

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

MARIA ELIZA NAGEL HASSEMER

**OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA - UV/H₂O₂ - PARA DEGRADAÇÃO DE
POLUENTES EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Co-orientadora: Prof^ª. Maria Teresa S. P. de Amorim, Dra.

Florianópolis
Abril - 2006

AGRADECIMENTOS

Na concretização deste trabalho, muitas pessoas contribuíram e influenciaram direta ou indiretamente. Não sendo possível nomear a todos, deixo aqui a minha sincera gratidão, reconhecendo que esse apoio foi fundamental e extremamente valioso. Um agradecimento especial:

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela oportunidade concedida.

Ao orientador Professor Doutor Flávio Rubens Lapolli, por todo apoio e amizade.

À co-orientadora Professora Doutora Maria Teresa S. P. de Amorim, pela orientação científica prestada aos estudos realizados em Portugal, como também pelo apoio durante a realização de todo o trabalho. Pela serenidade e amizade a mim dedicada.

Ao meu filho Gustavo, pelo companheirismo em Portugal. Ao meu marido Wilson e meu filho Leonardo, pela colaboração e compreensão, sobretudo na ausência.

À Universidade do Minho, departamento de Engenharia Têxtil, em especial à Engenheira Virgínia Pinto, pela amizade e apoio técnico no Laboratório de Química e Ambiente.

Aos colegas Luís Alexandre da Rocha e Ana Paula N. Gomes, pelo auxílio na montagem do reator e nas análises em laboratório.

À colega Rosane H. de Campos, pela amizade, companheirismo e auxílio nas análises no Dionex.

À Josiane Ferreira de Souza (coordenadora de gestão ambiental da indústria têxtil que cedeu o efluente para o estudo) e aos diretores da empresa, pelo apoio.

Aos Professores Doutores Rejane Helena da Costa e Paulo Belli Filho, pelo apoio ao cederem o espaço físico onde foi montado o piloto para a realização dos ensaios.

Ao LIMA, pelos equipamentos e apoio na realização das análises, e pela colaboração das funcionárias Arlete e Eliane.

À CAPES, pelas bolsas de Doutorado e de Doutorado Sanduíche.

ÍNDICE

RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO 1 – Considerações Iniciais	
<hr/>	
1.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO GERAL.....	1
1.2 HIPÓTESES FORMULADAS.....	3
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica	
<hr/>	
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL.....	4
2.1.1 Importância do Setor na Economia Brasileira.....	4
2.1.2 Participação do Brasil no Mercado Mundial de Têxteis.....	5
2.1.3 A Indústria Têxtil em Santa Catarina.....	5
2.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEU PROCESSO	6
2.2.1 Efluentes Têxteis.....	7
2.2.2 Os Corantes.....	8
2.2.3 Os Corantes e a Poluição Orgânica.....	14
2.2.4 Produtos Auxiliares.....	16
2.2.5 Toxicidade do Efluente Têxtil.....	20
2.2.5.1 Testes de Toxicidade.....	21
2.2.6 Metais Pesados no Efluente Têxtil.....	21
2.3 REMOÇÃO DA COR.....	22
2.3.1 Remoção da Cor por Adsorção.....	23
2.3.2 Remoção da Cor por Coagulação-Floculação.....	23
2.3.3 Remoção da Cor por Membranas.....	24
2.3.4 Remoção da Cor por Ozonização.....	25
2.3.5 Remoção da cor por Biodegradação.....	26
2.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE O TRATAMENTO DOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	28
2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	30
2.5.1 Áreas e Etapa de Aplicação.....	32
2.5.2 Oxidação Fotoquímica.....	32
2.5.3 Fotocatálise Homogênea e Heterogênea.....	33
2.5.4 Processos de Degradação Foto-Oxidativos.	35
2.5.4.1 Processo TiO ₂ /UV-Vis.....	36
2.5.4.2 Processo O ₃ /UV.....	39
2.5.4.3 Processo O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	41
2.5.4.4 Processo UV/H ₂ O ₂	42
2.5.4.5 Processo Foto-Fenton.....	46
2.5.5 Cinética de Descoloração no Processo H ₂ O ₂ /UV.....	49
2.6 PRINCÍPIOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	49
2.6.1 Radiação Eletromagnética.....	49
2.6.2 Luz e Radiação Ultravioleta.....	51
2.6.3 Lâmpadas UV.....	53
2.7 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	54
CAPÍTULO 3 – Oxidação Fotoquímica em Efluentes Sintético e Industrial	
<hr/>	
3.1 OBJETIVOS.....	58
3.2 METODOLOGIA.....	58
3.2.1 Reator Fotoquímico.....	58

3.2.2 Procedimento Experimental.....	61
3.2.2.1 Efluente Têxtil Sintético.....	62
3.2.2.2 Efluente Industrial.....	63
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
3.3.1 Efluente Têxtil Sintético.....	63
3.3.1.1 Diluição 1:10.....	66
3.3.1.2 Diluição 1:5.....	76
3.3.1.3 Diluição 1:3.....	81
3.3.2 Efluente Têxtil Industrial.....	86
3.3.2.1 Efluente A.....	86
3.3.2.2 Efluente B.....	91
3.4 CONCLUSÕES.....	95

CAPÍTULO 4 – Oxidação Fotoquímica em Efluentes Industriais (Bruto e Após Tratamento Biológico)

4.1 OBJETIVOS.....	97
4.2 METODOLOGIA.....	97
4.2.1 Reator Fotoquímico.....	98
4.2.2 Procedimento Experimental.....	99
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	103
4.3.1 Efluente bruto.....	103
4.3.2 Efluente após tratamento biológico.....	123
4.3.3 Análises Toxicológicas.....	133
4.3.4 Análise de Metais.....	135
4.4 CONCLUSÕES.....	136

CAPÍTULO 5 – Conclusões Gerais e Recomendações 138

BIBLIOGRAFIA.....140

ANEXOS.....146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas típicas de alguns corantes utilizados na indústria têxtil.....	9
Figura 2: Interação dos corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil	11
Figura 3: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante	12
Figura 4: Exemplos de oxidação direta com ozônio.....	25
Figura 5: Reações de decomposição de ozônio formando espécies radicalares.....	26
Figura 6: Reações iniciadas pelo radical hidroxila.....	26
Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de oxidação fotoquímica em suspensões de partículas semicondutoras de dióxido de titânio, TiO ₂	37
Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de oxidação fotoquímica em sistemas UV/H ₂ O ₂	43
Figura 9: Espectro eletromagnético.....	50
Figura 10: Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético	51
Figura 11: Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda.....	53
Figura 12: Reator fotoquímico utilizado nos experimentos.....	60
Figura 13: Piloto – sistemas de segurança, circulação e refrigeração.....	61
Figura 14: Absorbâncias nas faixas UV e Visível do efluente sintético em função do tempo de irradiação UV.....	64
Figura 15: Espectro de absorção do efluente sintético e das diluições testadas	65
Figura 16: Espectro de absorção na fotoirradiação do efluente sintético na diluição 1:10, em diferentes tempos de irradiação UV	67
Figura 17: Remoção da cor nas faixas de maior absorção do efluente, na diluição 1:10	67
Figura 18: Cubetas com amostras do efluente diluído 1:10 e com 3, 6, 9, 15, 30 e 60 minutos de irradiação UV, respectivamente	68
Figura 19: Redução das absorbâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , pH 11, diluição 1:10	68
Figura 20: Redução das absorbâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , pH 7, diluição 1:10	69
Figura 21: Redução das absorbâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , pH 3, diluição 1:10	69
Figura 22: Degradação da cor (620 nm) em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:10	70
Figura 23: Remoção da cor (620 nm) em função da concentração de H ₂ O ₂ e pH, nos primeiros 6 min de irradiação UV, diluição 1:10	71
Figura 24: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:10	72
Figura 25: Redução das absorbâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:10, pHs 11, 7 e 3	74
Figura 26: Evolução do pH em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:10, pHs 11, 7 e 3	75
Figura 27: Alcalinidade após uma hora de tratamento em função do pH e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:10, pHs 11 e 7	76
Figura 28: Cubetas com amostras do efluente diluído 1:5 e com 9, 15, 30, 60 e 90 minutos de irradiação UV, respectivamente	77
Figura 29: Redução das absorbâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:5, pH 11	77
Figura 30: Eficiência de remoção da cor (620 nm) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:5, pH 11	78
Figura 31: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:5, pH 11	79
Figura 32: Redução das absorbâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:5, pH 11	80

Figura 33: pH e alcalinidade em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , dil 1:5, pH 11.....	80
Figura 34: Redução das absorvâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:3, pH 11	81
Figura 35: Eficiência de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ para a diluição 1:3, pH 11	82
Figura 36: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:3, pH 11	82
Figura 37: Redução das absorvâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:3, pH 11	83
Figura 38: pH e alcalinidade em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , diluição 1:3, pH 11	84
Figura 39: Absorvâncias nas faixas UV e Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente industrial A	86
Figura 40: Espectro de absorção do efluente A em função do tempo de irradiação UV, diluição 1:10	86
Figura 41: Absorvâncias em 596 nm em função do tempo de irradiação UV, e eficiência de remoção de cor após 60 min de irradiação, nas diluições testadas e com 45 mgH ₂ O ₂ /L	88
Figura 42: Cubetas com resultados dos ensaios na diluição 1:50: (1) - efluente, 9, 15, 30, 60 e 90 min UV; (2) - efluente, 3, 9, 15, 30 e 60 min de UV com 45 mgH ₂ O ₂ /L.....	88
Figura 43: Absorvâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e diluições estudadas.....	89
Figura 44: Evolução do pH em função do tempo de irradiação UV nas diluições testadas e com 45 mgH ₂ O ₂ /L	89
Figura 45: Resultados da condutividade e alcalinidade nas diluições testadas e com 45 mg/L de H ₂ O ₂ , após uma hora de irradiação UV.....	90
Figura 46: Absorvâncias nas faixas UV e Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente industrial B	92
Figura 47: Absorvância em 596 nm (cor) em função do tempo de irradiação UV e concentrações de peróxido de hidrogênio	92
Figura 48: Absorvâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de peróxido de hidrogênio	93
Figura 49: Evolução do pH durante o processo em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , condutividade e alcalinidade após uma hora de tratamento nas diferentes concentrações de H ₂ O ₂ testadas	94
Figura 50: Sistema piloto utilizado nos experimentos e detalhe do tubo de quartzo com a lâmpada.....	99
Figura 51: Absorvâncias nas faixas UV/Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente bruto.....	104
Figura 52: Redução das absorvâncias em 620 nm (cor) em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H ₂ O ₂	105
Figura 53: Aspectos visuais de resultados de ensaios a pH 10: (1) - 350 mgH ₂ O ₂ /L (efluente, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de irradiação.); (2) - 1000 mgH ₂ O ₂ /L (efluente, efluente + peróxido e 120 minutos de irradiação).....	107
Figura 54: Espectro de absorção na fotoirradiação do efluente bruto, em diferentes tempos de irradiação UV, com 350 e 1000 mgH ₂ O ₂ /L, pH 10.....	107
Figura 55: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , pHs 10 e 7.....	108
Figura 56: Redução das absorvâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , pHs 10, 7 e 3.....	110
Figura 57: Evolução do pH em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	111
Figura 58: Evolução da condutividade em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H ₂ O ₂	112

Figura 59: Alcalinidade após duas de irradiação UV em função do pH e concentração de H ₂ O ₂	112
Figura 60: Evolução da turbidez em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H ₂ O ₂	113
Figura 61: SST após duas de irradiação UV em função do pH e concentração de H ₂ O ₂	114
Figura 62: DQO após duas horas de irradiação UV em função do pH e concentração de H ₂ O ₂	115
Figura 63: Evolução do COT em função do pH, tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ ..	116
Figura 64: Quantificação iônica das amostras após 120 minutos de tratamento fotoquímico, em função da concentração de H ₂ O ₂ , pHs 10, 7 e 3.....	118
Figura 65: Absorbâncias nas faixas UV/Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente após tratamento biológico.....	124
Figura 66: Redução da absorbância em 511 nm (cor) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	124
Figura 67: Aspecto visual dos ensaios: (1) - 250 mgH ₂ O ₂ /L (efluente, 15, 30, 45 e 60 minutos de irradiação UV); (2) - 500 mgH ₂ O ₂ /L (efluente e 60 minutos de irradiação UV).....	125
Figura 68: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de degradação da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	126
Figura 69: Redução da absorbância em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	127
Figura 70: pH e condutividade em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂ , e alcalinidade após uma hora de tratamento.....	128
Figura 71: Evolução da turbidez em função do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	128
Figura 72: Redução do COT com 30 e 60 minutos de irradiação UV e suas eficiências, em função da concentração de H ₂ O ₂	129
Figura 73: Redução da DQO e eficiência de remoção após uma hora de irradiação UV em função da concentração de H ₂ O ₂	130
Figura 74: Redução dos SST e eficiência de remoção após uma hora de tratamento em função da concentração de H ₂ O ₂	131
Figura 75: Quantificação iônica das amostras após uma hora de tratamento fotoquímico, em função da concentração de H ₂ O ₂	132

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Receita bruta e empregos gerados pelo setor têxtil no Brasil.....	4
Tabela 2: Cenário mundial de produção têxtil.....	5
Tabela 3: Percentagem de corante fixado e descarregado no efluente de acordo com o tipo de fibra e classe de corante.....	10
Tabela 4: Carga poluente das águas residuais das indústrias têxteis.....	16
Tabela 5: Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações.....	17
Tabela 6: Poluentes associados ao tingimento têxtil por classe de corante.....	19
Tabela 7: Metais pesados e sua fonte de contaminação.....	22
Tabela 8: Características de alguns processos de separação por membrana com aplicações industriais.....	24
Tabela 9: Áreas de aplicação dos processos de oxidação avançada.....	32
Tabela 10: Sistemas fotoquímicos homogêneos e heterogêneos utilizados nos POAs.....	35
Tabela 11: Padrões de lançamento segundo CONAMA 357/2005 e Decreto Estadual 14.250/81.....	56
Tabela 12: Composição do efluente têxtil sintético.....	62
Tabela 13: Características do efluente têxtil sintético.....	64
Tabela 14: Características do efluente têxtil na diluição 1:10.....	66
Tabela 15: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H ₂ O ₂ testadas, diluição 1:10, pHs 11, 7 e 3.....	73
Tabela 16: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H ₂ O ₂ testadas, diluição 1:5, pH 11.....	79
Tabela 17: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H ₂ O ₂ testadas, diluição 1:3, pH 11.....	83
Tabela 18: Principais resultados obtidos nos ensaios realizados com efluente sintético.....	85
Tabela 19: Características do efluente A.....	86
Tabela 20: Principais resultados obtidos nos ensaios realizados com o efluente industrial A, nas diluições testadas e com 45 mg/L de peróxido.....	90
Tabela 21: Características do efluente B.....	91
Tabela 22: Resultados obtidos nos ensaios realizados com o efluente industrial B, em relação à remoção de cor e dos compostos aromáticos.....	94
Tabela 23: Características do efluente têxtil bruto.....	103
Tabela 24: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H ₂ O ₂ testadas, pH 10 e 7.....	108
Tabela 25: Resultados ANOVA ($\alpha=0,05$) indicando em destaque os tratamentos que apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos ($p < \alpha$).....	126
Tabela 26: Resultados obtidos nos ensaios com efluente bruto em pH 10.....	121
Tabela 27: Resultados obtidos nos ensaios com efluente bruto em pH 7.....	122
Tabela 28: Características do efluente após o tratamento biológico.....	123
Tabela 29: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H ₂ O ₂ testadas.....	121
Tabela 30: Resultados obtidos nos ensaios com efluente após o tratamento biológico.....	133
Tabela 31: Resultados dos ensaios de Toxicidade Aguda.....	134
Tabela 32: Resultados dos testes de Mutagenicidade.....	134
Tabela 33: Resultados das análises de metais.....	136

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOX – Compostos Organohalogenados Adsorvíveis
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP
CO₂ – Dióxido de Carbono
COT – Carbono Orgânico Total
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
EDTA – *Ethylene Diamine TetrAcetic acid*
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
e⁻_{bc} – Elétron da banda de condução
E° – Poder oxidante
FD – Fator de Diluição
h⁺_{bv} – Lacuna da banda de valência
H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio
HRH – Radicais Orgânicos
k' – Constante de velocidade
Ka – Constante de acidez
Log – Logarítimo
LN – Logarítimo Natural
N – Nitrogênio
NPPOX – Halogenados Orgânicos Dissolvidos Não Purgável
NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez
O₃ – Ozônio
OD – Oxigênio Dissolvido
OH• - Radical Hidroxila
P – Fósforo
p – probabilidade
pH – Potencial Hidrogeniônico
ppb – partes por bilhão
ppm – partes por milhão
THM – Trihalometano

POA – Processo de Oxidação Avançada

SST – Sólidos Suspensos Totais

TiO₂ – Dióxido de Titânio

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

VUV – *Vacuum Ultraviolet*

W – Watt

λ – Comprimento de Onda

RESUMO

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial, e assume papel relevante entre as indústrias geradoras de efluentes de matriz complexa e de elevado potencial poluidor. Esses efluentes contêm elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores. Numerosas operações são necessárias a fim de dar ao tecido o máximo de propriedades, gerando assim, em cada etapa, diferentes despejos. Como as leis ambientais estão se tornando cada vez mais severas, tecnologias e meios de descoloração e mineralização cada vez mais eficientes são necessários. Muitos processos utilizados apenas transferem os poluentes de uma fase para outra em vez de eliminá-los do efluente. Portanto, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou eliminação destes compostos como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que podem transformar substâncias persistentes e dificilmente elimináveis, em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis e muitas vezes à total mineralização. O presente trabalho tem como objetivo geral a degradação da cor e de compostos poluentes encontrados no efluente têxtil através da Oxidação Avançada, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante e a radiação ultravioleta como agente ativador. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, realizada no Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, Portugal, os trabalhos foram realizados com efluente sintético, preparado em laboratório com três corantes reativos e o reator fotoquímico utilizava uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, de 150 W. O tempo médio de irradiação UV nos ensaios foi de 60 minutos, e amostras foram retiradas em tempos definidos para análise. Os ensaios foram realizados em amostras com diferentes pHs (11, 7 e 3) em várias diluições (1:10, 1:5 e 1:3), e utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (45, 30 e 15 mg/L). Os resultados mostraram uma remoção da cor superior a 90% depois de apenas 10 minutos de irradiação, para todas as concentrações de H₂O₂ testadas a pH 11 na diluição 1:10. Nesta diluição, uma remoção dos aromáticos de mais de 70% foi alcançada com 30 minutos de tratamento utilizando-se 45 mgH₂O₂/L em todos os pHs testados. A segunda etapa do trabalho, realizada no Laboratório de Reuso de Águas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, foi realizada com efluente industrial (bruto e após tratamento biológico) em um reator fotoquímico com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 250 W. Os ensaios com o efluente bruto foram realizados em amostras com diferentes pHs (10, 7 e 3) em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (1000, 750, 500, 350 e 250 mg/L). O tempo de irradiação UV nos ensaios foi de duas horas e amostras foram retiradas em diferentes tempos para realização das análises. Os ensaios com efluente após o tratamento biológico foi realizado sem modificação do pH, que era em torno de 7 e foram testadas concentrações de peróxido de 100, 150, 200, 250, 350 e 500 mg/L. A duração dos ensaios foi de uma hora e amostras eram retiradas em tempos definidos para realização das análises. Os resultados apresentaram para o efluente bruto após duas horas de tratamento, a pH 7 e utilizando-se 1000 mgH₂O₂/L, remoções de 68% para a cor, 88% para os aromáticos, 32% para a turbidez, 71% para os SST, 66% para a DQO e 72% para o COT. Para o efluente após o tratamento biológico, utilizando-se apenas 250 mgH₂O₂/L, foram obtidos após uma hora de tratamento remoções de 96% para a cor, 84% para os aromáticos, 56% para o COT, 33% para a DQO e 90% para os SST. O processo UV/H₂O₂ mostrou ser efetivo no tratamento de efluentes da indústria têxtil, com a grande vantagem da não geração de lodo durante o processo.

Palavras - chave: efluente têxtil, radiação UV, peróxido de hidrogênio, radical hidroxila, corantes

ABSTRACT

The textile sector is one of the most traditional industrial segments and plays an important role among complex industries that generate effluents and have a substantial polluting potential. These effluents have a high organic content, intense coloration and chemical compounds toxic to humans and the environment. The processes and discharges generated by the textile industry changes according to the development of new reactants, processes and techniques, and also to the demand for other textiles and colors. Numerous operations are necessary in order to give the textile adequate properties, generating thus different discharges at each process step. Once environmental laws are becoming more and more strict, more efficient de-dyeing and mineralization technologies become more necessary. Many utilized processes just transfer the pollutants from one physical state to another, instead of eliminating the effluent. Therefore, there is the need to find out new technologies for degradation and elimination of these compounds, such as Advanced Oxidative Processes (AOP), which can transform substances that are persistent and difficult to eliminate into environmental friendly and biodegradable and, many times, completely mineralize them. This work aims the degradation of color and pollutant compounds present in textiles effluent, by means of the Advanced Oxidation, using hydrogen peroxide as oxidant agent and ultraviolet radiation as activating agent. This work was divided into two parts. The first stage took place at the Department of Textile Engineering of the University of Minho, Portugal, where experiments were done with synthetic effluent, prepared in a lab scale, with three reactive dyes and a photochemical reactor using a medium-pressure mercury vapor lamp, 150 W. The second research stage, which took place at the Laboratory of Water Reuse, at the Department of Environmental and Sanitation Engineering of the Federal University of Santa Catarina, was done by means of an industrial effluent (pre- and post-biological treatment) in a photochemical reactor with a high-pressure mercury vapor lamp, 250W. Tests with raw effluent were done with samples in different pH values (11, 7 and 3) in many hydrogen peroxide concentrations (1000, 750, 500, 350 and 250 mg/L). The UV irradiation time was adjusted to two hours and samples were collected in different time frames in order to make the analysis. The tests with the effluent post-biological treatment were done without changes in the pH value, which was around 7, and peroxide concentrations of 100, 150, 200, 250, 350 and 500 mg/L were tested. The average UV irradiation time during tests was adjusted to 60 minutes, and sampling was made in determined time frames for the analysis. The tests were done in samples in different pH values (11, 7 and 3) in many dilution ranges (1:10, 1:5, 1:3), and using different hydrogen peroxide concentrations (45, 30 and 15 mg/L). The results demonstrate a color removal higher than 90%, after 10 minutes irradiation, for all H₂O₂ concentrations tested in a pH value of 11 and dilution 1:10. Within this dilution range, a removal of aromatic compounds higher than 70% was achieved within 30 minutes treatment, using 45 mg H₂O₂/L in all pH values tested. The tests duration was adjusted to one hour and samples were collected within determined times for the analysis. The results for the raw effluent, after two hours treatment in a pH value of 7 and using 100 mg H₂O₂/L, displayed color removal of 68%, 88% for aromatics, 32% for turbidity, 71% for TSS, 66% for COD and 72% for TOC. Color removals of 96%, 84% for aromatic compounds, 56% for COT, 33% for COD and 90% for TSS were obtained for the final effluent, after one hour biological treatment. The UV/H₂O₂ process proved to be effective on the treatment of effluents on the textile industry, with the advantage of not generating sludge during the process.

Keywords: textile effluent, UV radiation, hydrogen peroxide, hydroxyl radical, dyes

CAPÍTULO 1 – Considerações Iniciais

1.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO GERAL

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais. Com estes ingredientes os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água.

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial. A qualidade da água e do ar são aspectos ambientais associados ao processamento químico-têxtil, sendo caracterizado por uma grande diversidade de tecnologias e processos de fabricação, com recurso a um universo de matérias primas - fibras de origem animal e vegetal, fibras sintéticas, corantes, pigmentos, produtos químicos - e a um elevado consumo de água; está colocado no topo das atividades poluidoras (Guise, 2003).

Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Os efluentes têxteis se caracterizam por serem altamente coloridos devido à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento. Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível até em baixas concentrações (Sarasa *et al.*, 1998).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Kunz *et al.*, 1998).

Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis, como a Radiação Ultravioleta. O potencial efeito sinérgico devido à associação de fontes de radiação UV e

UV-Vis, com adição de químicos oxidantes está contemplado entre as atuais Tecnologias de Oxidação Avançada.

Através dos Processos de Oxidação Avançada (POAs), as possibilidades de aplicação dos processos químicos por oxidação são ampliadas consideravelmente em relação aos procedimentos clássicos. Os POAs podem transformar muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis, em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis ou, pelo menos, em substâncias que possam ser mais facilmente eliminadas por processos físico-químicos convencionais (Figawa, 1997).

Os POAs representam uma área estratégica no que diz respeito ao tratamento de águas residuais contaminadas com compostos sintéticos de elevada toxicidade. A sua inserção na indústria têxtil se justifica pela potencial aplicação em processos integrados, para promoção da biodegradabilidade dos efluentes ou como métodos de refinação final com vista à reutilização da água.

Uma visão moderna com relação a efluentes industriais deve estar baseada não somente no tratamento deste (tecnologias *end of pipe*) e sim na busca constante da minimização de resíduos gerados através de tecnologias limpas, ou seja, o pensamento deve se voltar para a fonte do efluente dentro da fábrica e não somente como resolver o problema após sua geração.

Este trabalho faz parte de uma seqüência de estudos com efluente têxtil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - UFSC, realizados anteriormente por Wolff (1997), Melo Filho (1997), Prim (1998), Barthel (1998), Sales (1999), Alves (2000) e Hassemer (2000), e tem como objetivo principal a degradação fotoquímica de efluentes têxteis por meio da radiação ultravioleta, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante, sendo considerado um Processo de Oxidação Avançada - POA. O trabalho foi dividido em duas etapas e em cada uma delas será apresentado o objetivo, a metodologia utilizada nos ensaios, a discussão dos resultados e a conclusão. Os resultados obtidos na primeira etapa serviram de base para a continuação dos estudos na segunda etapa.

1.2 HIPÓTESES FORMULADAS

A pesquisa foi conduzida sob as seguintes hipóteses:

- 1^a. O processo UV/H₂O₂ é efetivo no tratamento dos efluentes das indústrias têxteis;
- 2^a. A irradiação UV sozinha não promove a degradação dos corantes e outros compostos poluentes encontrados no efluente industrial;
- 3^a. Assim como nos efluentes sintéticos, a cor do efluente industrial é removida em pouco tempo de irradiação UV, enquanto a DQO e COT necessitam de tempos maiores;
- 4^a. Os subprodutos da oxidação podem ser tóxicos.

CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL NO BRASIL

O setor têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial, contando com uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e carro-chefe do desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes, que devem à sua indústria têxtil o papel de destaque que exercem, hoje, no comércio mundial de manufaturas. No Brasil, a sua importância não é menor, tendo desempenhado um papel de grande relevância no processo de desenvolvimento do país.

A indústria têxtil foi implantada no Brasil em caráter industrial após a proclamação da independência, mais precisamente no período que vai de 1844 até o final da 1ª guerra mundial; o processo de industrialização não se deu de imediato, foi lento. Em 1864, o Brasil já tinha uma razoável cultura algodoeira, matéria-prima básica da indústria têxtil, mão de obra abundante e um mercado consumidor em crescimento (IEMI, 2002).

2.1.1 Importância do Setor Têxtil na Economia Brasileira

Com um faturamento total equivalente a 4,4 % do PIB brasileiro (que representa o valor agregado de cada segmento econômico) e empregando cerca de 1,9% da população ativa, certamente este é um setor de grande relevância para a economia do país e com forte impacto social, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1: Receita bruta e empregos gerados pelo setor têxtil no Brasil

Receita Bruta 2001 (US\$ bi)		Empregos 2001 (mil funcionários)	
Têxteis básicos	14,1	Têxteis básicos	332
Confeccionados	21,4	Confeccionados	1.192
Total da cadeia ⁽¹⁾	22,0	Total da cadeia	1.524
PIB Geral	503,3	População Econ. Ativa	81.407
⇒Participação	4,4%	⇒Participação	1,9%

(1) - receita bruta gerada pela indústria da confecção e as receitas estimadas com comercialização de fios, tecidos e aviamentos ao varejo.

Fonte: IEMI, 2002

2.1.2 Participação do Brasil no Mercado Mundial de Têxteis

Como país produtor de artigos têxteis, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial, posicionando-se em 6º lugar na produção de fios, filamentos e tecidos planos, em 2º lugar no que se refere aos tecidos de malha e em 5º lugar em confeccionados, como mostra a Tabela 2, considerando-se as informações fornecidas pelos países membros da ITMF (Internacional Textile Manufacturers Federation).

Tabela 2: Cenário mundial de produção têxtil

Países Produtores	Produção (toneladas)			
	Fios/Filamentos	Tecidos	Malhas	Confeccções ⁽¹⁾
1. EUA	4.949.550	3.467.730	892.398	3.954.787
2. China	4.481.400	5.924.160	n.i.	5.331.744
3. Taiwan	4.074.724	3.186.354 ⁽¹⁾	211.603	1.376321
4. Índia	4.098.390	4.446.715	168.956	3.922.768
5. Coréia do Sul ⁽¹⁾	2.200.000	2.209.483	n.i.	891.665
6. Brasil ⁽²⁾	1.750.331	1.090.710	505.002	1.286.826
7. Paquistão ⁽¹⁾	1.626.664	1.092.518	n.i.	641.716
8. Japão	1.098.473	654.580	111.252	631.490
9. México ⁽¹⁾	1.008.380	1008.437	n.i.	1.111.738
10. Turquia	1.005.000	926.790 ⁽¹⁾	n.i.	785.324
11. Alemanha	589.800	278.000	61.500	415.836
12. Rússia	345.430	339.400	11.500	315.810
Outros ⁽¹⁾	1.454.020	1.291.516	131.330	1.384.786
<i>Total</i>	<i>28.682.162</i>	<i>25.916.393</i>	<i>2.093.541</i>	<i>22.050.810</i>

(1) - estimativa

(2) - em tecidos de malha o Brasil é o 2º maior produtor mundial

n.i. - não identificado

Fonte: (IEMI, 2002)

2.1.3 A Indústria Têxtil em Santa Catarina

O estado de Santa Catarina é o segundo maior pólo têxtil em volume de produção do Brasil, respondendo por aproximadamente 26% do valor da transformação industrial catarinense. O setor é formado por dois grupos, segundo as atividades, dentro das indústrias de transformação (IBGE, 2003; IBGE, 2005):

1. Fabricação de produtos têxteis (7%) – responsável pelo beneficiamento de fibras têxteis naturais, fiação, tecelagem (inclusive fiação e tecelagem), fabricação de artefatos têxteis (incluindo tecelagem), acabamento em fios, tecidos e artigos têxteis para terceiros, fabricação de artefatos têxteis a partir de tecidos (exceto vestuário) e de outros artigos têxteis, fabricação de tecidos e artigos de malha;

2. Confeção de artigos do vestuário e acessórios (19%) – responsável pela confecção de artigos do vestuário, e fabricação de acessórios do vestuário e de segurança profissional (exceto calçados).

No Vale do Itajaí se encontra o maior pólo têxtil da América Latina. A região de Blumenau se destaca como um dos maiores pólos têxteis de malhas e tecidos de cama, mesa e banho. Blumenau é considerada a capital do pólo têxtil catarinense, tido como o segundo maior do mundo, com mais de 120 grandes empresas e um total de 339 unidades. Em Brusque se concentra um grande número de indústrias direcionadas para os tecidos planos. Pode-se afirmar que a história da região se confunde com a própria história da indústria têxtil no Brasil (Carreira , 2006).

Em todo o Estado são mais de 4.500 empresas, empregando 86.000 funcionários. Apresenta um volume de exportação de 11% e um ICMS de 6,7% do volume gerado no Estado (Sintex, 2004).

2.2 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEU PROCESSO

Em termos de produção e de número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. A facilidade de produção é muito grande, desde indústrias com o processamento totalmente automatizado até pequenas instalações artesanais, mas todas consumindo grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (Sanim, 1977).

Os produtos têxteis são derivados da manufatura de fibras que podem ser naturais ou sintéticas. As duas principais fibras naturais (animais ou vegetais) são a lã e o algodão, e as principais fibras sintéticas (polímeros naturais ou sintéticos) incluem o poliéster, o rayon, o nylon, o poliacrílico e as poliamidas.

A diversificação da matéria-prima tem como consequência a geração de uma variedade grande de produtos finais, os quais exigem também muitos produtos auxiliares, além de constantes alterações de ordem operacional (tempo e produtos) no processo têxtil (Carreira, 2006).

Existem diferentes sistemas de produção têxtil. Essa diversidade de sistemas decorre do tipo de produto final que se deseja fabricar. Apesar dessa diversificação, é possível caracterizar o

processo têxtil como um conjunto de operações, o qual pode ser dividido em cinco etapas distintas: beneficiamento (produção das fibras), fiação (produção do fio), tecelagem e malharia (produção do tecido), acabamento (tingimento, amaciamento e/ou estamparia) e a confecção (produção da roupa).

2.2.1 Efluentes Têxteis

É incontestável que a água é o produto auxiliar de maior consumo na indústria têxtil, conseqüentemente um dos produtos mais importantes no processo produtivo. Na produção de tecido de algodão, por exemplo, o consumo de água pode variar de 100 a 300 L/kg de tecido, ressaltando-se que a maior parte deste volume é consumido nos setores de lavagem, alvejamento, tingimento, estampagem e secagem.

Numerosas operações são necessárias a fim de dar ao tecido o máximo de propriedades, gerando assim em cada etapa diferentes despejos. A principal origem dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem, tingimento e acabamento. Dado o grau de variedade de fibras, corantes auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses processos geram efluentes de grande complexidade química. Dependendo da origem, os efluentes apresentam normalmente vazões, cargas orgânicas, condutividade devida aos sais e auxiliares de tingimento adicionados, e cor, elevadas, pH alcalino, com contaminação principalmente na forma solúvel (Vandevivere *et al.*, 1998; Ramos, 2002).

A composição de um efluente misto em uma indústria de processamento têxtil, normalmente apresenta as seguintes características (Bitencourt, 2002):

- Cor intensa, devido a grande quantidade de corantes não fixados.
- Altas temperaturas, devido ao emprego destas, em algumas etapas do processamento.
- Concentração de matéria orgânica equivalente a de esgoto doméstico.
- Grande quantidade de DQO refratária devido a corantes de alta massa molecular.
- Altas concentrações de AOX (Organohalogenados Adsorvíveis), sulfitos e metais pesados encontrados nos alvejantes e halógenos, enxofre ou metal pesado que se encontram presentes muitas vezes nos corantes.

A cor forte é a característica visual mais notória do efluente têxtil; está associada aos corantes, principalmente aos corantes solúveis em água. A coloração é devida à presença dos corantes

que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento e que posteriormente na lavagem, transferem-se para o efluente.

2.2.2 Os Corantes

Os corantes e pigmentos orgânicos podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material, lhe conferem cor. A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. O primeiro corante orgânico sintetizado com técnica mais apurada foi o Mauve, obtido em 1856, por William H. Perkin.

Os corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma em um substrato. As principais características que são desejáveis nos corantes são a de serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, propiciarem um alto grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Essas características essenciais aos corantes somente foram conseguidas com o surgimento dos corantes sintéticos. Atualmente, todos os corantes e pigmentos comerciais são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos orgânicos (Carreira, 2006).

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica e fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (Kunz *et al.*, 2002).

Tendo em vista que corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química - alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais.

Para identificar os mesmos corantes, comercializados com diferentes nomes, utiliza-se o Colour Index (CI), publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos. Os números do Colour Index são atribuídos quando a estrutura química é definida e conhecida.

Exemplo:

Tipo de Corante: Disperso Antraquinona

Nome Sistemático: 1-(2-Hidroxietilamino)-4-metilaminoantraquinona

Nome Comum: Fast Blue FFR

Nomes Comerciais: Altocyl Brilliant-Blue B; Artisil Direct Blue BSQ; Calcosyn Sapphire Blue R; Cibacete Brilliant Blue BG

CI Nome: Disperse Blue 3

CI Número: 61505

Os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com a classe química a que pertence e com as aplicações a que se destinam. Pelo Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações.

A molécula de corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (estruturas aromáticas que absorvem luz visível e que fixam os corantes para dentro das fibras). Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, e são classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácidos, diretos, básicos, de enxofre e reativos. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, que representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis. As principais estruturas químicas cromóforas presentes nos corantes são compostas de grupos, como azo (-N=N-), triazina e ftalocianinas, como também pela antraquinona (C=O) e metano (-CH=). A Figura 1 apresenta a estrutura típica de alguns corantes utilizados na indústria têxtil.

