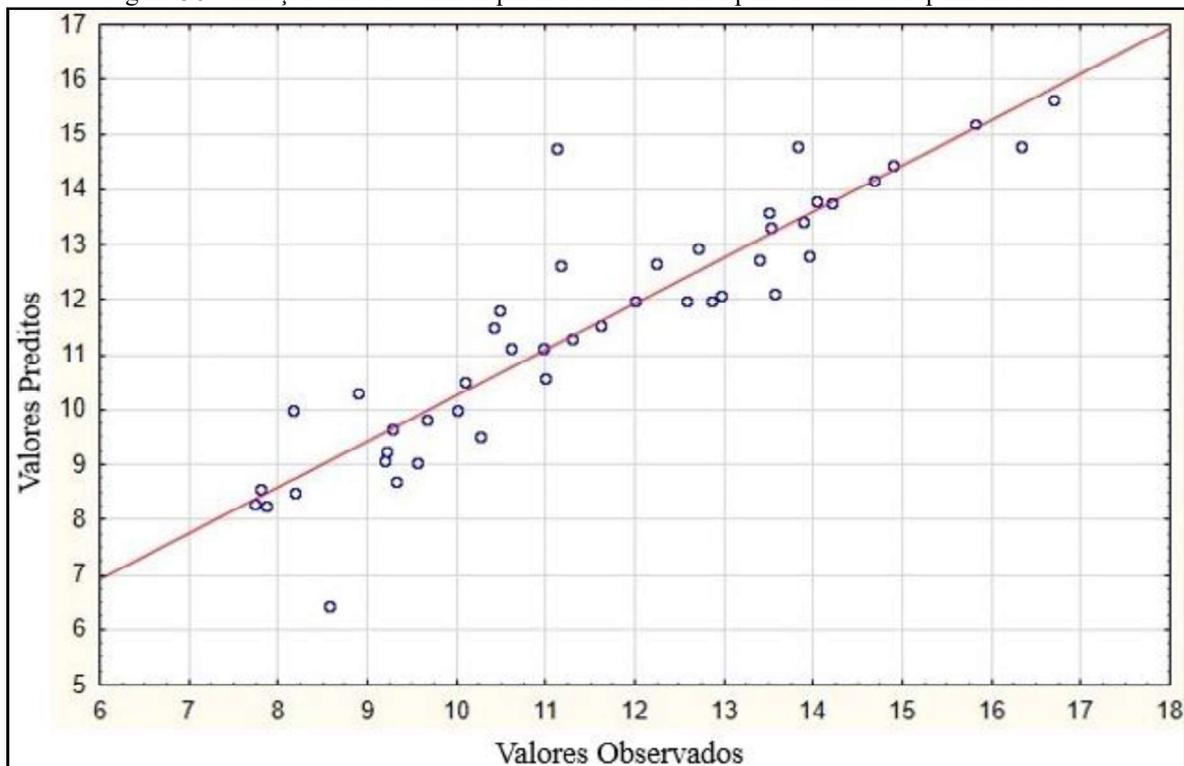


Fonte: Autora da dissertação.

Ao interpretar a figura, observou-se que temperaturas em torno de  $68^{\circ}C$  propiciaram os maiores valores de  $K S^{-1}$  e acima disso apresentaram insignificância no aumento de  $K S^{-1}$ . Em relação ao Tempo, somente em torno de 60 minutos foi possível obter incremento na Intensidade Colorística.

A Figura 38 apresenta a relação entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente.

Figura 38 - Relação entre os valores preditos e observados para a variável dependente  $K S^{-1}$



Fonte: Autora da dissertação.

Os valores obtidos foram representados pelos pontos distribuídos de forma aleatória, sem que haja uma dispersão significativa, próximos à reta, que representa a predição. Desse modo, foi possível corroborar o bom ajuste do modelo, dos dados experimentais com os previstos.

A partir da equação gerada pelo modelo e a análise de RSM, onde os efeitos de todos os fatores foram avaliados, a Tabela 15 apresenta os valores mínimos, críticos e máximos observados dos fatores estudados. Os valores críticos apresentados correspondem às condições ótimas de tingimento e, portanto, a formulação adotada para a aplicação.

Tabela 15 - Parâmetros obtidos dos fatores estudados

<b>Fator</b>	<b>Mínimo Observado</b>	<b>Valores Críticos</b>	<b>Máximo Observado</b>
Tempo (min)	30,00	<b>76,00</b>	90,00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )	0,00	<b>23,00</b>	20,00
NaOH 22°Bé (mL L <sup>-1</sup> )	0,00	<b>0,34</b>	4,00
Temp. (°C)	40,00	<b>53,00</b>	80,00

NaCl (g L <sup>-1</sup> )	30,00	<b>77,00</b>	70,00
---------------------------	-------	--------------	-------

Fonte: Autora da dissertação.

Condições otimizadas de processo com o corante *Reactive Blue 21* a partir da aplicação da MSR já foram utilizadas em estudo, mas com o emprego em processos de tratamento, com foco na degradação do corante em solução aquosa (KALE; KANE, 2019; NETA et al., 2012; NOJAVAN; GHARBANI, 2017; SOHRABI et al., 2016).

#### 4.4 Tingimentos comparativos - fase inicial

Foram realizadas análises comparativas entre o tingimento com base nos valores críticos otimizados e nos parâmetros recomendados pelo fabricante, sendo que a concentração de corante foi igual para ambos os tingimentos (Tabela 16). Eles foram executados de maneira experimental, por meio de processo *All-in*, conforme já descrito no gráfico da Figura 15.

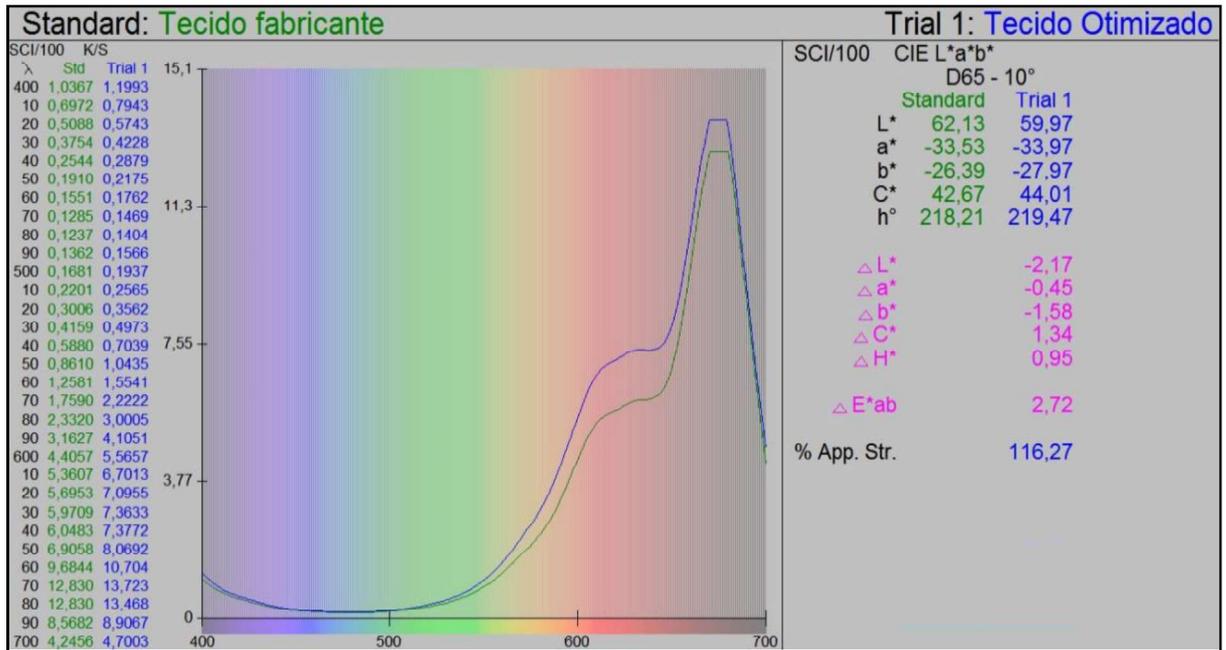
Tabela 16 - Formulações de tingimento do fornecedor e do modelo otimizado

Insumos	Formulação	
	Fornecedor	Modelo
RB 21 (%)	1,5	1,5
Tempo (min)	60	76
Temp. (°C)	60	53
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )	10	23
NaCl (g L <sup>-1</sup> )	50	77
NaOH 22°Bé (mL L <sup>-1</sup> )	0,34	-
NaOH 50°Bé (mL L <sup>-1</sup> )	-	2,0

Fonte: Autora da dissertação.

Sob o iluminante D<sub>65</sub>, 10°, foi verificada a reflectância dos tecidos tingidos, cujos valores de K S<sup>-1</sup> obtidos estão apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Valores de  $K S^{-1}$  dos tingimentos comparativos – fase inicial obtidos por meio do programa OnColor



Fonte: Autora da dissertação.

O  $K S^{-1}$  obtido foi de 13,723 para o tecido tingido com base nas condições otimizadas e de 12,830 para o tecido tingido com base nos parâmetros do fabricante. Esse valor representa uma diferença de 16,27%, ou seja, a otimização do processo de tingimento representou um aumento colorístico de 16,27%. A partir da MSR utilizada para otimizar o tingimento de algodão com o corante RB 21, ROSA et al. (2021) também obtiveram maior Intensidade Colorística, com valores de 29,48 para o modelo e de 23,28 para o  $K S^{-1}$  do fabricante.

O esgotamento dos banhos de tingimento também foi analisado por espectrofotometria visível em  $\lambda_{m\acute{a}x} = 670$  nm, sob iluminante D65, 10°. A Figura 40 apresenta as cubetas utilizadas para a leitura da absorbância do branco, da amostra conforme recomendação do fabricante e da amostra otimizada, respectivamente.

Figura 40 - Amostras para a análise de absorbância dos tingimentos comparativos



Fonte: Autora da dissertação.

O valor de absorvância obtido foi de 0,1959 para o tingimento realizado conforme padrão do fabricante e de 0,0816 para o tingimento otimizado. Neste último, há uma menor quantidade de corante residual presente no banho após o processo de tingimento o que corrobora a eficácia do modelo.

Ao aplicar a análise de superfícies de resposta em processos de tingimento têxteis, HONG et al. (2017) obtiveram melhores resultados a partir da otimização dos parâmetros em relação aos do fabricante.

#### 4.5 Ensaio de solidez à água e à fricção - fase inicial

Conforme descrito no item 3.2, as amostras de tecido de ambos os tingimentos foram submetidas à ensaios de solidez da cor do tecido à água e à fricção, tanto na fase inicial (verificação de eficácia da otimização) como na fase final (reúso do efluente tratado para tingimento) conforme as normas ABNT ISO 105-E01:2014 e ISO 105-X12:2019, respectivamente. Os resultados apresentados na Tabela 17 foram obtidos por espectrofotometria sob iluminante D65, 10°.

Tabela 17 - Índices de solidez da cor à água e à fricção obtidos na fase inicial

	Solidez da cor à água		Solidez da cor à fricção			
	Otimizado	Fornecedor	Otimizado		Fornecedor	
			Seco	Úmido	Seco	Úmido
<b>Alteração</b>	4/5	4/5	-	-	-	-
<b>Transferência</b>	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5

Fonte: Autora da dissertação.

Ao analisar os índices de transferência da cor do tecido ao tecido-testemunha e a alteração de cor nos tecidos obtidos nos dois ensaios, foi constatada indiferença entre os dois processos. Ambos os tecidos obtiveram resultados satisfatórios com a nota mínima de 4/5, numa escala padrão que varia entre o valor mínimo 1 (péssimo) e o máximo 5 (excelente).

#### 4.6 Grau de exaustão

O processo de tingimento otimizado possui seis etapas, das quais foi retirado um pequeno volume como amostra para a análise da absorvância por meio de espectrofotometria. A Figura 41 representa cada uma das amostras coletadas durante o processo de tingimento, na sequência da esquerda para direita: logo após o tingimento, após

o primeiro enxágue, após o segundo enxágue, após o terceiro enxágue, após o quarto enxágue e após o quinto enxágue.

Figura 41 - Amostras para análise do grau de exaustão do tingimento



Fonte: Autora da dissertação.

Os valores de absorvância obtidos foram aplicados na Equação 5, determinando a concentração de corante presente no banho após cada uma das etapas (Tabela 18).

Tabela 18 - Valores de absorvância e concentração em cada etapa

Etapa	Absorvância (Abs)	RB21 (g L <sup>-1</sup> )
1) Após tingimento	0,864	0,1944
2) Após 1º enxágue	0,713	0,1555
3) Após 2º enxágue	0,462	0,0908
4) Após 3º enxágue	0,252	0,0367
5) Após 4º enxágue	0,433	0,0834
6) Após 5º enxágue	0,144	0,0089
	<b>Σ</b>	<b>0,570</b>

Fonte: Autora da dissertação.

Conforme observado, todas as etapas ainda continham residual de corante, com destaque para a amostra coletada logo após o tingimento e após o quarto enxágue. Nele, foi verificada a elevação da concentração de residual de corante, após sucessivo decréscimo, por se tratar de um enxágue à fervura. A somatória no valor de 0,570 g L<sup>-1</sup> corresponde à concentração de corante RB 21 existente no efluente final.

O grau de exaustão foi calculado por meio da Equação 6, em que 0,93 g L<sup>-1</sup> (62,01%) do corante RB 21 migrou para fibra e reagiu com o substrato, tingindo-o. O restante

do corante inicialmente utilizado, correspondente a 0,57 g L<sup>-1</sup>, e representatividade de 37,99%, ficou no banho e foi descartado como efluente do tingimento.

#### 4.7 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* em amostras brutas e irradiadas

Das amostras submetidas à irradiação com feixe de elétrons nas quatro campanhas, foram empregadas as doses de radiação entre 2,5 a 15 kGy, para a avaliação da eficácia da irradiação na redução dos efeitos tóxicos do conjunto de amostras. Na última campanha foi selecionada a dose de 7,5kGy para a repetição do ensaio de toxicidade.

O método *Trimmed - Spearman Karber* (TSK) foi utilizado para calcular a concentração mediana efetiva de amostra que imobilizou 50% dos organismos-teste (CE50<sub>48h</sub>), com 95% de intervalo de confiança, representado entre parênteses, seguido da unidade tóxica (UT), cujo valor é diretamente proporcional à toxicidade. A Tabela 19 apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis*.

Tabela 19 - Valores de CE50<sub>48h</sub> (%) e UT com *D. similis* das 4 campanhas

	Dose (kGy)	CE50 <sub>48h</sub> (%)	UT
1 <sup>a</sup> campanha pH: 10,28	0,0	5,44 (4,53 - 6,52)	18,38
	2,5	4,64 (3,85 - 5,58)	21,55
	5	6,33 (5,29 - 7,57)	15,8
2 <sup>a</sup> campanha pH: 10,78	0,0	-	-
	5,0	5,74 (4,81 - 6,86)	17,42
	10,0	7,32 (6,53 - 8,21)	13,66
	0,0	-	-
	5,0	4,20 (3,68 - 4,81)	23,80
	10,0	3,33	30,03
3 <sup>a</sup> campanha pH: 7,75	0,0	6,27 (5,16 - 7,63)	15,95
	7,5	13,81 (11,52 - 16,56)	7,24
	10,0	12,87 (11,58 - 14,31)	7,77
	15,0	13,81 (13,06 - 14,61)	7,24
4 <sup>a</sup> campanha pH: 7,75	0,0	5,28 (4,53 - 6,15)	18,94
		4,71 (4,04 - 5,49)	21,23
	7,5	10,49 (9,00 - 12,23)	9,53
		12,64 (11,24 - 14,24)	7,91

Fonte: Autora da dissertação.

Os primeiros ensaios foram realizados com a amostra em pH alcalino, assim como o efluente sem tratamento numa indústria têxtil. As doses de radiação aqui estudadas foram selecionadas a partir da revisão bibliográfica e considerando o trabalho de MORAIS (2015).

Os ensaios com o efluente têxtil em pH alcalino se mostraram mais tóxicos em relação à amostra sem tratamento, e refletem a sensibilidade do organismo de água doce, cujo pH do cultivo se mantém na faixa entre 7,0 e 7,6. Na 2ª campanha alcançou um valor máximo de Unidade Tóxica de 30,03, na amostra irradiada com 10 kGy. Já o efluente neutralizado com ácido sulfúrico e irradiado na dose de 7,5 kGy se mostrou menos tóxico, e com uma redução de toxicidade de 54,61%. Já a 3ª campanha foi realizada somente em pH neutro, em que foi verificada uma relativa indiferença entre as doses de 7,5 kGy e 15 kGy, optando-se assim pela dose de 7,5 kGy que reflete em menor custo.

Na 4ª campanha de ensaios com *Daphnia similis*, a redução de toxicidade foi de 62,74%, sendo assim a dose de 7,5 kGy foi adotada como a mais eficaz para o estudo, com capacidade de redução de toxicidade acima de 50%. Nesta campanha, o valor de 5,28 de CE 50% da amostra bruta se assemelha aos valores encontrados por ROSA et al. (2019) em tingimento realizado com uma tricromia de corantes reativos com 4,58 de CE 50%, e de 6,75 de CE 50% após BORRELY et al. (2018) realizarem tingimento com o corante *Reactive Red 239*, ambos analisados com *Daphnia similis*.

Os resultados corroboram a importância da análise da toxicidade dos efluentes têxteis, tanto para o tratamento e adequação antes do descarte como para a sua reutilização em processos industriais (SANDIN; PETERS, 2018). Ela deve servir como complemento às análises químicas, usualmente realizadas (AKHTAR et al., 2018).

Ao utilizar o tratamento de irradiação por feixe de elétrons para a redução da toxicidade, a melhor dose para a redução da toxicidade de um efluente têxtil engloba inúmeras variáveis, dentre elas o corante empregado no tingimento. A dose de 7,5 kGy corrobora as doses de irradiação, usualmente, empregadas no tratamento de efluentes têxteis por EBI, variando entre 2,5 kGy e 10 kGy, para a obtenção de uma menor toxicidade (maior valor de CE 50%) para *Daphnia similis* (BORRELY et al., 2016, 2019; GARCIA; ROSA; BORRELY, 2020).

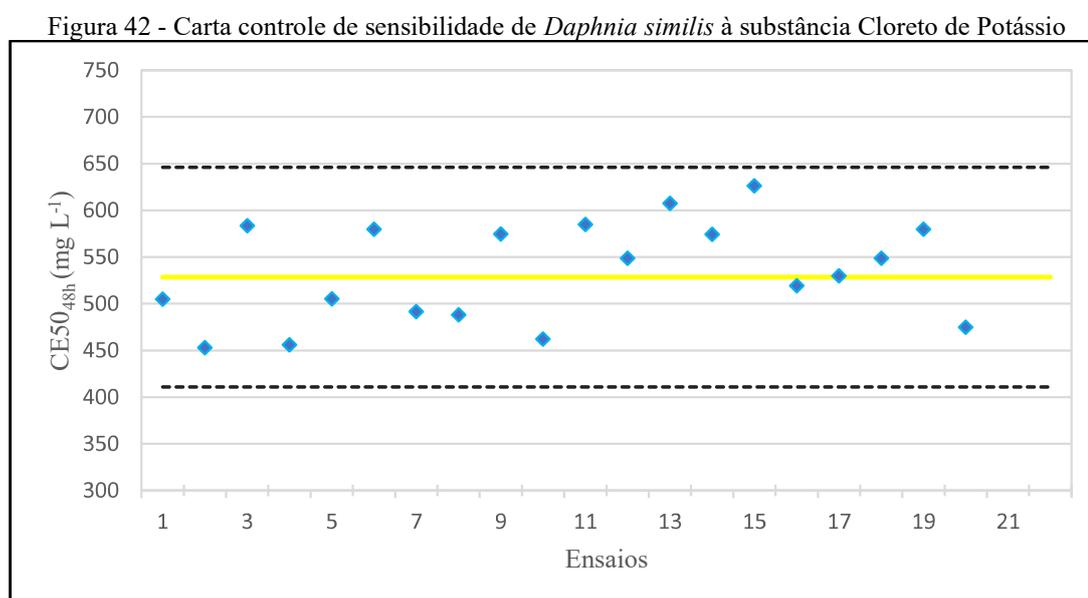
MORAIS (2015) verificou que as doses de 2,5 kGy e 5,0 kGy foram as mais relevantes na diminuição da toxicidade do efluente estudado com o corante C.I. *Reactive Blue 222* (RB 222), obtendo resultados de CE50 de 15,52% (2,5 kGy) e 13,16% (5,0 kGy).

Isso demonstra que, apesar de ambos os corantes azuis da classe dos reativos, ele é menos tóxico que o corante RB 21

Outra espécie de microcrustáceo muito empregada para a determinação de toxicidade na área têxtil é a *Daphnia magna*. SOLER e XAVIER (2015) demonstraram a toxicidade para a espécie ao analisar o efluente proveniente de uma indústria têxtil de denim, que utiliza diferentes corantes. Para o mesmo organismo, METHNENI et al. (2021), constataram a toxicidade de efluente têxtil advindo de um tingimento com corante azo.

OLIVEIRA et al. (2018) estudaram a capacidade de indução de toxicidade aguda e genotoxicidade pelo corante C.I. *Reactive Blue 15* (RB 15), corante com o grupo cromóforo (responsável pela cor) ftalocianina de cobre, assim como o corante do presente estudo RB 21. Os ensaios de ecotoxicidade realizados verificaram a indução de danos expressivos no DNA de *Daphnia Magna*.

Conforme descrito no item 2.7, os valores de  $CE50_{48h}$  obtidos nos ensaios foram plotados e estão representados no gráfico de Carta Controle da Figura 42, obtendo-se visualmente a definição dos limites de aceitabilidade para os posteriores ensaios realizados.



Fonte: Autora da dissertação.