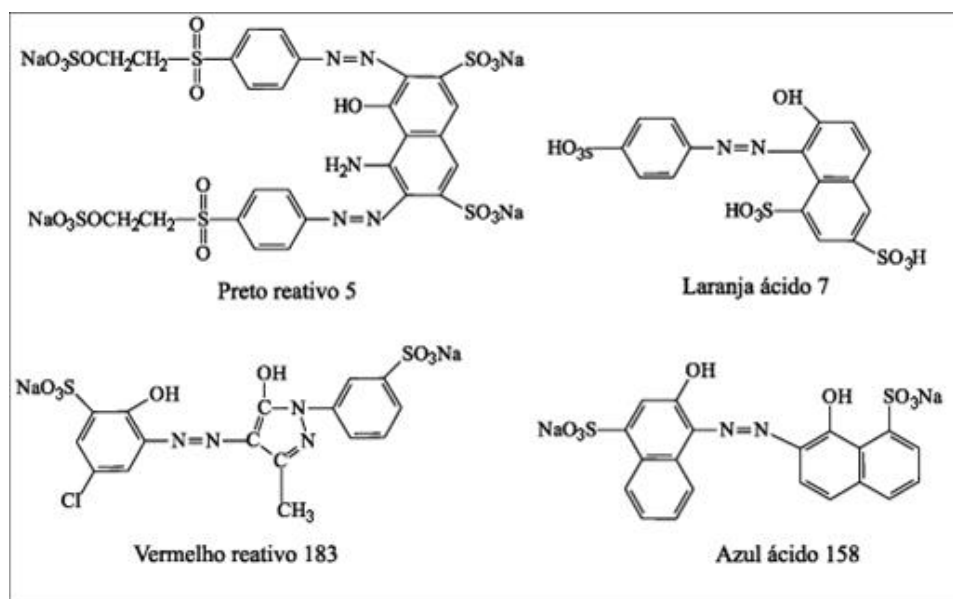


Figura 1: Estruturas típicas de alguns corantes utilizados na indústria têxtil (Almeida *et al.*, 2004)

Os diversos tipos de corantes usados em operações de tingimento e estamparia, de acordo com o tipo de material a ser tingido, possuem características químicas altamente variadas. O mecanismo de fixação de cada corante é condicionado pelas características dos grupos funcionais, da estrutura dos corantes e das propriedades químicas e físicas da fibra a ser tingida. Numa simples operação de tingimento podem ser utilizados diversos tipos de corantes pertencentes a diferentes classes, o que origina uma água residual muito complexa e com grande variabilidade.

Os corantes que não são completamente esgotados nas operações de tingimento, e os não fixados nas fibras removidos pelas lavagens pós tingimento, irão contribuir para a cor e permanecer no efluente final. A concentração de corante presente nos efluentes têxteis proveniente do tingimento e estamparia pode variar de 10 a 25 mg/L, dependendo do tipo de corante e processo utilizado (Ramos, 2002).

Na Tabela 3 encontram-se alguns valores estimados para a percentagem de corante fixado de acordo com o tipo de fibra, para os principais grupos de corantes que apresentam maiores perdas para o efluente.

Tabela 3: Percentagem de corante fixado e descarregado no efluente de acordo com o tipo de fibra e classe de corante

Classe de corante	Tipo de fibra	Grau de fixação (%)	Perdas para o efluente (%)
Ácidos	Poliamida	89 – 95	5 – 20
Diretos	Celulose	70 – 95	5 – 30
Dispersos	Poliéster	90 – 100	0 – 10
Reativos	Celulose	60 – 70	10 – 50
Sulfurosos	Celulose	60 – 90	10 – 40

Fonte: Ramos, 2002

Corantes Reativos

Os corantes reativos são assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra têxtil (Figura 2). Desde o seu aparecimento no mercado, apresentam uma aplicação crescente, atualmente dominam 20-30% do consumo total de corantes. São utilizados principalmente para o tingimento e estamparia de fibras celulósicas como o algodão, viscose, linho, lã e seda. Esses corantes são os mais populares na manufatura têxtil devido principalmente as suas características favoráveis quanto à rapidez na reação de tingimento, solidez, estabilidade química, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. Os corantes reativos constituem a maior classe de corantes, os azóicos,

possuindo uma grande variedade de cores. O maior problema com relação a esses corantes está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil, e a reação do corante com a água. A taxa de fixação do corante varia entre 60 a 90%, portanto, grandes concentrações de corantes não fixados se encontram nos despejos (Martins, 1997; Kunz *et al.*, 2002).

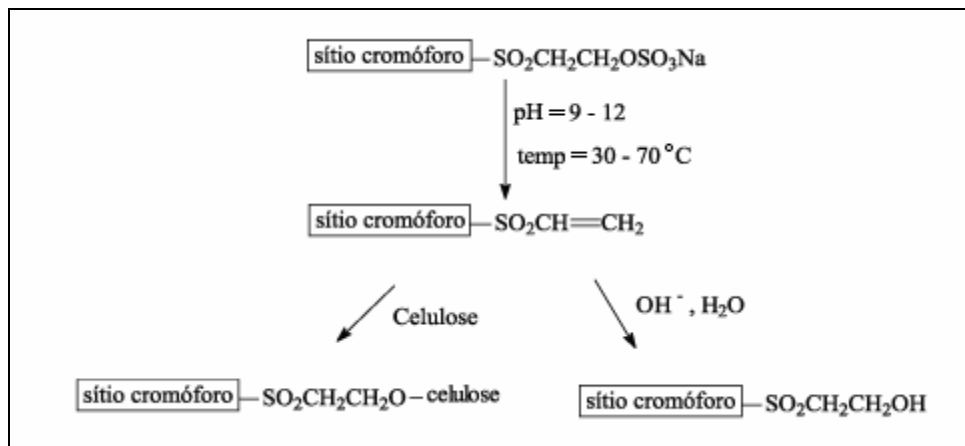


Figura 2: Interação dos corantes reativos do tipo vinil sulfonato com a fibra têxtil (Kunz *et al.*, 2002)

Infelizmente, os processos convencionais de tratamento de despejos têxteis, não removem estes corantes de forma satisfatória. A poluição de corpos d'água com estes corantes provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Corantes Azóicos ou "Azo"

Os corantes azóicos são compostos que apresentam o grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) em sua composição (Figura 3), que se unem principalmente aos grupos benzeno e naftaleno, em alguns casos se unem à heterociclos aromáticos. Os naftóis, corantes mais comuns que possuem a ligação azo, são usados especialmente nas cores vermelho, amarelo e laranja. São empregados em fibras celulósicas, e apresentam grau de difícil remoção no tratamento dos efluentes. A degradação biológica desses corantes é feita em duas etapas: a primeira é anaeróbica para quebra da ligação "azo" do corante; a segunda é aeróbia para decomposição de compostos tóxicos e aminas aromáticas carcinogênicas formadas no processo.

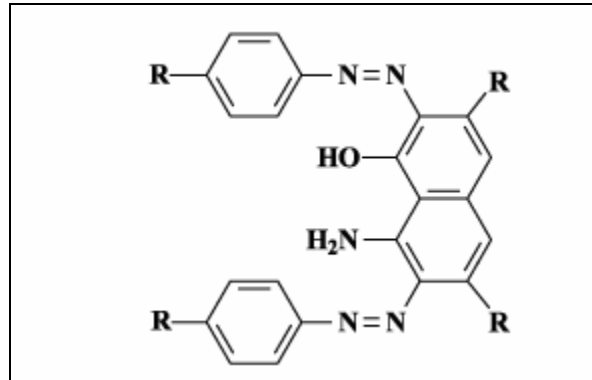


Figura 3: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (Kunz *et al.*, 2002)

Corantes Ácidos

São corantes que têm esse nome, devido à presença em suas moléculas de um ou mais grupos de ácido sulfônico ou outros grupos de ácidos. Contribuem para o baixo pH do efluente com valores entre 3,5 e 6,0. Os mais comuns são: antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, xetonimine, compostos nitro e nitrosos. São corantes aniônicos solúveis na água, aplicados em fibras nitrogenadas tais como: lã, seda, nylon e fibras acrílicas modificadas de banhos neutros ou ácidos.

Corantes Básicos ou Catiônicos

Esses corantes possuem cores brilhantes, porém têm baixa fixação. São empregados basicamente em fibras sintéticas como o acrílico, e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão, seda e lã. Contribuem com despejos alcalinos às estações de tratamento.

Corantes Diretos

Usados sobre fibras celulósicas, são conhecidos como corantes substantivos. A maioria desses corantes pertence às classes di, tri e poli azo. São aplicados em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos, próximos à temperatura de ebulição, nos quais é adicionado cloreto ou sulfato de sódio.

Corantes “Vat” ou Índigo

Obtido de Indigoferal - aplicado há 5000 anos antes da introdução do índigo sintético comercial - é um dos mais antigos corantes conhecidos, obtido de moluscos encontrados nas pedras do Mar Mediterrâneo. A principal característica destes compostos é a presença do grupo cetona ou carbonil (C=O), o qual é reduzido para forma COH. São aplicados principalmente em fibras celulósicas.

Corantes Dispersos

São pigmentos e, portanto, insolúveis. São comumente utilizados no tingimento do polyester, nylon e acrílico; são utilizados nos banhos sob a forma de dispersão aquosa fina. Quase todos os corantes dispersos são aminas primárias, secundárias ou terciárias dos três tipos principais: aminobenzeno, aminoantraquinona e nitrodiarilaminas.

Corantes ao Enxofre

São corantes derivados de ácido tiosulfônico, empregados geralmente para obtenção da cor preta, e utilizado em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável ao efluente, e dificultam a remoção final da cor do mesmo.

Corantes Pré- Metalizados

Esses corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição “orto” em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. São úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

Corantes à Cuba

É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

Corantes Branqueadores

As fibras têxteis no estado bruto por serem compostas primariamente de materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz particularmente na faixa de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido diminuída na

indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta (Guaratini e Zanoni, 2000).

Em relação aos corantes, é importante salientar que muitos contêm metais pesados em sua composição, como por exemplo, alguns corantes ao enxofre que utilizam o dicromato de potássio como oxidante, gerando cromo hexavalente (solúvel em água e muito tóxico) no despejo; outros utilizam um metal pesado no procedimento. Alguns corantes diretos também possuem metais. Através de estudos junto à CETESB, levando em conta a DQO e a eficiência de diversos tipos de corantes, chegou-se a um grau de potencial poluidor para os mesmos, como se segue: 1º - ao Enxofre, 2º - Naftol, 3º - Reativo, 4º - Vat (Índigo), 5º - Direto (Martins, 1997).

As maiores perdas acontecem quando se usam os corantes ao enxofre, os diretos e os reativos. Nas indústrias de Santa Catarina são exatamente estes os tipos mais comumente empregados.

Fatores técnicos e econômicos têm uma importância fundamental no tipo de corante atualmente utilizado na indústria têxtil moderna e exigido pelos consumidores. Cada vez mais este tipo de produto tem de apresentar elevada estabilidade química, elevada solidez à luz, à lavagem, ao ensaboamento, entre outros. Por estas razões, a resistência cada vez maior dos corantes, dificulta a sua degradação e remoção dos efluentes têxteis.

Atualmente existe alguma pressão sobre os fabricantes para desenvolverem corantes que possam ser aplicados utilizando menor quantidade de substâncias químicas auxiliares, especialmente sais, de forma a reduzir os problemas ambientais associados aos efluentes da indústria têxtil (Ramos, 2002).

2.2.3 Os Corantes e a Poluição Orgânica

A qualidade da água e do ar são aspectos ambientais associados ao processamento químico-têxtil. Sendo caracterizado por uma grande diversidade de tecnologias e processos de fabrico, com recurso a um universo de matérias primas - fibras de origem animal e vegetal, fibras

sintéticas, corantes, pigmentos, produtos químicos - e a um elevado consumo de água, está colocado no topo das atividades poluidoras.

Dois fatores são de imediato, indicadores do quanto é poluente a indústria têxtil: o volume de águas residuais gerado e a complexa composição orgânica dos seus efluentes.

A caracterização típica dos efluentes pode ser descrita por vazões e cargas de poluição muito variáveis, ocorrem diferenças de coloração, pH e temperatura, conjugados com valores elevados de DQO e baixa DBO, alguns sais inorgânicos, compostos orgânicos de natureza muito diversa, e por vezes, metais pesados.

Os corantes reativos azo, pelas suas características de brilho e solidez, e por cobrirem um largo espectro de tonalidades, predominam em quase todas as aplicações no processamento têxtil. Nos processos de tingimento, uma grande fração é perdida no efluente devido à hidrólise do corante nos banhos de esgotamento alcalinos. Pela sua importância no mercado, estabilidade químico-biológica e toxicidade, os corantes reativos do tipo azo representam a classe de corantes de referência na maioria dos estudos subordinados a processos de degradação de efluentes têxteis (Robinson *et al.*, 2001).

É notada uma relação proporcional entre a resistência e estabilidade dos corantes azo, e a complexidade de sua estrutura molecular nos processos de biodegradação aeróbios. Contudo, em condições anaeróbias, é bem conhecida a redução por clivagem da ligação no grupo -N=N-, a aminas aromáticas, que são geralmente identificadas como compostos químicos que apresentam em sua estrutura molecular um ou mais anéis aromáticos, que suportam um ou mais substituintes amino. Atualmente se restringe a aplicação de corantes implicados na formação destes produtos (Robinson *et al.*, 2001; Ledakowicz *et al.*, 2001; Pinheiro *et al.*, 2004).

A poluição atmosférica devida à volatilização de compostos orgânicos, aparece nas diferentes fases de tratamento prévio, secagem a 80-230 °C, tingimento, estamparia e acabamentos (Alaton *et al.*, 2002).

Na área do tingimento e na estamparia, são gerados efluentes residuais fortemente coloridos e com contaminação orgânica elevada, devido aos produtos auxiliares que são eliminados em grande percentagem nos banhos de esgotamento, e na lavagem de pastas de estampagem excedentes. Nas operações de pré-tratamento, nomeadamente de fibras naturais como o

algodão e a lã, e nos processos de acabamento químico têxtil, também estão implícitos a emissão de águas residuais com importante contaminação de compostos orgânicos sintéticos.

A carga poluente de efluentes têxteis tem uma DQO média de 1700 mgO₂/L. Os agentes de engomagem, tensoativos, auxiliares de tingimento e ácidos orgânicos perfazem cerca de 89% sobre a DQO total, conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Carga poluente das águas residuais das indústrias têxteis

Grupo de Produto Auxiliar	% sobre a DQO Total
Agentes de Engomagem	57
Molhantes de Detergentes	18
Auxiliares de Tingimento	7
Ácidos Orgânicos	7
Preparação da Fiação	5
Redutores	3
Corantes e Branqueadores Óticos	1
Outros	1

Fonte: Silva Filho, 1994

Em resumo, a cor, a presença de tensoativos, de compostos organohalogenados adsorvíveis em carvão ativado (AOX), e de substâncias orgânicas persistentes e tóxicas, englobam a poluição orgânica das águas residuais têxteis.

A importância da identificação de contaminantes orgânicos em efluentes têxteis pode ser justificada em duas vertentes, a primeira, na caracterização do efluente bruto e na monitorização de sistemas de tratamento e controle de qualidade para descarga ou recirculação de águas residuais, e a segunda, na investigação e desenvolvimento de processos de despoluição, no estudo de mecanismos de reação, identificação e avaliação quantitativa e toxicológica de produtos de degradação.

2.2.4 Produtos Auxiliares

Um produto auxiliar pode ser definido como um químico, formulação ou preparação, que permite que o processo têxtil seja conduzido de forma mais eficiente, preenchendo os requisitos pretendidos no produto final; a sua seleção é função do sistema fibra-corante e do processo em si, a qualidade e o aspecto econômico são fatores relevantes. As funções principais destes produtos consistem em:

- Preparação e/ou melhoria dos artigos têxteis de forma a estarem aptos às condições exigidas nos processos de coloração e acabamento (lavagem, branqueamento, desengomagem, etc.);
- Alteração das condições de absorção dos corantes (penetrante ou retardante da migração dos corantes, efeito de bloqueio ou ação igualizante);
- Efeito estabilizador do meio reacional (por aumento da solubilidade dos corantes, estabilizadores de dispersões ou soluções, espessantes de pastas de estampagem ou banhos de tingimento, emulsioantes, minimizar os efeitos de impurezas, prevenir ou promover oxidações ou reduções, efeito espuma ou anti-espuma);
- Alteração do substrato têxtil (promovendo ou inibindo afinidade para o corante, efeito lubrificante, proteção para determinadas condições dos processos, como a temperatura);
- Promoção da solidez dos tintos e estampados à luz, lavagem, etc.;
- Acabamento propriamente dito, como anti-fogo, hidrófobo, proteção UV, etc.

Na Tabela 5 estão indicados alguns auxiliares e sua aplicação no processamento têxtil.

Tabela 5: Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações

Produto	Aplicação
<i>Carriers:</i> o-fenilfenol, bifenilo, metilnaftaleno, di e triclorobenzeno, tetracloroetileno, salicilato de metilo, benzoato de butilo, derivados de N-alquilftalimida, benzaldeído, ácido benzóico, entre outros.	Tinturaria Estamparia
Hidrocarbonetos alifáticos clorados Tricloroetileno Tetracloroetileno	Agentes de limpeza Solventes usados em lavanderia para remoção de manchas Solventes (estamparia)
Pentaclorofenol	Estamparia Preservante na engomagem e ensimagem Espessante
Fenol	Estamparia em nylon
Dietileno glicol	Estamparia Solvente
Formaldeído	Acabamento com resinas termoendurecíveis Agente de fixação
Querosene	Estamparia com pigmentos Solvente
Acridoamida	Estamparia com pigmentos Agente espessante
Polímeros fluorocarbonados Álcool isopropílico (como agente molhante)	Acabamento químico têxtil Produtos de hidrofobação e oleóforos
Xileno (mistura de isômeros)	Estamparia
Tolueno Butanona	Processos de revestimento com solventes

Fonte: Guise, 2003

Perante a diversidade de produtos, uma classificação sistemática dos auxiliares têxteis é praticamente impossível; quando se refere à sua caracterização são observadas as funções que lhes são atribuídas. É de notar, que alguns compostos podem acumular mais que um desempenho, ou quando aplicados em processos diferentes, proporcionar diferentes funções.

A aplicação destes produtos é prática comum na estamparia e tinturaria. Entre as duas atividades, os objetivos no efeito final dos artigos têxteis diferem, e a introdução de cor nas fibras processa-se segundo tecnologias completamente distintas: uma coloração uniforme é pretendida no tingimento, enquanto que o desenho com uma ou várias cores é obtido na estampagem.

O tingimento pode ser processado em descontínuo por esgotamento, ou em contínuo por foulardagem ou impregnação, ou ainda semi-contínuo, quando após a impregnação, a fixação do corante é realizada por processos descontínuos.

Os processos em descontínuo têm por base a difusão do corante no banho, a absorção superficial e a difusão na fibra, e finalmente a sua fixação. Este movimento até ao interior das fibras, designado por substantividade do corante, depende da temperatura, agitação mecânica e da composição do banho em produtos auxiliares.

No tingimento por impregnação, o têxtil é impregnado com a solução ou dispersão do corante a uma dada concentração no banho sendo posteriormente espremido num *foulard* através dos rolos espremedores. Nos processos contínuos e semi-contínuos, evita-se o esgotamento do banho e pretende-se que ocorra uma repartição uniforme do corante no artigo, promovendo a uniformização do banho nas fibras. Após o processo de tingimento é necessária a eliminação de corante depositado nas fibras por fixar e dos químicos auxiliares excedentes. Desta forma, os tratamentos posteriores de enxaguamento, ensaboamento ou os tratamentos alcalina-redutores, praticados nas lavagens dos artigos tingidos, acrescem aos banhos residuais de impregnação ou de tingimento não completamente esgotados, a respectiva carga poluente. Podem-se correlacionar os tipos de fibras e as classes de corantes utilizadas no tingimento, com a emissão de determinados grupos de poluentes, conforme é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Poluentes associados ao tingimento têxtil por classe de corante

Corante	Descrição	Poluentes	Processo	Fixação (%)	Tipo de fibra
Ácido	compostos aniônicos aplicados em meio ácido aquoso	ácidos orgânicos, corantes por fixar, cor	esgotamento/contínuo	80 – 93	lã, nylon
Básico	compostos catiônicos solúveis em água	corantes por fixar, cor, agentes igualizadores	Esgotamento	97 – 98	acrílica, poliéster
Direto	compostos aniônicos solúveis em água	solventes, corantes por fixar, cor, sais, agentes fixantes catiônicos, surfactantes, agentes igualizadores, produtos de acabamento	esgotamento/contínuo	70 – 95	celulósica, protéinica, poliamida
Disperso	compostos insolúveis em água usados em dispersão aquosa	ácidos orgânicos, carriers, solventes, corantes por fixar, cor, fosfatos, lubrificantes, dispersantes, agentes igualizadores, produtos de acabamento	alta temperatura, esgotamento/contínuo	80 – 92	acrílica, poliéster, acetato e triacetato, poliamida
Reativo	compostos aniônicos solúveis em água (classe mais ampla)	solventes, cor, sais, solução alcalina, corantes por fixar, surfactantes, produtos de acabamento	esgotamento <i>Pad-batch</i> (frio)/contínuo	60 – 90	protéinica, celulósica, poliamida
Sulfuroso	compostos orgânicos contendo enxofre ou sulfureto de sódio	cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, corantes por fixar	esgotamento/contínuo	60 – 70	Celulósica
Cuba	compostos insolúveis em água	cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, corantes por fixar	esgotamento/contínuo	80 – 95	celulósica, protéinica (lã e seda)

Fonte: Guise, 2003

Na estamparia a transferência de cor para o substrato têxtil é efetuada pelos processos ao rolo de cobre, ao quadro automático (quadro plano ou rotativo) e por transferência propriamente dita, seguida pelas operações de lavagem, secagem e fixação.

A estampagem por transferência, difere significativamente dos outros processos: consiste em estampar um motivo sobre um suporte intermediário, sendo transferido para o tecido sob ação do calor (termo-estampagem), em condições controladas de tempo e pressão exercida. Sendo aplicada a pequenas metragens, permite grande variedade de desenhos, é de fácil aplicação e é uma tecnologia de pequeno investimento. Com base na sublimação dos corantes dispersos, é utilizada na estampagem de fibras poliéster.

É possível estampar por transferência segundo processos mais elaborados com recurso a um meio úmido, o que permite a aplicação a qualquer fibra, todavia, sendo necessário proceder a lavagens do tecido pós-estampagem, não tem grande aceitação pois não apresenta vantagens em relação aos processos correntes.

Na estampagem ao rolo de cobre, os motivos são gravados em baixo relevo, num rolo que depois de mergulhar na pasta, é raspado para deixar apenas os sulcos de gravação preenchidos. A transferência da pasta é realizada por ação de pressão. Neste tipo de máquina

pode-se atingir velocidades de produção na ordem de 50 m/min, sendo indicada para produções elevadas.

A estamperia ao quadro automático dispõe de máquinas em que podem ser associados ou alternados os dois processos, rotativo e plano. O processo de estamperia ao quadro plano aplica-se em máquinas planas e a transferência de cor faz-se por meio de réguas de raspagem ou varetas de aço que se deslocam sob ação eletromagnética. Um quadro plano, de forma retangular, consiste basicamente numa tela de fibra sintética, fechada nas zonas onde a pasta de estampagem não deve passar para o artigo têxtil.

2.2.5 Toxicidade do Efluente Têxtil

A toxicidade dos resíduos têxteis é uma das questões mais relevantes no âmbito dos impactos ambientais, tanto para os órgãos ambientais quanto para a própria sociedade. Essa toxicidade é mais relevante quanto mais se faz uso de corantes baseados em metais pesados, enxofre e grupamentos azóicos, além evidentemente, de outros compostos, como os surfactantes, os produtos auxiliares não degradáveis, e outros compostos como fenóis, solventes aromáticos, metileno, cloretos, entre outros.

Entre os diferentes tipos de corantes existentes no mercado, os que apresentam maior toxicidade são os do grupo azo, pois o meio redutor se apresenta como um ambiente propício para a clivagem redutiva nos anéis aromáticos e conseqüente formação de aminas aromáticas com potencial carcinogênico e mutagênico (Pinheiro *et al.*, 2004).

Em contraposição às afirmações anteriores, alguns pesquisadores pregam que a toxicidade dos efluentes têxteis somente existe em altas concentrações de corantes (principalmente os reativos) e de organoclorados (Salem, 1996, apud Carreira, 2006).

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ou refratários), que são compostos que não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações

superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em seres humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (Almeida *et al.*, 2004).

2.2.5.1 Testes de Toxicidade

De uma maneira geral duas abordagens podem ser empregadas na avaliação do risco ao meio ambiente devido à presença de agentes tóxicos presentes em efluentes líquidos: controle através do conhecimento das concentrações de agentes tóxicos e controle do efluente como um todo. O controle do efluente como um todo está baseado no conhecimento das concentrações ambientais do efluente, ou seja, de uma mistura complexa de componentes, e da toxicidade dessa mistura. A enorme gama de fatores e interações em misturas complexas pode ser reduzida a uma única variável, ou seja, a toxicidade da mistura. Caso seja conhecida a toxicidade e as concentrações ambientais da mistura, pode-se realizar uma avaliação do risco que o lançamento do efluente representa para a bióta aquática.

Os testes de toxicidade consistem basicamente na exposição de organismos representativos, sob o ponto de vista ecológico, à concentrações conhecidas do agente tóxico por um período de tempo determinado. A magnitude da resposta desses organismos ao agente é avaliada através de algum efeito sobre os organismos, que tenha também significado ecológico. Neste sentido efeitos sobre funções biológicas fundamentais como reprodução, crescimento, mutagenicidade e morte, afetam diretamente as características das diversas comunidades aquáticas em suas inter-relações recíprocas, e entre elas e o meio ambiente (CETESB, 1992).

2.2.6 Metais Pesados no Efluente Têxtil

A presença dos metais pesados nos efluentes têxteis pode ser atribuída tanto às moléculas de corantes quanto aos produtos auxiliares envolvidos no processo de tingimento ou acabamento. Além disso, deve-se também considerar que a matéria-prima como fibras, fios e tecidos, podem conter resíduos de metais. No caso dos corantes, existe uma classificação à parte, que é a de corantes metalizados e não metalizados.

A Tabela 7 apresenta a relação de alguns metais pesados com a fonte de contaminação no processo fabril.

Tabela 7: Metais pesados e sua fonte de contaminação

Metal	Fonte de contaminação
Arsênio	Fibras e água industrial
Cádmio	Impureza nos sais
Cromo Cobalto Níquel	Corante
Cobre	Corante, água industrial e fibras
Chumbo	Corante e tubulação
Estanho	Produtos do acabamento final
Mercúrio	Corante e impurezas químicas
Titânio	Fibras
Zinco	Corante, impurezas químicas, água industrial e tubulação

Fonte: Carreira, 2006

É importante lembrar que no processo biológico os metais pesados podem inibir a ação dos microrganismos e interferir diretamente no desempenho do processo. Em processos biológicos aeróbios, até certo limite de toxicidade, os microrganismos aeróbios apresentam uma boa capacidade de adsorção de metais.

2.3 REMOÇÃO DA COR

A remoção da cor dos efluentes têxteis é assunto de grande interesse nos últimos anos, não só pela sua visibilidade nos corpos receptores, como também pelo potencial de toxicidade de certos corantes utilizados no processamento têxtil (Arslan *et al.*, 2000).

Como já citado, o problema da cor dos efluentes têxteis está associado ao uso de corantes solúveis em água, como os corantes reativos e ácidos, que são adsorvidos em pequena quantidade, devidos sua baixa fixação sobre as fibras. O restante desses corantes se encontra, portanto, nos efluentes das indústrias. Sua concentração é menor do que muitos outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível mesmo em baixas concentrações (Sarasa *et al.*, 1998).

A combinação da cor e de um grande conteúdo de sólidos suspensos resulta em uma alta turbidez, causando um grande impacto negativo no ambiente aquático devido a sua grande força poluidora.

Existem muitos processos para a descoloração dos efluentes têxteis: redução com hidrossulfito; oxidação com hipoclorito, ozônio, ar úmido, e outros;

coagulação/floculação/decantação com sulfato de alumínio e sais férricos ou com polieletrólitos; processos biológicos; processos com membranas; resinas de intercâmbio iônico; adsorção sobre carvão ativado; radiação ultravioleta; entre outros.

2.3.1 Remoção da Cor por Adsorção

O carvão ativado é o adsorvente mais usado para a remoção da cor dos efluentes têxteis. É bastante efetivo para efluentes que contenham corantes reativos, básicos e ácidos, mas relativamente ineficaz na remoção de alguns corantes como os dispersos, tintas e pigmentos.

As duas formas do carvão ativado são utilizadas no tratamento de efluentes têxteis: granular e em pó. O uso do carvão ativado granular apresenta desvantagem devida sua forma lenta de adsorção ($1 \text{ a } 2 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$), seu custo, e também pelo fato de ser necessário um pré-tratamento quando as concentrações de sólidos suspensos forem maiores que 50 mg/L , pois podem se acumular nos leitos de carvão e reduzir a eficiência da descoloração (Sanim, 1997).

Um outro adsorvente promissor para a remoção de corantes reativos é o “cucurbituril”, que é um produto de condensação cíclica do glycoluril e formaldeídos. Experimentos mostraram sua extraordinária capacidade de adsorção para vários tipos de corantes têxteis (Karcher *et al.*, 1999).

O estudo de alguns agentes alternativos utilizando-se de biomassa como adsorvente também tem despertado atenção recentemente. Alguns artigos têm sido publicados nos últimos anos, utilizando carvão ativado de coco, bambu, casca de eucalipto e quitosana como materiais adsorventes (Kunz *et al.*, 2002).

2.3.2 Remoção da Cor por Coagulação-Floculação

A remoção da cor do efluente têxtil por meio de técnica físico-química acontece em três etapas distintas: coagulação, floculação e separação de líquidos e sólidos.

Coagulação - floculação: a coagulação é conseguida mediante o uso de hidróxido de cálcio e sais metálicos polivalentes como o sulfato férrico, cloreto férrico e sulfato de alumínio. O hidróxido reage com o sal metálico para formar um hidróxido insolúvel, volumoso, sobre o qual se adsorve a cor. Sem dúvida, esses complexos inorgânicos não são totalmente efetivos na remoção da cor residual de certos tipos de corantes (ácidos e reativos), por isso, podem ser

utilizados coagulantes do tipo polieletrólitos, os quais são usados sozinhos ou em combinação com sais metálicos.

Separação de líquidos e sólidos: os flocos são removidos da fase aquosa por um dos seguintes métodos: sedimentação por gravidade, flotação, centrifugação e filtração.

Se a remoção da cor for insuficiente, é resultado de uma fraca floculação devido a certos tipos de corantes como os reativos e ácidos. A remoção da cor é praticamente completa para os corantes de enxofre e dispersos pois coagulam bem e sedimentam facilmente, devido à boa formação e qualidade dos flocos.

Processos físico-químicos sozinhos não podem alcançar resultados satisfatórios, mesmo com a adição de coagulantes que podem aumentar a remoção da cor consideravelmente, além disso, esta alternativa envolve um grande consumo de reagentes e uma substancial produção de lodo. A maioria das indústrias têxteis é equipada com tratamento que combina processos biológico e físico-químico.

2.3.3 Remoção da Cor por Membranas

Esses processos incluem várias técnicas nas quais a pressão é utilizada para passar o efluente por uma membrana semi-permeável.

A utilização de tecnologias de membranas como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (Tabela 8), tem-se tornado muito atrativa devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial. Isto é especialmente interessante ao se analisar as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

Tabela 8: Características de alguns processos de separação por membrana com aplicações industriais

Processo de separação	Pressão aplicada (atm)	Tamanho do poro (nm)	Retido
Microfiltração (MF)	1 – 3	20 – 1000	material em suspensão e bactérias (massa molecular > 500.000)
Ultrafiltração (UF)	2 – 7	5 - 20	colóides e macromoléculas (massa molecular > 5.000)
Nanofiltração (NF)	5 – 20	2 - 5	macromoléculas e sais divalentes
Osmose reversa (OR)	30 – 150	Não detectável	todo material solúvel e em suspensão

Fonte: Kunz *et al.*, 2002

2.3.4 Remoção da Cor por Ozonização

O ozônio é muito efetivo na descoloração de efluentes têxteis porque ele ataca as duplas ligações presentes na estrutura química dos corantes, que estão associadas à cor. O pH e a condutividade praticamente permanecem constantes, enquanto a cor diminui gradualmente durante a ozonização. A remoção da cor de águas altamente coloridas varia em função da dosagem de ozônio e da qualidade do material colorido.

A classe do corante é bastante significativa na determinação do comportamento do ozônio. Para um menor tamanho, a estrutura química, se compacta, pode ter um impacto negativo na taxa de reação. Dosagens razoáveis de ozônio permitem uma boa eficiência na remoção da cor para corantes ácidos, mordentes, catiônicos, diretos, reativos e enxofre. Corantes dispersos e tintas são mais difíceis de se remover, mesmo a altas concentrações de ozônio. Num primeiro momento a ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes, facilitando depois o tratamento posterior (Hassemer, 2000).

A oxidação com ozônio pode ocorrer de duas maneiras: direta ou indireta.

Oxidação direta: por meio deste processo a molécula de ozônio pode reagir diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica (Figura 4). O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer a átomos com densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio.

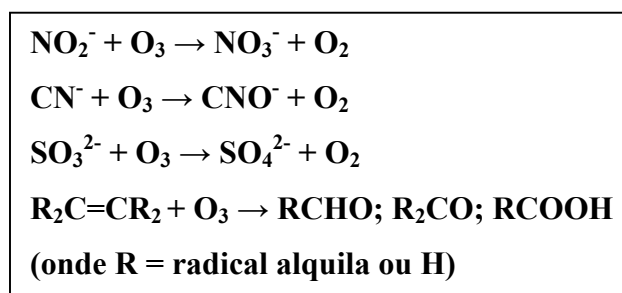


Figura 4: Exemplos de oxidação direta com ozônio (Kunz *et al.*, 2002)

Oxidação indireta: indiretamente o ozônio pode reagir através de reação radicalar (principalmente $\bullet\text{OH}$) que é gerado pela decomposição do ozônio, como mostra a Figura 5. O radical hidroxila pode reagir através de três mecanismos distintos: *i*) abstração de hidrogênio,

ii) transferência de elétrons, e iii) adição radicalar (Figura 6). Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com o ozônio ou outros compostos.

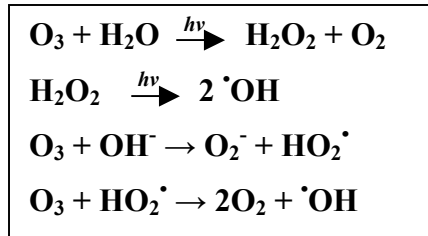


Figura 5: Reações de decomposição de ozônio formando espécies radicalares (Kunz *et al.*, 2002)

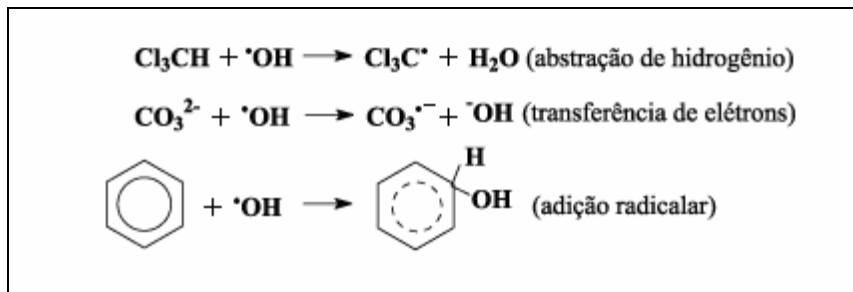


Figura 6: Reações iniciadas pelo radical hidroxila (Kunz *et al.*, 2002)

Para o tratamento de efluente têxtil, portanto, o ozônio se mostra muito atrativo. Geralmente, os cromóforos encontrados nestes efluentes são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas. Estas ligações podem ser rompidas pelo ozônio (direta ou indiretamente) formando moléculas menores descolorindo assim o efluente.

No entanto, um inconveniente muitas vezes encontrado nos estudos de degradação com ozônio é o aumento da toxicidade de alguns intermediários de reação, o que torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade (Kunz *et al.*, 2002), como também a viabilidade econômica do processo, sabendo-se do alto custo da ozonização.