Os resultados foram considerados consistentes, pois o coeficiente de variação (CV) do total de ensaios foi de 11,13%, menor que o limite de 30% estipulado para proteção ambiental (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2014).

#### 4.8 Ensaios de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*

Conforme descrito no item 3.6, também foram realizados ensaios de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*, com o intuito de garantir a viabilidade dos ensaios com as amostras. A média dos valores de CE50<sub>15min</sub> obtidos nos ensaios foi de 20,04 ± 2,19. O coeficiente de variação dos ensaios foi de 10,93, abaixo do limite de 30%, mesmo critério adotado por ZAGATTO e BERTOLETTI (2014).

Os ensaios ecotoxicológicos com a bactéria *Vibrio fischeri* foram realizados com a 1ª campanha de irradiação, com amostras de efluente não irradiadas e irradiadas na dose de 10 kGy. Posteriormente, foram realizados ensaios com amostras de efluente neutralizado sem irradiar e irradiadas nas doses de 7,5 kGy e 10 kGy. Os resultados estão representados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores de CE50<sub>15min</sub> (%), UT e eficiência com *V. fischeri* da 1ª e 3ª campanha de irradiação

1ª campanha pH: 10,28	Dose (kGy)	CE50 <sub>15min</sub> (%)	UT	Redução (%)
		0,0	2,89 (2,59 - 3,23)	34,6
	10	6,66 (2,04 - 21,79)	15,01	56,62
3ª campanha pH: 7,75	0,0	0,43 (0,41 - 0,47)	222,67	-
	7,5	8,89	11,25	95,06
	10,0	21,04	4,75	97,91

Fonte: Autora da dissertação.

O ensaio de toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri* apresentou elevados índices de unidades tóxicas, o que indica que o efluente têxtil com corante RB 21 apresentou elevada toxicidade. Entretanto, ao submeter o efluente ao processo por irradiação com feixe de elétrons, foi obtida uma eficácia em torno de 95% de remoção de toxicidade, em relação ao efluente neutralizado sem tratamento.

A bactéria marinha *Vibrio fischeri* se mostrou mais sensível ao efluente do estudo se comparado ao microcrustáceo *Daphnia similis*. BORRELY et al. (2016) em estudo realizado com o corante C.I. *Reactive Blue 222* (RB 222), também apontaram uma maior sensibilidade da bactéria marinha à toxicidade em ensaios realizados com *Daphnia similis* e com *Vibrio fischeri*. Este fato também foi confirmado por CASTRO et al. (2019), após realizarem bioensaios com quatro espécies aquáticas em amostras de efluente têxtil e apontarem maior sensibilidade para a bactéria marinha *Vibrio fischeri*.

O corante *Reactive Blue 15* (RB 15), outro corante do grupo ftalocianina de cobre, foi submetido à avaliação de toxicidade com *Danio rerio*. OLIVEIRA et al. (2015) enfatizaram a necessidade de remoção ou redução da concentração dos compostos químicos presentes no efluente antes do lançamento ao ambiente aquático, devido à possibilidade de indução de má formação no desenvolvimento do organismo em fase embrionária e larval.

O Artigo 16 da Resolução CONAMA nº 430 de 2011 estipula o limite de 1 ml L<sup>-1</sup> de cobre dissolvido para o lançamento de efluentes no corpo receptor. Entretanto, NOVAES et al. (2018) verificaram que mesmo a concentração de 9 µg L<sup>-1</sup> (CONAMA 357 de 2005) acarretou em efeitos tóxicos aos organismos aquáticos expostos. Os efeitos adversos aos organismos aquáticos expostos ao metal cobre incluem alterações nas funções respiratórias e ionoregulatórias e nos sistemas de controle endócrimo e neurológico (HANDY, 2003).

Estudos desenvolvidos com os corantes *Reactive Red 239* (RR 239), *Reactive Yellow 160* (RY 160) e *Reactive Blue 222* (RB 222), usualmente adotados em tricromias, demonstraram elevada toxicidade aos efluentes analisados, com valores de CE 50 abaixo de 15% (BORRELY et al., 2016, 2019; GARCIA; ROSA; BORRELY, 2020). O efluente do tingimento realizado com o corante RY 160, em especial, se assemelhou em toxicidade para *Vibrio fischeri* ao valor obtido no presente estudo com o corante RB 21, com os valores de CE 50% de 0,6 para o efluente sem tratamento e de 0,43 para o efluente irradiado (BORRELY et al., 2019).

## 4.9 Análises físico-químicas

### 4.9.1 Condutividade, oxigênio dissolvido e pH

O efluente têxtil possui uma grande variação de parâmetros e as águas residuais do beneficiamento de algodão são dotadas de alta temperatura, elevadas concentrações de álcalis, sais, demanda química de oxigênio e cor (COSTA et al., 2018; SWATI; FARUQUI, 2018). A variação dos parâmetros de pH, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Variação dos parâmetros físico-químicos obtidos nas campanhas realizadas com o efluente neutralizado

Dose (kGy)	Campanha	pH	Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0 (Bruto)	2 <sup>a</sup>	7,74	8,16	29,58
	3 <sup>a</sup>	7,75	7,52	30,7
	4 <sup>a</sup>	7,8	8,03	27,37
5,0	2 <sup>a</sup>	8,16	8,18	21,23
7,5	3 <sup>a</sup>	8,3	6,63	31,7
	4 <sup>a</sup>	8,27	8,35	21,32
10,0	2 <sup>a</sup>	8,15	8,06	21,27
	3 <sup>a</sup>	8,33	5,89	31,7
15,0	3 <sup>a</sup>	8,32	5,78	31,6

Fonte: Autora da dissertação.

O parâmetro de pH influencia nas condições para o tratamento do efluente e na preservação do ecossistema aquático. O valor de pH entre 10 e 11 dos processos de preparação e tingimento com o corante reativo, é ocasionado pela utilização de bases fortes (GHALY et al., 2014; KANT, 2012; SWATI; FARUQUI, 2018). O pH do efluente gerado neste estudo foi analisado em todas as campanhas, antes de seu ajuste para a irradiação. A média dos valores foi de  $10,57 \pm 0,26$ , corroborando o valor entre 10,5 e 10,8 encontrado por OZTURK et al. (2016) em tingimentos com corantes reativos e, o valor máximo de pH 11 citado por BROADBENT (2001) para o tingimento de algodão, também com corante reativo.

As amostras cujo efluente foi neutralizado antes do tratamento, com o auxílio de ácido sulfúrico, obtiveram o valor médio de pH de  $7,76 \pm 0,03$ . Ao analisar o pH das amostras irradiadas entre 5 kGy e 15 kGy, o intervalo de pH variou entre 8,16 e 8,33, média de  $8,25 \pm 0,08$ . Os valores de pH das amostras irradiadas e não irradiadas não sofreram alterações significativas. Esses resultados corroboraram o estudo publicado por GARCIA, ROSA e BORRELY (2020), em que obtiveram os valores pH de 7,84, 8,35 e 8,36 para o efluente bruto, irradiado com 5 kGy e 10 kGy, respectivamente.

Tanto as amostras neutralizadas sem irradiar quanto as amostras neutralizadas e irradiadas, se enquadram na legislação federal e estadual, cujo intervalo de pH deve estar compreendido entre 5 e 9 (BRASIL, 1976; CONAMA, 2011).

A concentração de oxigênio dissolvido nas amostras variou entre 5,78 e 8,35 mg L<sup>-1</sup>, sendo os menores valores encontrados nas doses de 10 kGy e 15 kGy. Isto reflete no oxigênio consumido para a decomposição da matéria orgânica presente no efluente. Para corpos de águas doce classe 2, a concentração mínima é de 5 mg L<sup>-1</sup>, exigido tanto pelo Decreto Estadual nº 8.468 de 1976 quanto pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005.

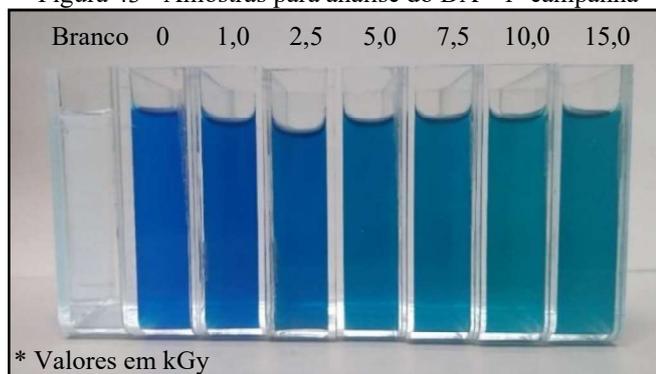
As amostras analisadas obtiveram valores de condutividade variando entre 21,27 e 31,7 mS cm<sup>-1</sup>. Os elevados valores observados podem ser atribuídos à alta concentração de cloretos presentes no tingimento com corantes reativos (RAMOS et al., 2020). A elevada condutividade obtida influencia, diretamente, espécies de água doce, como o microcrustáceo *Daphnia similis*.

O efluente irradiado com a dose de 7,5 kGy, submetido à prática de reúso para um novo tingimento, foi analisado conforme o item 3.10, em que foi obtido o valor de 3° Bé com a equivalência de 23,60 g L<sup>-1</sup> de cloreto de sódio (Equação 11). Este valor ultrapassa em torno de 94 vezes o limite de 250 mg L<sup>-1</sup> de cloreto total, para as classes um e dois de águas doces, estipulado pela Resolução CONAMA nº 357.

#### 4.9.2 Decaimento absorciométrico (D<sub>A</sub>)

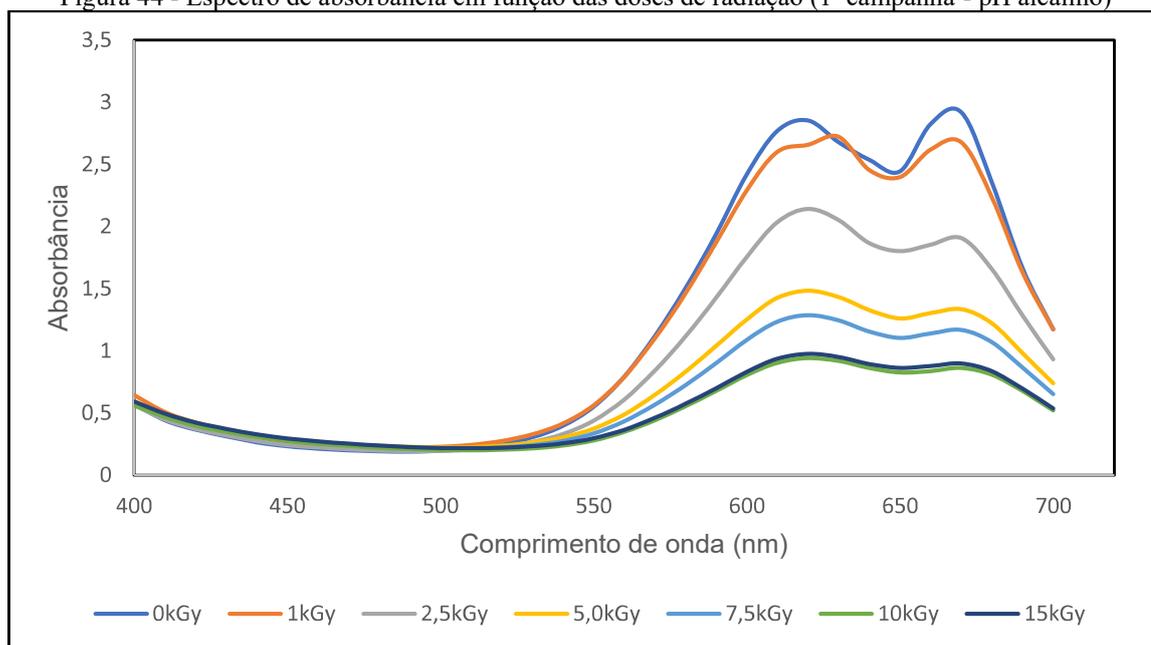
A redução da cor do efluente têxtil em estudo foi obtida por meio da leitura dos valores máximos de absorbância das amostras brutas e irradiadas, por espectrofotometria visível na faixa de 620 nm. As Figuras 43 a 49 representam as cubetas com as amostras e os valores máximos de absorbância das campanhas realizadas.