2.3.5 Remoção da Cor por Biodegradação

A grande motivação nos estudos de biodegradação pode ser expressa pela busca contínua de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional. Na prática, isto é muito difícil, principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente.

O *Bacillus subtilis* foi adaptado em meio de cultura artificial com a finalidade de biodegradar corantes do tipo "azo" sob condições anóxicas e constatou-se que, sob estas condições, estas bactérias, que não têm capacidade fermentativa, utilizam o nitrato ou nitrito como aceptor final de elétrons, possibilitando a oxidação biológica de corantes "azo". Partindo desta hipótese, poderá ocorrer o mesmo em sistemas de tratamento biológico por lodos ativados que possuem tanque anóxico. Este fato foi observado na remoção de cor neste tipo de tanque na empresa Santista Têxtil S/A - Unidade de Americana, demonstrando a possibilidade de microrganismos estarem agindo na remoção de cor (Ramos, 2002).

Recentemente têm-se aumentado o interesse nos fungos de decomposição branca, como *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Trametes hirsuta*, *Coriolus versicolor*, *Pycnoporus sanguineus*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Phlebia tremellosa*, *Neurospora crassa* e *Geotrichum candidum*, que têm a capacidade de mineralizar além da lignina, pelo menos parcialmente e em alguns casos completamente, uma variedade de poluentes resistentes à degradação, apresentando como vantagens a sua eficiência mesmo em baixas concentrações e a sua seletividade.

O sistema lignolítico destes fungos é representado principalmente pelas enzimas lignina e manganês peroxidase, as quais são produzidas em meios contendo fontes limitadas de carbono e nitrogênio. Estas enzimas têm a capacidade de despolimerizar a lignina e uma grande variedade de outros compostos.

Especialmente para efluentes têxteis, alguns estudos têm sido realizados explorando a capacidade destes fungos de degradar e mineralizar corantes. Os fungos foram capazes de mineralizar alguns azocorantes, sendo a capacidade de descoloração diretamente relacionada com a natureza dos grupos substituintes dos anéis aromáticos (Kunz *et al.*, 2002).

As enzimas lignolíticas intervêm direta ou indiretamente no processo de degradação da lignina, tendo uma vasta aplicação na indústria do papel. Devido ao fato de possuírem a vantagem de serem capazes de degradar uma vasta gama de compostos, assumem cada vez mais, uma importância crescente em diversas áreas, nomeadamente no tratamento de efluentes e degradação de compostos químicos potencialmente tóxicos neles presentes.

As enzimas peroxidases e fenoloxidasas são produzidas por diversos microrganismos, fungos e plantas e catalisam diversas reações de oxidação/redução e pertencem ao grupo das oxidoreduções. As peroxidases necessitam da presença de peróxido de hidrogênio no meio

para catalisarem as reações. Dentro do grupo das peroxidases, as enzimas mais utilizadas na descoloração de efluentes têxteis são: a manganês peroxidase, a peroxidase da lignina, a cloroperoxidase e a “horseradish peroxidase”. As fenoloxidasas também são oxidoredutases, no entanto catalisam reações de oxidação de compostos fenólicos e não necessitam da presença de peróxido de hidrogênio como co-substrato na reação, mas necessitam de oxigênio. Neste grupo incluem-se as tirosinases e as lacases. Existem estudos promissores da aplicação das lacases no tratamento de efluentes têxteis com vista à remoção de cor, pois alguns corantes têxteis bem como seus produtos da degradação podem funcionar como substratos a ser utilizados por esta enzima (Ramos, 2002).

Outros fungos produzem enzimas que agem sobre compostos recalcitrantes específicos aumentando sua biodegradabilidade ou removendo-os por precipitação, como a enzima tirosinase, obtida através de cogumelos *Agaricus bispora*. A tirosinase atua sobre grupamentos fenólicos presentes na estrutura dos corantes e catalisa duas reações distintas: a o-hidroxilação de monofenóis a catecóis e a desidrogenação dos catecóis a o-quinonas. Como as quinonas são instáveis em solução aquosa, sofrem polimerização não-enzimática através de reações oxidativas nucleofílicas. O produto desta polimerização possui coloração escura e dependendo do substrato empregado na reação, precipita após algumas horas.

A utilização de bactérias como *Pseudomonas* sp e *Sphingomonas* sp, também têm sido reportadas na degradação de corantes. Estes microrganismos são particularmente úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem reductiva nas ligações azo deste tipo de composto, fato este que geralmente está associado à enzima azoredutase.

Outra alternativa recente é a utilização de agentes quelantes naturais, produzidos por alguns fungos e bactérias (Kunz *et al.*, 2002).

2.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE O TRATAMENTO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Aos processos físico-químicos e biológicos que são atualmente prática comum nas tecnologias de tratamento de águas emergentes da indústria têxtil, estão inerentes, algumas limitações no âmbito da sua aplicabilidade, eficiência e encargos.

Os métodos com base física e química, como por exemplo, adsorção e precipitação por coagulação/floculação, viabilizam apenas a transferência da carga poluente para uma outra fase, já a separação por membranas forma um concentrado com alta carga poluente.

Com os tratamentos biológicos são proporcionadas algumas soluções que são relativamente eficazes do ponto de vista econômico, todavia, na presença de substâncias orgânicas de elevada estabilidade química, persistentes, nocivas e inibidoras da atividade da população microbiana, estes processos revelam a sua fragilidade.

Segundo Chen *et al.*, (2002), o tratamento de efluentes através de processos associados em que são envolvidas duas etapas – um tratamento químico e um tratamento biológico – apresenta maior vantagem em relação à aplicação dos processos isolados.

A chave para a eficiência destes sistemas é a seleção de tratamentos que se complementem entre si: uma primeira oxidação química pode conduzir à formação de frações moleculares cuja biodegradação seja efetiva; em alguns casos da degradação química podem resultar produtos de maior toxicidade, dificultando o tratamento biológico posterior; por outro lado, a seleção da oxidação biológica para pré-tratamento pode ser favorável para eliminar produtos biogênicos, que poderiam interferir no processo químico, implicando até em um maior consumo de oxidante.

Pela integração de métodos oxidativos, químicos e biológicos, será possível encontrar uma solução sustentável para o benefício do tratamento de efluentes caracterizados pela presença de substâncias recalcitrantes e inibidoras; ou de efluentes biodegradáveis, mas que apresentam baixos teores daquelas substâncias, ou ainda, quando se verifica na degradação biológica a acumulação de produtos intermediários inibidores do metabolismo (Ledakowicz e Solecka, 2000).

A cloração, e também a oxidação com ozônio, tornaram-se prática alternativa até ao início dos anos setenta, quando se reconheceu a formação de trihalometanos (THM) e aldeídos neste tipo de tratamento (Langlais *et al.*, 1991).

A aplicação de tecnologias por radiação UV no tratamento e desinfecção de águas residuais para consumo remonta ao início do século XX. A primeira unidade com um sistema UV, com capacidade de 200 m³/dia data de 1906-1909, tendo sido instalada em Marselha, França. Existem outras referências a estes sistemas na Europa e nos Estados Unidos, todavia, a partir dos anos trinta verificou-se um retrocesso desta tecnologia, as instalações foram desativadas possivelmente devido a razões econômicas, dificuldades na manutenção do equipamento e envelhecimento das lâmpadas UV.

Durante a década de cinquenta, verificou-se uma retomada no interesse sobre as tecnologias com base na oxidação por radiação UV. Atualmente na Europa, estão em prática mais de 3000 unidades no tratamento de águas; a sua aplicação está essencialmente restrita à desinfecção de águas para consumo e a sistemas de purificação de águas para uso farmacêutico ou medicinal.

O potencial efeito sinérgico devido à associação de fontes de radiação UV e UV-Vis, com adição de químicos oxidantes está contemplado entre as atuais Tecnologias de Oxidação Avançada. A aplicação generalizada de processos fotoquímicos à escala industrial, na despoluição de efluentes e na degradação de poluentes orgânicos ainda é reduzida, mas pode ser considerada em franco desenvolvimento.

2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os Processos de Oxidação Avançada – POAs – têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (Higarashi *et al.*, 2000).

Os POAs são caracterizados por um suporte comum que reside na formação de radicais hidroxila, HO•, um agente com elevado poder oxidante ($E^\circ = 2,3 \text{ V}$), extremamente reativo e de reduzida seletividade, capaz de atuar sobre uma grande diversidade de poluentes orgânicos. Esses radicais são formados pela estimulação de oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3).

Por meio dos Processos de Oxidação Avançada, as possibilidades de aplicação dos processos químicos por oxidação são ampliadas consideravelmente em relação aos procedimentos clássicos. Podem transformar muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis, como por exemplo, hidrocarboneto clorado, carvão ativo pulverizado, policloreto de bifenila, defensivos agrícolas, adsorventes de organohalogenados, DQO refratária, formadores de complexos, etc, em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis e muitas vezes à total mineralização, ou seja, apresentando como produtos finais do tratamento o CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Figawa, 1997; Higarashi *et al.*, 2000).

A redução considerável do teor de COT, da DBO e de níveis de toxicidade que se tem constatado através dos POAs, aumentam as expectativas na eficiente eliminação de poluentes orgânicos persistentes, recalcitrantes e de difícil biodegradação.

As diversas variantes dos Processos de Oxidação Avançada distinguem-se pelo oxidante empregado e pelos processos utilizados para a sua ativação. Para estimular a formação de radicais, utilizam-se principalmente agentes ativadores, catalisadores e efeitos fotoinduzidos.

Empregando-se o ozônio como oxidante, a formação de radicais pode ser intensificada por meio de radiação ultravioleta, de catalisadores de leito fixo ou da combinação com peróxido de hidrogênio. Empregando-se o peróxido de hidrogênio como oxidante, a formação de radicais é estimulada através da radiação ultravioleta e/ou da adição de agentes ativadores.

O ozônio é um oxidante muito poderoso. Pode, mesmo sem ativação, desde que o pH seja adequado, estimular até certo ponto a formação de radicais.

O peróxido de hidrogênio é um oxidante bem mais fraco do que o ozônio. A formação de radicais com o peróxido de hidrogênio, não é possível sem a ativação. Muitas vezes, quando se utiliza o peróxido de hidrogênio, até mesmo em oxidações nas assim chamadas áreas clássicas, exigem uma ativação como suporte, para que se obtenham índices de conversões satisfatórias. Em comparação ao ozônio, as instalações técnicas necessárias para o emprego de peróxido de hidrogênio são mais simples.

Os POAs podem ser empregados isoladamente ou em combinação com um tratamento prévio ou posterior. Caso sejam empregados de forma isolada, é necessário proceder, via de regra, a uma oxidação completa das substâncias de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ecológico, ou seja, uma peroxidação. Combinando-se tal processo com um tratamento prévio ou posterior, visa-se em geral, apenas a transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial. Os POAs são empregados de forma isolada principalmente para a peroxidação de substâncias de águas pouco contaminadas, como é o caso, por exemplo, de águas poluídas com compostos organohalogenados (hidrocarbonetos clorados) e defensivos agrícolas. No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o dispêndio na etapa de oxidação pode ser consideravelmente reduzido através de uma combinação com outras etapas de tratamento,

como por exemplo, o biológico e/ou a coagulação/floculação/sedimentação (Kunz *et al.*, 2002).

2.5.1 Áreas e Etapa de Aplicação

Áreas de aplicação: A Tabela 9 apresenta um panorama das áreas de aplicação dos POAs. Na avaliação das possibilidades de aplicação, é preciso considerar se há necessidade de um tratamento preliminar ou posterior, ou de uma combinação com outros processos.

Tabela 9: Áreas de aplicação dos processos de oxidação avançada

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

Fonte: Figawa, 1997

Etapa de aplicação: A etapa indicada para a aplicação do processo depende da origem das águas contaminadas, ou seja, das substâncias nocivas nelas contidas. Como o POA é freqüentemente uma etapa de um processo global de tratamento, deve-se dar a devida importância às instruções relativas a etapas de tratamento prévio ou posterior.

2.5.2 Oxidação Fotoquímica

Por reação fotoquímica, entende-se qualquer reação química provocada pela absorção de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho.

O termo fotodegradação é definido pela IUPAC (Glossary of terms used in Photochemistry, Recommendations, 1996), como a transformação química de uma molécula a frações de menor peso molecular, geralmente, através de um processo de oxidação; ao conceito de fotodegradação são associados os processos de oxidação por radiação UV utilizados na destruição de poluentes orgânicos (Guise, 2003).

A oxidação fotoquímica, ou foto-oxidação, pode ocorrer pelos seguintes processos:

- Perda de um ou mais elétrons de uma espécie química como resultado da sua foto-excitação;
- Reação de uma substância com oxigênio, sob a influência de radiação. Se o oxigênio permanece como parte do produto este processo também se pode denominar foto-oxigenação. Reações em que nem a substância nem o oxigênio são levados a níveis eletrônicos excitados, são designadas por reações de oxidação fotoiniciadas.

O processo fotoquímico pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Absorção de radiação: interação entre um fóton ou quanta de energia e uma espécie atômica/molecular conduzindo à ocorrência de estados eletrônicos excitados;
- Reação fotoquímica primária: na seqüência da absorção de radiação, estão envolvidos estados eletrônicos excitados como singlete (S1) e tripleto (T1). É considerada independente da temperatura;
- Reação fotoquímica secundária (Dark Reactions): ocorrem a partir dos intermediários ou produtos das reações primárias – radicais livres, radicais aniônicos ou catiônicos, íons ou elétrons.

Os fotoiniciadores são compostos que por absorção de radiação se transformam em radicais livres capazes de iniciarem reações fotoquímicas secundárias. Designam-se por fotosensibilizadores, os compostos que transferem a energia absorvida na excitação a outras moléculas ou ao oxigênio, formando o oxigênio molecular singlete. No mecanismo fotoquímico estes compostos não são consumidos.

2.5.3 Fotocatálise Homogênea e Heterogênea

A aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis tem sido relativamente pouco estudada, no entanto vários artigos têm sido publicados estudando-se a degradação de corantes isolados (Kunz *et al.*, 2002).

Os POAs com base em reações de oxidação fotoquímica conforme o número de fases ou estados físicos implicados, podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Nos sistemas heterogêneos um catalisador semicondutor é utilizado; neste caso, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes e produtos (fase heterogênea). A reação química ocorre na interface entre as duas fases e a velocidade da reação é proporcional à área respectiva. Em geral, o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem em fases fluidas.

Diversos óxidos e sulfuretos semicondutores (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, ZnS, CdS, etc.) têm sido estudados, mas devido às suas propriedades, excepcional importância é atribuída ao dióxido de titânio (TiO₂); em geral, é utilizado em suspensões aquosas ou num suporte fixo e inerte (vidro, teflon, fibras, carvão ativado, etc.) em reatores de configuração específica (Guise, 2003).

O TiO₂ metalizado, por exemplo, com platina ou paládio, aumenta a sua atividade fotocatalítica; a combinação com catalisadores metálicos parece promover a eficiência em determinados processos de degradação oxidativa.

Nos sistemas homogêneos a reação fotoquímica ocorre numa fase única. Utilizam-se como reagentes oxidantes: ozônio, peróxido de hidrogênio, ou a sua mistura, ou ainda o Reagente de Fenton como geradores de radicais, na presença ou ausência de irradiação luminosa (Higarashi *et al.*, 2000).

A fotocatalise também pode ser conduzida em fase homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, verifica-se quando se utilizam fotosensibilizadores.

Na região do espectro VUV (vacuum ultraviolet), com limite até 190 nm, a excitação molecular resulta na maioria dos casos, na cisão homolítica das ligações químicas. Os processos VUV englobam sistemas simples com base em fontes de radiação com espectros de emissão do tipo da lâmpada de Xe, a comprimento de onda de 172±12 nm; têm sido apenas aplicados em fases homogêneas aquosas e com problemas de contaminação de poluentes orgânicos em baixos teores.

Nestas condições, a fotólise da água é uma fonte de radical hidroxila:



A grande vantagem deste tipo de processo reside na sua simplicidade e por excluir o consumo de reagentes. Porém, devido a limitações associadas à configuração, geometria de reatores e de fontes de radiação específica para esta aplicação, a aposta neste processo não tem sido muito grande.

A Tabela 10 apresenta os sistemas fotoquímicos homogêneos e heterogêneos utilizados nos POAs.

Tabela 10: Sistemas fotoquímicos homogêneos e heterogêneos utilizados nos POAs

Homogêneos		Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	Catalisador/H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		
VUV			

Fonte: Higarashi *et al.*, 2000

2.5.4 Processos de Degradação Foto-Oxidativos

Os processos de degradação foto-oxidativos comprovaram sua eficácia no tratamento:

- De pesticidas e compostos orgânicos voláteis, BTEX-aromáticos e fenóis em águas subterrâneas poluídas;
- De corantes em efluentes da fabricação de papel e do acabamento têxtil;
- De adsorventes de organohalogenados e substâncias ativas especiais em efluentes da indústria química e farmacêutica;
- Para melhoria da decomposição biológica de efluentes da indústria química;
- De adsorventes de organohalogenados e DQO refratária em águas de infiltração;
- De formadores de complexos em efluentes da usinagem e transformação de metais;
- Para a despoluição de efluentes da usinagem e transformação de metais (com, ao mesmo tempo, oxidação e não formação de adsorventes de organohalogenados).

A concepção de reatores fotoquímicos e de novas fontes de radiação UV-Vis, e a preparação e tratamento de fotocatalisadores são vertentes paralelas da investigação conduzida nesta área, com vista à sustentabilidade dos processos de tratamento via foto-oxidação (Topudurti *et al.*, 1998).

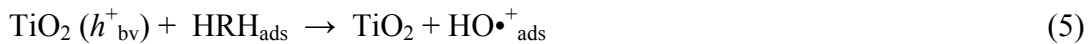
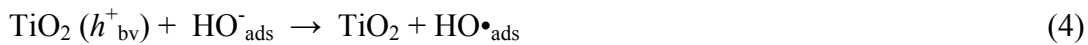
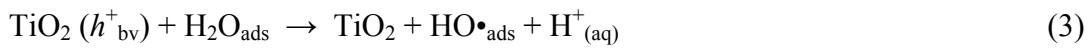
2.5.4.1 Processo TiO₂/UV-Vis

É muito comum o uso de dióxido de titânio como catalisador semiconductor, dada a sua grande eficiência, insolubilidade em fase aquosa e atoxicidade.

Baseado na absorção pelas partículas do catalisador TiO₂ ($E_{\text{band-gap}} = 3,2 \text{ eV}$), de fótons de energia suficiente para que se verifique a promoção de um elétron da BV (banda de valência) para a BC (banda de condução), são gerados centros oxidantes (lacunas), na banda de valência:



Estes centros de potencial suficiente para oxidar moléculas de solvente (H₂O e HO⁻, meio aquoso), e também moléculas de substratos adsorvidos na superfície do semiconductor, produzem radicais hidroxila e radicais orgânicos (HR•⁺_{ads}):



A presença de oxigênio molecular é necessária ao processo oxidativo, pois atua como receptor de elétrons. Sendo a carga negativa promovida para a banda de condução, pode migrar para a superfície do catalisador; estes centros redutores são locais de redução do oxigênio molecular a radicais superóxido (⁻O₂•), que em meio ácido ainda é protonado a radical peroxila, HO₂•:



A Figura 7 apresenta o esquema da foto-excitação de partículas do semiconductor com evidência para as reações que são desencadeadas à sua superfície e que promovem a degradação de compostos orgânicos (HRH).

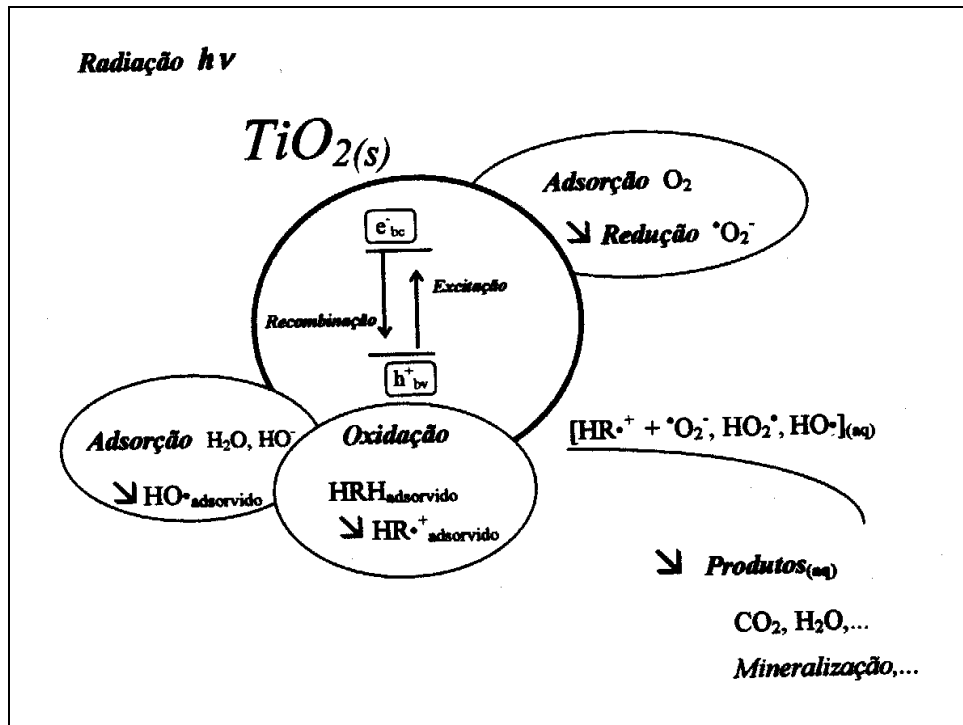
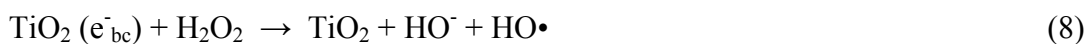


Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de oxidação fotoquímica em suspensões de partículas semicondutoras de dióxido de titânio, TiO_2 (Guise, 2003)

Os poluentes orgânicos podem ser oxidados enquanto adsorvidos por transferência eletrônica, ou então, por reação com os radicais hidroxila em fase aquosa, onde se podem desencadear reações sucessivas com os radicais livres e intermediários formados no processo:



A adição complementar e controlada de peróxido de hidrogênio pode aumentar de forma significativamente a formação de radicais hidroxila com efeito positivo na velocidade da fotodegradação. A reação química representada pela equação (8) ou a dismutação do peróxido à superfície do catalisador são explicações possíveis para este efeito (Aris *et al.*, 2002):



Parâmetros Interferentes e Eficiência do Processo

O pH do meio é interferente no processo, pois as propriedades da interface sólido-líquido dependem da sua variação, afetando a reversibilidade e eficiência dos processos de adsorção-desorção, e a separação entre os pares elétrons-lacunas na superfície das partículas. A possibilidade da recombinação entre os pares elétrons-lacunas (Figura 7) representa um

inconveniente na medida em que reduz os centros ativos, e por conseqüência, o rendimento quântico do processo.

A velocidade de degradação é afetada pela concentração inicial de poluentes orgânicos, intensidade da radiação e comprimento de onda, concentração de oxigênio, temperatura e pela adição de agentes oxidantes. Sendo um processo de superfície, a configuração do reator fotoquímico, a natureza do catalisador, a sua concentração, tamanho das partículas e as características da superfície afetam a área efetiva de contato.

A presença de substâncias orgânicas intervenientes de forma competitiva na adsorção à superfície do catalisador, de íons inorgânicos cloreto, perclorato, nitrato, sulfato e fosfato, borato e bicarbonato, e de aceitadores de elétrons como peróxido de hidrogênio e persulfato de amônio, podem afetar a extensão da fotodegradação (Saqib e Muneer, 2003).

O espectro de absorção do TiO_2 permite a sua excitação sob efeito de radiação UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm). São conhecidos estudos de fotodegradação de compostos orgânicos sob efeito da radiação solar (Chen *et al.*, 2002).

A fotocatalise com TiO_2 pode apresentar vantagem sobre um tratamento biológico, dada a maior resistência perante poluentes de elevada toxicidade; têm sido obtidos resultados de oxidação destes produtos a níveis convenientes, mesmo quando se trata de micropoluentes.

A aplicação de processos biológicos/fotoquímicos associados está presente num estudo realizado por Li e Zhao (1997), apud Guise (2003), sobre a degradação dos corantes: reativo *Cibacron Red FB*, disperso *Dispersal yellow C-4R* e direto *Solophenyl Orange T4RL*. No sistema combinado de tratamento biológico aeróbio e um reator fotocatalítico com suspensões de TiO_2 , foi observada a descoloração total das soluções sintéticas, com redução de DQO superior a 90%; os autores assinalam a eficiência e a vantagem econômica desta estratégia, em que a oxidação fotocatalítica poderá ser utilizada como um afinamento da qualidade dos efluentes têxteis tratados por via biológica.

Desvantagens e Limitações

O elevado custo inerente a este processo tem dificultado a sua implementação na indústria. As limitações da aplicação de suspensões de TiO_2 residem na dificuldade da sua recuperação ou remoção após o tratamento, e da sua eficácia advir do contato físico efetivo com a substância a ser degradada.

A presença de espécies co-dissolvidas iônicas e não iônicas, podem inibir ou reduzir a velocidade da reação fotocatalítica do poluente orgânico, através da co-adsorção daqueles interferentes.

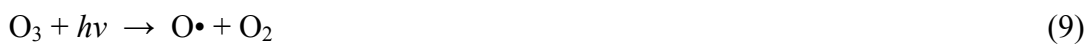
O problema da separação do catalisador é excluído em reatores de suporte fixo, no entanto, há evidências para melhores resultados quando a fotodegradação é conduzida em suspensões aquosas.

Lizama *et al.* (2001), apud Guise (2003), avaliaram a eficiência do processo TiO₂/UV na fotodegradação de corantes reativos azo e antraquinona, num reator com catalisador em suspensão ou imobilizado em suporte de vidro; o estudo cinético indicou maior velocidade de remoção de cor, COT e DQO no sistema com fotocatalise em suspensão.

2.5.4.2 Processo O₃/UV

A combinação do ozônio e irradiação ultravioleta permite a degradação por oxidação até mesmo de substâncias muito estáveis do ponto de vista químico.

Considerando um sistema reativo complexo, os radicais hidroxila são gerados em meio aquoso pela decomposição do peróxido de hidrogênio, formado através da fotólise do ozônio:

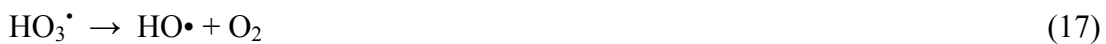


O peróxido é apontado como o principal produto da decomposição por irradiação do ozônio, mas a reação deste oxidante com compostos orgânicos insaturados também pode produzir peróxido de hidrogênio; em meio aquoso, podem ainda ser consideradas as reações de iniciação com os ânions hidróxido (HO⁻) e peroxila (HO₂⁻):



No sistema O₃/UV são formados radicais livres segundo diferentes seqüências de reações. Na explicação dos mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos, HRH, são avançadas

as reações de propagação em que são formadas espécies de radicais orgânicos contendo oxigênio:



O radical orgânico peroxila, $\text{HRO}_2\cdot$, é assinalado como a espécie propagadora da transformação oxidativa, que conduz à eliminação dos produtos HRH.

Se as concentrações dos radicais hidroxila e peroxila forem suficientemente elevadas, é possível a ocorrência da reação de finalização:



Em termos operacionais, o efluente é saturado com ozônio e submetido à irradiação ultravioleta. O ozônio absorve radiação UV a comprimentos de onda $\lambda < 310$ nm, mas para que um processo com base neste sistema seja eficiente, deve ser utilizada a faixa de comprimento de onda menor ou até a 254 nm, correspondente ao máximo de absorção.

A adição controlada de peróxido atua como fonte adicional de radicais livres, podendo melhorar a eficiência do método.

Aplicação do Processo

Pode ser utilizado no tratamento de grandes volumes de efluente, na degradação de poluentes orgânicos tóxicos e nocivos. A eficiência deste processo tem sido comprovada na degradação de poluentes em teores na faixa dos ppm e ppb até níveis não detectáveis.

É reconhecido que a ativação do ozônio por fotólise promove a sua eficácia. Esta tecnologia pode beneficiar os processos de tratamento biológico por aumento da biodegradabilidade de produtos recalcitrantes.

Desvantagens e Limitações

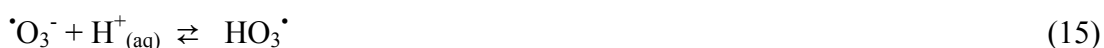
Os custos de instalação e de consumo de energia elétrica são desfavoráveis. A necessidade de um controle rigoroso da geração do ozônio *in situ* em sistemas fechados e com garantia do seu consumo total por razões de segurança e de proteção ambiental, é um inconveniente.

A dificuldade dos processos de transferência de ozônio gasoso para as matrizes líquidas, devido à baixa solubilidade em água, é uma limitação no desenvolvimento desta técnica.

A presença de sais ou de bicarbonatos e carbonatos, que podem atuar como sequestradores dos radicais livres e afetar a eficiência da remoção dos poluentes são problemas associados com a interferência da composição da água a ser tratada.

2.5.4.3 Processo O₃/H₂O₂/UV

Este processo não é mais do que uma co-oxidação, em que se combinam o ozônio e o peróxido de hidrogênio, sob radiação UV. Em solução aquosa, o mecanismo de um processo de oxidação química O₃/H₂O₂, engloba as seguintes reações em cadeia:



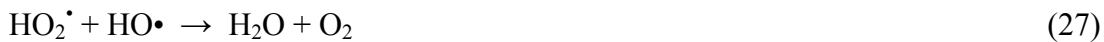
O radical hidroxila é a espécie mais reativa deste sistema. A adição do peróxido de hidrogênio resulta num aumento da velocidade de oxidação devido à predominância do referido radical. Com a combinação de radiação UV, o efeito é incrementado pela ativação fotônica do ozônio

e do peróxido presente (equações 9 a 11). O ataque do substrato orgânico é processado num percurso similar ao processo O_3/UV (equação 7).

2.5.4.4 Processo H_2O_2/UV

A fotólise do peróxido de hidrogênio com rendimento quântico de dois radicais hidroxila por quanta de radiação absorvida (equação 11) é a fonte geradora da espécie oxidante $HO\bullet$, que atua diretamente nos compostos orgânicos.

A irradiação a comprimentos de onda inferiores a 365 nm e com intensidade adequada provoca a cisão da ligação O–O do peróxido, sendo então iniciada a cadeia de reações:



Com o comportamento de um ácido fraco, o oxidante dissocia-se em meio aquoso com constante de acidez K_a , de $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$:



Em função das absorvidades molares de H_2O_2 e de HO_2^- , e tendo presente a relação entre a constante de acidez K_a e o pH, explica-se que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio dependa do pH, apresentando um máximo a 11,6 quando o pH iguala o valor de pK_a :

$$\log \left(\frac{[H_2O_2]}{[HO_2^-]} \right) = pK_a - pH \quad (29)$$

Os ânions peróxido, sob efeito de radiação UV, podem também conduzir à formação de radicais, segundo as equações químicas:



A sequência de reações envolvidas num processo de oxidação com base no sistema fotoquímico H_2O_2/UV , está esquematizada na Figura 8.

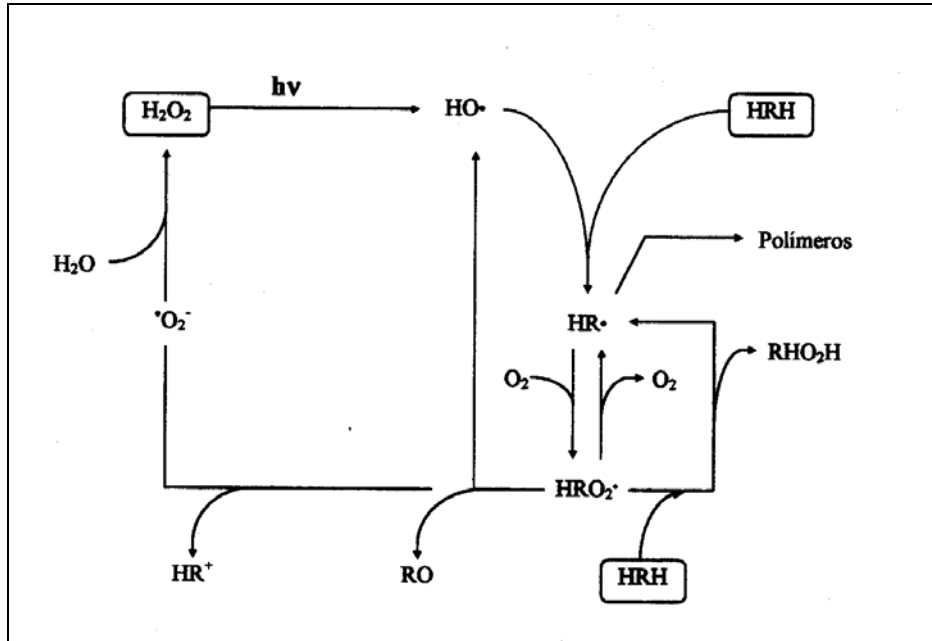


Figura 8: Representação esquemática do mecanismo de oxidação fotoquímica em processos UV/H₂O₂ (Guise, 2003)

Neste mecanismo de fotodegradação são diferenciados três percursos reativos, dependendo da natureza química do poluente orgânico, a iniciação decorre via abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrófila ou por transferência eletrônica.

Abstração de Hidrogênio

Na reação representada pela equação química (7), o radical hidroxila, pouco seletivo e via abstração a partir de ligações C-H, promove a formação de radicais HR•. Após transformação ao radical do tipo HRO₂•, este segue as seguintes reações:



A abstração de hidrogênio por HRO₂• deve ser admitida como a iniciação de uma cadeia de reações que também envolvem a oxidação de compostos orgânicos HRH:



Em meio aquoso, o ânion radical $\cdot\text{O}_2^-$, produz peróxido segundo a equação química:



Neste processo, a presença de oxigênio é importante, onde, os radicais orgânicos $\text{HR}\cdot$ iniciarão a polimerização do substrato orgânico insaturado.

Adição Eletrófila

O radical hidroxila $\text{HO}\cdot$ participa em reações de adição a sistemas- π insaturados conduzindo à formação de radicais orgânicos que reagem num esquema semelhante ao representado na Figura 8.

A adição eletrófila tem particular interesse no estudo dos mecanismos de oxidação de compostos fenólicos clorados e hidrocarbonetos insaturados.

Transferência Eletrônica

A conversão de radicais hidroxila a ânion hidróxido revela importância quando, devido à substituição ou por efeitos estereoquímicos, as reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrófila são desfavorecidas:



A dimerização de radicais hidroxila a peróxido de hidrogênio pode suceder se a sua concentração for suficientemente elevada. Na presença de excesso de peróxido, poderá verificar-se:



Ao radical formado não é atribuído poder oxidante para promover a degradação, sendo a sua concentração dependente do pH do sistema, é possível controlar o efeito indesejável da decomposição de agente oxidante.

Importância e Eficiência do Processo

O peróxido de hidrogênio sendo um produto químico de elevada solubilidade em água, disponível no mercado e de manuseio expedito, quando comparado com os critérios excepcionais utilizados na geração de ozônio, atribui-lhe características atrativas na função de agente oxidante.

É uma tecnologia livre de formação de lodos ou outros resíduos, permitindo a redução de COT e DQO em níveis e em tempos de reação adequados. Os produtos da oxidação são geralmente compostos oxigenados de baixo peso molecular que são facilmente biodegradados

ou, em alguns casos, os compostos orgânicos são reduzidos a dióxido de carbono e água. Por utilizar uma metodologia simples, tem sido referenciada como um dos POAs que emerge mais competitivo e com maior eficiência para o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil. Estudos recentes sobre a cinética de descoloração e mineralização de misturas sintéticas de corantes com adição de produtos auxiliares, e de efluentes têxteis, têm obtido resultados promissores (Guise, 2003; Malik e Sanyal, 2004).

O tempo necessário para o processo de fotodegradação depende da intensidade de radiação utilizada, diminuindo quando a intensidade aumenta, e da estrutura molecular do substrato orgânico.

A velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade de formação de radicais hidroxila, por conseguinte, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido da aceleração da fotólise do peróxido de hidrogênio. Assim, a concentração do oxidante e o pH, são parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência da degradação.