Figura 43 - Amostras para análise do DA - 1ª campanha



Fonte: Autora da dissertação.

Figura 44 - Espectro de absorvância em função das doses de radiação (1ª campanha - pH alcalino)



Na 1ª campanha a dose de 10 kGy apresentou o maior valor de decaimento absorciométrico com uma redução de 67,05%, até mesmo se comparada a uma dose maior (15 kGy) em que é possível notar uma pequena queda na eficiência do tratamento com uma redução de 65,82%.

Figura 45 - Amostras para análise do DA – 2ª campanha. A. pH neutro. B. pH alcalino

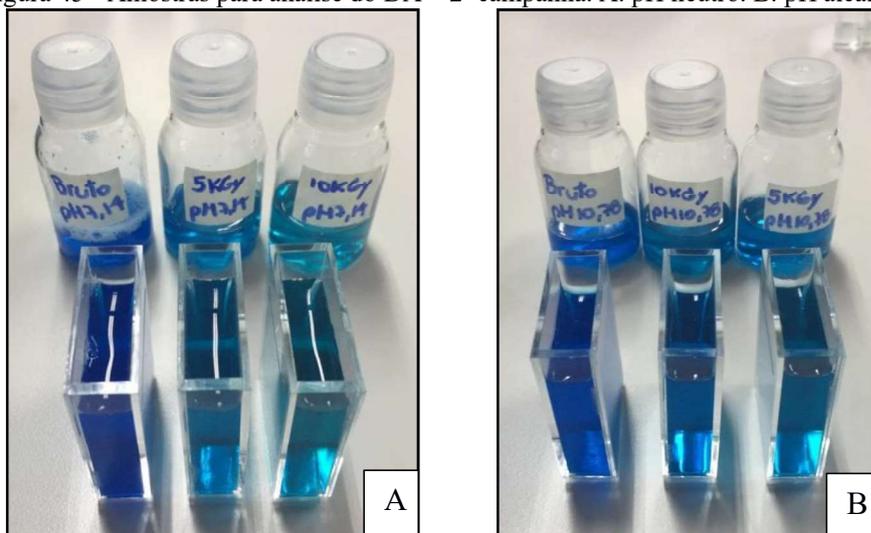
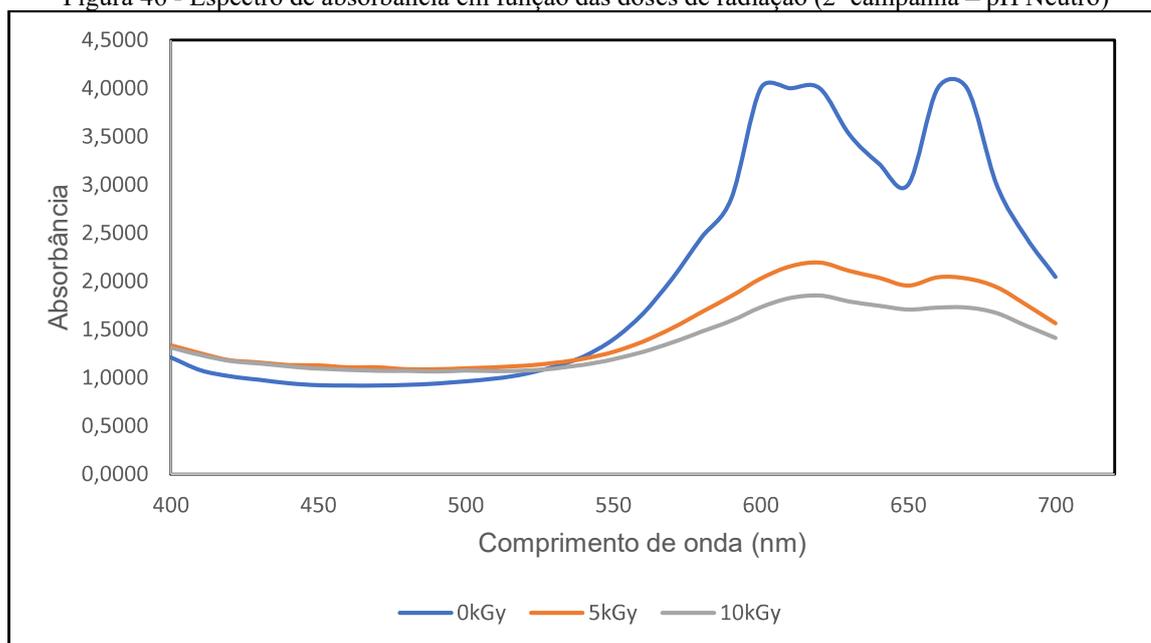


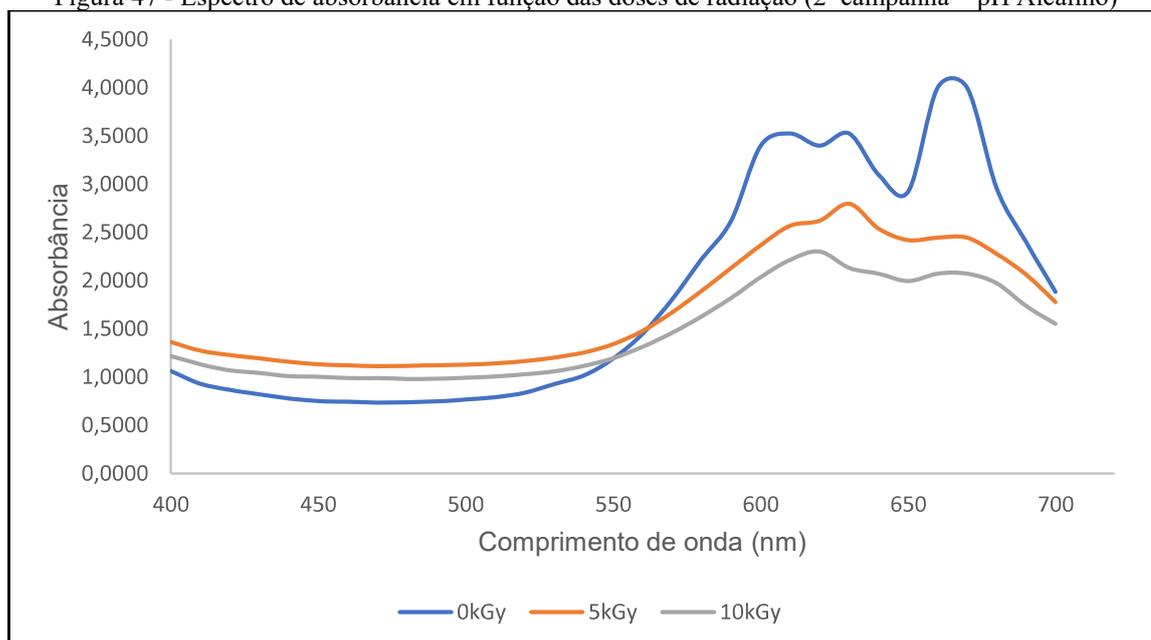
Figura 46 - Espectro de absorbância em função das doses de radiação (2ª campanha – pH Neutro)



Fonte: Autora da dissertação.

Na 2ª campanha o efluente foi irradiado com ajuste para pH neutro, cuja redução de cor foi de 45% para a dose de 5 kGy e de 54% para a dose de 10 kGy. Os resultados corroboram com os obtidos por DUY et al. (2019), que também utilizaram a tecnologia de feixe de elétrons como tratamento na descoloração do corante RB 21 presente em águas residuais têxteis. Com doses de 5 kGy e 10 kGy atingiram 36% e 52% de eficiência de descoloração, respectivamente.

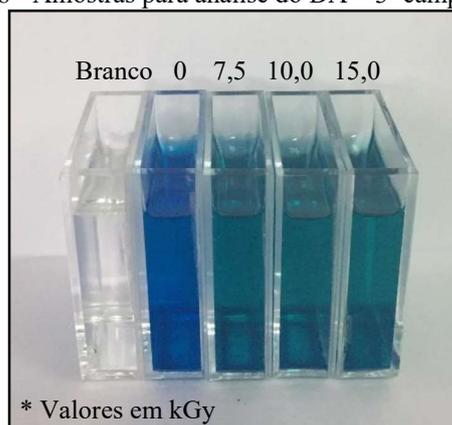
Figura 47 - Espectro de absorbância em função das doses de radiação (2ª campanha – pH Alcalino)



Fonte: Autora da dissertação.

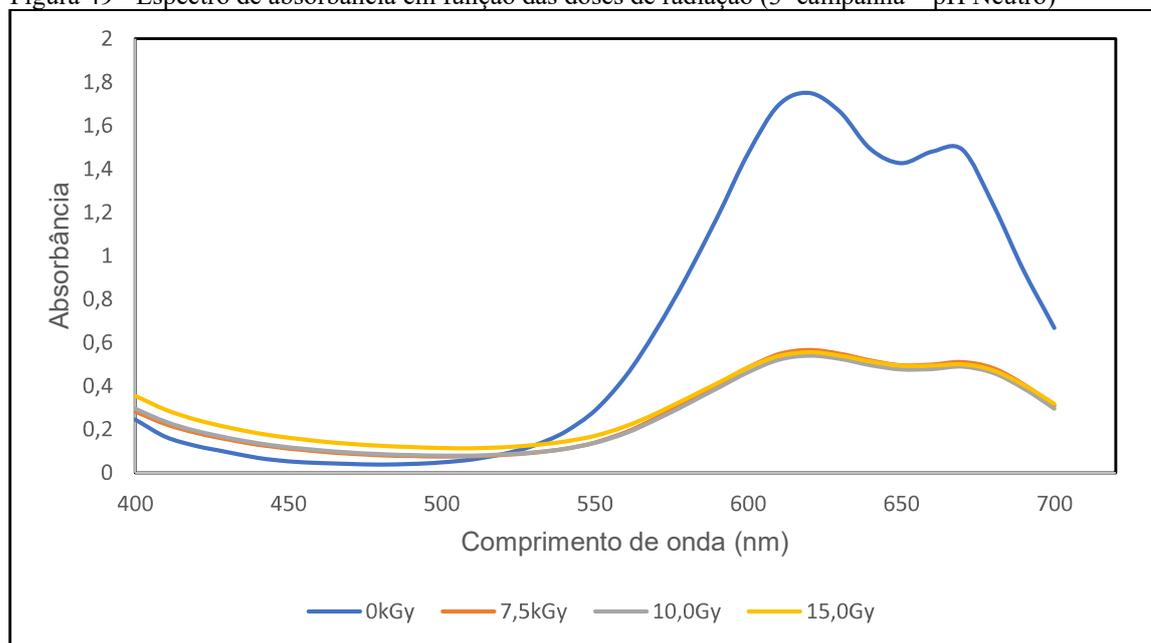
O efluente da 2ª campanha foi irradiado sem ajuste de pH, em que a redução de cor foi de 23% para a dose de 5 kGy e de 32% para a dose de 10 kGy. Ao comparar os resultados obtidos com o efluente em pH neutro na dose de 10 kGy (melhor redução para ambos) foi possível notar uma redução 21% mais eficaz em pH neutro.