Sendo as águas residuais geralmente caracterizadas por teores elevados de sais inorgânicos interferentes (ex: ânion carbonato), pH alcalino, e elevadas cargas orgânicas, é importante encontrar a quantidade necessária de agente oxidante, não só por motivação econômica, mas também, pela evidência do efeito inibidor que um grande excesso de peróxido poderá implicar.

Desvantagens e Limitações

Além do investimento inicial inerente aos reatores fotoquímicos e fontes de radiação, os custos desta tecnologia englobam o consumo de agente oxidante e energia elétrica sendo condicionados pela intensidade de radiação UV e tempo de tratamento, necessários para a remoção dos poluentes.

O baixo coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio para o comprimento de onda 254 nm é uma desvantagem: a velocidade de degradação é limitada pela velocidade de formação dos radicais hidroxila; sendo a absorvidade do peróxido baixa, e se as matrizes contiverem substâncias que atuem como filtros absorvendo a radiação incidente, o processo de fotodegradação é dificultado.

É de mencionar o inconveniente da presença de carbonatos e de bicarbonatos, devido às reações químicas laterais (equações 39 e 40). O radical formado não tem o poder oxidante e a reatividade que caracteriza o radical hidroxila.

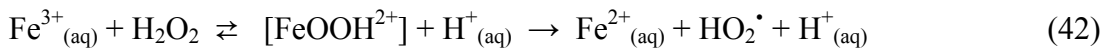


2.5.4.5 Processo Foto-Fenton

Ao conhecido Reagente de Fenton, constituído pela mistura de peróxido de hidrogênio e de um sal ferroso, é atribuído o poder resultante da decomposição catalítica do peróxido, em meio ácido ($\text{pH} \cong 3$):



Segundo o mecanismo adotado o ciclo óxido-redutor de catálise, regenera ferro (II) por reação com o peróxido de hidrogênio em excesso:



Há um aumento do poder oxidante, quando se submete o Reagente de Fenton a condições de irradiação UV-Vis – reação de Foto-Fenton. Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres, decorre da foto-redução do ferro(III) a íon ferroso, da fotólise de quelatos de ferro (III) com ligantes orgânicos intermediários (L^-), e da fotólise do peróxido de hidrogênio:



As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação.

Eficiência do Processo

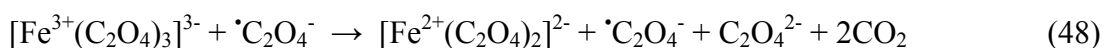
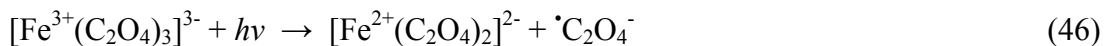
O interesse da aplicação do sistema clássico de Fenton em processos de fotodegradação tem sido abordado no âmbito do tratamento de elevados níveis de poluição orgânica, em lixiviados de aterros, águas provenientes da indústria de produção de azeite, águas de unidades agro-industriais, resíduos de laboratórios e centros de pesquisa, efluentes têxteis de processos de branqueamento com peróxido de hidrogênio e de corantes (Arslan e Balcioglu, 2001; Aplin e Waite, 2000).

Os produtos químicos necessários ao sistema oxidativo são inócuos, a abundância do ferro e o baixo custo, são aspectos atrativos.

É fundamental para estabelecer o processo Foto-Fenton com eficiência, controlar as características do efluente (condições de pH, estrutura e concentração dos poluentes orgânicos, constituintes inorgânicos e temperatura), e definir as concentrações do Reagente de Fenton.

Recentemente, o estudo do processo tem avançado com dados interessantes relativamente à influência da presença de ligantes orgânicos oxalato, no sistema Fe/H₂O₂/UV (Aplin *et al.*, 2001).

A fotólise de tris(oxalato)ferrato(III), a pH \cong 3, quando combinado com o peróxido de hidrogênio é considerada como uma fonte contínua de Fe²⁺/H₂O₂: o radical oxalato intermediário reage com oxigênio molecular para gerar o radical $\cdot\text{O}_2^-$, este em meio ácido aquoso forma peróxido de hidrogênio (equação 36). Os complexos de ferro(III) produzidos nas reações (46) e (47), podem por sua vez catalisar a decomposição do peróxido ainda presente para produzir radicais hidroxila.



Está demonstrado que a combinação de oxalato com o sistema Foto-Fenton acelera a decomposição do peróxido; a redução de complexos ferro(III)-oxalato e a reação entre ferro(II)-oxalato e o oxidante, são mais rápidas que as reações equivalentes com o ferro não complexado. Por outro lado, a presença de ligantes oxalato aumenta a solubilidade do ferro, reduzindo o risco de precipitação deste elemento (Aplin e Waite, 2000; Aplin *et al.*, 2001).

O tris(oxalato)ferrato(III) absorve num largo espectro (~200-580 nm), enquanto que os hidroxocomplexos de ferro(III), $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$, absorvem até ~400 nm. Geralmente, as misturas de ferro(III) e de peróxido de hidrogênio, apresentam absorção até próximo de 400-550 nm. Assim, o processo Foto-Fenton/UV-Vis tem lançado expectativas no benefício da aplicação com recurso à fonte de radiação solar (Guise, 2003).

Se o efluente absorver fortemente no intervalo de comprimento de onda 200-300 nm, o processo será indicado, pois o sistema formado por compostos de $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ absorvendo também na região 300-400 nm ou $\lambda > 400$ nm, assegura a foto-atividade precursora da formação de radicais hidroxila.

Limitações do Processo

É necessário um controle muito rigoroso do pH, pois o processo requer que o mesmo esteja entre 2 e 4 (ideal \cong 3). Para um $\text{pH} > 4$, pode acontecer a floculação e precipitação do ferro, sendo um fator de finalização do processo. Este requisito poderá dificultar a aplicação industrial têxtil, com efluentes de matrizes complexas e por vezes com níveis de alcalinidade elevados (Aplin *et al.*, 2001).

A geração de lodos é apontada como principal desvantagem do ponto de vista ambiental, e penalizadora na avaliação de custos, por acrescer a necessidade de tratamento do resíduo sólido e deposição controlada.

Outra desvantagem do processo Foto-Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reside no fato de não apresentar ação prolongada, cessando logo que todo o peróxido se tenha decomposto. Este fato poderá conduzir à formação de intermediários que poderão persistir no meio.

2.5.5 Cinética de Descoloração no Processo H₂O₂/UV

A degradação da cor é devida à ação da radiação UV e do radical hidroxila gerado na fotólise do peróxido de hidrogênio. A concentração de peróxido de hidrogênio é um parâmetro importante para ajustar e controlar a descoloração dos efluentes têxteis no processo H₂O₂/UV.

A importância do estudo cinético é determinar a velocidade de degradação da cor, para numa fase posterior permitir o dimensionamento de um reator para um sistema piloto de tratamento.

Na expressão da velocidade cinética, a velocidade de reação, r , pode ser descrita da seguinte maneira, segundo El-Dein *et al.* (2001) e Neamtu *et al.* (2002), que mostra o caminho cinético da degradação dos corantes:

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k' [C] \quad (52)$$

Em que C representa a concentração de corante, k' a constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem e t , o tempo de exposição. A constante k' é calculada usando uma regressão linear aos dados experimentais.

Integrando a Equação 52 com a concentração inicial $C=C_0$ para $t=0$, obtemos a equação que representa a evolução temporal da concentração de corante:

$$C = C_0 e^{-k't} \quad (53)$$

Admitindo que nas condições experimentais pode-se aplicar a lei de Lambert-Beer (Anexo 2) entre a concentração de corante (C) e a absorvância das soluções (A) tem-se que:

$$A = A_0 e^{-k't} \quad (54)$$

A foto-oxidação é considerada uma reação de primeira ordem em relação à concentração de corante, e pode ser confirmada através da linearidade dos pontos dos dados experimentais, pela plotagem do gráfico $\ln(A/A_0)$ x tempo (Neamtu *et al.*, 2002).

2.6 PRINCÍPIOS DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

2.6.1 Radiação Eletromagnética

Radiação é a emissão de partículas ou energia em forma de ondas. Consistem da interação de campos elétrico e magnético que se propagam no vácuo com velocidade de 299.792 km por

segundo. É gerada por meio de excitação termal, por processos nucleares (fusão ou fissão) ou por bombardeamento através de outra radiação. A radiação eletromagnética não necessita de um meio para se propagar e varia em comprimento e frequência.

O espectro eletromagnético é dividido em regiões em função do comprimento de onda e frequência da radiação, como mostra a Figura 9.

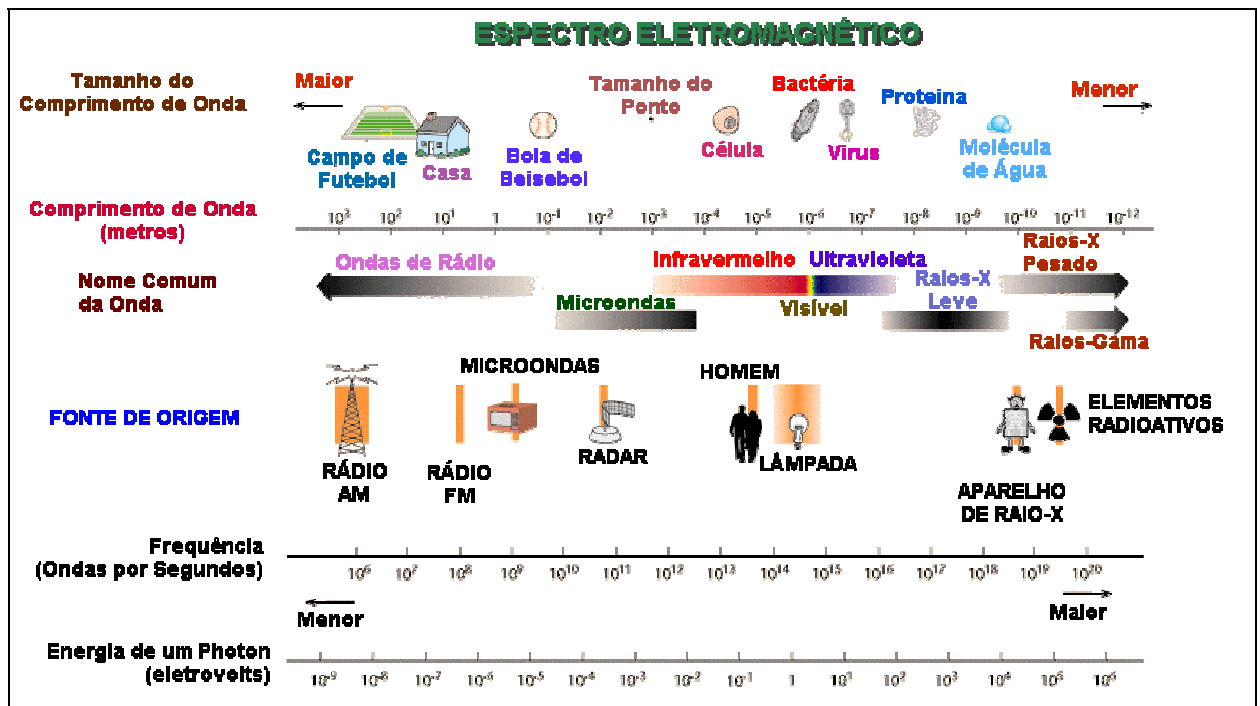


Figura 9: Espectro Eletromagnético (Oliveira, 2003)

O comprimento de onda é a distância de pico a pico de uma onda, e usualmente é expresso em centímetros ou nanômetros. A frequência refere-se ao número de oscilações por segundo, geralmente expressa em Hertz (Hz) ou ciclos por segundo.

A energia da radiação eletromagnética é expressa em termos de Joules ou Eletro volts. A força eletromagnética refere-se à energia em função do tempo e é expressa em Watt (W).

A radiação pode ser dividida em dois tipos: radiação ionizante e não ionizante. A diferença entre os dois tipos é baseada no nível de energia de cada radiação.

A radiação não ionizante é definida como uma radiação com suficiente energia para causar excitação dos elétrons dos átomos, ou das moléculas, mas insuficiente energia para causar a formação de íons (ionização), ou seja, a energia torna-se disponível em quantidade suficiente para excitar átomos e moléculas, mas não é suficiente para remover elétrons de seus orbitais.

A ionização é definida como sendo a remoção de elétrons de um átomo formando íons positivos ou negativos. A radiação ionizante possui uma quantidade de energia muito superior à energia da radiação não ionizante.

No espectro eletromagnético, a radiação não ionizante, encontra-se na região da luz visível, ultravioleta, infravermelha e frequência de rádio (Oliveira, 2003).

2.6.2 Luz e Radiação Ultravioleta

A luz pode ser caracterizada como uma parte do espectro de ondas eletromagnéticas que cobre uma grande faixa de comprimentos de ondas, desde ondas de rádio ($\lambda \geq 1$ m) até raios X ($\lambda \leq 10^{-9}$ m). A radiação óptica, ou luz visível, apresenta conjuntamente as propriedades quânticas de raios e de onda eletromagnética, e encontra-se entre a luz ultravioleta e a infravermelho, como ilustra a Figura 10.

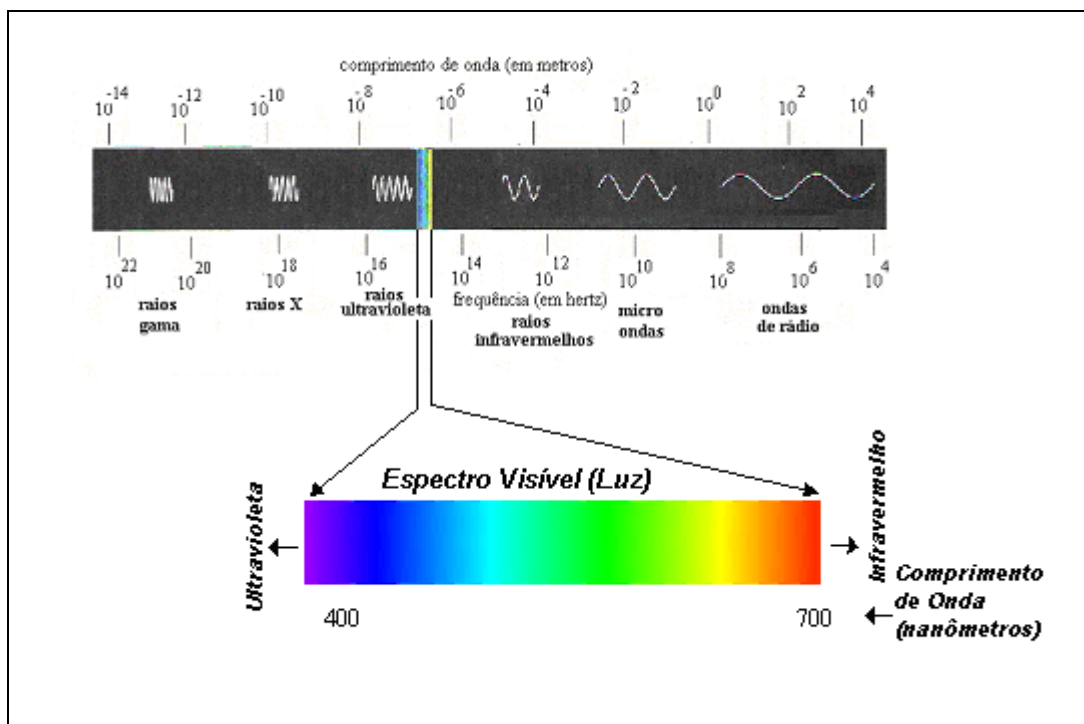


Figura 10: Localização do espectro visível dentro do espectro eletromagnético (adaptado de Oliveira, 2003).

Para comprimentos de onda curtos, como a luz ultravioleta, a radiação eletromagnética tende a um comportamento corpuscular (fótons) governado pela física quântica (Chang, 1977, apud Oliveira, 2003).

A quantidade de energia que os fótons concentram é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz, de acordo com a equação 52:

$$E\lambda = (h.C/\lambda).A \quad (55)$$

Em que:

$E\lambda$ = energia associada a um determinado comprimento de onda (kcal/einstein)

h = constante de Planck ($1,583 \times 10^{-37}$ kcal.s)

C = velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (3×10^{17} cm/s)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm)

A = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ fótons/einstein)

A unidade "einstein" corresponde à quantidade de energia concentrada em cada mol de fótons envolvido em determinada reação fotoquímica. O efeito de um fóton sobre determinada molécula depende, evidentemente, da quantidade de energia que ele concentra.

De acordo com a equação (55), em que h , λ e A são constantes, a energia concentrada em um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida.

Por isso, a radiação infravermelha, com comprimento de onda superior a 1200 nm e baixa energia associada, praticamente é incapaz de causar alguma modificação química nos compostos. Seu principal efeito é o aumento de temperatura por intermédio da conversão associada à radiação em calor.

Por outro lado, se a absorção de um fóton por uma molécula promove fotólise, a energia dos fótons é suficiente para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõem a molécula fragmentada. O termo fotólise refere-se à interação da radiação luminosa com as moléculas, provocando ruptura das ligações químicas, fragmentando-as. As modificações fotoquímicas ocorrem comumente associadas às radiações com comprimento de onda entre 1200 e 200 nm (Gonçalves *et al.*, 2003).

O espectro ultravioleta pode ser dividido em 4 partes, como mostra a Figura 11.

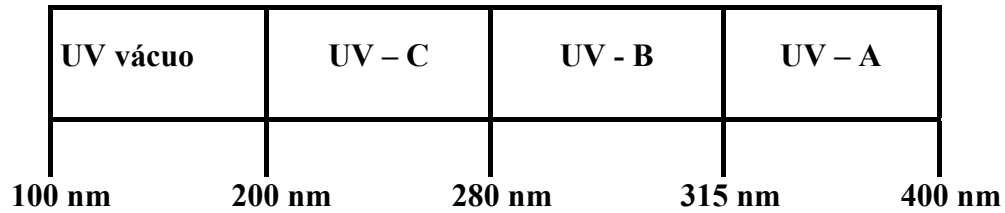


Figura 11: Espectro ultravioleta e seus comprimentos de onda (Oliveira, 2003)

As ondas menores que 250 nm causam a dissociação do oxigênio molecular do ozônio; ondas menores que 160 nm podem causar a dissociação do nitrogênio molecular o qual reage formando óxido de nitrogênio; ondas menores que 290 nm causam a decomposição de hidrocarbonos clorados.

Em relação aos efeitos biológicos, a luz ultravioleta é dividida em três faixas:

- UV-A (315 a 400 nm): é a menos perigosa, devido à baixa energia. É a faixa utilizada para causar fluorescência em materiais sendo muito utilizado em fototerapia e câmaras de bronzeamento. A chamada “luz negra” encontra-se nesta faixa.
- UV-B (280 a 315 nm): é a mais destrutiva forma da luz UV, porque tem energia o suficiente para gerar danos em tecidos biológicos e em quantidade mínima para não ser completamente absorvido na atmosfera. A UV-B é conhecida como causadora do câncer de pele.
- UV-C (100 a 280 nm): é a faixa aplicada como germicida. Os fótons de luz nesta faixa têm tanta energia, que a mesma é completamente absorvida no ar em poucas centenas de metros. Ao colidir com o oxigênio a troca energética causa a formação de ozônio.

2.6.3 Lâmpadas UV

A fonte primária de radiação ultravioleta é o sol, mas também pode ser emitida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, solda elétrica, maçarico de plasma, telas de computadores, equipamentos a laser, entre outras.

Lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade de radiação

As lâmpadas de baixa pressão emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, podendo ser consideradas monocromáticas. A energia emitida neste comprimento de onda, representa de 30 a 50% da potência nominal da lâmpada, sendo o restante dissipado na forma de calor. Há no mercado lâmpadas com potências variando de 4 a 60 W. A mistura

de vapor mercúrio-argônio encontra-se a uma pressão de 0,007 mmHg em seu interior e sua temperatura ótima de trabalho é de 40°C.

Lâmpadas de baixa pressão e alta intensidade de radiação

Basicamente, são lâmpadas muito semelhantes as descritas anteriormente, à exceção da mistura mercúrio-índio que substitui o mercúrio-argônio do caso anterior. Sua capacidade de emitir radiação UV a 254 nm é de 2 a 4 vezes superior à das lâmpadas convencionais de baixa pressão. A pressão no interior das lâmpadas dessa natureza pode ser de 0,001 a 0,01 mmHg. Esse tipo de lâmpada é mais eficiente e mais resistente do que as lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade, em função da mistura mercúrio-índio manter um nível constante de átomos de mercúrio na forma de vapor.

Lâmpadas de média pressão e alta intensidade de radiação

Este tipo de lâmpada opera sob pressões entre 100 e 10000 mmHg, próximas da pressão atmosférica, dentro de uma faixa de temperatura ideal de 600 a 800 °C. Sob tais condições, praticamente todo o mercúrio existente em seu interior é vaporizado. As lâmpadas de média pressão e alta intensidade são policromáticas, emitindo radiações com comprimento de ondas de 180 a 1370 nm. A potência nominal varia de 0,7 a 5 kW. Estas lâmpadas geram quantidade de UV de 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade (Gonçalves *et al.*, 2003).

2.7 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A constituição brasileira de 1988, no artigo 225 do capítulo VI, define que “...todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado”. Para que isso possa acontecer, a legislação ambiental tem que assegurar a todos, mediante o equilíbrio ambiental, o direito a qualidade de vida. O ambiente é um bem de uso comum e sua defesa é de responsabilidade do Poder Público e da própria comunidade (Carreira, 2006).

As leis são estabelecidas em primeira instância pela União e na seqüência, pelos estados e municípios que buscam o aperfeiçoamento das respectivas leis magnas, quanto às características e às necessidades de cada região, apresentando sempre um caráter de maior especificidade em relação às leis federais.

O Código das Águas foi o primeiro decreto a focar os recursos hídricos (Decreto Nº 24.643), que estabeleceu regras para o aproveitamento dos recursos hídricos com fins energéticos,

ainda vigente no país. No que diz respeito ao controle das cargas poluidoras dos efluentes industriais, foi regulamentada em seguida, a portaria GM 0013, de 15/01/1976. O detalhamento dessa portaria veio posteriormente através da Resolução N° 20 do CONAMA, de 18/06/1986, que contribuiu com a classificação das águas territoriais em termos de águas doces, salobras e salinas. Uma nova versão dessa Resolução foi aprovada pelo CONAMA, a N° 357 de 17/03/2005.

Condições e padrões de lançamento de efluentes segundo a Resolução 357 do CONAMA de 2005, que se pode relacionar aos efluentes têxteis:

- Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis;
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente: atender às condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes;
- O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Os critérios de toxicidade devem-se basear em resultados ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente;
- Para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50%): na classe II não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional (cor \leq 75 mg/L Pt); na classe III a cor deve ser menor ou igual a 75 mg/L Pt.

A legislação estadual (Lei N° 5.793, de 15/10/1980 e Decreto N° 14.250, de 05/06/1981) confirma a Resolução 357 do CONAMA e fazem pequenas ressalvas ou alterações; os limites de padrões de lançamentos são mostrados na Tabela 11, conforme a Resolução CONAMA e Decreto Estadual.

Tabela 11: Padrões de lançamento segundo CONAMA 357/2005 e Decreto Estadual 14.250/81

Parâmetro	Unidade	Resolução CONAMA Nº 357 de 17/03/2005	Decreto Estadual Nº 14.250 de 05/06/1981
pH	-	entre 5 e 9	entre 6 e 9
Temperatura	°C	inferior a 40	inferior a 40
Materiais sedimentáveis	mL/L	1,0	1,0
Óleos minerais	mg/L	20	20
Óleos vegetais e gorduras animais	mg/L	50	30
Materiais flutuantes	-	ausência	Ausência
Arsênio total	mg/L	0,5	0,1
Bário Total	mg/L	5,0	5,0
Boro total	mg/L	5,0	5,0
Cádmio total	mg/L	0,2	0,1
Chumbo total	mg/L	0,5	0,5
Cianeto total	mg/L	0,2	0,2
Cobre total	mg/L	1,0	0,5
Cromo total	mg/L	0,5	5,0
Estanho total	mg/L	4,0	4,0
Ferro dissolvido	mg/L	15,0	15
Fluoreto total	mg/L	10,0	10,0
Manganês dissolvido	mg/L	1,0	1,0
Mercúrio total	mg/L	0,01	0,005
Níquel total	mg/L	2,0	1,0
Nitrogênio amoniacal total	mg/L	20,0	10,0
Prata total	mg/L	0,1	0,02
Selênio total	mg/L	0,30	0,02
Sulfeto	mg/L	1,0	1,0
Zinco total	mg/L	5,0	1,0
Clorofórmio	mg/L	1,0	0,05
Dicloroetano	mg/L	1,0	0,05
Fenóis totais	mg/L	0,5	0,2
Tetracloroeto de carbono	mg/L	1,0	0,05
Tricloroetano	mg/L	1,0	0,05

Fonte: CONAMA (2005) e Decreto Estadual (1981)

Conforme o Decreto Estadual (1981), o valor máximo para lançamento da DBO₅ é de no máximo 60 mg/L. Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora do despejo, em termos de DBO₅ 20°C, em no mínimo 80%.

Com relação à toxicidade aguda, deve-se destacar que o Estado de Santa Catarina efetuou a regulamentação do artigo 12 da Resolução 020/86 do CONAMA, que não admite a presença de toxicidade nos efluentes que cause impacto no corpo receptor. A regulamentação foi através da Portaria Nº 017/02 – FATMA, de 18/04/2002, em que estabelece o fator de

diluição (FD) para as diversas atividades industriais. Esse fator representa a primeira diluição efetuada em uma determinada amostra de efluente que não provoque efeitos tóxicos graves (morte, imobilidade ou inibição de crescimento, ou ainda, luminescência) aos organismos-teste. No caso específico do segmento têxtil, o limite máximo estabelecido para o FD é 2, tanto para *Daphnia magna* (microcrustáceo) como para *Vibrio fischeri* (bactéria bioluminescente), que são usados como organismos-teste nos ensaios de toxicidade.

CAPÍTULO 3 - Oxidação Fotoquímica em Efluentes Sintético e Industrial

Este capítulo refere-se à primeira etapa do trabalho, realizada em Portugal, onde se aplicou o processo UV/H₂O₂ principalmente em efluentes sintéticos, e foi iniciado o estudo com efluentes industriais. Serão mostrados os objetivos, as metodologias utilizadas nos experimentos, os resultados obtidos e discussão dos mesmos, e as conclusões dos trabalhos realizados. Os resultados obtidos nesta etapa servirão de base para os estudos da segunda etapa.

3.1 OBJETIVOS

Esta etapa da pesquisa contempla os seguintes objetivos:

- Avaliar a remoção da cor do efluente têxtil sintético através do processo UV/H₂O₂;
- Determinar a melhor dosagem de H₂O₂ em função da melhor remoção de cor;
- Determinar o melhor pH para o processo oxidativo;
- Analisar a evolução do pH, da aromaticidade e da alcalinidade durante o processo fotoquímico;
- Avaliar a cinética de degradação da cor.

3.2 METODOLOGIA

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Investigação de Química e Ambiente, do Departamento de Engenharia Têxtil da Escola de Engenharia da Universidade do Minho - UMINHO, na cidade de Guimarães (Portugal), onde se estudou a foto-oxidação de efluentes têxteis, sintético e industrial, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante. Os experimentos foram realizados no período de setembro de 2003 a fevereiro de 2004.

3.2.1 Reator Fotoquímico

Os ensaios de degradação fotoquímica foram realizados em um reator UV de laboratório, da marca *Heraeus*, modelo *Noblelight System 2*, apresentando um volume útil de 1000 mL. Esse sistema dispõe de uma fonte de radiação policromática UV/Visível, assegurada por uma

lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, modelo *Heraeus TQ 150*, de 150 W de potência (especificações técnicas no Anexo 1).

Essa lâmpada apresentava máximos de emissão entre 366 e 546 nm. Para esse tipo de fonte luminosa, é necessário conhecer a absorção de radiação nesta faixa de comprimento de onda. Para isso foi realizado o ensaio actinométrico por Guise (2003), em estudo anterior com o mesmo reator, onde o tris(oxalato)ferrato(III) de potássio foi utilizado como actinômetro, devido ao largo espectro de aplicação, incluindo a faixa ultravioleta, elevada sensibilidade e procedimento actinométrico simples. O complexo de ferro(III) submetido a radiação é reduzido a ferro(II). A actinometria foi conduzida dosando o ferro(II) em tempos definidos, sendo utilizado o método espectrofotométrico que tem por base a formação do complexo de ferro(II) com 1,10-fenantrolina, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, de cor vermelha e com máximo de absorção a 510 nm. Do ensaio actinométrico, para o volume total da solução irradiada de 0,700 L e o número total de moles de ferro(II) formado, foi calculado o fluxo radiante de $3,08 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (ou o equivalente a $0,111 \text{ einstein} \cdot \text{h}^{-1}$).

O reator era fechado por um tubo de quartzo que apresentava na sua configuração parede dupla, permitindo o uso de filtros fotoquímicos ou a sua associação a um sistema de refrigeração, de forma a evitar o sobreaquecimento da lâmpada. A lâmpada era suportada por este tubo que era mergulhado no reator permitindo a irradiação do seu interior de forma uniforme. As paredes exteriores do reator eram de vidro, material selecionado como medida de segurança, para absorver a radiação residual. Duas aberturas laterais, esmeriladas, permitiam o monitoramento das reações através de sondas, a adição de reagentes e a recirculação do líquido.

Para que a amostra ficasse em constante agitação durante os ensaios, o reator foi instalado sobre um agitador magnético. O volume de amostra adicionada no reator era de 0,85 L. A Figura 12 mostra a fotografia do reator.

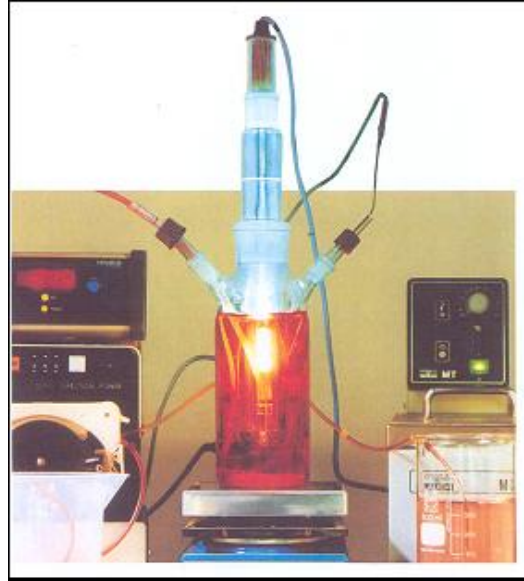


Figura 12: Reator fotoquímico utilizado nos experimentos

Sistema de Segurança

Como medida de segurança foi projetada uma caixa de proteção de chapa metálica de aço pintada de preto, onde o reator fotoquímico foi instalado permitindo trabalhar em condições controladas. Dimensionada com previsão da instalação elétrica no interior para ligação do agitador magnético, foram também asseguradas aberturas na face posterior para passagem do cabo de ligação da lâmpada e das mangueiras para os sistemas de refrigeração, circulação e amostragem da mistura reacional.

Sistemas de Circulação e de Refrigeração

A seleção da mangueira para o sistema de circulação das soluções submetidas à oxidação fotoquímica obedeceu a critérios de resistência à radiação UV, características do material quimicamente inerte e menor permeabilidade. Adotou-se mangueira corrugada, em FEP (Perfluoropropileno – alta densidade, translúcido, semi-flexível, resistente na faixa de temperatura de -270°C a $+205^{\circ}\text{C}$, e quimicamente inerte), estabelecendo-se assim as ligações com adaptadores esmerilhados colocados nas duas aberturas do vaso reator, que assegurava a recirculação contínua da solução e a retirada das amostras através de uma torneira em PTFE (politetrafluoroetileno) que se encontrava no exterior da caixa de segurança.

O sistema de refrigeração foi realizado através de um banho termostático com bomba de recirculação (*Heto Lab Equipment*, modelo *DT-1 Thermostat*), que permitiu manter a temperatura no interior do reator a $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Para evitar a formação de depósitos na base do

tubo de esfriamento do reator, utilizou-se água destilada. A Figura 13 mostra o piloto utilizado na pesquisa, mostrando os sistemas de segurança, circulação e refrigeração.



Figura 13: Piloto - sistemas de segurança, circulação e refrigeração

3.2.2 Procedimento Experimental

Os ensaios para a degradação fotoquímica foram realizados em batelada com efluente têxtil sintético e industrial. O efluente no reator ficava recirculando através de uma bomba (modelo *ProMinent-CFG*) com uma vazão de recirculação de 0,059 L/min. A intervalos de tempo regulares, amostras eram coletadas para determinar o pH, a alcalinidade, a aromaticidade e a cor (analisada a comprimentos de onda previamente fixados, para determinar a taxa de descoloração). As amostras a serem irradiadas foram preparadas imediatamente antes dos testes. Nos ensaios com peróxido de hidrogênio, o mesmo era adicionado à amostra, que em seguida era colocada no reator. O peróxido de hidrogênio utilizado era da MERCK, 1,13 kg/L, 35%, extra puro.

Descrição das análises realizadas e dos métodos analíticos utilizados nesta etapa:

- pH: método potenciométrico, medido através de equipamento CRISON-S;
- Alcalinidade Total: método titulométrico com solução de H₂SO₄ 0,02N, medida através de um Titulador Automático CRISON-S;

- Condutividade: método da eletrometria, medida através de um Condutivímetro CRISON-525;
- DQO total: método colorimétrico de refluxo fechado descrito no Standard Methods (APHA, 1998);
- Cor e Compostos Aromáticos: método colorimétrico, medidas por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro modelo UNICAN UV/VIS SPECTROMETER UV2. A cor foi medida no comprimento de onda de maior absorção do efluente na faixa do Visível (400 a 800 nm) e os compostos orgânicos (aromaticidade) em 280 nm, na faixa UV (200 a 400 nm). Quando o valor da absorbância era maior ou igual a 1,7, a amostra era diluída para leitura no espectrofotômetro (valor de absorbância maior que 2 não tem valor analítico). A eficiência de remoção (%) desses parâmetros foi calculada em relação à absorbância inicial do efluente: $[(A_{\text{inicial}} - A_{\text{final}})/A_{\text{inicial}} \times 100]$.

3.2.2.1 Efluente Têxtil Sintético

O efluente têxtil sintético utilizado nos ensaios foi preparado com uma tricromia de corantes reativos na concentração total de 0,166 g/L, hidrolisados. A partir dessa “solução mãe”, que apresentava concentração muito superior à concentração de corantes encontrada nos efluentes têxteis (cerca de 5 a 10 vezes), eram feitas as diferentes amostras de efluentes a serem estudadas, através das diluições. A Tabela 12 mostra a composição do efluente sintético, que simula um tingimento com corantes reativos, cores médias, para malhas 100% algodão. Os corantes utilizados na preparação do efluente foram os reativos comerciais da *DyStar*: *Remazol Black 5B*, *Levafix Golden Yellow E-G* e *Levafix Brilliant Red E4BA*.

Tabela 12: Composição do efluente têxtil sintético

Produto	Concentração (g/L)
NaCl	45,0
Na ₂ CO ₃	3,6
<i>Levafix Golden Yellow E-G</i>	0,048
<i>Levafix Brilliant Red E4BA</i>	0,038
<i>Remazol Black 5B</i>	0,080
Soda Cáustica	0,92
Persoftal L	0,9
EDTA	0,3

Os produtos depois de pesados foram introduzidos em um balão volumétrico e misturados com água destilada, até completar 1000 mL. A solução preparada foi então aquecida a 80°C durante uma hora para a hidrólise, e o volume refeito após o seu resfriamento.

Os ensaios fotoquímicos foram realizados em amostras de efluentes com diferentes pHs (11, 7 e 3) em várias diluições (1:10, 1:5 e 1:3), e utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (45, 30 e 15 mg/L). O tempo médio de irradiação UV nos ensaios foi de 60 minutos, e amostras eram retiradas (30 mL aproximadamente) para serem analisadas com 3, 6, 9, 12, 15, 30, 45 e 60 min de irradiação. O pH da amostra foi ajustado ao valor desejado com H₂SO₄ ou NaOH.

3.2.2.2 Efluente Industrial

Apesar de não ser o foco principal dessa etapa, teve-se a oportunidade de se realizar alguns ensaios com efluente industrial. Esses ensaios foram realizados para poder se observar o comportamento desse efluente no processo UV/H₂O₂ e poder se obter algumas comparações com o efluente sintético. O efluente industrial foi cedido pela “Estamparia Têxtil Adalberto Pinto da Silva Ltda”, localizada na cidade de Santo Tirso, região de grande concentração de indústrias têxteis ao norte de Portugal. Como o efluente foi coletado após o processo de tingimento, a concentração de corantes era muito alta e foi necessário fazer diluições para se estudar a descoloração. Os ensaios foram realizados nas diluições 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 e 1:50, utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (45, 100 e 150 mg/L). O tempo médio de irradiação UV nos ensaios foi de 60 minutos, e amostras eram retiradas para serem analisadas com 3, 6, 9, 12, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos de irradiação. As diluições foram preparadas com água destilada. As análises e métodos utilizados foram os mesmos do efluente sintético.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Efluente Têxtil Sintético

As principais características do efluente têxtil sintético se encontram na Tabela 13.

Tabela 13: Características do efluente têxtil sintético

Parâmetros	Valores \pm desvio padrão	
pH	12,50 \pm 0,13	
Alcalinidade (g/L CaCO ₃)	2,22 \pm 0,21	
Condutividade (mS/cm)	81,15 \pm 4,45	
DQO _{total} (mg/L O ₂)	1209 \pm 84	
Absorbância	λ -254nm	3,031 \pm 0,19
	λ -280nm	2,707 \pm 0,12
	λ -436nm	1,273 \pm 0,16
	λ -525nm	1,819 \pm 0,08
	λ -596nm	2,227 \pm 0,18
	λ -620nm	2,286 \pm 0,28

As absorbâncias foram lidas nas faixas UV e Visível. Na faixa do Visível, onde os valores das absorbâncias são relacionados com a concentração de corantes (Lei de Lambert-Beer), foram feitas várias leituras em diferentes comprimentos de onda para saber qual o comprimento de onda de maior absorção, que representa a cor desse efluente, e também se ter uma idéia do tipo de corante utilizado, pois cada corante apresenta um comprimento de onda de maior absorção específico. Através da tabela acima, observa-se o máximo de absorção na zona do Visível de 620 nm, que corresponde ao máximo de absorção do corante *Remazol Black 5B*, que é um corante tipo diazo, contendo dois grupos reativos vinil sulfonato.

O efluente foi submetido à irradiação UV e a Figura 14 mostra as absorbâncias após uma hora de irradiação nas faixas UV e Visível.

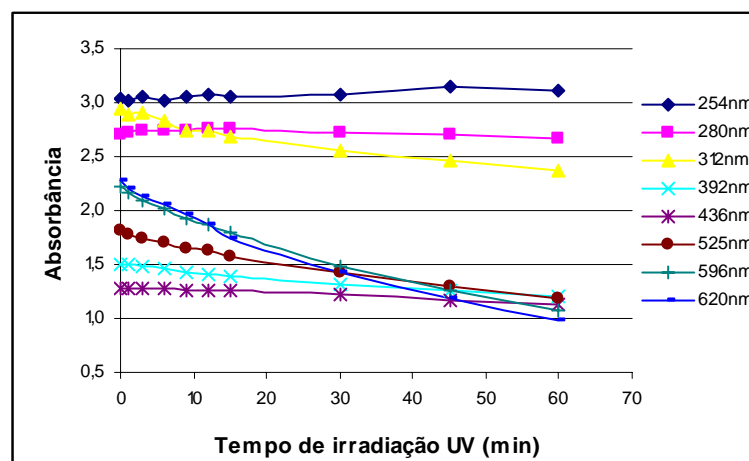


Figura 14: Absorbâncias nas faixas UV e Visível do efluente sintético em função do tempo de irradiação UV

Pode ser observado que houve diminuição das absorbâncias nas faixas de maior absorção do efluente (525 a 620 nm), onde se observa a cor, e que na faixa UV praticamente permaneceram as mesmas; após uma hora de irradiação houve uma redução da absorbância em 620 nm de 56,8%, mas permanecendo ainda com valores muito altos, ou seja, não foi suficiente para remover toda a cor do efluente.

Chu e Ma (1998), apud Alaton *et al.* (2002) e Aleboyeh *et al.* (2003), observaram que certos corantes podem ser foto-descoloridos diretamente na presença da irradiação UV, como também observado em nosso estudo.

As lâmpadas de vapor de mercúrio emitem radiação UV em comprimentos de onda aproximadamente a 254 nm, portanto quanto menor a absorbância nesse comprimento de onda pelo efluente, melhor será a irradiação UV através do mesmo. Sabe-se que a maior desvantagem do processo UV/H₂O₂ é a pequena absorção do peróxido na região UV, portanto, a quantidade de radiação UV absorvida pelo peróxido mostra um papel importante na formação do radical hidroxila na solução (Shu *et al.*, 2004). Como os valores das absorbâncias do efluente foram muito altos, com isso a penetração da irradiação é pequena, optou-se por fazer os ensaios em amostras de efluente diluídas para avaliar o impacto da concentração dos corantes na taxa de descoloração, podendo-se ter uma melhor percepção da diminuição da cor. As diluições estudadas foram 1:10, 1:5 e 1:3 e a Figura 15 mostra a varredura de absorção espectral para essas três diluições.

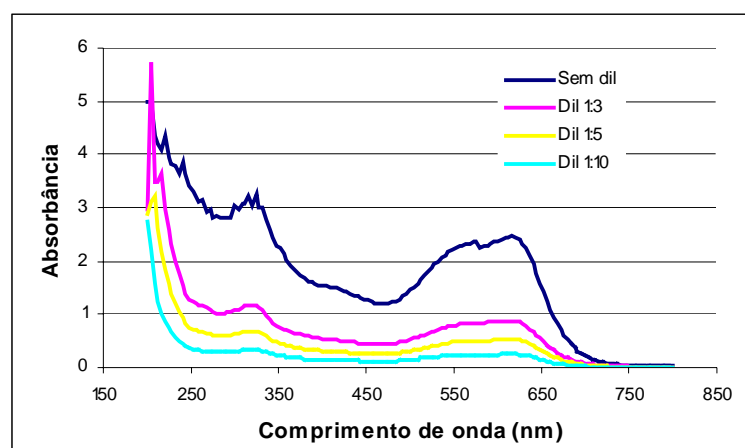


Figura 15: Espectro de absorção do efluente sintético e das diluições testadas

No efluente sem diluição, observam-se altos valores de absorvância para o efluente na faixa do Visível, onde analisamos a cor, e que esses valores diminuem em função do aumento das diluições, podendo assim se estudar melhor a descoloração. O comprimento de onda de maior absorção do efluente nesta faixa foi de 620 nm correspondendo a uma absorvância de 2,286. Na faixa UV, onde podem ser analisados os compostos aromáticos, os valores das absorvâncias são muito mais altos, sendo também necessária diluição para se observar a sua diminuição.

3.3.1.1 Diluição 1:10

O efluente foi diluído 10 vezes e a Tabela 14 mostra as suas principais características.

Tabela 14: Características do efluente têxtil na diluição 1:10

Parâmetros		Valores \pm desvio padrão
pH		11,50 \pm 0,17
Alcalinidade (g/L CaCO ₃)		0,248 \pm 0,08
Condutividade (mS/cm)		9,83 \pm 0,09
DQO _{total} (mg/L O ₂)		107 \pm 23
Absorvância	λ -254nm	0,335 \pm 0,015
	λ -280nm	0,292 \pm 0,007
	λ -436nm	0,134 \pm 0,008
	λ -525nm	0,196 \pm 0,004
	λ -596nm	0,246 \pm 0,005
	λ -620nm	0,251 \pm 0,005

Com a diluição encontramos menores valores das absorvâncias, que foram lidas nas faixas UV e Visível, podendo-se observar melhor a descoloração. O efluente diluído foi então submetido à irradiação UV para se observar a degradação da cor. A Figura 16 mostra o espectro de absorção das amostras coletadas até 60 minutos de irradiação UV.

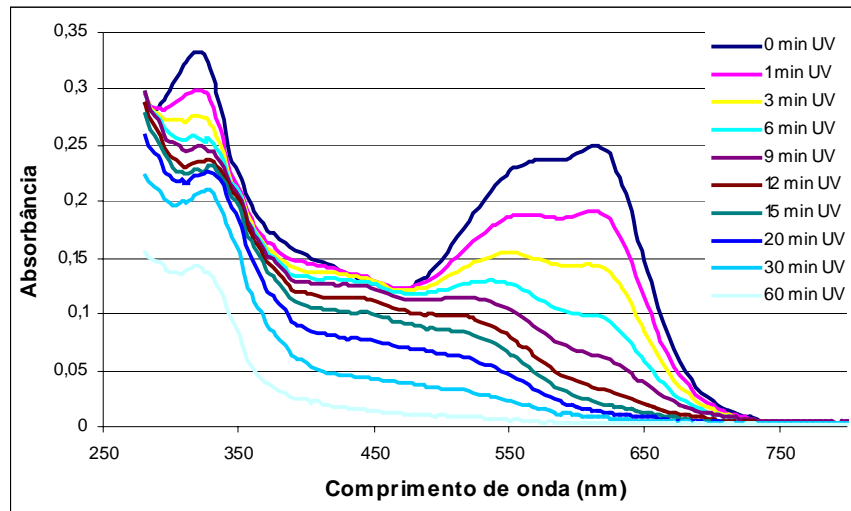


Figura 16: Espectro de absorção na fotoirradiação do efluente sintético na diluição 1:10, em diferentes tempos de irradiação UV

Com o efluente diluído 10 vezes observa-se que após meia hora de irradiação UV praticamente toda a cor foi removida. Isto é observado através da diminuição das absorbâncias na faixa do Visível. Na faixa UV também se pode observar uma diminuição das absorbâncias indicando que houve uma diminuição dos aromáticos no efluente. A Figura 17 mostra a remoção da cor nos comprimentos de onda de maior absorção do efluente para esta diluição.

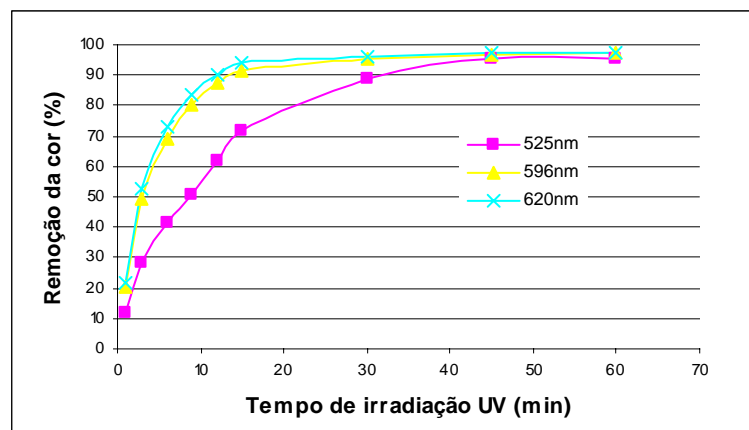


Figura 17: Remoção da cor nas faixas de maior absorção do efluente, na diluição 1:10

Na faixa de maior absorção do efluente, 620 nm, mais de 90% de remoção de cor foi alcançada após 15 minutos de irradiação UV. Podemos concluir com esse resultado que a irradiação UV sozinha foi capaz de descolorir o efluente sintético nesta diluição. A Figura 18 mostra a fotografia do resultado deste ensaio.

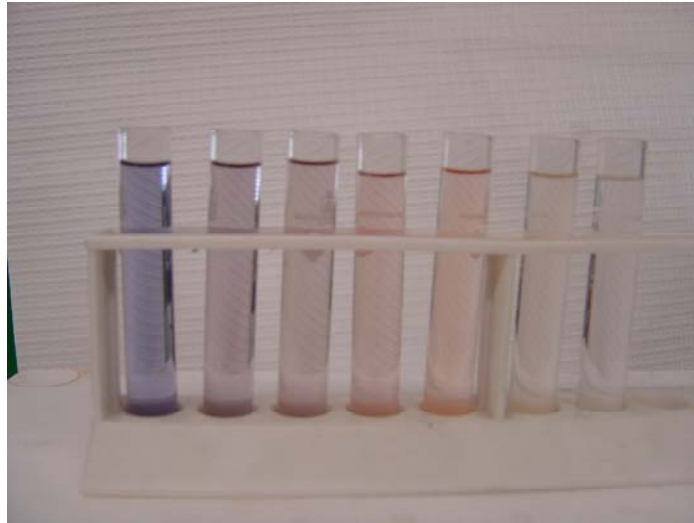


Figura 18: Cubetas com amostras do efluente diluído 1:10 e com 3, 6, 9, 15, 30 e 60 minutos de irradiação UV, respectivamente

Para avaliar a evolução da degradação da cor utilizando o processo UV/H₂O₂, ensaios foram realizados testando as diferentes concentrações do oxidante nos diferentes pHs, definidos anteriormente. A medida da absorbância foi lida nas faixas UV e Visível em vários comprimentos de onda (254, 280, 312, 392, 436, 525, 596, 620 e 860 nm). As Figuras 19, 20 e 21 mostram os resultados dos ensaios.

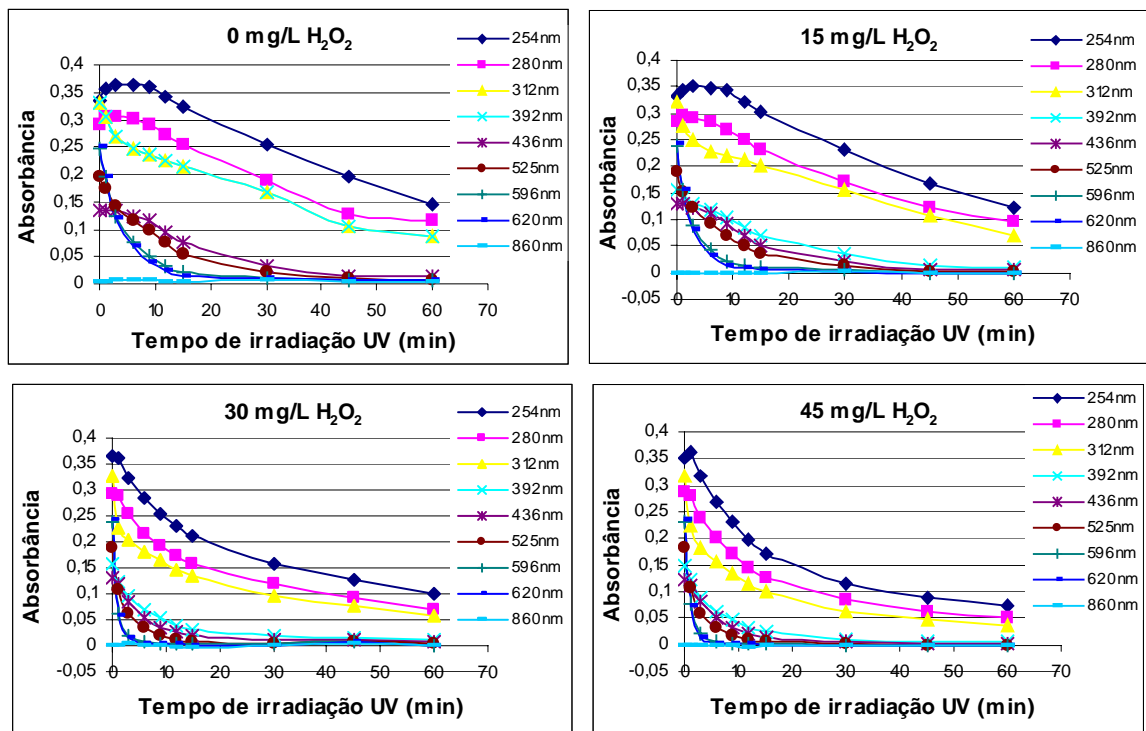


Figura 19: Redução das absorbâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, pH 11, diluição 1:10

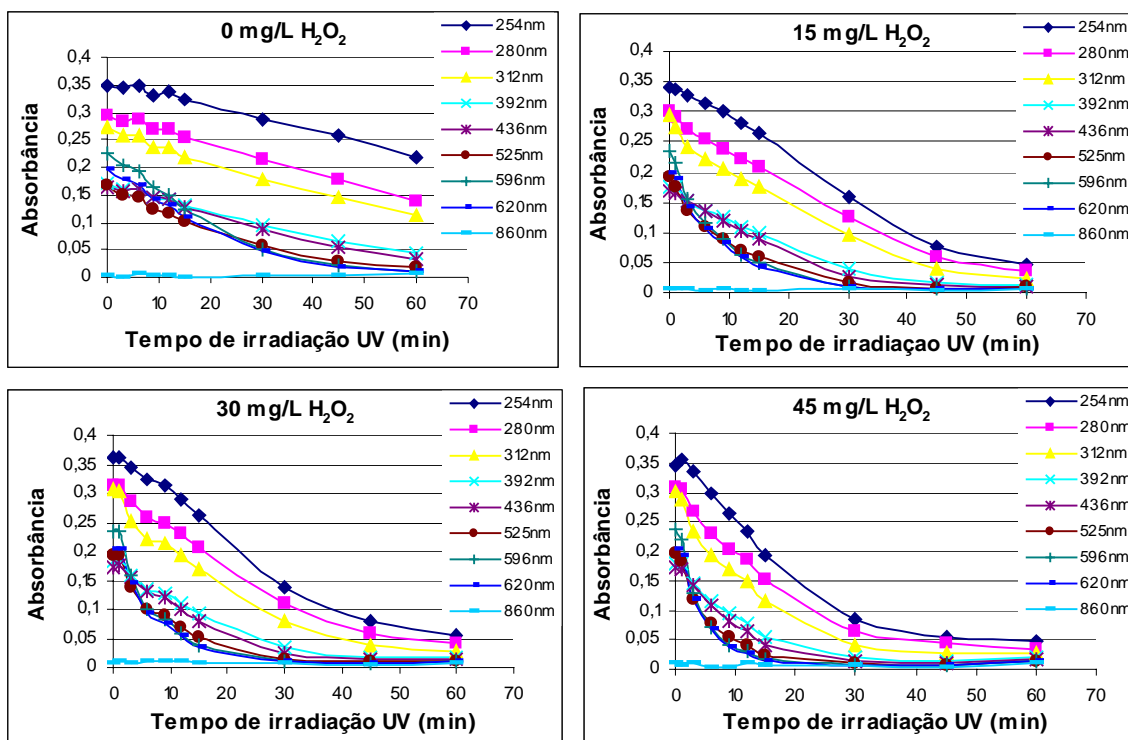


Figura 20: Redução das absorvâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2 , pH 7, diluição 1:10

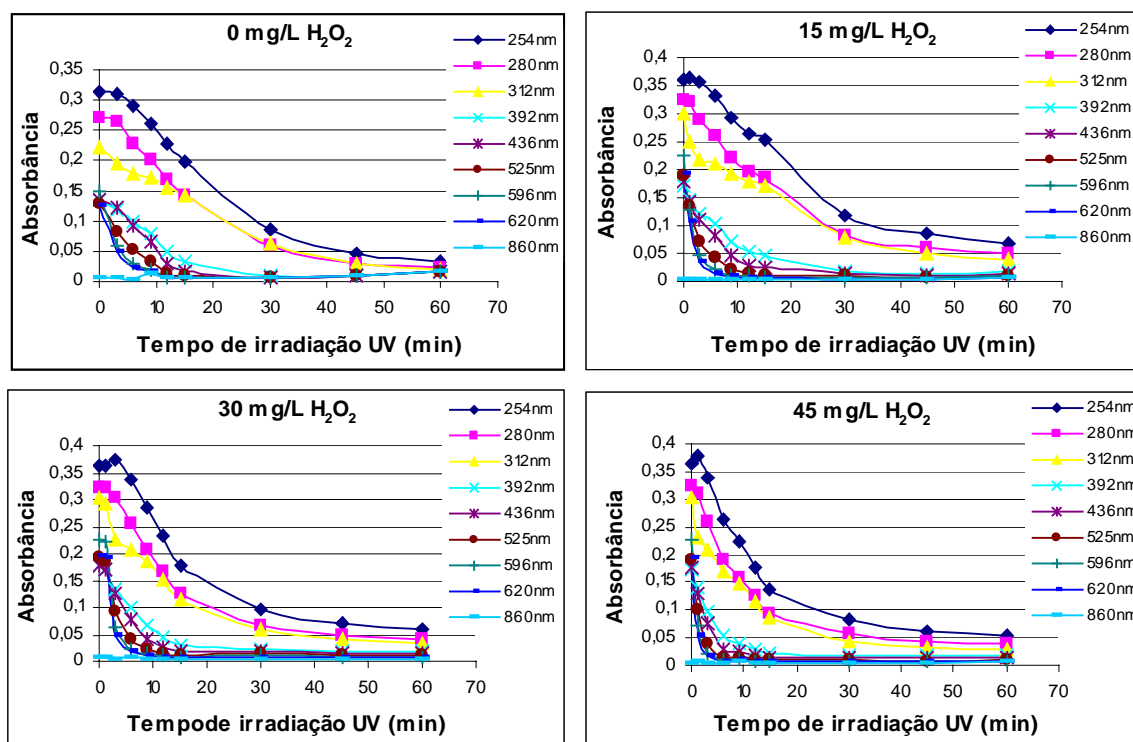


Figura 21: Redução das absorvâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2 , pH 3, diluição 1:10

Pode ser observado que após o processo UV/H₂O₂ houve um aumento na velocidade de degradação, aumentando quanto maior a concentração de peróxido. Nos comprimentos de onda de maior absorção (525, 596 e 620 nm), onde se observa a cor, pode ser observado que um tempo de irradiação UV em torno de apenas 6 minutos foi necessário para a total remoção da cor, nos ensaios onde foram utilizados 30 e 45 mg/L de peróxido. Na faixa UV a diminuição das absorbâncias foi menor em relação à faixa do Visível, no mesmo tempo de irradiação, indicando assim que para a redução dos aromáticos, um tempo maior de irradiação é necessário. Nos ensaios realizados em pH 7, a diminuição das absorbâncias foi menor em função do tempo de irradiação para todas as concentrações de peróxido testadas em relação aos pHs 11 e 3. Podemos concluir portanto, que o pH interfere na eficiência do processo, sendo os melhores resultados encontrados em pH alcalino e ácido. Como o efluente apresenta o pH em torno de 11, podemos dizer que esse é o pH ideal para o processo, pois não há necessidade de se adicionar mais um produto químico para abaixar o pH do efluente.

A Figura 22 mostra os resultados da degradação da cor na faixa de maior absorção do efluente (620 nm), nos pHs testados, nas diferentes concentrações de peróxido.

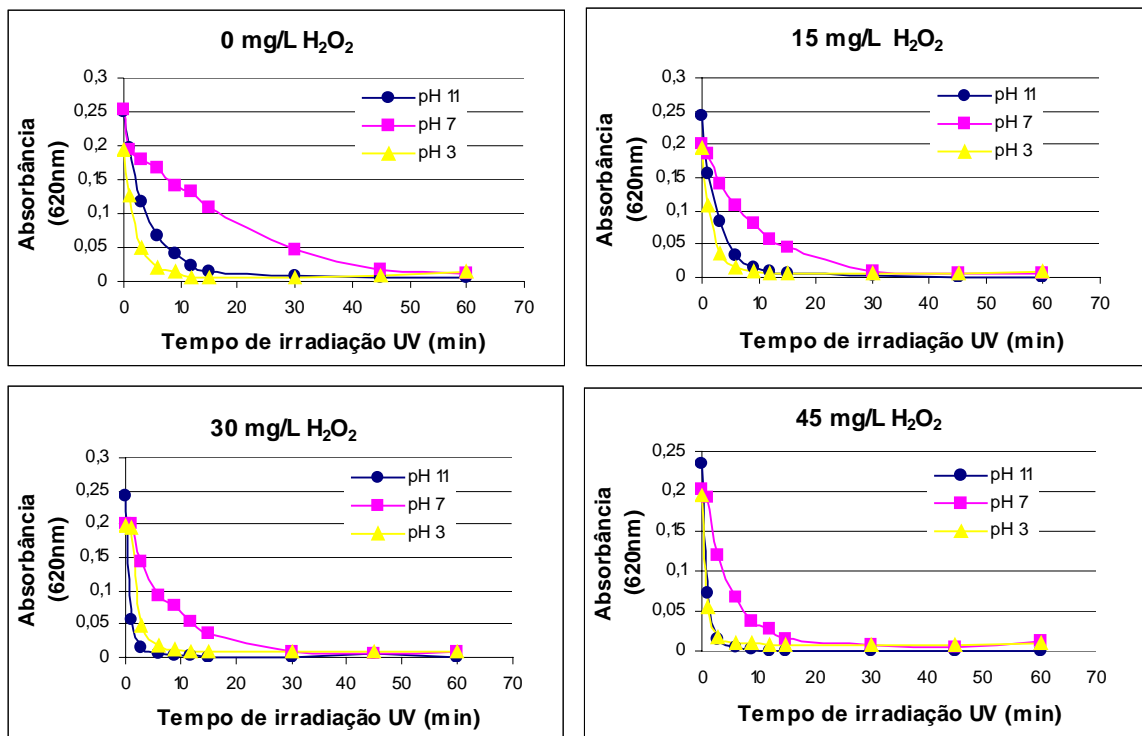


Figura 22: Degradação da cor (620 nm) em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H₂O₂, diluição 1:10

Pelos gráficos acima se observa que nos ensaios sem o peróxido, o melhor resultado se encontra em pH 3, mas que com o processo UV/H₂O₂ à medida que se aumenta a concentração de H₂O₂ os resultados melhoram em pH 11. O tempo de irradiação necessário para se obter uma boa remoção da cor foi muito baixo, principalmente nos pHs 11 e 3, como visto anteriormente. A Figura 23 mostra a eficiência de remoção da cor (620 nm) nos primeiros 6 minutos de irradiação UV.

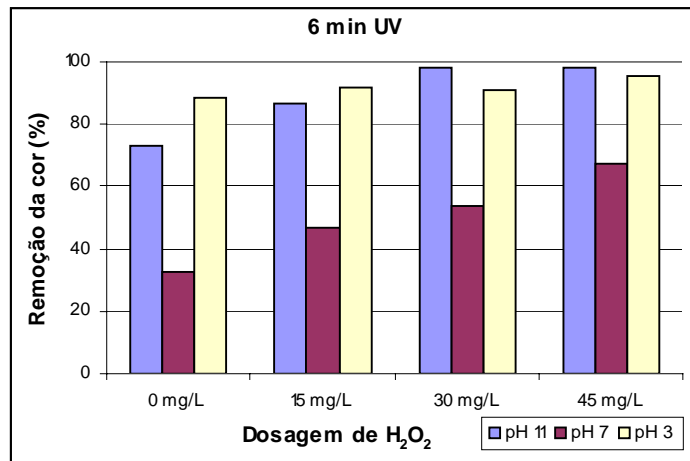


Figura 23: Remoção da cor (620 nm) em função da concentração de H₂O₂ e pH, nos primeiros 6 min de irradiação UV, diluição 1:10

Como pode ser observado, a remoção da cor nos ensaios sem peróxido de hidrogênio em 6 minutos de irradiação foi maior em pH 3 (88%). Nos ensaios com UV/H₂O₂, a remoção da cor foi aumentando em função do aumento da concentração de peróxido nos pHs 11 e 7, permanecendo praticamente constante em pH 3 (erro padrão de 1,42). Utilizando 30 mg/L de peróxido em pH 11, a remoção da cor foi total (98%) com apenas seis minutos de irradiação, indicando assim a efetividade do processo.

Shu *et al.* (2004), estudaram a descoloração do corante Acid Black 1 pelo processo UV/H₂O₂ e obtiveram 90% de remoção de cor, utilizando um reator com uma lâmpada de 560 W, utilizando 240 mgH₂O₂/L em 10 minutos de irradiação. Shu e Chang (2005) estudaram a descoloração do corante Direct Blue 199 pelo processo UV/H₂O₂ e obtiveram eficiências de remoção 89,6 e 87,9% utilizando lâmpadas de 560 e 280 W, respectivamente, em 30 minutos de irradiação, e utilizando 4000 mgH₂O₂/L, a pH 8,9. Em nosso estudo, o mesmo resultado foi encontrado, utilizando uma concentração de peróxido bem menor e com uma lâmpada de menor potência. Essa diferença provavelmente é em função do tipo de corante utilizado e da concentração inicial do corante na solução que no nosso caso era baixo em função da diluição.

A cor do efluente, poluído com corantes orgânicos, reduz quando ocorre a quebra ou divisão das ligações $-C=C-$ e $-N=N-$ como também dos anéis aromáticos e heterociclos. A absorção da luz pelas moléculas associadas muda da região do Visível para a região UV do espectro eletromagnético após a redução da cor (Slokar e Le Marechal, 1998; Kurbus *et al.*, 2002).

Pela Figura 22 verifica-se que após 15 minutos de irradiação UV a concentração residual de corante é praticamente constante para as três concentrações de H_2O_2 testadas, ou seja, não há mais remoção de cor a partir desse tempo. Em função disso, para avaliar a cinética de degradação da cor foi feito o ajuste mono-exponencial dos dados experimentais neste tempo. Assim, nas representações gráficas apresentadas na Figura 24, consideram-se apenas os primeiros 15 minutos de irradiação e mostra-se o ajuste mono-exponencial da degradação da cor para as condições experimentais. Os valores cinéticos de k' (taxa de descoloração), desvio padrão e R^2 (coeficiente de correlação) foram calculados através de análise estatística de regressão ANOVA (Programa Excel) e estão apresentados na Tabela 15.

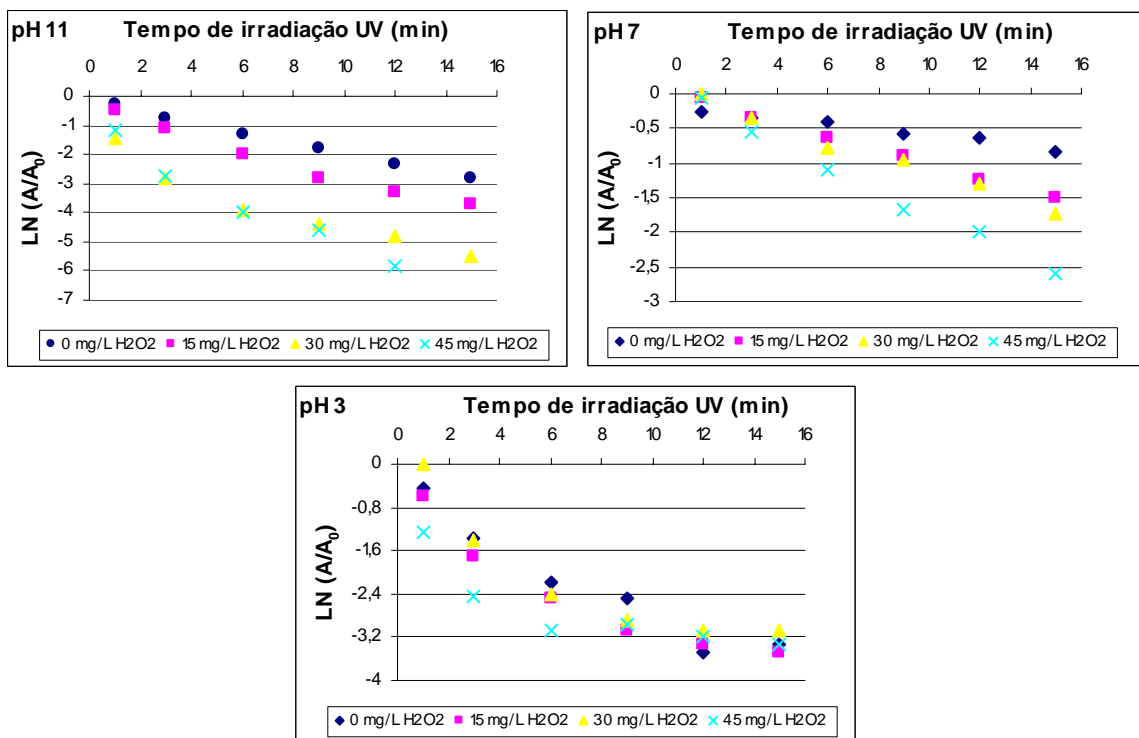


Figura 24: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H_2O_2 , diluição 1:10

Tabela 15: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H₂O₂ testadas, diluição 1:10, pHs 11, 7 e 3

H ₂ O ₂ (mg/L)	k' (min ⁻¹)	Desvio padrão	R ²
pH 11			
0	0,1794	0,0064	0,9974
15	0,2358	0,0185	0,9878
30	0,2629	0,0370	0,9625
45	0,3966	0,0467	0,9798
pH 7			
0	0,0399	0,0031	0,9885
15	0,1015	0,0026	0,9987
30	0,1165	0,0067	0,9934
45	0,1759	0,0085	0,9954
pH 3			
0	0,2081	0,0317	0,9567
15	0,1944	0,0366	0,9358
30	0,2035	0,0514	0,8925
45	0,1203	0,0396	0,8352

Tal como apresentado por Chu e Ma (1998), apud Alaton *et al.* (2002) e Aleboye *et al.* (2003), quando do estudo da fotólise direta de vários corantes, como os azos e antraquinônicos, observou-se em nosso estudo uma cinética de primeira ordem, em função da linearidade dos pontos plotados na Figura 24, indicando que o modelo cinético proposto pela equação 54, está de acordo com os nossos dados experimentais. A adição do peróxido de hidrogênio conduziu a um aumento na eficiência de remoção da cor, principalmente no pH 11, para todas as concentrações de H₂O₂ estudadas, obtendo-se remoções superiores a 90% em poucos minutos de irradiação UV. A taxa de descoloração (k') foi maior quanto maior a concentração de H₂O₂, sendo a máxima alcançada em pH 11 com 45 mgH₂O₂/L (k' = 0,3966) para as condições testadas, como pode ser verificada pela Tabela 15.

Paralelamente foi analisada a formação e/ou a redução da aromaticidade (compostos com grupos aromáticos) através da leitura da absorbância no comprimento de onda 280 nm (faixa UV). A Figura 25 mostra a evolução dessa absorbância nos três pHs testados, em função da concentração de H₂O₂.

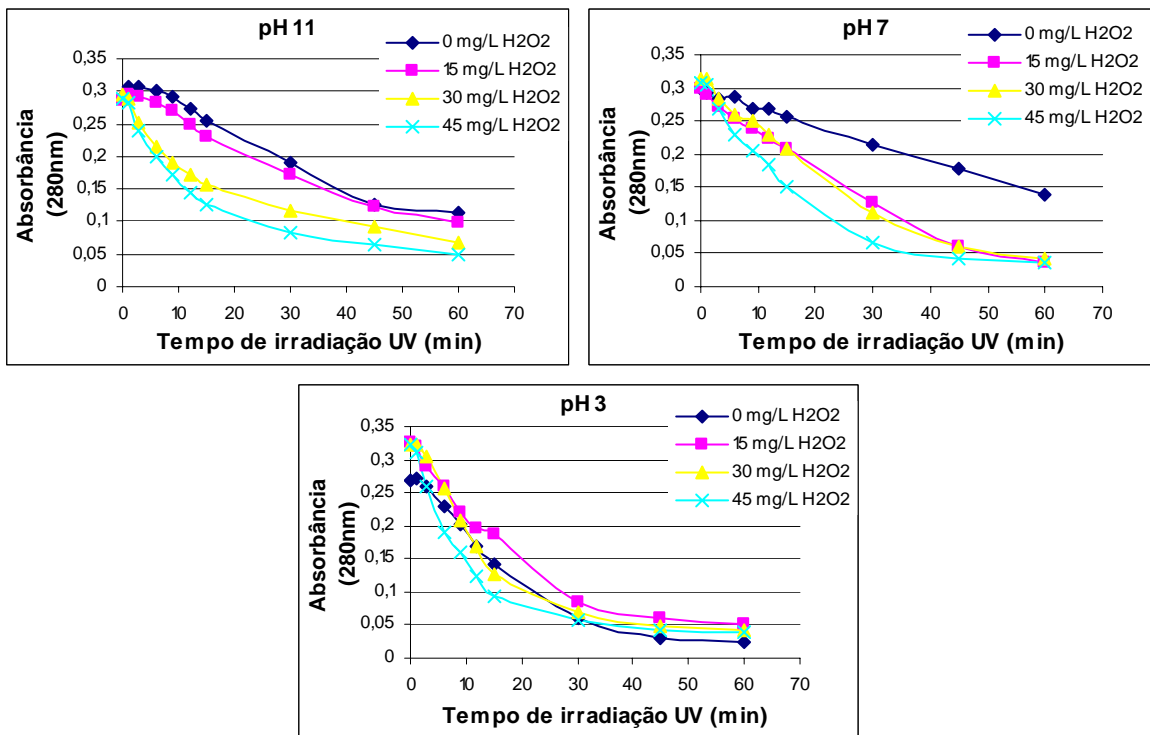


Figura 25: Redução das absorvâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:10, pHs 11, 7 e 3

Os resultados mostram que no início do processo fotoquímico houve um leve aumento dos compostos aromáticos, mas que em seguida começou o seu decaimento.