Figura 48 - Amostras para análise do DA – 3ª campanha



Fonte: Autora da dissertação.

Figura 49 - Espectro de absorvância em função das doses de radiação (3ª campanha – pH Neutro)



Fonte: Autora da dissertação.

Para as três doses utilizadas na 3ª campanha, foram obtidas as seguintes reduções de cor: 68% para a dose de 7,5 kGy, 69% para a dose de 10 kGy e de 68% para a dose de 15 kGy. Os resultados obtidos indicaram uma redução de cor não significativa nas doses mais elevadas e, assim como apontado na avaliação da toxicidade, a dose de 7,5 kGy passa a ser a mais indicada ao considerar o custo da irradiação, que aumenta conforme a dose absorvida.

Ao aplicar a Equação 5 nos valores de Abs encontrados nas amostras da 3ª campanha foram obtidas as concentrações de 0,42 g L<sup>-1</sup> para a amostra sem irradiar (0 kGy) e de 0,11 g L<sup>-1</sup> para as amostras irradiadas. Desta forma, foi possível corroborar a redução de corante presente nas amostras tratadas.

A descoloração do corante RB 21 já foi analisada por meio da adoção de diversos métodos de tratamento, com a obtenção de descoloração acima de 90% (KALE; KANE, 2019; NOJAVAN; GHARBANI, 2017; PARDIWALA; PATEL; PATEL, 2017). Entretanto, os estudos abordaram o tratamento com o corante em solução aquosa, diferente da realidade encontrada na indústria, que conta com um efluente de tingimento contendo o corante e uma grande concentração de insumos resultantes de diferentes interações químicas.

A Tabela 22 apresenta estudos relevantes realizados com o emprego de feixe de elétrons no tratamento para a descoloração de efluentes têxteis ou de corantes reativos em solução.

Tabela 22 - Estudos que adotaram o feixe de elétrons para o tratamento de descoloração de efluente ou corante reativo em solução

Amostra	Corante	Dose Absorvida*	Descoloração	Referência
Efluente têxtil	a) <i>Reactive Yellow 3RF</i>	7,0 kGy	a) 95,3%	ABDOU et al. (2018)
	b) <i>Reactive Blue 19</i>		b) 61,7%	
Efluente têxtil	<i>Reactive Blue 222</i>	2,5 kGy	90,60%	MORAIS (2015)
Efluente têxtil	<i>Reactive Red 239</i>	5,0 kGy	95%	GARCIA, ROSA e BORRELY (2020)
Efluente têxtil	<i>Reactive Yellow 160</i>	10 kGy	90%	BORRELY et al. (2019)
<b>Efluente têxtil</b>	<b><i>Reactive Blue 21</i></b>	<b>7,5 kGy</b>	<b>68%</b>	<b>PRESENTE ESTUDO</b>
Corante em solução	<i>Reactive Blue XBR</i>	10 kGy	31%	WANG et al. (2005)
Corante em solução	<i>Reactive Blue 21</i>	5,0 kGy	24,60%	MELO et al. (2021)

\* Dose absorvida que apresentou os melhores resultados

Fonte: Autora da dissertação.

É possível notar que os menores valores de redução de cor ocorreram com os corantes reativos azuis. VAHDAT et al. (2012) ao aplicarem EBI em doses a partir de 1,5 kGy em soluções aquosas dos corantes *Reactive Red 4*, *Reactive Blue 2* e *Reactive Yellow 4*,

verificaram maior dificuldade de descoloração na solução contendo o corante azul em que, a olho nu, só foi possível observar a partir de 35 kGy.

A dificuldade na eficácia da descoloração de efluente têxtil contendo o corante RB 21 foi verificada por ROSA et al. (2015), ao verificarem que o efluente contendo o corante RB 21 levou 1,6 vezes mais tempo para alcançar uma descoloração semelhante às encontradas no tratamento de efluentes contendo outros corantes reativos estudados (*Reactive Yellow 145*, *Reactive Blue 222* e *Reactive Red 239*). FARIAS et al. (2017) atribuíram essa dificuldade à elevada concentração de eletrólitos adicionados ao processo de tingimento. MELO et al. (2021) apontaram como possível obstáculo para a redução da absorvância do efluente, o fato do grupo cromóforo do corante RB 21 ser do tipo ftalocianina, ou seja, possuir um átomo de cobre na molécula em forma de quelato, dificultando sua remoção.

#### 4.9.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de DQO não é exigida pelas legislações federal e do Estado de São Paulo, mas é de fundamental importância para complementar a caracterização do efluente de forma rápida. Além disso, ela possibilita verificar a eficiência do tratamento para a sobrevivência da vida aquática (HINA; NAFEES; AHMAD, 2021). Na Tabela 23 constam os valores de DQO para as doses analisadas e a redução obtida em cada uma.

Tabela 23 - Valores de DQO obtidos nas campanhas realizadas com o efluente neutralizado

Dose (kGy)	Campanha	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Redução (%)
0 (Bruto)	2 <sup>a</sup>	1103	-
	4 <sup>a</sup>	1030	-
5,0	2 <sup>a</sup>	956	13,33
	4 <sup>a</sup>	1110	-
7,5	2 <sup>a</sup>	939	14,87
	4 <sup>a</sup>	920	10,68

Fonte: Autora da dissertação.

O tratamento com feixe de elétrons possibilitou a redução da concentração de DQO. O melhor resultado foi obtido na 2<sup>a</sup> campanha com 7,5 kGy e uma redução de 164 mg L<sup>-1</sup>, equivalente à 14,87%. O valor se assemelha do obtido por GARCIA (2020), com uma redução de 15,17% de DQO em efluente têxtil contendo o corante *Reactive Red*

239. DUY et al. (2019) relataram uma redução de 24,71% ao irradiarem com a dose 5 kGy um efluente têxtil com o corante RB 21.

#### 4.10 Viabilidade de reúso do efluente tratado

Tingimentos realizados com corantes reativos necessitam de uma grande quantidade de eletrólito para promover a adsorção do corante na fibra. Conforme apresentado na Tabela 24, foi proposto o reaproveitamento do Cloreto de Sódio ainda presente no efluente tratado para a realização de um novo tingimento, realizando a medição da concentração do Cloreto de Sódio e a aplicação da Equação 11.

Tabela 24 - Cloreto de Sódio após a aplicação da Equação 11, para tingimento com efluente tratado

°Bé	Equivalência em Cloreto de Sódio (g L <sup>-1</sup> )	Redução (%)	Redução (g L <sup>-1</sup> )
3	23,60	30,65	53,40

Fonte: Autora da dissertação.

Dessa forma, o tingimento realizado com água de abastecimento seguiu o quantitativo de NaCl definido por meio da otimização (77 g L<sup>-1</sup>), e o tingimento realizado com o efluente tratado contou com uma redução de 30,65% na concentração de NaCl. De acordo com OLIVEIRA NETO et al. (2019), a redução do Cloreto de Sódio em águas residuais é preconizada como uma das estratégias para uma Produção mais Limpa (P+L) nas indústrias.

O aproveitamento do efluente tratado em novos processos também reflete na redução do consumo de água e, por conseguinte, no tratamento de efluentes, pois impacta na sua geração e na carga poluente lançada aos corpos hídricos (OZTURK; CINPERI, 2018). A economia em custos de água e tratamento pode chegar a 50% se o reúso, assim como o uso racional da água, forem adotadas como ações mitigadoras para a economia de água nas indústrias (KANT, 2012). Isto se torna ainda mais expressivo em processos de beneficiamento por esgotamento, em que o consumo de água é maior se comparado aos processos contínuos (OZTURK et al., 2016).

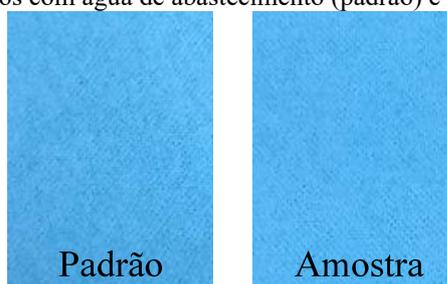
Conforme descrito no item 3.10, o efluente tratado foi utilizado na realização dos processos primários e em novo tingimento com valores otimizados com o corante RB 21. A viabilidade de reúso do efluente irradiado foi verificada por meio da análise dos valores de intensidade colorística (K S<sup>-1</sup>), diferença de cor ( $\Delta E$ ) e ensaios de solidez à água e à

fricção, entre os tecidos tingidos com água de abastecimento e os tingidos com o efluente tratado com radiação ionizante.

#### 4.10.1 Tingimentos comparativos - fase final ( $K S^{-1}$ )

A olho nu é impossível diferenciar a intensidade colorística entre os tecidos provenientes do tingimento realizado com água de abastecimento (padrão) e com o efluente irradiado (dose = 7,5 kGy) (Figura 50).