Para a redução dos compostos aromáticos já se mostra necessário um tempo maior de irradiação como mostram os resultados. Em pH 3 a redução foi praticamente a mesma utilizando ou não o peróxido, e não houve variação significativa após 30 minutos de irradiação. A redução da aromaticidade após uma hora de tratamento foi em torno de 87% para todas as concentrações de peróxido nos pHs 7 e 3; em pH 11 a remoção foi de 77 e 83% para 30 e 45 mg/L de H₂O₂, respectivamente. Após meia hora de irradiação, com 45 mg/L de H₂O₂, a redução foi de 71, 79 e 82% nos pHs 11, 7 e 3 respectivamente.

A diminuição da absorvância em 280 nm indica que houve uma fragmentação dos compostos aromáticos transformando-os em compostos menores e geralmente sem cor, depois das interações entre os radicais OH• e as estruturas-matriz dos corantes (Arslan *et al.*, 2000).

O processo UV/H₂O₂ não somente favorece a descoloração, como também favorece um grau de destruição dos anéis aromáticos das moléculas dos corantes (Malik e Sanyal, 2004).

A evolução do pH foi estudada durante o processo fotoquímico, nos efluentes com diferentes pHs iniciais: 11, 7 e 3, nas concentrações de peróxido testadas. A variação do pH durante a degradação da cor depende dos tipos de corantes utilizados na solução. A Figura 26 mostra a evolução do pH durante os ensaios em função do tempo de irradiação UV e concentração de peróxido.

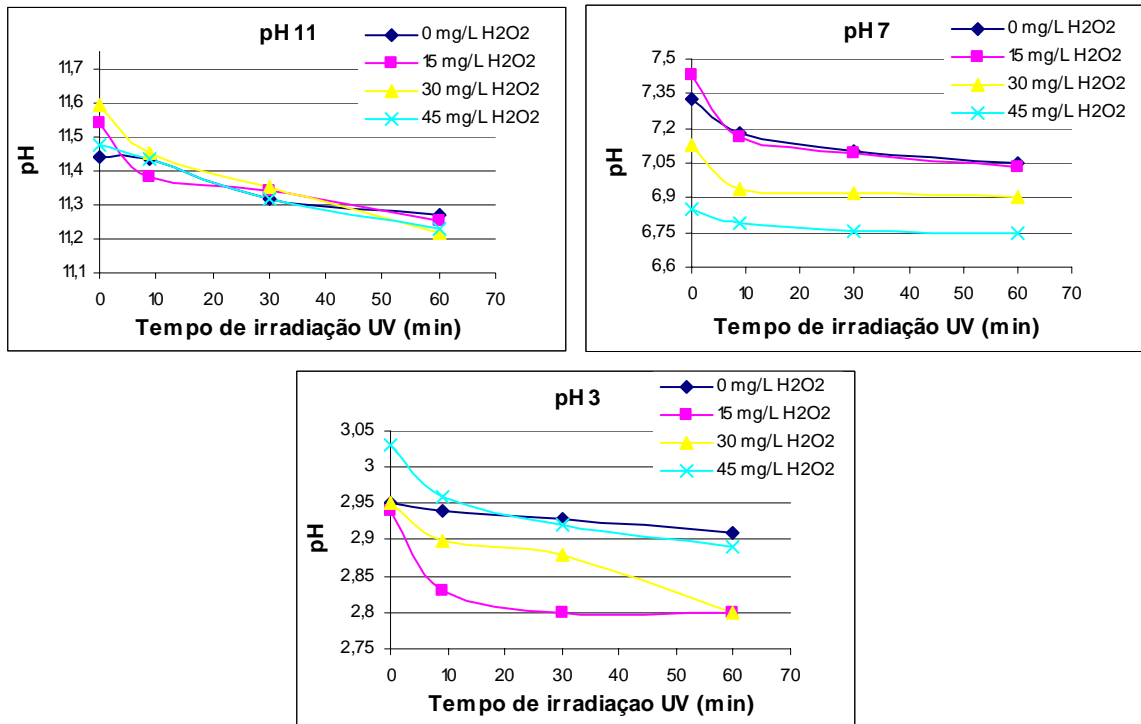


Figura 26: Evolução do pH em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:10, pHs 11, 7 e 3

O decréscimo do pH durante o processo está em acordo com outros trabalhos encontrados na literatura, e a razão desse decréscimo pode ser explicada por dois fatores: a formação de produtos intermediários, em geral, ácidos orgânicos, e a produção do ânion peroxila (HO_2^-) e H^+ durante o processo (Bali *et al.*, 2004).

A alcalinidade também foi medida e a Figura 27 apresenta os resultados após uma hora de tratamento nos ensaios realizados, nas diferentes concentrações de peróxido, nos pHs 11 e 7. A alcalinidade apresentou pequena variação durante o processo fotoquímico.

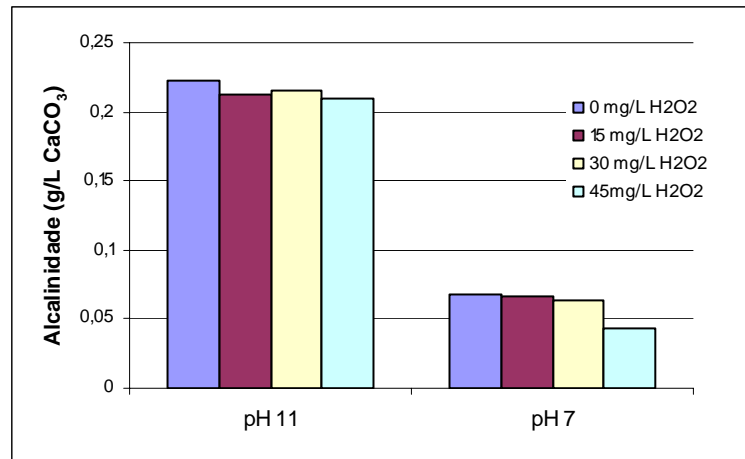


Figura 27: Alcalinidade após uma hora de tratamento em função do pH e concentração de H₂O₂, diluição 1:10, pHs 11 e 7

Alaton *et al.* (2002), estudaram a oxidação avançada (UV/H₂O₂) com efluente sintético diluído 15 vezes nos pHs 3, 7 e 11 utilizando diferentes concentrações de peróxido (170, 340, 680 e 1360 mg/L) em uma hora de irradiação UV. A concentração ótima de peróxido encontrada foi de 680 mg/L onde se alcançou a completa remoção da cor com 10 minutos de irradiação, e a remoção quase que total da aromaticidade (UV 280nm) depois de uma hora de oxidação, em pH 7. Não houve variação significativa da descoloração após 30 minutos de oxidação, como também observado em nosso estudo, onde obtivemos mais de 90% de remoção da cor em apenas seis minutos de irradiação, utilizando-se 30 mgH₂O₂/L, a pH 11.

3.3.1.2 Diluição 1:5

O mesmo procedimento de análises foi realizado com o efluente diluído 5 vezes. Como o comportamento do decaimento da absorbância é praticamente o mesmo nas várias diluições e nos diferentes pHs, foram testadas as concentrações de peróxido de hidrogênio nesta diluição somente em pH 11, onde foram obtidas as melhores remoções em menor tempo de irradiação. O efluente foi submetido à irradiação UV, e a Figura 28 mostra o resultado visual do ensaio do efluente diluído 5 vezes com uma hora de irradiação, mostrando que houve uma redução de cor apenas com a irradiação UV.

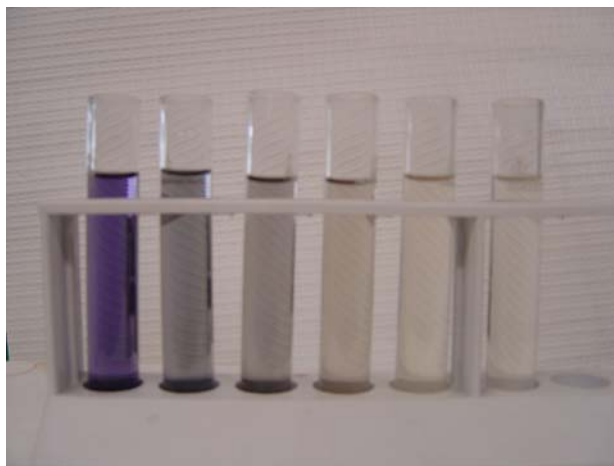


Figura 28: Cubetas com amostras do efluente diluído 1:5 e com 9, 15, 30, 60 e 90 minutos de irradiação UV, respectivamente

O efluente foi submetido ao processo UV/H₂O₂ para se observar a evolução das absorvâncias nas faixas UV e Visível. A Figura 29 mostra a redução das absorvâncias em uma hora de irradiação UV, nas diferentes concentrações de oxidante testadas.

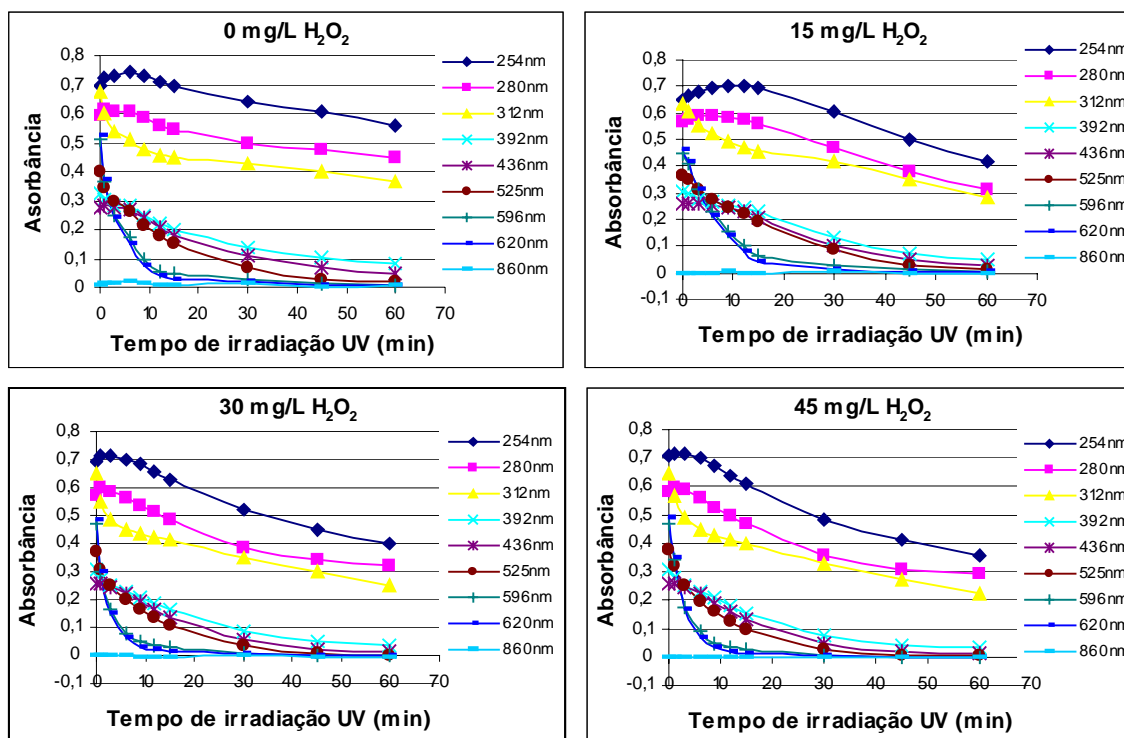


Figura 29: Redução das absorvâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:5, pH 11

Como já esperado, houve uma maior redução das absorbâncias nas faixas de maior absorção do efluente na faixa do Visível, onde se observa a cor, nos ensaios com e sem peróxido, e está visualizado melhor na Figura 30. A redução das absorbâncias na faixa UV, onde se observa os aromáticos, foi menor no mesmo tempo de irradiação em relação à cor, indicando que o processo promove a descoloração do efluente em poucos minutos e que neste mesmo tempo os aromáticos não são removidos, para todas as concentrações de peróxido testadas, necessitando de tempos maiores para sua redução.

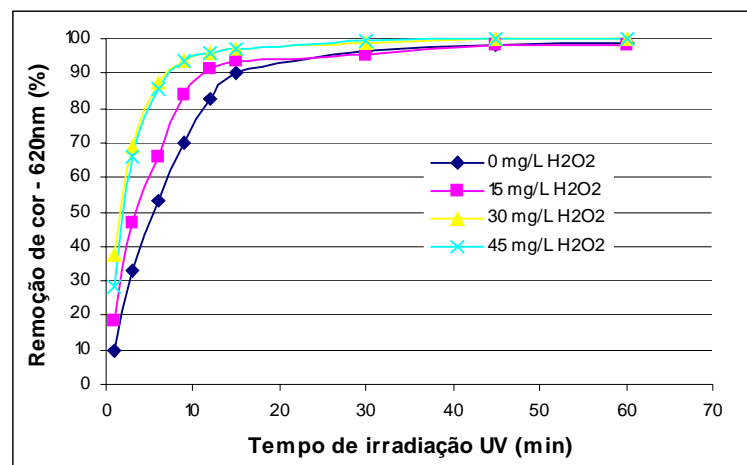


Figura 30: Eficiência de remoção da cor (620 nm) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:5, pH 11

Nesta diluição já foi necessário aproximadamente 12 minutos de irradiação para se obter uma remoção de cor de mais de 90% para todas as concentrações de H₂O₂ testadas.

Com 30 e 45 mgH₂O₂/L a eficiência de remoção da cor foi a mesma. Após 9 minutos de irradiação UV, se alcançou uma eficiência de remoção da cor de 94% para estas concentrações de peróxido, mostrando a efetividade do processo na remoção da cor nesta solução.

A Figura 31 mostra o ajuste mono-exponencial da degradação da cor em função do tempo de irradiação UV para a diluição 1:5, nos primeiros 15 minutos de irradiação, para se observar a cinética de degradação da cor. Os valores de k' (taxa de descoloração), desvio padrão e R^2 (coeficiente de correlação) foram calculados através de análise estatística de regressão ANOVA (Programa Excel) estão apresentados na Tabela 16.

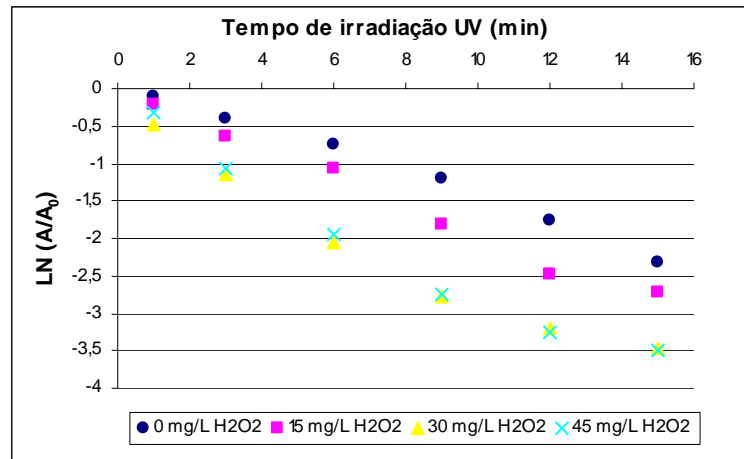


Figura 31: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:5, pH 11

Tabela 16: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H₂O₂ testadas, diluição 1:5, pH 11

H ₂ O ₂ (mg/L)	k' (min ⁻¹)	Desvio padrão	R ²
0	0,1568	0,0070	0,9960
15	0,1882	0,0111	0,9931
30	0,2168	0,0235	0,9773
45	0,2288	0,0242	0,9783

A degradação da cor mostrou seguir uma cinética de primeira ordem, como esperado, pois na diluição 1:10 já se tinha encontrado esse resultado. A adição do peróxido de hidrogênio conduziu a um aumento na taxa de descoloração, aumentando quanto maior a concentração de H₂O₂, obtendo-se remoções de cor superiores a 90% com 12 minutos de irradiação UV. Nas condições testadas, a maior taxa de descoloração foi obtida com 45 mg/L de peróxido, onde o valor de k' foi de 0,2288, conforme a Tabela 16.

Juntamente com a cor, foram feitas as leituras da absorbância em 280 nm, onde se observa os compostos aromáticos. A Figura 32 mostra a redução desses compostos em função da concentração de H₂O₂ e tempo de irradiação UV.

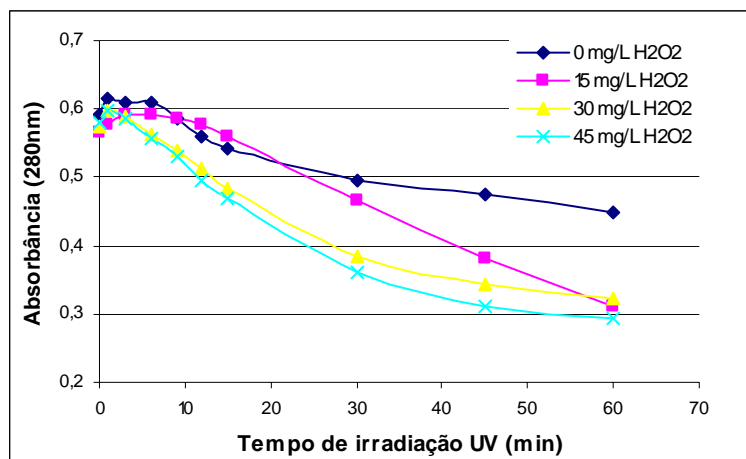


Figura 32: Redução das absorvâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:5, pH 11

A remoção dos compostos aromáticos após uma hora de irradiação foi em torno de 45% para todas as concentrações do oxidante testadas. Após meia hora, a remoção foi de 33 e 38% utilizando-se 30 e 45 mgH₂O₂/L, respectivamente. A descoloração foi efetiva em pouco tempo de irradiação, não sendo suficiente para a remoção dos aromáticos, necessitando de tempos maiores de oxidação como também maiores concentrações de peróxido.

A Figura 33 mostra o comportamento do pH e da alcalinidade durante uma hora de irradiação UV, em função das concentrações de peróxido testadas.

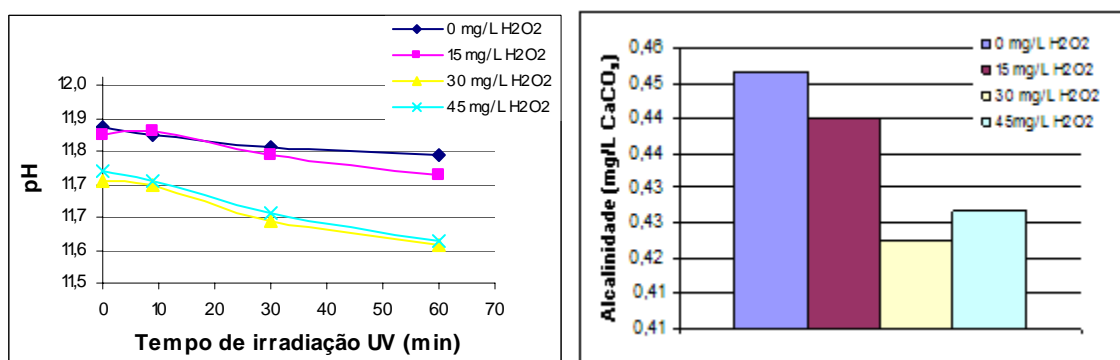


Figura 33: pH e alcalinidade em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, dil 1:5, pH 11

Como já visto na diluição 1:10, a variação do pH durante o processo UV/H₂O₂ foi pequena, ocorrendo uma leve diminuição ao longo do tempo, o mesmo ocorrendo com a alcalinidade.

3.3.1.3 Diluição 1:3

Nos ensaios com o efluente diluído 3 vezes foi utilizado o mesmo procedimento aplicado à diluição 1:5, portanto os ensaios foram realizados somente em pH 11. O efluente foi submetido à irradiação UV e UV/H₂O₂ e os resultados da evolução das absorbâncias nas faixas UV e Visível se encontram na Figura 34.

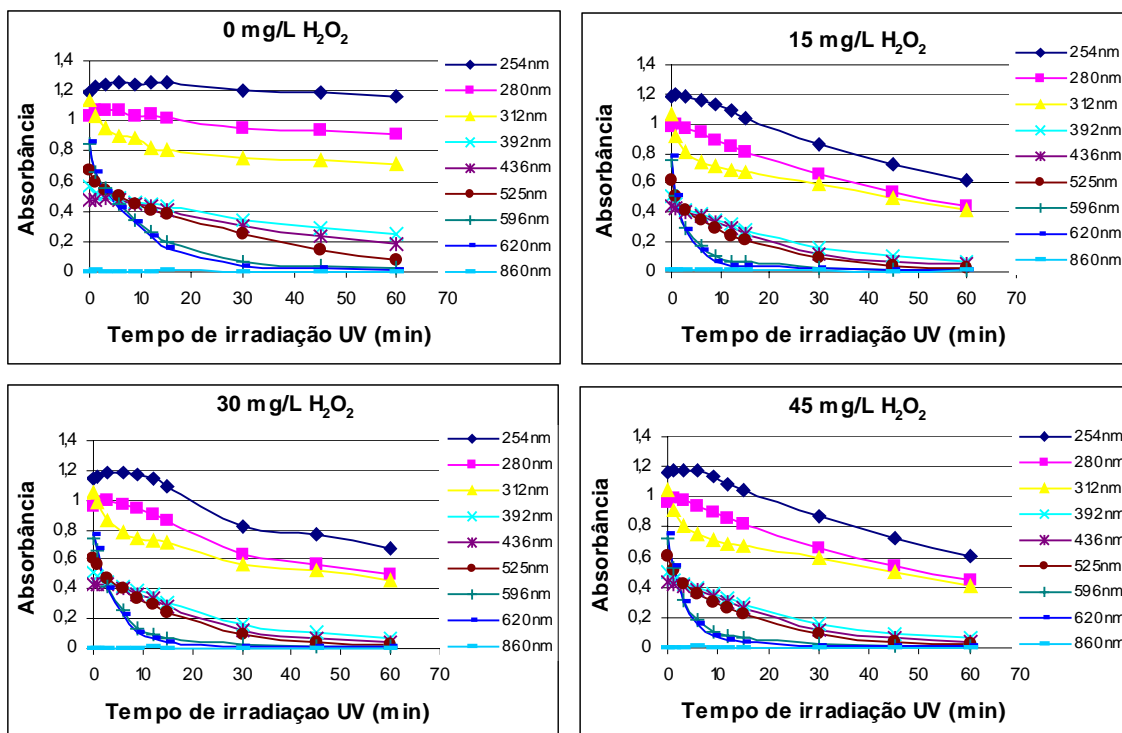


Figura 34: Redução das absorbâncias (UV/Vis) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:3, pH 11

Pode ser observada uma maior redução das absorbâncias na faixa de maior absorção do efluente, onde se observa a cor, e está visualizada melhor na Figura 35, nos ensaios com e sem peróxido. A redução das absorbâncias na faixa UV, onde se observa os aromáticos, é menor no mesmo tempo de irradiação em relação à cor, indicando que o processo UV/H₂O₂ promove a descoloração do efluente em poucos minutos e que neste mesmo tempo a redução dos aromáticos é pequena. Também pode ser observado que a irradiação UV sozinha não promove a redução dos compostos aromáticos.

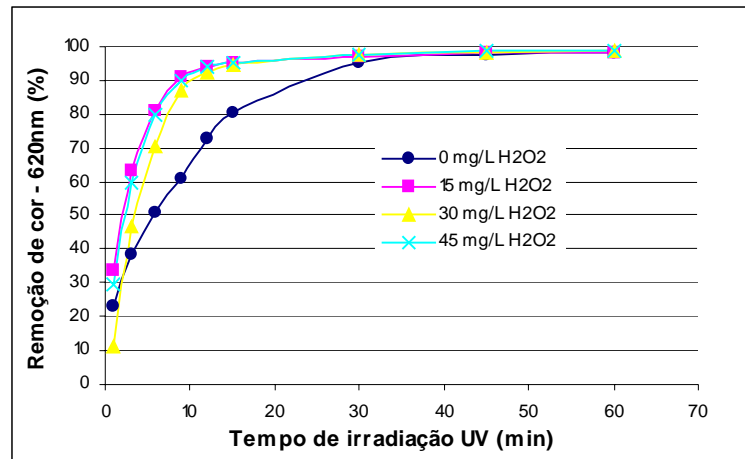


Figura 35: Eficiência de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂ para a diluição 1:3, pH 11

Nesta diluição, o tempo de irradiação UV necessário para uma eficiência de remoção em torno de 90% foi de aproximadamente 12 minutos para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio testadas. Após 30 minutos de irradiação UV praticamente toda a cor foi removida em todos os ensaios.

A Figura 36 mostra o ajuste mono-exponencial da degradação da cor em função do tempo de irradiação UV para a diluição 1:3, nos primeiros 15 minutos de irradiação, para se observar a cinética de descoloração. Os valores cinéticos de k' (taxa de descoloração), desvio padrão e R^2 (coeficiente de correlação) foram calculados através de análise estatística de regressão ANOVA (Programa Excel) e estão apresentados na Tabela 17.

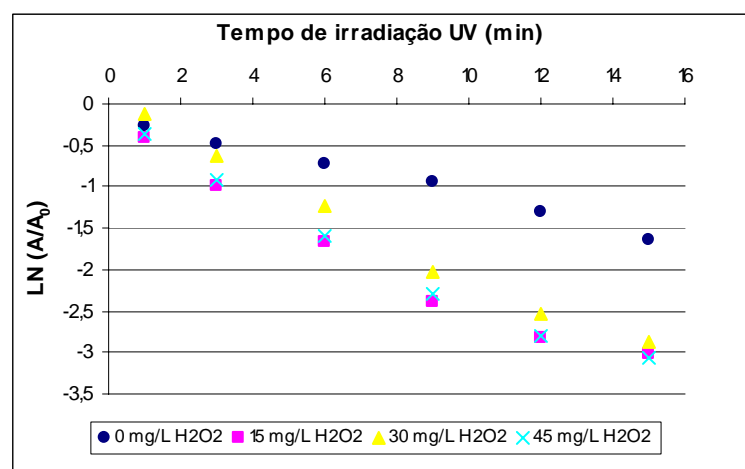


Figura 36: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:3, pH 11

Tabela 17 Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H₂O₂ testadas, diluição 1:3, pH 11

H ₂ O ₂ (mg/L)	k' (min ⁻¹)	Desvio padrão	R ²
0	0,0958	0,0046	0,9955
15	0,1909	0,0187	0,9812
30	0,2024	0,0117	0,9934
45	0,1980	0,0155	0,9880

Pela Figura 36, observamos também que os resultados indicam uma típica degradação de primeira ordem, através da linearidade dos pontos plotados. Os resultados mostraram que as constantes de degradação k' para todas as concentrações de peróxido testadas apresentam os valores muito próximos, indicando que a degradação de cor foi praticamente a mesma, onde se obteve uma remoção de cor de 90% em apenas 9 minutos de irradiação.

Os resultados indicam que o processo foi capaz de oxidar o grupamento azo (N=N), reduzindo a cor e a concentração dos corantes na solução, estando de acordo com estudos realizados por Araújo *et al.*, (2005), na degradação de dois corantes reativos azo.

A Figura 37 mostra a redução dos compostos aromáticos (absorbância a 280 nm), em função do tempo de irradiação UV e concentrações de H₂O₂.

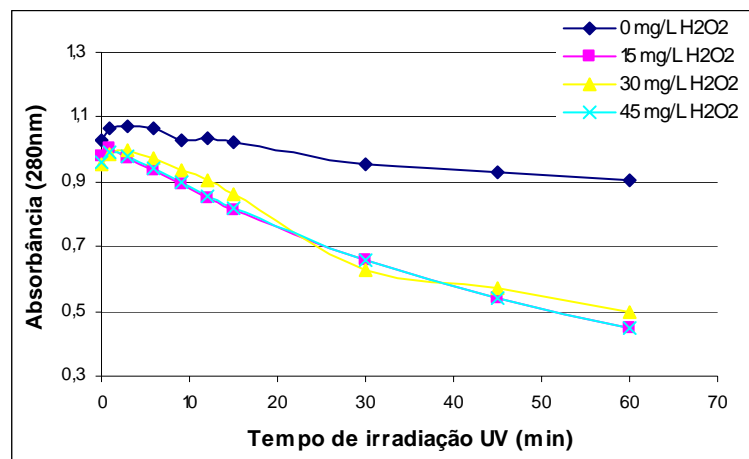


Figura 37: Redução das absorbâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:3, pH 11

A redução dos compostos aromáticos (absorção em 280 nm) durante o processo oxidativo foi praticamente a mesma para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio testadas, como pode ser observado na figura acima. A redução foi de 50% após uma hora e de 33% após meia

hora de irradiação UV. Observa-se que no início do processo houve um aumento da aromaticidade para todos os ensaios, mas que após alguns minutos de oxidação começou o seu decaimento. A irradiação UV sozinha não promoveu redução dos aromáticos.

Galindo e Kalt (1999) demonstraram que o processo UV/H₂O₂ é capaz de destruir totalmente a estrutura cromófora dos corantes azo e que a reação depende da estrutura básica da molécula e da natureza dos grupos auxiliares ligados aos núcleos aromáticos dos corantes.

A Figura 38 mostra a evolução do pH durante o processo fotoquímico, e a alcalinidade após uma hora de tratamento.

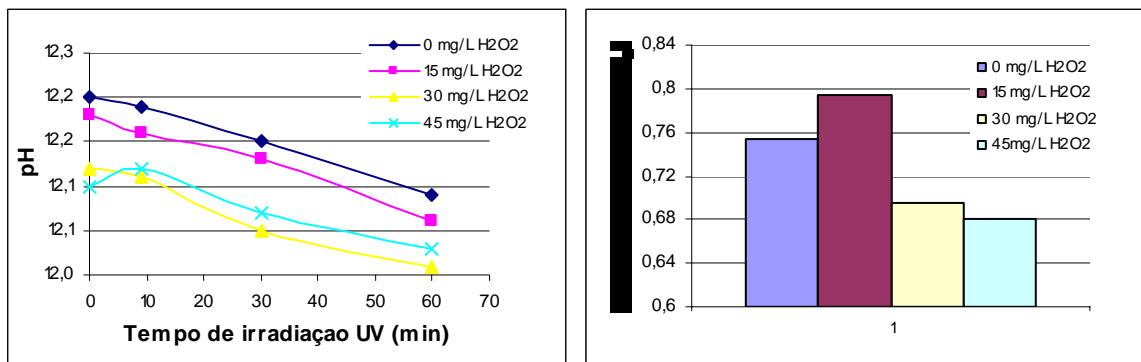


Figura 38: pH e alcalinidade em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, diluição 1:3, pH 11

Como já visto anteriormente, a variação de pH durante o processo UV/H₂O₂ é pequena, ocorrendo uma leve diminuição ao longo do tempo. Os valores da alcalinidade também não sofreram grandes variações durante o processo.

Como forma de melhor avaliação dos resultados dos ensaios realizados com efluente sintético, a Tabela 18 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos, nos pHs testados, nas diferentes concentrações de peróxidos e diluições.

Tabela 18: Principais resultados obtidos nos ensaios realizados com efluente sintético

Parâmetros (% de remoção)	Tempo UV (min)	pH 11			pH 7			pH 3		
		Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)								
		15	30	45	15	30	45	15	30	45
Diluição 1:10										
Cor (620nm)	6	86	98	98	46	54	67	92	91	95
	12	96	99	100	71	73	86	96	95	96
	15	97	99	100	78	82	93	97	95	96
Aromáticos (280nm)	15	19	46	56	30	34	50	43	61	71
	30	39	60	71	58	65	79	74	79	82
	60	66	76	83	88	87	89	85	87	88
Diluição 1:5										
Cor (620nm)	6	66	87	86						
	12	92	96	96						
	15	93	97	97						
Aromáticos (280nm)	15	1	16	19						
	30	18	33	38						
	60	45	44	49						
Diluição 1:3										
Cor (620nm)	6	81	71	80						
	12	94	92	94						
	15	95	94	95						
Aromáticos (280nm)	15	17	10	15						
	30	33	34	31						
	60	54	48	53						

Pelos resultados obtidos podemos concluir que o aumento da diluição, ou a diminuição da concentração inicial de corante, não favoreceu uma melhora no aumento da remoção da cor, sendo praticamente a mesma em todas as diluições testadas nos mesmos tempos de tratamento e nas mesmas concentrações de peróxido. Os melhores resultados de remoção de cor se encontram em pH 11 e 3, sendo o pH 11 mais favorável pois não há necessidade de se baixar o pH do efluente antes do processo oxidativo. Com 12 minutos de irradiação UV foi alcançada mais de 90% de remoção da cor para todas as concentrações de peróxido testadas, em pH 11.

Já os compostos aromáticos tiveram um comportamento diferente, alcançando melhores reduções quanto maior a diluição; podemos afirmar que para a remoção dos aromáticos é necessário maior tempo de irradiação quando comparado à remoção da cor. Se o objetivo do tratamento for a remoção dos compostos aromáticos, deverão ser utilizados no processo fotoquímico maior concentração de peróxido e maior tempo de irradiação UV.

O uso combinado do peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta mostrou-se efetivo para a remoção da cor em soluções de corantes reativos, indicando que os radicais hidroxilas formados no processo são capazes de oxidar o grupamento azo (N=N), reduzindo a cor e a concentração dos corantes reativos na solução, como também são capazes de romper os anéis aromáticos favorecendo também a redução dos compostos aromáticos.

3.3.2 Efluente Têxtil Industrial

O efluente têxtil industrial foi coletado no final do esgotamento do banho de tingimento de tecidos 100% algodão, no qual estavam sendo utilizados três corantes reativos. Foram coletadas amostras na saída do tanque de tingimento de tecidos com cores escuras (Efluente A), e com cores claras (Efluente B).

3.3.2.1 Efluente A

As principais características desse efluente se encontram na Tabela 19

Tabela 19: Características do efluente A

Parâmetros		Valores
pH		12
Alcalinidade (g/L CaCO ₃)		2,36
Condutividade (mS/cm)		124
DQO _{total} (mg/L O ₂)		2073
Absorbância (100 vezes diluída para leitura)	$\lambda=254\text{nm}$	0,75
	$\lambda=280\text{nm}$	0,64
	$\lambda=312\text{nm}$	0,74
	$\lambda=392\text{nm}$	0,34
	$\lambda=436\text{nm}$	0,33
	$\lambda=525\text{nm}$	0,51
	$\lambda=596\text{nm}$	0,66
	$\lambda=620\text{nm}$	0,58

Em função de o efluente ser coletado após o processo de tingimento, os valores das absorbâncias se encontram muito altos, pois a concentração dos corantes não fixados é bastante grande nesta etapa do processo. Observa-se que o comprimento de onda de máxima absorção na zona do Visível do espectro é de 596 nm, indicando provavelmente a presença de corantes reativos do tipo *Remazol Black 5B*. O efluente industrial foi então submetido à uma hora de irradiação UV e o resultado com os valores das absorbâncias são mostrados na Figura 39.

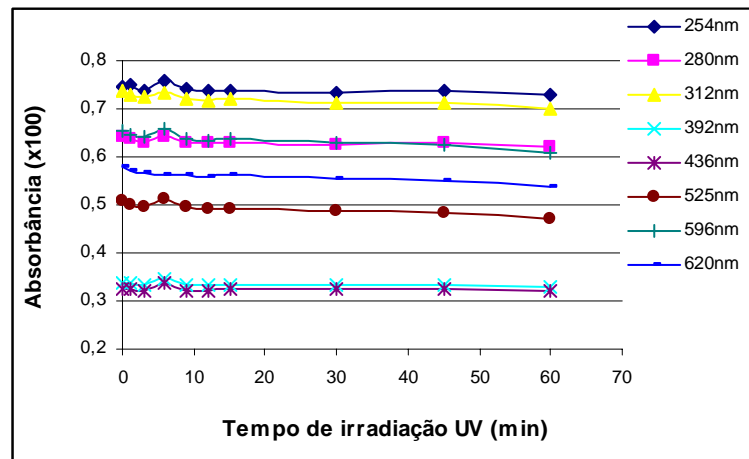


Figura 39: Absorbâncias nas faixas UV e Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente industrial A

Observa-se que não houve redução das absorbâncias após uma hora de irradiação UV para todos os comprimentos de onda e que esses valores são muito altos, optou-se então em fazer diluições para se poder observar a degradação da cor. O efluente foi então diluído 10 vezes e foi submetido à uma hora de irradiação UV. A Figura 40 mostra a evolução espectral desta diluição.