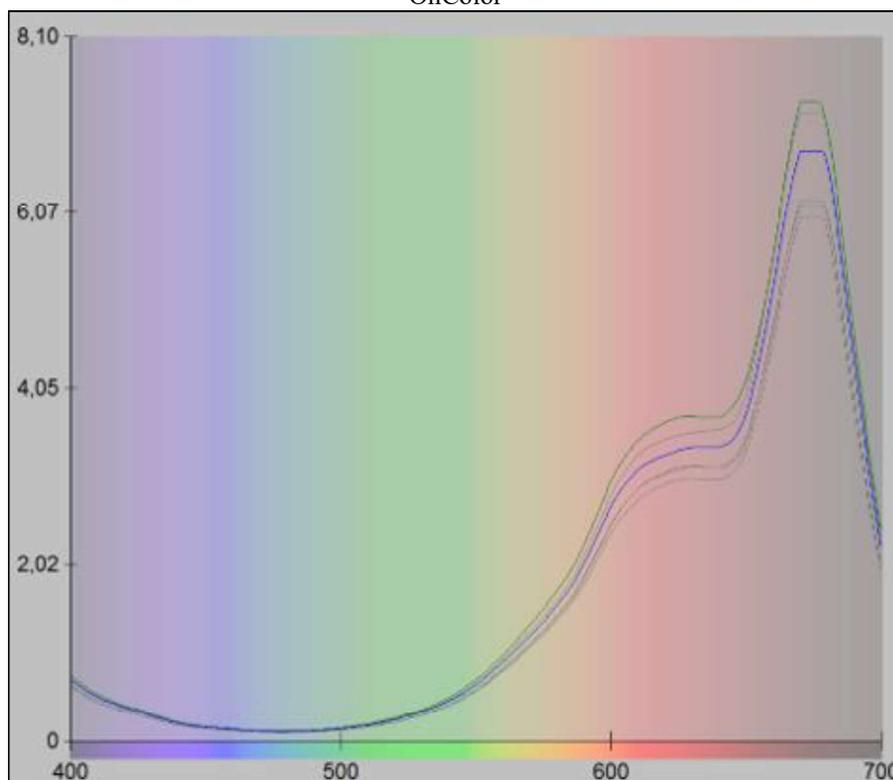
Figura 50 - Tingimentos realizados com água de abastecimento (padrão) e com o efluente irradiado (amostra)



Fonte: Autora da dissertação.

Os valores da máxima absorvância em 670 nm foram de 7,3357 para o tecido tingido com água de abastecimento e de 6,7842 para a amostra, resultando num  $K S^{-1}$  cerca de 10% maior em relação à amostra.

Figura 51 - Valores de  $K S^{-1}$  dos tingimentos comparativos – fase final obtidos por meio do programa OnColor



Fonte: Autora da dissertação.

#### 4.10.2 Tingimentos comparativos - fase final ( $\Delta E$ )

A indústria têxtil comumente emprega em seu controle de qualidade a avaliação das cores de forma padronizada por meio do espaço CIE  $L^*a^*b^*$  de cores, com o iluminante D65. Os valores das coordenadas de luminosidade ( $L^*$ ), das cores vermelho/verde ( $a^*$ ) e amarelo / azul ( $b^*$ ), bem como as diferenças nessas coordenadas de cor entre ambos os tecidos estão apresentados na Tabela 25. Para a diferença de cor ( $\Delta E$ ), foi empregada a Equação 13.

Tabela 25 - Valores das coordenadas de cor e seus respectivos desvios

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
Padrão	64,86	-30,08	-25,11	-	-	-	-
Amostra	65,93	-29,53	-23,88	1,07	0,55	1,23	1,72

Fonte: Autora da dissertação.

A luminosidade da amostra foi maior que a do tecido padrão (+1,07), ou seja, ela estava mais clara. Ao comparar os valores da coordenada  $a^*$ , a amostra se mostrou mais avermelhada que o padrão e, em relação à coordenada  $b^*$ , mais amarela. O valor da diferença

total de cor foi de 1,72 que indica uma diferença de cor aceitável para aprovação, segundo os padrões para aplicabilidade na confecção nacional (ROSA et al., 2014).

#### 4.11 Ensaios de solidez à água e à fricção - fase final

Na fase final de avaliação da solidez, assim como nos tingimentos comparativos, os tecidos foram identificados em padrão - tingimento realizado com água de abastecimento e amostra para o tecido tingido com o efluente irradiado. Os resultados estão dispostos na Tabela 26, seguindo as normas ABNT ISO 105-E01:2014 para o ensaio de solidez da cor à água e ISO 105-X12:2019 para o ensaio de solidez da cor à fricção.

Tabela 26 - Valores dos índices de solidez da cor à água e à fricção obtidos na fase final

	Solidez da cor à água		Solidez da cor à fricção			
	Padrão	Amostra	Padrão		Amostra	
			Seco	Úmido	Seco	Úmido
<b>Alteração</b>	5	5	-	-	-	-
<b>Transferência</b>	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5

Fonte: Autora da dissertação.

Os valores de alteração de cor e de transferência de cor ao tecido-testemunha foram satisfatórios em ambos os tecidos, com os melhores resultados na alteração de cor no ensaio de solidez da cor à água e na transferência de cor com o tecido testemunha seco, no ensaio de solidez da cor à fricção. Assim como na fase inicial de avaliação, ambos os tecidos obtiveram a nota mínima de 4/5, numa escala padrão que varia entre o valor mínimo 1 (péssimo) e o máximo 5 (excelente).

## 5 CONCLUSÕES

O Planejamento Experimental, a análise dos dados e a avaliação do modelo que empregou o software Statistica, foram fundamentais para otimizar o processo de tingimento em tecido de algodão com o corante RB 21, melhorando o grau de esgotamento do banho e propiciando, conseqüentemente, um efluente com menor carga orgânica.

O efluente têxtil com o corante RB 21 sem tratamento apresentou elevada toxicidade para os dois organismos analisados, sendo que a *Vibrio fischeri* se mostrou mais sensível à amostra do efluente com  $CE_{50} = 0,43\%$ , quando comparada a *Daphnia similis* com  $CE_{50} = 4,71\%$ .

O tratamento com irradiação por feixe de elétrons na dose de 7,5 kGy, propiciou a melhoria da toxicidade aguda no efluente com  $CE_{50} = 12,64\%$  para *Daphnia similis* e  $CE_{50} = 8,89\%$  para *Vibrio fischeri*. Estes valores representam a eficácia do tratamento para o efluente estudado, alcançando 62,74% de redução de toxicidade para o microcrustáceo e de 95,06% para a bactéria luminescente.

Em relação à análise dos parâmetros físico-químicos, o pH e o OD se mantiveram dentro do padrão de qualidade de corpo receptor, estipulado pela legislação vigente. A concentração de cloreto presente no efluente após o tratamento reflete a elevada quantidade de sais necessários para que ocorram as reações esperadas nos processos e corrobora os elevados valores de condutividade observados.

O tratamento com feixe de elétrons foi eficaz na redução da concentração de DQO e cor das amostras analisadas, com os melhores resultados obtidos com 7,5 kGy. Houve uma redução de 14,78% da DQO e a máxima eficiência de remoção de cor do efluente foi de, aproximadamente 70%, se mostrando, portanto, um corante de difícil remoção.

As análises realizadas nos tecidos tingidos nas duas condições estabelecidas para comparação (tingimento com água de abastecimento e tingimento com efluente tratado), resultaram em valores aceitáveis de  $K S^{-1}$ ,  $\Delta E$  e solidez da cor para a aplicação na confecção de roupas no tingimento realizado com o efluente tratado.

O efluente tratado com feixe de elétrons se mostrou eficaz para a prática do reúso em um novo tingimento com o corante RB 21, proporcionando economia de água e eletrólito ao processo.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Emprego de espectrometria de massa de efluente têxtil oriundo do tingimento com o corante RB 21, com o intuito de analisar a sua composição e possíveis alterações após o tratamento de irradiação por feixe de elétrons, como o surgimento de metabólitos.

Estudar o comportamento do efluente oriundo do tingimento do corante RB 21 em bicromia, ou em tricromia, com os corantes reativos amarelo e azul royal.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, S.; HSIEH, L. H. C.; TECHATO, K.; TAWEEKUN, J. Sustainable production using a resource–energy–water nexus for the Pakistani textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122633, 2020.

ABDOU, L. A. W.; HAKEIM, O. A.; MAHMOUD, M. S.; EL-NAGGAR, A. M. Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 752–758, 2011.

ABIOYE, O. P.; MUSTAPHA, O. T.; ARANSIOLA, S. A. Biological Treatment of Textile Effluent Using *Candida zeylanoides* and *Saccharomyces cerevisiae* Isolated from Soil. **Advances in Biology**, v. 2014, p. 1–5, 2014.

ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - O Poder da moda: Cenários, Desafios e Perspectivas. Agenda de Competitividade da Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira 2015 a 2018.** São Paulo, 2019. Disponível em: <[http://abit-files.abit.org.br/site/publicacoes/Poder\\_moda-cartilhabx.pdf](http://abit-files.abit.org.br/site/publicacoes/Poder_moda-cartilhabx.pdf)>

ABIT. **Perfil do Setor - Dados gerais do setor.** Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor#sthash.Dqb2QtO9.dpuf>>.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Fibras têxteis.** Rio de Janeiro: ABNT NBR 12744, 1992.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Têxteis - Ensaio de solidez da cor Parte A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza.** Rio de Janeiro: ABNT NBR ISO 105-A05, 2007a.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Têxteis - Ensaio de solidez da cor Parte A04: Método para avaliação instrumental do grau de transferência da cor a tecidos-testemunha.** Rio de Janeiro: ABNT NBR ISO 105-A04, 2007b.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Têxteis - Ensaio de solidez da cor Parte E01: Solidez da cor à água.** Rio de Janeiro: ABNT NBR ISO 105-E01, 2014.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera) Aquatic.** Rio de Janeiro: ABNT NBR 12713, 2016.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Têxteis — Atmosferas-padrão para condicionamento e ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT NBR ISO 139, 2018a.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlophyceae)**. Rio de Janeiro: ABNT NBR 12648, 2018b.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Têxteis - Ensaio de solidez da cor Parte X12: Solidez da cor à fricção**. Rio de Janeiro: ABNT NBR ISO 105-X12, 2019.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Ecotoxicologia aquática - Efeito inibitório sobre a bioluminescência de *Vibrio fischeri* - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas**. Rio de Janeiro: ABNT NBR 15411-3, 2021a.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas - Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras**. Rio de Janeiro: ABNT NBR 15469, 2021b.

ACHÉ, L. M. **Políticas Públicas Ambientais - Volume I**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/posgraduacao/wp-content/uploads/sites/33/2017/08/Apostila-Políticas-Públicas-Ambientais-Volume-I.pdf>>.

AHSAN, M. A.; RAHMAN, M. S.; BHUIYAN, M. A. Q.; RAHAMAN, M. S.; RAHMAN, M. T.; KHAN, M. A. Reusing of Real Textile Wastewater After Treatment by Gamma Irradiation: Implications on the Growth of *Capsicum Frutescens* Plant. **Research Square**, v. 1, p. 1–18, 2021.

AKHTAR, M. F.; ASHRAF, MUHAMMAD; JAVEED, A.; ANJUM, A. A.; SHARIF, A.; SALEEM, M.; MUSTAFA, G.; ASHRAF, MONEEB; SALEEM, A.; AKHTAR, B. Association of textile industry effluent with mutagenicity and its toxic health implications upon acute and sub-chronic exposure. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 3, 2018.

ALAM, F. BIN; HOSSAIN, A. Conservation of Water Resource in Textile and Apparel Industries. **IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering (IOSR-JPTE)**, v. 5, n. 5, p. 11–14, 2018.

ANA. **Agência Nacional de Águas - Manual de usos consuntivos da água no Brasil**. Brasília, 2019.

ARAGÃO, E. F.; BEZERRA, A. S.; BEZERRA, R. G.; FILHO, I. P. L.; FERREIRA, S. S.

DE L.; NASCIMENTO, M. M. M.; DANILO PINHEIRO. **O Fiar e o Tecer: 120 Anos da Indústria Têxtil no Ceará**. Fortaleza: Sinditêxtil - FIEC, 2002.