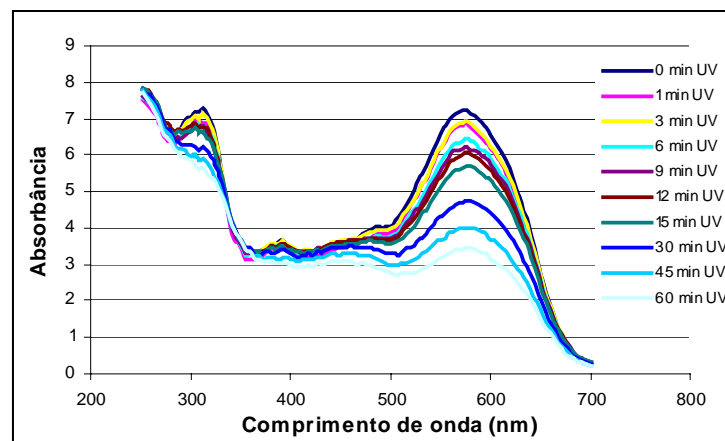


Figura 40: Espectro de absorção do efluente A em função do tempo de irradiação UV, diluição 1:10

Com a diluição pode-se observar que a irradiação UV promoveu um abatimento das absorbâncias, como observado também nos estudos de Alaton *et al.* (2002), mas ainda permanecendo com os valores altos. Na faixa do Visível observa-se uma maior redução dos valores das absorbâncias, mas não o suficiente para remover a cor do efluente, mesmo após 60 minutos de irradiação. Ensaio com maiores diluições foram realizados (1:20, 1:30, 1:40 e 1:50) para se alcançar menores valores de absorbâncias.

No processo UV/H₂O₂ os ensaios foram realizados com 45 mgH₂O₂/L em 90 minutos de irradiação. Os resultados dos ensaios nas diluições estudadas e com o processo oxidativo se encontram na Figura 41. Os gráficos apresentam os valores das absorbâncias no comprimento de onda de 596 nm, região de maior absorção do efluente.

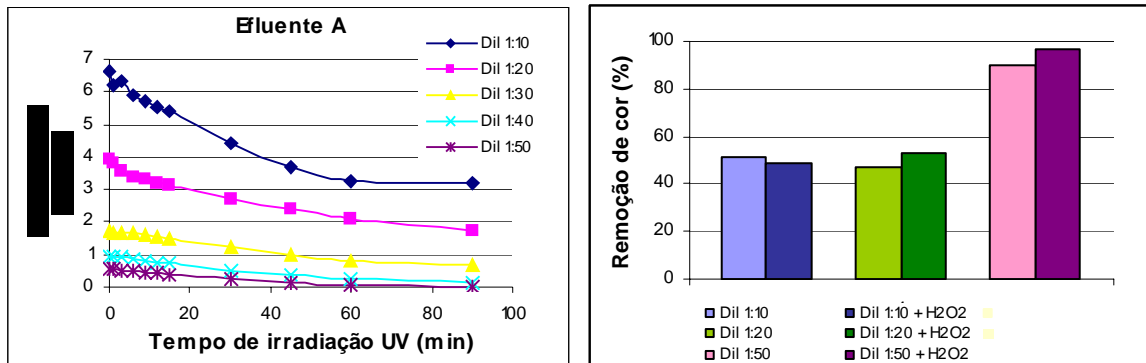


Figura 41: Absorbâncias em 596 nm em função do tempo de irradiação UV, e eficiência de remoção de cor após 60 min de irradiação, nas diluições testadas e com 45 mgH₂O₂/L

A remoção da cor (absorbância a 596 nm) utilizando somente a irradiação UV após uma hora foi praticamente a mesma para as diluições 1:10, 1:20 e 1:30 (em torno de 50%), aumentando nas diluições 1:40 (74%) e 1:50 (90%); após uma hora de irradiação não houve variação significativa nos valores das absorbâncias. No processo UV/H₂O₂, com 45 mgH₂O₂/L, o aumento das eficiências não foi significativo no mesmo tempo de irradiação nas diluições 1:10 e 1:20, como pode ser observado pela figura acima, mostrando com isso que doses maiores de oxidante são necessárias para se alcançar melhores resultados. A Figura 42 mostra visualmente os resultados dos ensaios na diluição 1:50 com e sem peróxido em 90 minutos de irradiação UV onde se observa melhor a remoção da cor, já que é uma amostra bastante diluída.

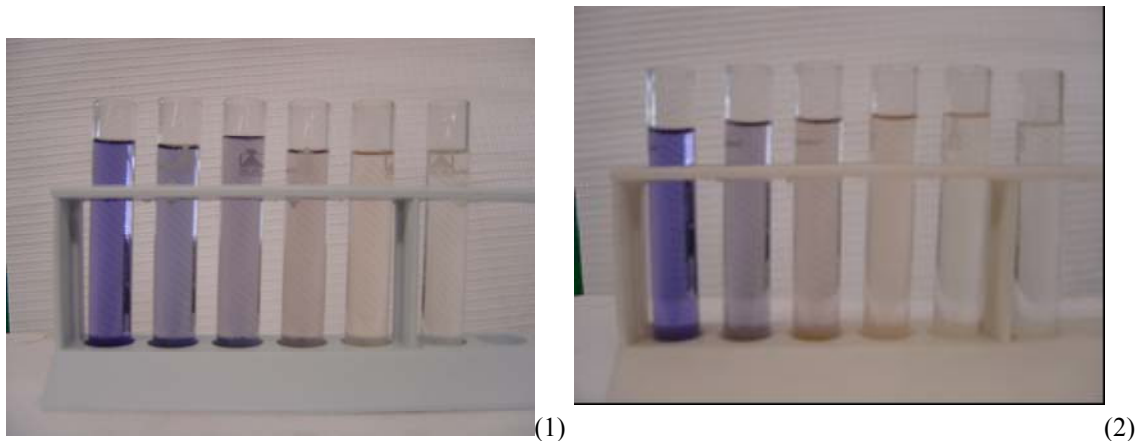


Figura 42: Cubetas com resultados dos ensaios na diluição 1:50: (1) - efluente, 9, 15, 30, 60 e 90 min UV; (2) - efluente, 3, 9, 15, 30 e 60 min de UV com 45 mgH₂O₂/L

Nos ensaios em que se utilizou o peróxido, a velocidade de degradação da cor foi maior, sendo observado visualmente nos resultados com 60 minutos de tratamento com e sem peróxido, onde mostra que a cor praticamente removida neste tempo com 45 mgH₂O₂/L, para esta diluição.

Paralelamente se analisou os compostos aromáticos que são observados pela absorbância a 280 nm (faixa UV), e a Figura 43 mostra a sua evolução nas diluições estudadas e com 45 mgH₂O₂/L.

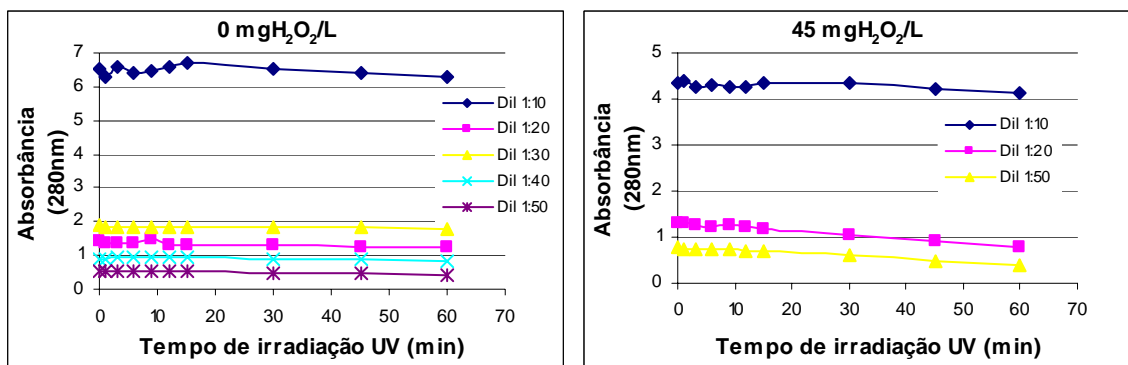


Figura 43: Absorbâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e diluições estudadas

Como mostram os resultados não houve redução dos compostos aromáticos em todas as diluições testadas e também com a utilização de 45 mgH₂O₂/L, indicando que concentrações maiores de oxidante são necessárias para que os compostos aromáticos sejam reduzidos.

Os resultados dos ensaios em relação ao parâmetro pH nas diluições estudadas e com 45 mgH₂O₂/L se encontram na Figura 44.

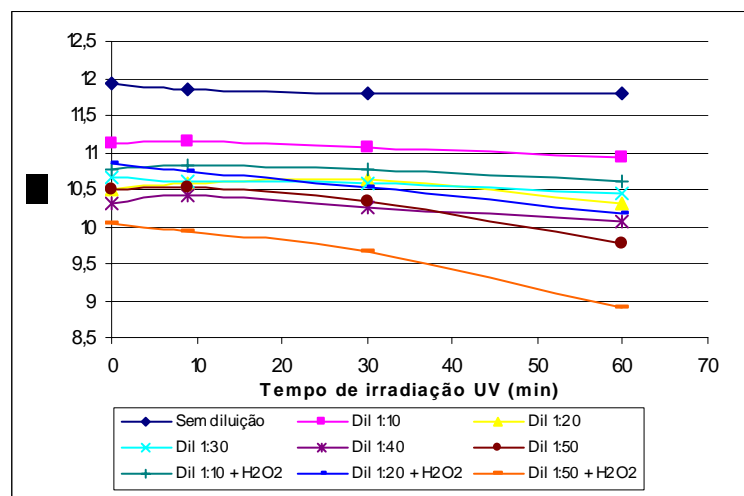


Figura 44: Evolução do pH em função do tempo de irradiação UV nas diluições testadas e com 45 mgH₂O₂/L

Em relação ao pH se observa que com o aumento das diluições houve uma maior diminuição durante o processo, principalmente nos ensaios com peróxido. Essa diminuição é em função da formação de ânions orgânicos na forma de seus ácidos correspondentes formados durante o processo fotoquímico.

A Figura 45 mostra os resultados dos parâmetros condutividade e alcalinidade que também foram mensurados, após uma hora de irradiação UV. Esses parâmetros praticamente não sofreram alterações durante o processo fotoquímico para todos os ensaios nas diferentes diluições, e que os valores diminuam à medida que se aumentava a diluição.

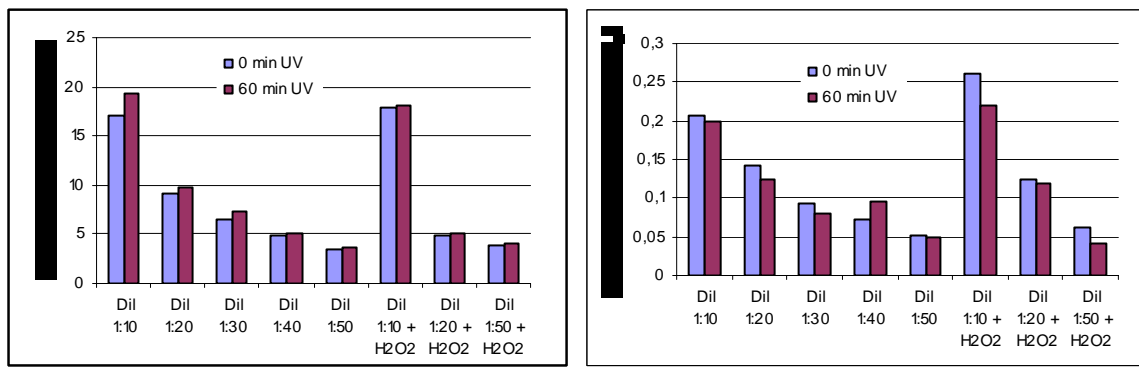


Figura 45: Resultados da condutividade e alcalinidade nas diluições testadas e com 45 mgH₂O₂/L, após uma hora de irradiação UV

Como forma de melhor avaliação dos resultados dos ensaios realizados com o efluente industrial A, a Tabela 20 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos nos ensaios.

Tabela 20: Principais resultados obtidos nos ensaios realizados com o efluente industrial A, nas diluições testadas e com 45 mg/L de peróxido

Diluições	Remoção de cor - 596nm (%)			
	15 min UV	30 min UV	60 min UV	90 minUV
1:10	18,8	33,8	51,1	52,2
1:20	20,2	31,6	46,8	57,0
1:30	14,7	29,8	52,8	60,0
1:40	23,7	44,7	74,0	88,7
1:50	35,4	62,2	89,7	97,3
1:10 + H ₂ O ₂	20,8	26,5	49,1	53,6
1:20 + H ₂ O ₂	28,1	38,0	53,0	58,5
1:50 + H ₂ O ₂	42,5	76,5	96,4	98,5

Os resultados apresentados mostram apenas a remoção da cor, pois não houve remoção de compostos aromáticos nos ensaios realizados para este efluente. Pelos resultados obtidos podemos concluir que o aumento da diluição, ou a diminuição da concentração inicial de corante, não favoreceu uma melhora no aumento da remoção da cor, principalmente nas diluições 1:10, 1:20 e 1:30, mesmo aumentando o tempo de irradiação UV e utilizando o peróxido. Após uma hora de irradiação UV foi obtida uma remoção de cor de 50% para todas essas diluições com e sem peróxido. Nas diluições maiores, houve uma maior remoção da cor, mas não havendo diferença nos ensaios com e sem peróxido. Portanto, para este efluente, concentração maior de peróxido é necessário para se obter maior remoção de cor em menor de tempo de oxidação, como também para redução dos compostos aromáticos.

3.3.2.2 Efluente B

As principais características do efluente B se encontram na Tabela 21.

Tabela 21: Características do efluente B

Parâmetros		Valores
pH		11,0
Alcalinidade (g/L CaCO ₃)		1,92
Condutividade (mS/cm)		31,0
DQO _{total} (mg/L O ₂)		2851,0
Absorbância	λ=254nm	1,24
	λ=280nm	1,15
	λ=312nm	0,57
	λ=392nm	0,29
	λ=436nm	0,22
	λ=525nm	0,12
	λ=596nm	0,11
	λ=620nm	0,11

Observa-se pela Tabela acima, que o efluente B apresentou valores de absorvância bem menores do que o efluente A (Tabela 19), como era esperado, pois este efluente foi coletado após o tingimento de tecidos com cores claras, portanto a concentração de corantes era muito menor. O efluente foi então submetido à irradiação UV, e os resultados são mostrados na Figura 46.

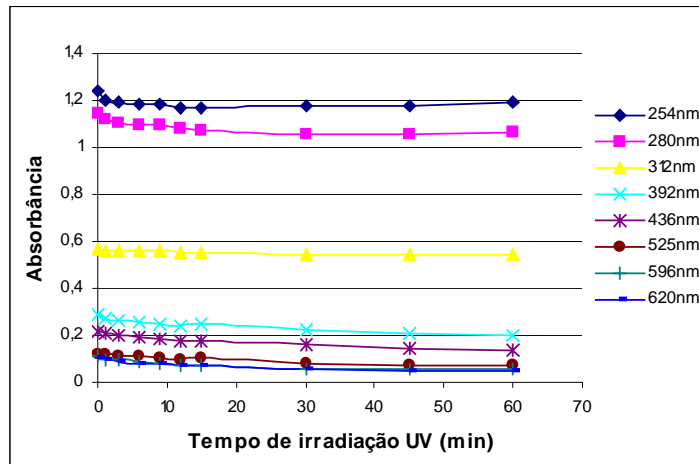


Figura 46: Absorbâncias nas faixas UV e Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente industrial B

Pelos resultados podemos observar que após uma hora de irradiação não houve redução significativa nos valores das absorbâncias apesar de serem baixos. O efluente então foi submetido ao processo UV/H₂O₂.

Como não foi necessário fazer diluição no efluente, pois os valores das absorbâncias já eram baixos, a fotodegradação foi realizada diretamente nas amostras utilizando-se 50, 100 e 150 mg/L de peróxido de hidrogênio, durante 90 minutos. Os resultados de remoção de cor se encontram na Figura 47, onde o comprimento de onda adotado para a leitura da cor foi de 596 nm.

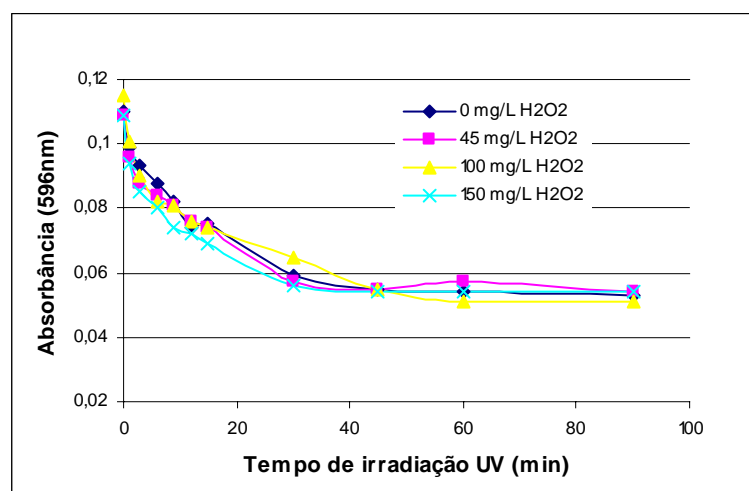


Figura 47: Absorbância em 596 nm (cor) em função do tempo de irradiação UV e concentrações de peróxido de hidrogênio

Em todos os ensaios, os resultados em termos de remoção de cor foram próximos utilizando ou não o peróxido de hidrogênio (aproximadamente 50% em uma hora de irradiação). Após 45 minutos de irradiação UV não ocorreu aumento da eficiência de remoção nas dosagens de peróxido aplicadas. O tipo de corante utilizado no processo industrial deve apresentar estruturas químicas muito complexas, havendo a necessidade de uma maior dosagem de peróxido de hidrogênio para se obter maiores eficiências de remoção de cor.

A Figura 48 mostra o comportamento dos compostos aromáticos (UV 280nm) nas diferentes concentrações de peróxido testadas.

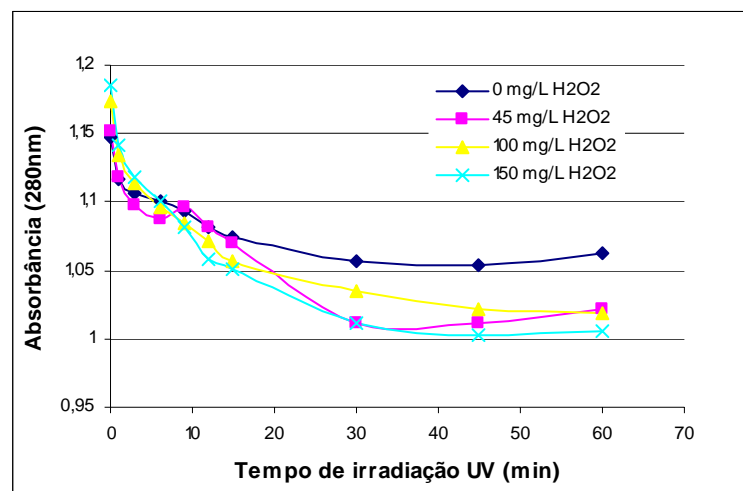


Figura 48: Absorbâncias em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de peróxido de hidrogênio

Com 45 minutos de irradiação foi obtida uma remoção dos compostos aromáticos em torno de 13% para todas as concentrações de peróxido testadas, após esse tempo não ocorreu um aumento significativo de remoção.

Paralelamente também foi analisado o pH durante o processo fotoquímico, e a condutividade e a alcalinidade após uma hora de tratamento. Os resultados dos ensaios em relação a esses parâmetros se encontram na Figura 49.

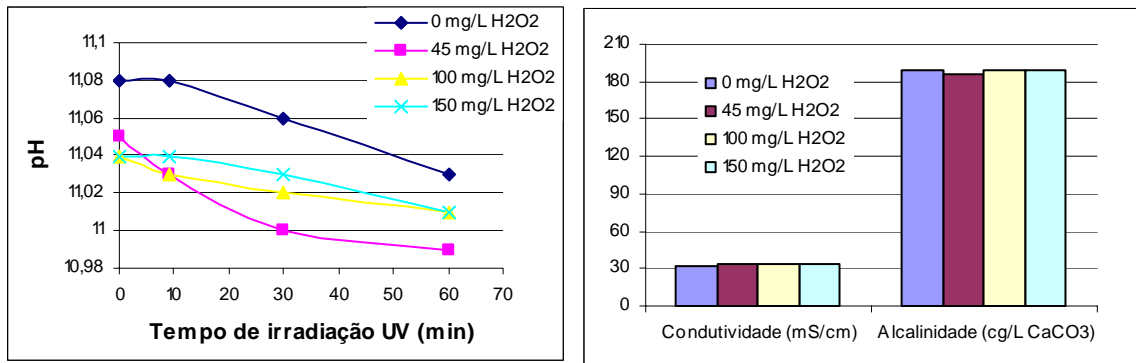


Figura 49: Evolução do pH durante o processo em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, condutividade e alcalinidade após uma hora de tratamento nas diferentes concentrações de H₂O₂ testadas

O pH, como esperado, sofreu uma leve diminuição durante o processo em todos os ensaios, já a condutividade e alcalinidade praticamente permaneceram constantes após uma hora de tratamento, como pode ser observado pelos resultados.

Para melhor avaliar os resultados dos ensaios realizados com o efluente industrial B, a Tabela 22 apresenta os resultados obtidos em relação à remoção de cor e dos compostos aromáticos.

Tabela 22: Resultados obtidos nos ensaios realizados com o efluente industrial B, em relação à remoção de cor e dos compostos aromáticos

H ₂ O ₂ (mg/L)	Remoção da cor em 596nm (%)			Remoção dos aromáticos em 280nm (%)		
	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
	UV	UV	UV	UV	UV	UV
0 mg/L	32	46	51	6	8	7
45 mg/L	32	48	48	7	12	11
100 mg/L	36	43	56	10	12	13
150 mg/L	37	49	50	11	15	15

Pelos resultados obtidos podemos concluir que as concentrações de peróxido utilizadas nos ensaios não foram suficientes para a remoção tanto da cor quanto dos aromáticos. Portanto, para que haja uma maior remoção desses parâmetros, concentrações maiores de oxidante são necessárias no processo UV/H₂O₂ para promover o rompimento das ligações azo e dos anéis aromáticos dos corantes.

3.4 CONCLUSÕES

O principal objetivo dessa etapa do experimento foi o estudo da degradação da cor de efluentes sintéticos, em escala laboratorial, definindo a melhor dosagem de oxidante no processo UV/H₂O₂, como também o melhor pH para o tratamento. No decorrer dos trabalhos se estudou também o mesmo processo em efluentes industriais como estudo preliminar para a Etapa 2, a seguir. Pode ser observado que o processo é efetivo para a degradação da cor, e dependendo do tipo de corante utilizado, dosagens maiores de oxidante são necessárias para uma efetiva descoloração.

As seguintes conclusões podem ser obtidas dos resultados da primeira etapa deste trabalho:

Efluente sintético

- Os efluentes podem ser foto-descoloridos somente com a irradiação UV, dependendo do tipo de corante utilizado, mas nem sempre promovendo uma completa descoloração;
- Tanto a dosagem de peróxido como o pH influencia o processo de oxidação, promovendo um aumento ou diminuição na eficiência de remoção dos parâmetros;
- A degradação da cor foi obtida com poucos minutos de irradiação UV para todas as diluições testadas;
- Os ensaios com efluente sintético mostraram que a degradação da cor seguiu uma cinética de primeira ordem;
- A remoção dos compostos aromáticos necessita de maior tempo de irradiação UV em relação à remoção da cor.

Efluente Industrial A

- A radiação UV sozinha não promoveu redução nos valores das absorvâncias nas faixas UV/Vis;
- O aumento da diluição do efluente de 1:10 para 1:30 não promoveu um aumento na eficiência de remoção da cor utilizando ou não 45 mgH₂O₂/L que foi de 50% após uma hora de irradiação UV, portanto, doses maiores de oxidante são necessárias para se alcançar melhores resultados em menor tempo;
- Nas condições testadas, não houve redução significativa dos compostos aromáticos, sendo necessário utilizar concentrações maiores de peróxido.

Efluente Industrial B

- A radiação UV sozinha não promoveu redução nos valores das absorbâncias nas faixas UV/Vis.
- No processo UV/H₂O₂, a remoção da cor foi de 50% para todos os ensaios com e sem peróxido, após 45 minutos de irradiação. Para se obter maiores remoções em menos tempo de tratamento, doses maiores do oxidante devem ser aplicadas;
- A remoção dos compostos aromáticos necessita de maior tempo de irradiação UV em relação à remoção da cor.

CAPÍTULO 4 – Oxidação Fotoquímica em Efluentes Industriais (Bruto e Após Tratamento Biológico)

Este capítulo refere-se à segunda etapa do trabalho, realizada na Universidade Federal de Santa Catarina, onde se aplicou o processo UV/H₂O₂ em efluentes têxteis (bruto e após o tratamento biológico) de uma indústria do Estado. Contemplará os objetivos, a metodologia utilizada, os resultados obtidos e sua discussão, e as conclusões dos trabalhos realizados.

4.1 OBJETIVOS

Esta etapa da pesquisa contempla os seguintes objetivos:

- Avaliar a remoção da cor de efluentes têxteis industriais através do processo UV/H₂O₂;
- Avaliar a cinética de degradação da cor;
- Determinar a melhor dosagem de H₂O₂ do sistema;
- Determinar o melhor pH para o processo oxidativo;
- Avaliar a evolução dos parâmetros: cor, pH, turbidez, condutividade e COT, durante o processo oxidativo;
- Avaliar os resultados antes e após o processo oxidativo dos parâmetros: DQO_{total}, alcalinidade, SST, cloretos e sulfatos;
- Determinar a toxicidade do efluente antes e após o processo oxidativo;
- Detectar a presença de metais nos efluentes antes e após o tratamento.

4.2 METODOLOGIA

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) pertencente ao LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. A unidade experimental foi instalada nas dependências do LABFLU (Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos). Nesta etapa estudou-se o Processo de Oxidação Avançada, UV/H₂O₂, em efluentes têxteis de uma grande indústria, que fabrica tecidos de algodão e sintéticos, localizada na região norte do Estado onde se encontra o maior pólo têxtil de Santa Catarina. A indústria gera em média 150 m³ de efluente por hora, e o tratamento utilizado é o de lodos

ativados. Os corantes utilizados no processamento têxtil durante a época da pesquisa foram os reativos, ácidos e dispersos. Os experimentos foram realizados no período de março a outubro de 2005.

4.2.1 Reator Fotoquímico

Os ensaios de degradação fotoquímica foram realizados em um reator UV de laboratório, fabricado pela DIST – Indústria Comércio e Serviços Ltda, apresentando um volume útil de 2,3 L; as especificações técnicas se encontram no Anexo 3. Esse sistema dispõe de uma fonte de radiação policromática UV/Visível, assegurada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, modelo E40 da marca EMPALUX, de 250 W de potência.

A lâmpada era suportada por um tubo de quartzo, que era mergulhado no reator permitindo a irradiação do seu interior de forma uniforme. O reator apresentava parede dupla de vidro para recirculação de água, de forma a evitar o aquecimento da lâmpada. Este sistema de refrigeração consistia em um banho termostático com bomba de recirculação, modelo TE-184 da TECNAL, que permitia manter a temperatura no interior do reator a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Para evitar a formação de depósitos na base do reator, utilizou-se água destilada. As paredes externas do reator eram de vidro, como medida de segurança, pois absorve a radiação residual. Duas aberturas laterais, esmerilhadas, permitiam o monitoramento do sistema, fosse para a adição de reagentes como para a recirculação do líquido. Na parte inferior do reator existia uma saída para coleta de amostras.

Para que a amostra ficasse em constante agitação durante os ensaios, o reator foi instalado sobre um agitador magnético. O volume de amostra adicionada no reator para os ensaios foi de 2,2 L. O reator foi mantido no escuro durante os ensaios por um blecaute que cobria o reator. A Figura 50 mostra uma fotografia do sistema piloto no início de um ensaio, e o tubo de quartzo com a lâmpada em detalhe.



Figura 50: Sistema piloto utilizado nos experimentos e detalhe do tubo de quartzo com a lâmpada

4.2.2 Procedimento Experimental

Os ensaios de fotodegradação foram realizados em batelada com efluente industrial bruto e com efluente tratado biologicamente (na indústria). Nos ensaios com efluente bruto foram utilizadas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (250, 350, 500, 750 e 1000 mg/L) em diferentes pHs (10, 7 e 3). Como na Etapa 1 foi observado que uma concentração de peróxido de 150 mg/L não foi suficiente para a redução da cor do efluente industrial testado, optou-se por iniciar os estudos com uma concentração de peróxido de 250 mg/L, fazendo uma varredura para cima (até 1000 mg/L) para verificar a existência de uma concentração ideal de peróxido. Os ensaios foram realizados em triplicata e o tempo de irradiação UV foi de 120 minutos. Já nos ensaios com efluente após o tratamento biológico foram utilizadas as concentrações de 100, 150, 200, 250, 300 e 500 mgH₂O₂/L sem modificação do pH, que era em torno de 7. Como o efluente já passou por uma etapa de tratamento, obviamente doses menores de oxidante devem ser utilizadas. Os ensaios foram realizados em duplicata e o tempo de irradiação UV foi de 60 minutos. Em todos os ensaios amostras eram retiradas (aproximadamente 50 mL) a cada quinze minutos para determinar a turbidez, o pH, a condutividade, o COT, e a cor para determinar a taxa de descoloração. Também foram realizadas antes e após o processo oxidativo, as análises de DQO_{total}, alcalinidade, SST, espécies iônicas (cloreto, sulfato, acetato, fosfato, nitrito e nitrato), metais (cádmio, chumbo, cromo, cobre e níquel) e toxicidade.

Nos ensaios com peróxido de hidrogênio, o mesmo era adicionado à amostra que em seguida era colocada no reator. O peróxido de hidrogênio utilizado era da NUCLEAR, 1,11 kg/L, 34%, extra puro. Como o peróxido de hidrogênio causa interferência nas análises de DQO (conforme o Standard Methods, APHA, 1998), foi necessário determinar se as amostras após o tratamento fotoquímico ainda apresentavam residual do mesmo, antes das análises. Para isso foram utilizadas tiras analíticas, que indicavam a quantidade de H₂O₂ existente na amostra. Após o tratamento, se a amostra ainda apresentasse peróxido de hidrogênio, se partia então para eliminação desse residual utilizando a enzima catalase a 1%, da SIGMA-ALDRICH (procedimento da análise no Anexo 4).

Descrição das análises realizadas e dos métodos analíticos utilizados na Etapa 2:

- pH: método potenciométrico, medido através de pHmetro de bancada da HACH, modelo sensION 1;
- DQO_{total}: método 8000 (*Reactor Digestion Method*) – HACH, faixa de leitura: 0 a 1500 mg/L. A leitura foi feita em espectrofotômetro a 620 nm, marca HACH modelo DR2010;
- COT: leitura instrumental medida em aparelho TOC-5000A da SHIMADZU, através do NPOC (Carbono Orgânico não Purgável) que converte carbonatos inorgânicos a CO₂ com ácido, removendo-os através de borbulhamento antes da injeção da amostra no equipamento;
- Alcalinidade total: método titulométrico com solução de H₂SO₄ 0,02N, conforme descrito no Standard Methods (APHA, 1998);
- Condutividade: método da eletrometria, medida em condutivímetro portátil da ORION;
- SST: método 8006 (*Photometric Method*) – HACH, faixa de leitura: 0 a 750 mg/L. Adaptado de *Sewage and Industrial Wastes*. A leitura foi feita em espectrofotômetro marca HACH modelo DR2010;
- Turbidez: método nefelométrico (NTU), medido em turbidímetro de bancada, modelo 2100P da HACH;
- Cor e Aromaticidade: método colorimétrico, medidas através da leitura da absorbância em espectrofotômetro da VARIAN, modelo Cary 1E – UV/Visible. A cor foi medida no comprimento de onda de maior absorção do efluente na faixa do visível e a aromaticidade em 280 nm, faixa UV. Quando o valor da absorbância era maior ou igual a 1,7, a amostra era diluída para leitura no espectrofotômetro;

- Espécies iônicas: método da cromatografia iônica, medidos através de cromatógrafo Dionex (modelo DX – 120), equipado com detector de condutividade iônica e coluna AS4A-SC. Os padrões utilizados foram todos da marca VETEC. O limite mínimo de detecção foi de 8 mg/L; como fases móveis foram utilizados carbonato e bicarbonato de sódio. Para as análises das amostras estabeleceram-se curvas de calibração com soluções de cloreto, nitrito, nitrato, sulfato, acetato e fosfato;
- Residual de H₂O₂: método das tiras analíticas Merckoquant (faixa de leitura: 0,5 a 25 mg/L) da MERCK;
- Metais: método espectrométrico, medidos através de absorção atômica de chama em equipamento modelo HITACHI – Z 8230, após a abertura das amostras;
- Toxicidade: foram realizados testes de Mutagenicidade e de Toxicidade Aguda. Os testes de mutagenicidade foram realizados através da análise de frequência de micronúcleo sendo a *Tilapia cf. rendalli*, o organismo teste utilizado; foram realizados num tempo de exposição de 48 horas, e após esse período, os esfregaços (sangue dos peixes), foram corados com *acridine orange* (Sigma) e analisados em microscópio de fluorescência (aumento de 1000 vezes) para observar o aparecimento ou não de micronúcleos nos eritrócitos. Os testes de toxicidade aguda foram realizados com o micro-crustáceo *Daphnia magna* (Norma DIN 38412), através da análise da CE₅₀, que é a concentração efetiva para a imobilização ou inativação do organismo testado após 48 horas de exposição;
- Fluxo radiante da lâmpada UV: medido através de Fotômetro digital modelo MRUR-203 da INSTRUTHERM, a 254 nm, para avaliar qual a intensidade de radiação UV que a lâmpada estava emitindo. A lâmpada testada foi colocada em tubo de vidro sem fundo e o equipamento de medição foi colocado abaixo desse tubo, ficando a 16 cm de distância da lâmpada sendo as leituras feitas durante 10 minutos (foram feitas cinco leituras) após 5 minutos da lâmpada ser ligada.

A eficiência de remoção (%) dos parâmetros analisados foi calculada em relação ao seu valor inicial: $[(\text{valor}_{\text{inicial}} - \text{valor}_{\text{final}}) / \text{valor}_{\text{inicial}} \times 100]$.

As análises toxicológicas foram realizadas no Laboratório de Toxicologia Ambiental – LABTOX, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC. Os ensaios foram realizados em amostras do efluente bruto, do efluente após o tratamento biológico, e nas

amostras após uma hora de processo fotoquímico com as maiores concentrações de peróxido utilizadas nos ensaios (1000 e 750 mg/L, nos pHs 7 e 10, respectivamente).

As análises de metais foram realizadas na Central de Análises – do Departamento de Química, UFSC. Os metais analisados foram: cádmio, chumbo, cromo, cobre e níquel, por serem metais normalmente encontrados nos corantes. Os limites de detecção para os respectivos metais foram de: Cr - 0,02 mg/L, Ni - 0,02 mg/L, Pb - 0,02 mg/L, Cd - 0,003 mg/L e Cu - 0,01 mg/L. As análises foram realizadas em amostras de efluentes bruto, efluente após o tratamento biológico, bruto após tratamento fotoquímico com 1000 mgH₂O₂/L em pH 7 e biológico após tratamento fotoquímico com 250 mgH₂O₂/L.

Análise Estatística

A análise estatística consiste de uma parte descritiva, com a determinação das estatísticas descritivas básicas e apresentação gráfica, e de uma parte inferencial, que testou se há diferença significativa entre os níveis de tratamento. A análise inferencial foi baseada na Análise de Variância (ANOVA) e no teste de comparação múltipla de TUKEY, através do software STATISTICA 6.0 (StatSoft, Inc., 2001). Esta análise foi aplicada apenas nos resultados com o efluente bruto.

A Análise de Variância (ANOVA) é um teste de hipótese para verificar se existem diferenças significativas entre os níveis dos fatores (tratamentos). O objetivo do teste é determinar a probabilidade (p) que permite rejeitar H₀, ou seja, se $p < \alpha$ rejeita-se H₀; o teste foi aplicado com nível de significância α de 0,05 (5%). Existem duas hipóteses:

- Hipótese nula (H₀): todas as médias são iguais, portanto não há diferença entre os tratamentos;
- Hipótese alternativa (H₁): pelo menos duas médias são diferentes, portanto há diferença entre os tratamentos.