ARAÚJO/MMA, P. DE. **Água**. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/agua.html>>.

ATP. **Associação Têxtil e Vestuário de Portugal - Guia de Certificações Têxteis**, 2015. Disponível em: <<https://atp.pt/wp-content/uploads/2019/06/Guia-de-Certificacoes-Texteis.pdf>>

BAIRD, R. B. **Standard Methods: for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. New York: LMC - Pharmabooks, 2017.

BENKHAYA, S.; HARFI, S. EL; HARFI, A. EL. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. **Applied Journal of Environmental Engineering Science**, v. 3, p. 311–320, 2017.

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOAG, M.; CHERKAOUI, O.; BACHIRI, A. EL; HARFI, A. EL. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.

BHUIYAN, M. A. R.; SHAID, A.; HOSSAIN, M. A.; KHAN, M. A. Decolorization and decontamination of textile wastewater by gamma irradiation in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 45, p. 21545–21551, 2016.

BORRELY, S. I.; MORAIS, A. V.; ROSA, J. M.; BADARÓ-PEDROSO, C.; CONCEIÇÃO PEREIRA, M. DA; HIGA, M. C. Decoloration and detoxification of effluents by ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 124, p. 198–202, 2016.

BORRELY, S. I.; ROSA, J. M.; BOIANI, N. F.; GARCIA, V. S. G.; SOUSA, A. L. Emerging pollutants, related toxicity, and water quality decreasing: tannery, textile, and pharmaceuticals load pollutants. **Biology, Engineering and Medicine**, v. 3, n. 6, p. 1–6, 2018.

BORRELY, S. I.; SILVA, L. G. DE A.; SOLE, S. V. DEL; GARCIA, V. S. G.; BOIANI, N. F.; ROSA, J. M. Electron beam irradiation of textile effluents and non-ionic ethoxylated surfactant for toxicity and color removal. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 7, n. 2A, p. 1–10, 2019.

BRASIL. **Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976**. São Paulo, 1976.

BRASIL. **Ministério da Saúde - Amianto, câncer e outras doenças : você conhece os riscos?**, 2020. Disponível em:  
<[https://www.inca.gov.br/sites/ufu.sti.inca.local/files//media/document//cartilha\\_amianto\\_2020.pdf](https://www.inca.gov.br/sites/ufu.sti.inca.local/files//media/document//cartilha_amianto_2020.pdf)>

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. 2 ed. Quebec: Society of Dyers and Colourists, 2001.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. West Yorkshire: John Wiley & Sons in association with the Society of Dyers and Colorists, 2016.

BURNS, E. M. **História da Civilização Ocidental**. 2 ed, 1972.

BUSS, J. **Cotton Apps - Do botão floral ao capulho**. Disponível em:  
<<https://m.facebook.com/cottonapps/posts/1644352829056662>>.

CASTRO, A. M.; NOGUEIRA, V.; LOPES, I.; ROCHA-SANTOS, T.; PEREIRA, R. Evaluation of the potential toxicity of effluents from the textile industry before and after treatment. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 18, 2019.

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Guia técnico ambiental da indústria têxtil - série p + I**. São Paulo: Sinditêxtil, 2009. Disponível em:  
<[https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/guia\\_textil.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/guia_textil.pdf)>

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Fundamentos do Controle de Poluição Das Águas**. São Paulo, 2018.

CHEN, L.; WANG, L.; WU, X.; DING, X. A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1137–1143, 2017.

CNI. **Confederação Nacional da Indústria - O uso racional da água no setor industrial**. Brasília, 2017.

COLOURISTS, S. DE D. AND; AATCC. **Organização do Índice™ de Cores**. Disponível em: <<https://colour-index.com/ci-organisation>>.

CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente - Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005**, 2005.

CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente - Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasil, 2011.

COOK, J Gordon. **Handbook of Textile Fibres: Natural Fibres**. 1 ed. Sawston: Woodhead Publishing , v. 1, 1984.

COSTA, M.; LEITE, A. DA S.; ROSA, J. M.; SANCHES, R. A. Toxicidade em têxteis: visão geral sobre uma questão global. **Química Têxtil**, v. 129, p. 32–36, 2018.

COSTA, R. P. **Ciências do Ambiente**. 1 ed. São Paulo: Oficina de Textos, v. 1, 2021.

DALARI, B. L. S. K.; GIROLETTI, C. L.; TOMASSONI, F.; AMORIM, M. C. D. DE; HASSEMER, M. E. N. Tratabilidade e estudo da toxicidade em efluentes da indústria têxtil tratados por processo foto-Fenton heterogêneo. **Revista DAE**, v. 68, n. 222, p. 6–19, 2020.

DOCHIA, M.; SIRGHIE, C.; KOZLOWSKI, R. M.; ROSKWITALSKI, Z. **Handbook of Natural Fibres**. Sawston: Woodhead Publishing Limited, v. 1, 2012.

DUY, N. N.; PHU, D. VAN; LAN, N. T. K.; DUOC, N. T.; HIEN, N. Q.; HIEP, B. N.; HAN, B. N.; HA, B. M. Treatment of Real Textile Wastewater Using Electron Beam Irradiation. **Acta Chemica Iasi**, v. 27, n. 2, p. 303–316, 2019.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Exportação de Algodão do Cerrado**. Disponível em: <[https://www.embrapa.br/bioma-cerrado/cotonicultura/exportacao?p\\_auth=AVTrZ6vP&p\\_p\\_id=82&p\\_p\\_lifecycle=1&p\\_p\\_\\_state=normal&p\\_p\\_mode=view&\\_82\\_struts\\_action=%2Flanguage%2Fview&\\_82\\_redirect=%2Fbioma-cerrado%2Fcotonicultura%2Fexportacao&\\_82\\_languageId=en\\_US](https://www.embrapa.br/bioma-cerrado/cotonicultura/exportacao?p_auth=AVTrZ6vP&p_p_id=82&p_p_lifecycle=1&p_p__state=normal&p_p_mode=view&_82_struts_action=%2Flanguage%2Fview&_82_redirect=%2Fbioma-cerrado%2Fcotonicultura%2Fexportacao&_82_languageId=en_US)>.

FARIAS, S.; OLIVEIRA, D. DE; ULSON DE SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M. A. G. U. DE; MORGADO, A. F. Removal of Reactive Blue 21 and Reactive Red 195 dyes using horseradish peroxidase as catalyst. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 3, p. 701–707, 2017.

FERREIRA, M. G. G.; COSTA, R. M. DA; BEZERRA, R. DO N.; SOUZA, S. A. DE; NUNES, S. D. P.; FILETI, A. M. F.; ROSA, J. M. Estamparia Digital - Parte I: Estudo Comparativo entre Processos de Desengomagens Enzimática e Oxidativa em Tecidos

Planos de algodão 100%. **Química Têxtil**, v. 119, p. 44–53, 2015.

GARCIA, V. S. G. **Emprego de acelerador de elétrons para a redução da toxicidade de efluente têxtil e de produtos químicos aplicados durante o tingimento do algodão**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, 2020.

GARCIA, V. S. G.; ROSA, J. M.; BORRELY, S. I. Toxicity and color reduction of a textile effluent containing reactive red 239 dye by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 172, p. 108765, 2020.

GHALY, A.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014.

HANDY, R. D. Chronic effects of copper exposure versus endocrine toxicity: Two sides of the same toxicological process? **Comparative Biochemistry and Physiology - A Molecular and Integrative Physiology**, v. 135, n. 1, p. 25–38, 2003.

HINA, H.; NAFEES, M.; AHMAD, T. Treatment of industrial wastewater with gamma irradiation for removal of organic load in terms of biological and chemical oxygen demand. **Heliyon**, v. 7, n. 2, 2021.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HONG, I. H.; SHEN, Z.; CHEN, S. C.; CHEN, A.; TSAI, K. C.; LIN, Y. T. **Manufacturing parameters optimization in functional textile dyeing processes**. 27th International Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing, FAIM2017, 27-30 June 2017, Modena, Italy. **Anais...**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.159>>

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, v. 26, p. 23–33, 2018.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806–819, 2018.

IPEA. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - Carta de Conjuntura - Economia Agrícola**, p. 1-28, 2020.

KALE, R. D.; KANE, P. B. Colour removal of phthalocyanine based reactive dye by nanoparticles. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, n. November 2018, p. 309–318, 2019.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.

KARISMA, D.; FEBRIANTO, G.; MANGINDAAN, D. **Removal of dyes from textile wastewater by using nanofiltration polyetherimide membrane**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **Anais...**2017

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the pre-treatment processes of textiles**. Amsterdã: Elsevier Science B.V., v. 45, 1999.

KRISHNAN, S.; RAWINDRAN, H.; SINNATHAMBI, C. M.; LIM, J. W. **Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**2017

LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; PAMPHILE, J. A.; POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.

LEROUGE, S. 13 - Sterilisation and cleaning of metallic biomaterials. In: **Metals for Biomedical Devices**. Sawston: Woodhead Publishing Series in Biomaterials, p. 303–326, 2010.

LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

LI, Y.; LU, L.; TAN, Y.; WANG, L.; SHEN, M. Decoupling water consumption and environmental impact on textile industry by using water footprint method: A case study in China. **Water**, v. 9, n. 2, 2017.

LIANG, J.; NING, X. AN; SUN, J.; SONG, J.; LU, J.; CAI, H.; HONG, Y. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, p. 56–62, 2018.

LIED, E. B.; RODRIGUES, L. M. Avaliação do potencial de impacto ecotoxicológico do efluente líquido de um abatedouro frigorífico utilizando *Daphnia magna*. **Revista DAE**, v. 60, n. 188, p. 22–28, 2012.

LYKIDOU, S.; KARANIKAS, E.; NIKOLAIDIS, N.; TSATSARONI, E. Synthesis, characterization and ultrafiltration of reactive dyes. Application by exhaustion and/or ink-jet printing—II. **Textile Research Journal**, v. 87, n. 6, p. 694–707, 2017.

MAHAPATRA, N. N. **Textile Dyes**. 1<sup>a</sup> ed. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., 2016.

MEKO, R. L. Adsorption of Reactive Dyes from Textile Wastewater Using Corn Stalk Activated Carbon. **Journal of Textile Science & Engineering**, v. 11, n. 2, p. 1–7, 2021.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity. **Science Advances**, v. 2, n. 2, p. 1–7, 2016.

MELO, C. G.; ROSA, J. M.; GARCIA, V. S. G.; BORRELY, S. I.; PEREIRA, M. C. C. Toxicity and color reduction of reactive dyestuff RB21 and surfactant submitted to electron beam irradiation. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 9, n. 1A, p. 1–14, 2021.

MELO, C. G.; SOUZA, R. C. DE; ROSA, J. M. Colorimetria: O banco de dados em tinturarias. **Química Têxtil**, v. 95, p. 36–47, 2009.

METHNENI, N.; MORALES-GONZÁLEZ, J. A.; JAZIRI, A.; MANSOUR, H. BEN; FERNANDEZ-SERRANO, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 1–9, 2021.

MIERZWA, José Carlos. **Otimização do uso e reúso da água**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - PHD 5749. 2019. Slides. 84 slides.

MINOLTA, K. **Representação do espaço de cor L\*a\*b\***. Disponível em: <<https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/control-de-cor-da-industria-de-cuidados-pessoais-medicao-e-analise-de-cor-da-pele/>>.

MOLLA, A. H.; KHAN, H. I. Detoxification of textile effluent by fungal treatment and its performance in agronomic usages. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 11, p. 10820–10828, 2018.

MORAIS, A. V. DE. **Avaliação da toxicidade e remoção da cor de um efluente têxtil submetido ao tratamento com feixe de elétrons**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, 2015.

MOREIRA, S. C. **Efeitos Ecotoxicológicos Dos Corantes Índigo Sintético E Natural Sobre a Microalga Raphidocelis Subcapitata E Sobre O Peixe Danio Rerio**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2019.

NETA, J. DE J. DA S.; SILVA, C. J. DA; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS, E. L. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. como biossorvente. **Revista Ambiente e Agua**, v. 7, n. 1, p. 104–119, 2012.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Aplicações na Ciência e na Indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NIKINMAA, M. **An Introduction to Aquatic Toxicology**. 1 ed. Oxford: Academic Press, 2014.

NOJAVAN, A.; GHARBANI, P. Response surface methodology for optimizing adsorption process parameters of reactive blue 21 onto modified Kaolin. **Advances in Environmental Technology**, v. 2, p. 89–98, 2017.

NOVAES, G. H. C. DE F.; AURELIANO, B. C.; MOURA, E. N. F.; CAVALCANTE, W.; FRACÁCIO, R. Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 48, p. 128–141, 2018.

OLIVEIRA, G. A. R. DE et al. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, n. February, p. 171–179, 2018.

OLIVEIRA, G. A. R. DE; LAPUENTE, J. DE; TEIXIDÓ, E.; PORREDÓN, C.; BORRÀS, M.; OLIVEIRA, D. P. DE. Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages Gisele. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 429–434, 2015.

OLIVEIRA NETO, G. C. DE; FERREIRA CORREIA, J. M.; SILVA, P. C.; OLIVEIRA SANCHES, A. G. DE; LUCATO, W. C. Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1514–1525, 2019.

OZTURK, E.; CINPERI, N. C. Water efficiency and wastewater reduction in an integrated woolen textile mill. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 686–696, 2018.

OZTURK, E.; KOSEOGLU, H.; KARABOYACI, M.; YIGIT, N. O.; YETIS, U.; KITIS, M. Minimization of water and chemical use in a cotton/polyester fabric dyeing textile mill. **Journal of Cleaner Production**, v. 130, p. 92–102, 2016.

PARDIWALA, J. M.; PATEL, F. J.; PATEL, S. S. Photocatalytic degradation of RB21 dye by TiO<sub>2</sub> and ZnO under natural sunlight, Microwave irradiation and UV-reactor. **International journal of Advance Reseach in Engineering and Technology**, v. 8, n. 1, p. 8–16, 2017.

PAULA, A.; GORINI, F.; HELENA, S.; SIQUEIRA, G. DE. **Biblioteca Digital: Tecelagem e malharia**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 1998.

PIRES, C. et al. **Beneficiamento têxtil**. 1 ed. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2015.

PRADO, M. V. **Brasil Têxtil 2019: Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. São Paulo: IEMI (Inteligência de Mercado), ABIT e Senai CETIQT, 2019.

RAHMAN, R. O. A.; HUNG, Y.-T. Application of ionizing radiation in wastewater treatment: An overview. **Water**, v. 12, n. 1, p. 16, 2020.

RAMOS, M. D. N.; CLAUDIO, C. C.; REZENDE, P. H. V.; CABRAL, L. P.; SANTOS, L. A.; COSTA, G. G.; MESQUITA, P. L.; AGUIAR, A. Critical analysis of the characteristics of industrial effluents from the textile sector in Brazil. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 4, p. 913–929, 2020.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Radiation induced degradation of dyes—An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 6–16, 2009.

ROSA, J. M. et al. Reactive Blue 21 Exhaustion Degree Investigated Using the Surface Response Methodology as an Auxiliary Tool in Cotton Dyeing. **Journal of Natural Fibers**, v. 18, n. 4, p. 520–530, 2021.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; GAMARRA, F. M. C.; SANTANA, J. C. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 119012, 2020.

ROSA, J. M.; GARCIA, V. S. G.; BOIANI, N. F.; MELO, C. G.; PEREIRA, M. C. C.; BORRELY, S. I. Toxicity and environmental impacts approached in the dyeing of polyamide, polyester and cotton knits. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102973, 2019.

ROSA, D. S.; SILVA, L. A.; WALTRICK, S A. M. VIBRIO FISCHERI : Uma abordagem prática através da Biotecnologia. **Revista Maiêutica**, v. 4, n. 1, p. 15–20, 2016.

ROSA, J. M.; FILETI, A. M. F.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: The continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 60–65, 2015.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C.; CAMPOS ARAUJO, M. DE; MING, W. C.; TRINDADE, N. Development of colors with sustainability: A comparative study between dyeing of cotton with reactive and vat dyestuffs. **Textile Research Journal**, v. 84, n. 10, p. 1009–1017, 2014.

ROSA, J. M. **Efluentes no beneficiamento têxtil: reutilização do efluente têxtil tratado via fotocatalise homogênea uv/h 2 o 2 no tingimento de tecidos 100% algodão**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, 2013.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. 5. ed. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SAN, V.; SPOANN, V.; SCHMIDT, J. Industrial pollution load assessment in Phnom Penh, Cambodia using an industrial pollution projection system. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 990–999, 2018.

SANDIN, G.; PETERS, G. M. Environmental impact of textile reuse and recycling – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 353–365, 2018.

SANTANA, R. M. DA R. **Tratamento de corantes têxteis através de processos fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

SARABIA, L. A.; ORTIZ, M. C. 1.12 - Response Surface Methodology. **Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis**, v. 1, p. 345–390, 2009.

SCOTT, B. R. **Radiation Toxicology, Ionizing and Nonionizing**, 2014. (Nota técnica).  
SHAHBANDEH, M. **Leading cotton producing countries worldwide in 2019/2020**.  
Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263055/cotton-production-worldwide-by-top-countries/>>.

SHAIKH, M. A. Water conservation in textile industry. **Pakistan Textile Journal**, v. 58, n. 11, p. 48–51, 2009.

SHORE, J.; BALDWINSON, T. M. **Colorants and Auxiliaries**. Manchester: Society of Dyers and Colourists, v. 2, 2002.

SILVA, B. B.; CUSTÓDIO, V.; PESSOA, E.; COIMBRA, J. L.; NEUMAN, V.; JACUBAVICIUS, C.; FADINI, R.; SILVA, S. S.; RODRIGUES, V. B.; ROSA, J. M.: Processos Produtivos Têxteis III. In: **Apostila do Curso Técnico Têxtil**. 4 ed. São Paulo: Escola SENAI Francisco Matarazzo, 313 p., 2011.

SILVA, B. B.; BEZERRA, R. N.; ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C. C. Influência da estiragem mecânica nas propriedades físico-químicas de multifilamentos de poliamida 6. **Química Têxtil**, v. 112, p. 36–42, 2013.

SILVA, M. C. et al. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, p. 9–14, 2012.

SOHRABI, M. R.; MOGHRI, M.; FARD MASOUMI, H. R.; AMIRI, S.; MOOSAVI, N. Optimization of Reactive Blue 21 removal by Nanoscale Zero-Valent Iron using response surface methodology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 518–525, 2016.

SOLER, C. R.; XAVIER, C. R. Tratamento de efluente de indústria têxtil por reator biológico com leito móvel. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 38, p. 21–30, 2015.

SWALLOW, A. J. **Radiation Chemistry of Organic Compounds**. 1 ed. Oxford: Pergamon Press, v. 2, 1960.

SWATI, S. S.; FARUQUI, A. N. Investigation on ecological parameters and COD minimization of textile effluent generated after dyeing with mono and bi-functional reactive dyes. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 165–173, 2018.

TEXCOMS TEXTILE SOLUTIONS. **Textile Fibres : Textile Technology Knowledge**

**Series 1**, 2019. Disponível em: <<https://www.texcoms.com/wp-content/uploads/2019/06/Textile-Fibres.pdf>>

TEXCONTROL. **Perspirômetro**. Disponível em: <<https://texcontrol.com.br/produto/perspirometro-tc-270/>>.

TOWNSEND, T. **Natural Fibres and the World Economy**. Disponível em: <[http://dnfi.org/abaca/natural-fibres-and-the-world-economy\\_1778/](http://dnfi.org/abaca/natural-fibres-and-the-world-economy_1778/)>.

TOWNSEND, T. 1B - World natural fibre production and employment. In: **Handbook of Natural Fibres: Second Edition**. [s.l.] Elsevier Ltd, v. 1, p. 15–36, 2020.

VAHDAT, A.; BAHRAMI, S. H.; ARAMI, M.; BAHJAT, A.; TABAKH, F.; KHAIRKHAH, M. Decoloration and mineralization of reactive dyes using electron beam irradiation, Part I: Effect of the dye structure, concentration and absorbed dose (single, binary and ternary systems). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 7, p. 851–856, 2012.

VAHDAT, A.; BAHRAMI, S. H.; ARAMI, M.; MOTAHARI, A. Decomposition and decoloration of a direct dye by electron beam radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 33–35, 2010.

VANAAMUDAN, A.; CHAVADA, B.; PADMAJA, P. Adsorption of reactive blue 21 and reactive red 141 from aqueous solutions onto hydrotalcite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2617–2627, 2016.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

WANG, M.; YANG, R.; WANG, W.; SHEN, Z.; BIAN, S.; ZHU, Z. Radiation-induced decomposition and decoloration of reactive dyes in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, n. 2, p. 286–291, 2006.

WRG. **2030 Water Resources Group - Charting Our Water Future: economic frameworks to inform decision-making**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.2030wrg.org/charting-our-water-future-economic-frameworks-inform-decision-making/>>.

YOUSEF, S.; TATARANTS, M.; TICHONOVAS, M.; SARWAR, Z.; JONUŠKIENĖ, I.; KLIUCININKAS, L. A new strategy for using textile waste as a sustainable source of recovered cotton. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, p. 359–369, 2019.

YUSUF, M. **Handbook of Textile Effluent Remediation**. Singapore: Pan Stanford, 2018.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações**. 3. ed. São Carlos: Rima, 2014.

ZDHC. **Zero Discharge of Hazardous Chemicals - Technical Industry Guide**, 130 p., 2021. Disponível em: <<https://www.roadmaptozero.com/process>>.

ZDHC. **Zero Discharge of Hazardous Chemicals - Manufacturing Restricted Substances List (MRSL)**, 12 p., 2021.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 3 ed. Küssnacht: Wiley VCH, 2003.

ZUCKER, E. **Acute toxicity test for freshwater invertebrates Hazard evaluation division, standard evaluation procedure**. EPA-540/9-85-006, 1985.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,  
associada  
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela  
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do  
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**