O teste de TUKEY é um teste de comparação para identificação das combinações dos tratamentos nos parâmetros analisados que têm diferença estatística significativa entre as médias de uma resposta (cor, DQO, etc), considerando os fatores isoladamente e com as possíveis interações.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi realizado o ensaio para avaliar qual a intensidade de radiação UV que a lâmpada utilizada na pesquisa estava emitindo (fluxo radiante), através do Fotômetro. Os resultados dos ensaios mostraram que a intensidade média de radiação UV emitida pela lâmpada em 254 nm foi de 0,20 mW/cm².

A intensidade de luz UV, que influi na degradação dos corantes no processo UV/H₂O₂, é um importante parâmetro de operação. Teoricamente, quanto maior a intensidade da luz UV, mais rápida é a formação de radicais livres OH•, promovendo uma alta taxa de degradação dos corantes. Entretanto, o efluente também absorve a irradiação UV, reduzindo assim a formação de radicais OH•, com conseqüente diminuição da taxa de descoloração (Shu *et al.*, 2004; Shu e Chang, 2005).

4.3.1 Efluente bruto

O efluente a ser estudado foi coletado na saída da tubulação de lançamento para a ETE da indústria. As principais características do efluente têxtil bruto se encontram na Tabela 23.

Tabela 23: Características do efluente têxtil bruto

Parâmetros		Valores ± desvio padrão
pH		10 ± 0,36
Turbidez (NTU)		48 ± 10
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)		1070 ± 103
Condutividade (mS/cm)		4,88 ± 0,33
COT (mg/L C)		171 ± 51
SST (mg/L)		96 ± 25
DQO _{total} (mg/L O ₂)		614 ± 65
DBO ₅ (mg/L O ₂)		222 ± 18 *
Cloretos (mg/L Cl ⁻)		1529 ± 128
Absorbância	λ-254nm	4,507 ± 0,41
	λ-280nm	3,536 ± 0,28
	λ-436nm	0,406 ± 0,05
	λ-525nm	0,280 ± 0,04
	λ-620nm	0,294 ± 0,03
	λ-669nm	0,280 ± 0,03

* (resultado da indústria)

Pode ser observado que o efluente apresenta elevado teor de cloretos, provavelmente em função da adição de algum produto auxiliar a base de sal no processo têxtil. Como no efluente da indústria têxtil podem ser encontrados vários tipos de corantes, e cada um apresenta um comprimento de onda específico, a leitura da absorbância em vários comprimentos de onda é interessante. O comprimento de onda de maior absorção do efluente em estudo na faixa do Visível é de 620 nm, que será utilizado para a leitura da absorbância para avaliar a remoção da cor. Na faixa UV observa-se altos valores de absorbância, onde encontramos os compostos aromáticos. O efluente foi então submetido à irradiação UV para observar seu comportamento. O resultado se encontra na Figura 51.

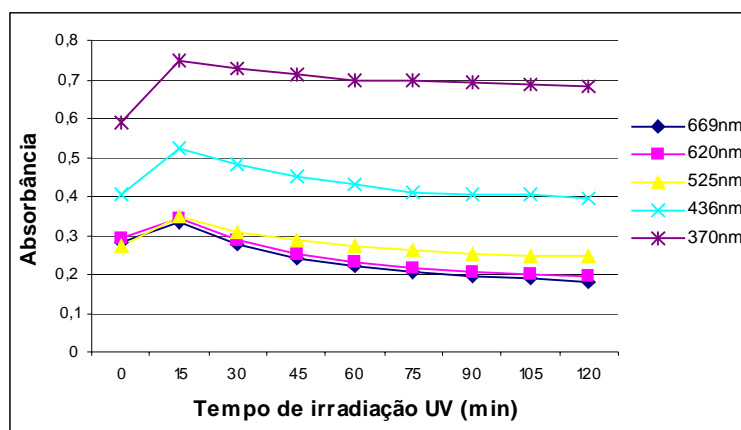


Figura 51: Absorbâncias nas faixas UV/Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente bruto

Assim como nos trabalhos de Neamtu *et al.* (2002), Georgiou *et al.* (2002), Aleboyeh *et al.* (2003), e Bali *et al.*, (2004), a irradiação UV sozinha não promoveu degradação da cor do efluente, como pode ser observado pela figura acima, pois não houve redução significativa das absorbâncias. O efluente foi então submetido ao processo UV/H₂O₂ nos pHs 10, 7 e 3, utilizando as diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (250, 350, 500, 750 e 1000 mg/L). Os resultados da redução da cor a 620 nm são mostrados na Figura 52.

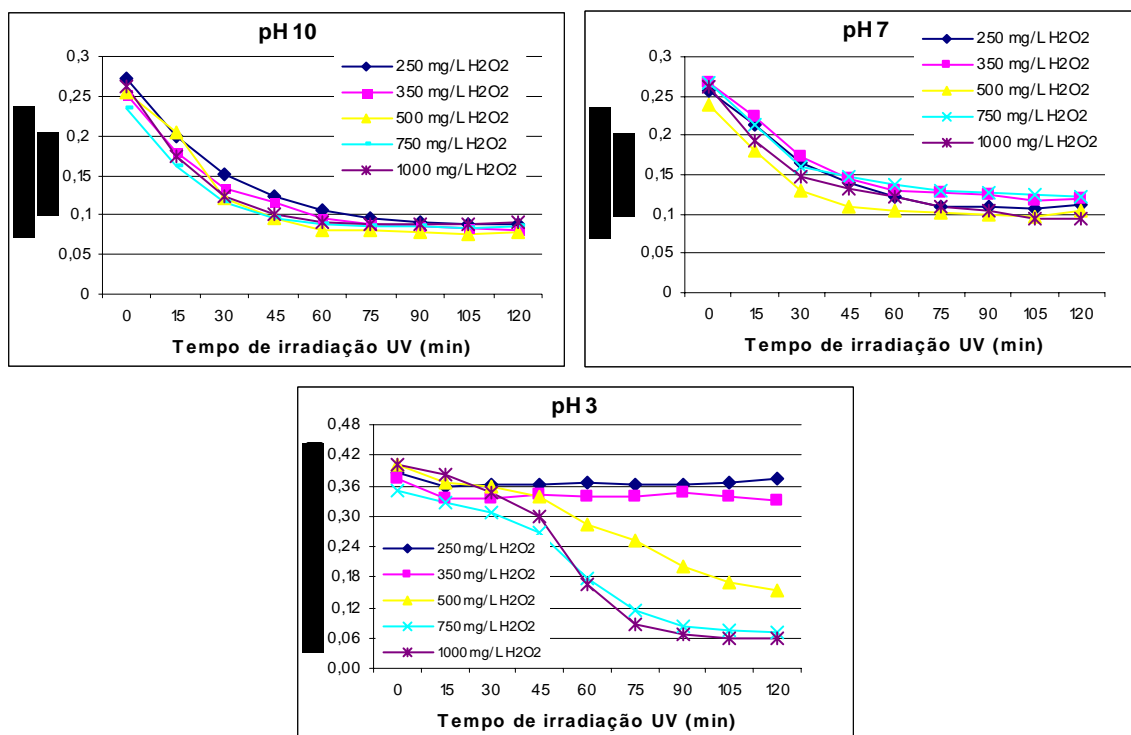


Figura 52: Redução das absorbâncias em 620nm (cor) em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H₂O₂

Nos ensaios realizados em pH 10 e 7 o comportamento da redução da cor foi semelhante para as diferentes concentrações de peróxido aplicadas. Observa-se também que a concentração residual de corante (medida pela absorbância), após uma hora de irradiação, é praticamente constante para todas as dosagens de H₂O₂ testadas, não havendo, portanto aumento de remoção de cor após esse tempo. Os ensaios em pH 10 apresentam a vantagem de poder se aplicar o processo oxidativo sem modificar o pH do efluente a ser tratado.

Nestes pHs, a degradação do corante e conseqüente remoção de cor do efluente, aumentou com o aumento da concentração inicial de H₂O₂ de 250 para 500 mg/L. Entretanto, elevando-se a concentração inicial de 500 para 1000 mg/L pôde-se observar uma diminuição no desempenho do processo UV/H₂O₂, provavelmente devido à competição do peróxido que captura radicais reativos hidroxila, OH•, para formar um radical menos reativo, o radical hidroperóxil, HO₂•. Isto significa que acima de 500 mg/L de peróxido há um consumo do oxidante para formação desse radical, não mais auxiliando o processo oxidativo. Estes resultados estão em conformidade com Araújo *et al.* (2005), que estudaram a degradação de dois corantes reativos azo no processo UV/H₂O₂, em diferentes concentrações de peróxido: 170, 340, 680 e 1020 mg/L, e obtiveram como concentração ideal 680 mgH₂O₂/L, alcançando completa destruição da cor com 40 a 50 minutos de irradiação. Em nosso estudo, utilizando-se

500 mgH₂O₂/L com 60 min de irradiação UV a eficiência de remoção de cor foi de 73% em pH 10 e de 65% em pH 7.

Os ensaios realizados em pH 3 tiveram um resultado bastante peculiar: os valores das absorvâncias sofreram um aumento após a adição do peróxido e nos primeiros 45 minutos praticamente não houve remoção da cor para todas as concentrações de peróxido testadas, e após esse tempo houve uma rápida redução para as concentrações de 750 e 1000 mgH₂O₂/L, permanecendo constante após 90 minutos de irradiação. Nestas concentrações, as remoções foram de 39 e 44% após uma hora de irradiação, respectivamente. Outra observação nesses ensaios foi que no tubo de quartzo que envolvia a lâmpada, ficou aderida uma crosta, provavelmente em função da polimerização dos corantes ocorrido nesse pH. Portanto, a necessidade da utilização de mais um produto para abaixar o pH do efluente aliado à necessidade de limpeza do tubo de quartzo, desfavorecem o tratamento via UV/H₂O₂ neste pH, para este efluente. Como também a remoção da cor pode não ter sido pelo processo oxidativo, mas sim devido à polimerização dos corantes.

Azbar *et al.* (2004), estudaram a descoloração em efluente de tingimento de polyester e fibra de acetato, utilizando o processo UV/H₂O₂ e obtiveram uma remoção da cor em torno de 90% após 90 minutos de irradiação, utilizando 300 mgH₂O₂/L, em pH 3. Os resultados da Etapa 1 mostraram a efetividade do processo neste pH estando de acordo com o estudo desses autores. Nesta etapa, 2, não foi possível ver a efetividade do processo neste pH, em função de uma provável polimerização dos corantes.

Segundo Slokar e Le Marechal (1998), a descoloração no processo UV/H₂O₂ é mais efetiva a pH 7, em alta intensidade de radiação UV, com uma concentração ótima de H₂O₂ que é diferente para cada classe de corante. Como observado em nosso estudo, o pH 7 foi efetivo na descoloração do efluente e foi encontrado uma concentração ótima de peróxido para o processo que foi de 500 mg/L.

A Figura 53 mostra os resultados visuais obtidos em pH 10, utilizando-se 350 e 1000 mgH₂O₂/L e a Figura 54 mostra o espectro de absorção dessas amostras, em diferentes tempos de irradiação UV.

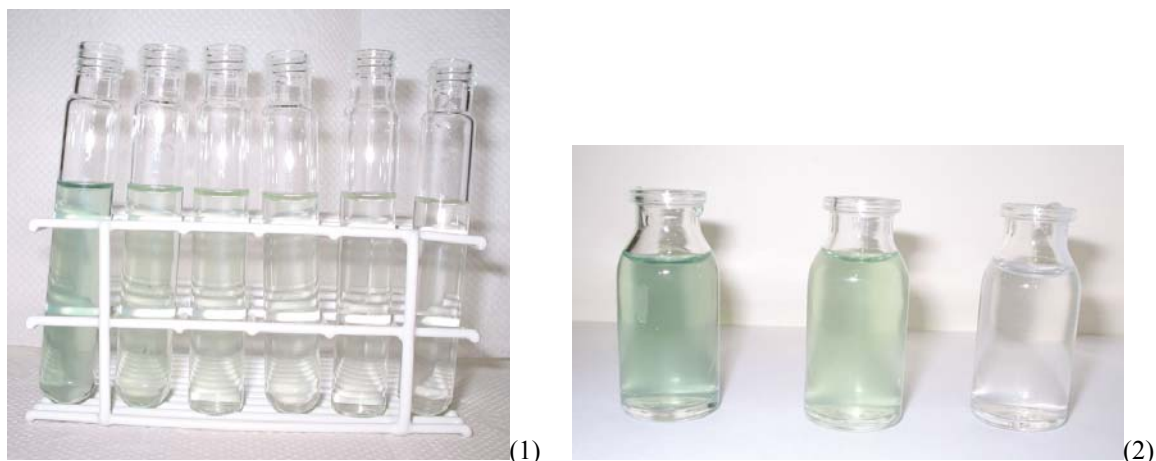


Figura 53: Aspectos visuais de resultados de ensaios a pH 10: (1) - 350 mgH₂O₂/L (efluente, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de irradiação,); (2) - 1000 mgH₂O₂/L (efluente, efluente + peróxido e 120 minutos de irradiação)

Para ambos os ensaios, depois de 120 minutos de irradiação UV praticamente toda a cor foi removida.

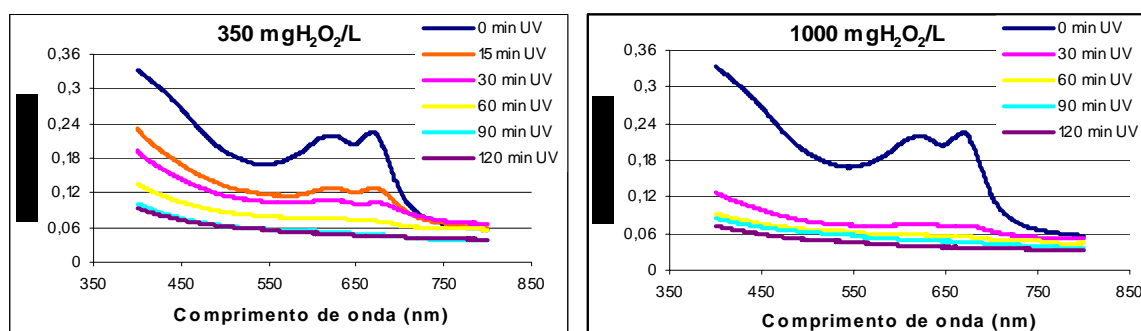


Figura 54: Espectro de absorção na fotoirradiação do efluente bruto, em diferentes tempos de irradiação UV, com 350 e 1000 mgH₂O₂/L, pH 10

O espectro de absorção na zona do Visível mostra que nos ensaios com 1000 mgH₂O₂/L, a velocidade de degradação da cor foi um pouco maior que nos ensaios com 350 mgH₂O₂/L, e que após 120 min de irradiação praticamente toda a cor foi removida nas duas concentrações de peróxido apresentadas.

A cinética de degradação da cor foi analisada nos primeiros 60 minutos de tratamento, pois após esse tempo não houve aumento de remoção significativa, através do ajuste mono-exponencial dos resultados obtidos da degradação da cor nas condições experimentais, nos ensaios em pHs 10 e 7; os resultados se encontram na Figura 55. Os valores cinéticos de k' (taxa de descoloração), desvio padrão e R^2 (coeficiente de correlação) foram calculados

através de análise estatística de regressão ANOVA (Programa Excel) e estão apresentados na Tabela 24.

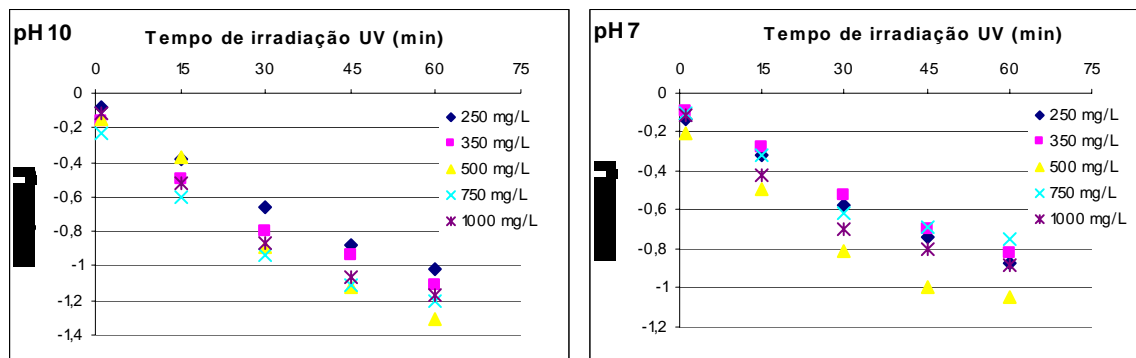


Figura 55: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de remoção da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2 , pHs 10 e 7

Tabela 24: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H_2O_2 testadas, nos pHs 10 e 7

H_2O_2 (mg/L)	k' (min^{-1})	Desvio padrão	R^2
pH 10			
250	0,0161	0,0014	0,9891
350	0,0159	0,0018	0,9814
500	0,0207	0,0022	0,9831
750	0,0167	0,0025	0,9681
1000	0,0180	0,0026	0,9696
pH 7			
250	0,0128	0,0009	0,9928
350	0,0127	0,0009	0,9925
500	0,0147	0,0022	0,9673
750	0,0113	0,0020	0,9574
1000	0,0129	0,0021	0,9614

A análise experimental mostrou que a degradação da cor segue uma lei cinética de primeira ordem em relação à concentração de corante, indicada pela linearidade dos pontos plotados na Figura 55, portanto, o modelo cinético adotado (equação 54) está de acordo com os nossos dados experimentais. O processo apresentou a taxa máxima de descoloração (k') com 500 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ tanto em pH 10 como em pH 7, como pode ser observado na Tabela 24. Pode ser concluído pelos resultados que concentrações maiores que 500 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ correspondem a um consumo excessivo de peróxido, não mais auxiliando na degradação da cor. O excesso de peróxido reage com o radical hidroxila e compete com a degradação da cor da solução. A

presença de excesso de peróxido pode diminuir a eficiência do tratamento, causando uma diminuição na velocidade da reação, reduzindo a razão de degradação (redução do k'), sendo, portanto muito importante otimizar a concentração de peróxido aplicada para maximizar o desempenho do POA (Alaton *et al.*, 2002; Shu *et al.*, 2004; Araújo *et al.*, 2005).

Neamtu *et al.* (2002) estudaram a fotodegradação de 3 corantes reativos em solução aquosa, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (170, 340, 833, 1666 e 3332 mg/L), em 60 minutos de irradiação UV em pH 7. A concentração ótima de peróxido foi de 833 mg/L, alcançando uma remoção de cor de 99,6% para os 3 corantes utilizados, estando em conformidade com nossos estudos.

Shu *et al.* (2004), estudaram a descoloração de um efluente sintético (corante Acid Blue 113), no processo UV/H₂O₂ em pH 5,5, onde testaram diferentes concentrações de peróxido (198, 790, 1582, 2373 e 3164 mg/L). Em 20 minutos de irradiação obtiveram uma remoção de cor de 67,5% com 198 mgH₂O₂/L, e de 93,5% com 790 mgH₂O₂/L.

Conforme os autores citados, existe uma concentração ótima de oxidante para cada tipo de efluente a ser irradiado, ou seja, a utilização de concentrações maiores do que a concentração ótima de oxidante não irá promover melhora na eficiência de descoloração, como também apresentado neste trabalho.

Como visto na Etapa 1, a análise da aromaticidade (compostos com grupos aromáticos) é realizada através da leitura da absorbância no comprimento de onda 280 nm (faixa UV). A Figura 56 mostra a evolução dos compostos aromáticos nos três pHs testados, em função da concentração de H₂O₂.

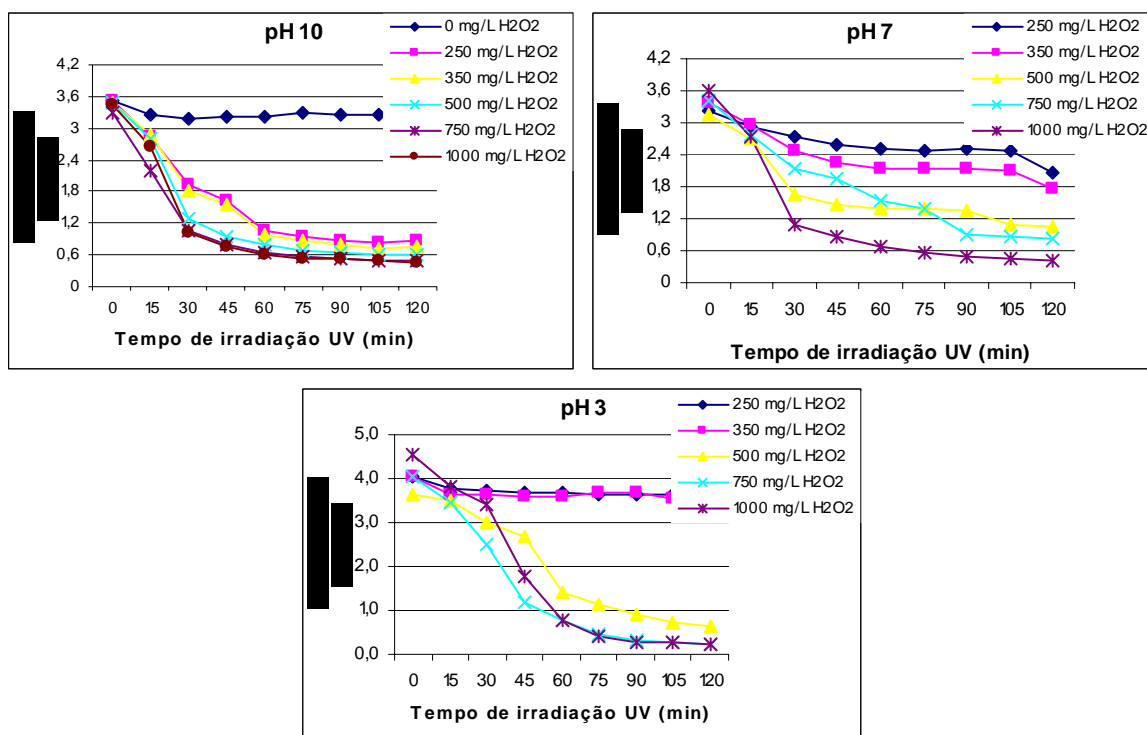


Figura 56: Redução das absorvâncias em 280nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂, pHs 10, 7 e 3

Pelos resultados dos ensaios realizados em pH 10, pode ser observado que no ensaio em que não foi utilizado o peróxido, ou seja, apenas a radiação UV, não houve redução dos valores das absorvâncias, indicando que não houve remoção dos compostos aromáticos. Com o processo UV/H₂O₂ a redução foi bastante efetiva, principalmente nos primeiros 60 minutos, mostrando um comportamento bastante semelhante para todas as concentrações de peróxido testadas, onde o melhor resultado após uma hora de irradiação foi de 82% utilizando-se 750 e 1000 mgH₂O₂/L; com 30 minutos de oxidação obteve-se uma remoção de 70% nas mesmas concentrações de peróxido. Nos ensaios realizados em pH 7, a remoção da aromaticidade em uma hora de tratamento foi em torno de 81% com 1000 mgH₂O₂/L, e de 69% com 30 minutos na mesma concentração. A remoção dos compostos aromáticos necessita de maior tempo de irradiação UV em relação à remoção da cor. Após uma hora de irradiação praticamente não há mais remoção dos compostos aromáticos, como observado em todos os ensaios. Nos ensaios em pH 3, obteve-se comportamento semelhante aos da remoção da cor, lembrando que neste pH ficou aderida uma crosta na lâmpada em função de uma provável polimerização dos corantes, prejudicando a discussão dos resultados.

Em estudos realizados por Georgiou *et al.* (2002) na degradação de cinco corantes reativos azo no processo UV/H₂O₂, utilizando 1000 mg/L de oxidante e em pH 8, obtiveram uma

remoção de mais de 90% dos compostos aromáticos depois de duas horas de irradiação para todos os corantes, mostrando assim a efetividade do processo para a remoção desses compostos, como também observado neste trabalho.

A variação do pH durante o processo oxidativo também foi estudado e a Figura 57 mostra a sua evolução nos três pHs testados e nas concentrações de H_2O_2 utilizadas.

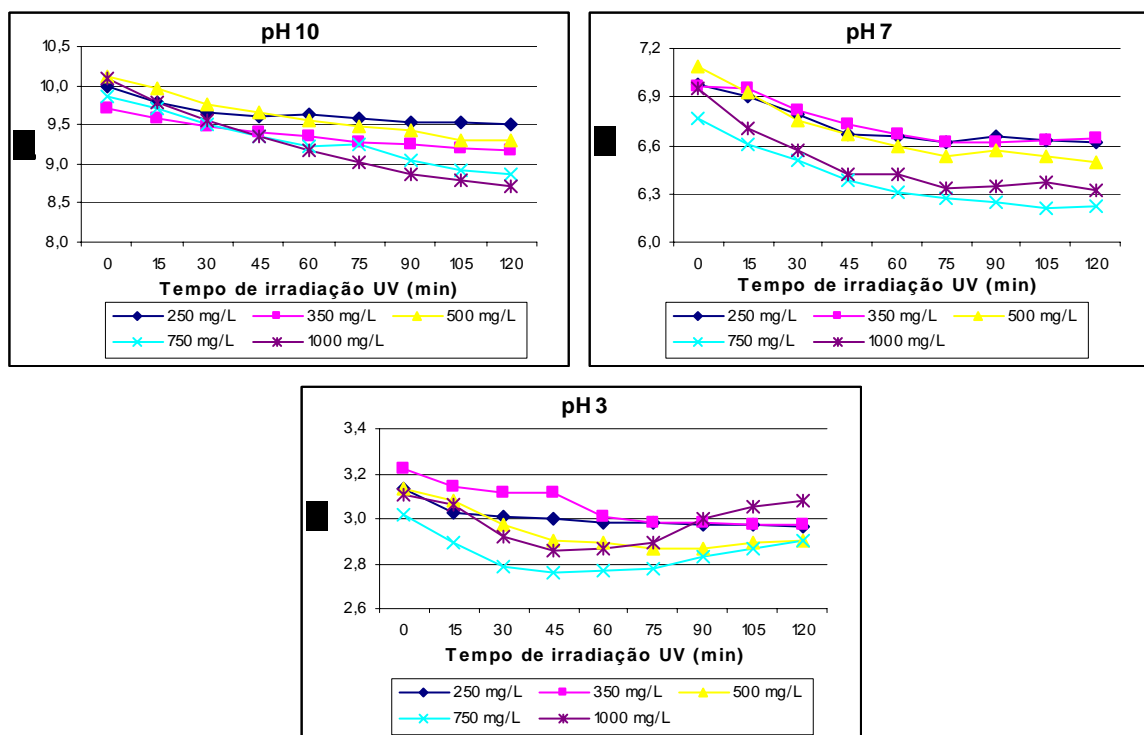


Figura 57: Evolução do pH em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

Nota-se uma diminuição do pH durante o processo oxidativo para todos os ensaios em pH 10 e 7, sendo maior essa tendência quanto maior é a dosagem de peróxido. Nos ensaios em pH 3, o pH durante o processo também sofreu uma leve diminuição para todas as concentrações de peróxido testadas, sendo que nas concentrações de 750 e 1000 mgH_2O_2/L , houve um aumento do pH após 75 minutos de irradiação UV.

A diminuição do pH durante o tratamento é devido à produção de ânions de ácidos orgânicos e inorgânicos durante o processo fotoquímico, de acordo com vários estudos na literatura (Neamtu *et al.*, 2002; Shu e Chang, 2005).

A Figura 58 mostra a evolução da condutividade durante o processo oxidativo nos três pHs testados e concentrações de H_2O_2 utilizadas.

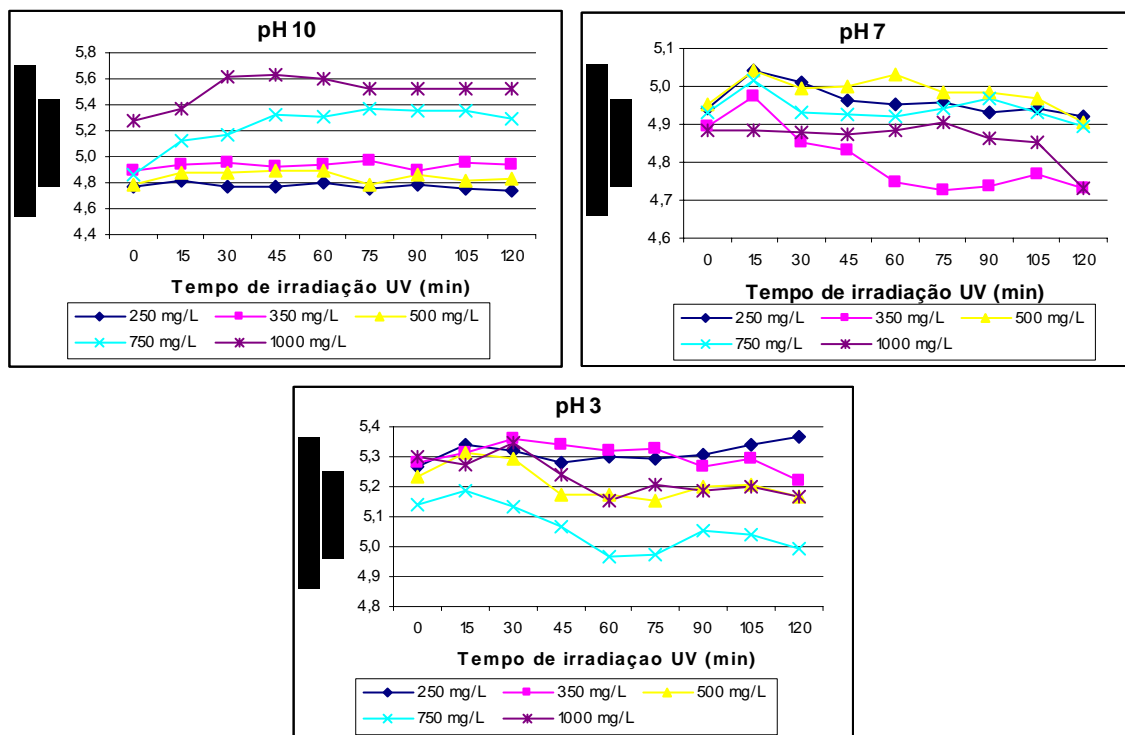


Figura 58: Evolução da condutividade em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H_2O_2

As variações da condutividade são consistentes para o ensaio em pH 10: para as diferentes condições de peróxido inicial, verificou-se uma diminuição de pH e um aumento da condutividade durante o processo. Essa variação é em função da evolução de espécies iônicas nas soluções. Nos pHs 7 e 3 ocorreu um comportamento um pouco diferente, mas observa-se que em todos os ensaios que os valores da condutividade não sofreram grandes modificações durante o processo oxidativo.

A Figura 59 mostra a alcalinidade após duas horas de processo oxidativo nos ensaios realizados em pHs 10 e 7, e nas concentrações de H_2O_2 utilizadas.

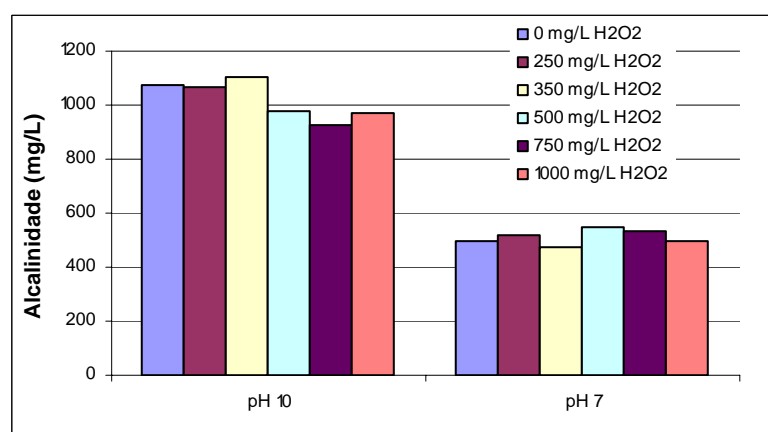


Figura 59: Alcalinidade após duas de irradiação UV em função do pH e concentração de H_2O_2

Pode ser observado que a alcalinidade antes e no final do tratamento praticamente não se alterou durante o processo oxidativo, observando-se uma leve diminuição nos ensaios realizados em pH 10.

A Figura 60 mostra a evolução da turbidez durante o processo oxidativo nos três pHs testados e nas concentrações de H_2O_2 utilizadas.

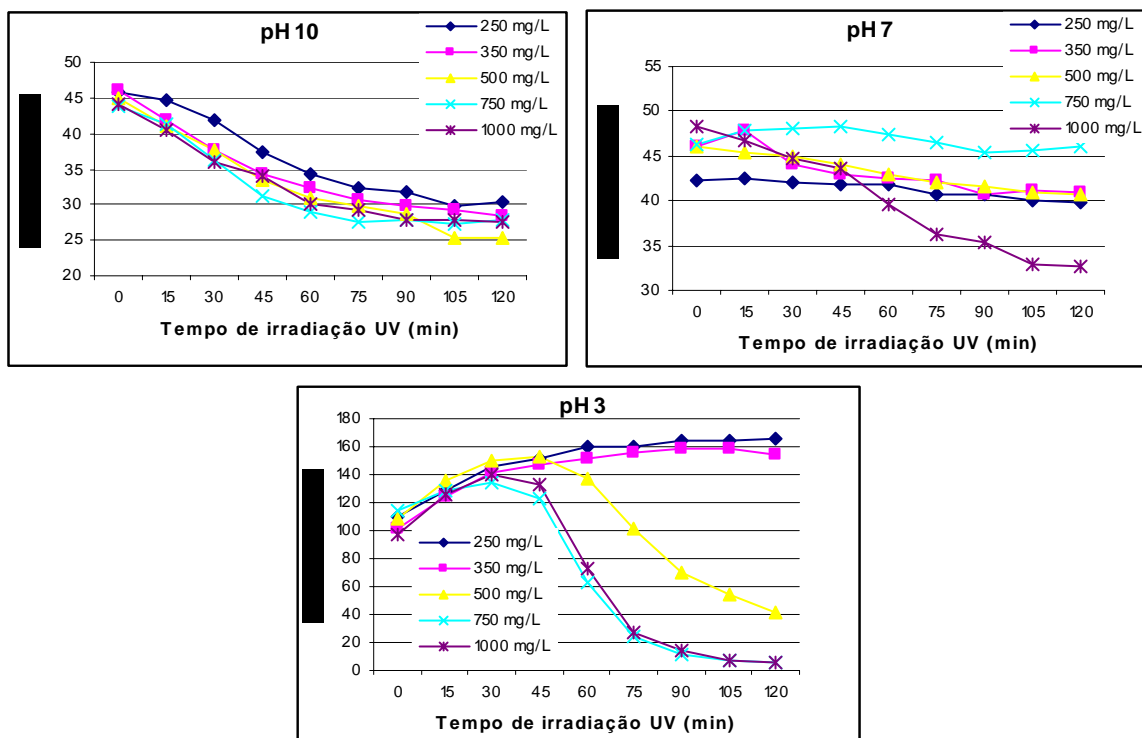


Figura 60: Evolução da turbidez em função do tempo de irradiação UV, pH e concentração de H_2O_2

Nos ensaios realizados em pH10, a variação dos valores da turbidez foi semelhante para todas as concentrações de peróxido utilizadas, observando-se que depois de uma hora de irradiação, não houve um aumento significativo na eficiência de remoção. Utilizando-se 750 mg H_2O_2 /L obteve-se 40% de remoção da turbidez em 60 minutos de irradiação UV. Nos ensaios em pH 7, a turbidez praticamente não se modificou durante o processo em todos os ensaios, exceto no que foi utilizado 1000 mg H_2O_2 /L onde houve uma remoção de 33% em duas horas de irradiação UV. Nos ensaios em pH 3 ocorreu um grande aumento da turbidez no momento em que se adicionou o oxidante no efluente (para todas as concentrações testadas), e continuou aumentando durante o processo fotoquímico. Após 30 minutos de irradiação começou seu decaimento nas concentrações de peróxido de 500, 750 e 1000 mg/L, continuando em ascensão nas outras concentrações menores. Alcançou-se 100% de remoção

nas duas maiores concentrações de peróxido após duas horas de irradiação UV. Com 30 minutos de irradiação não houve eficiência de remoção de turbidez. Foi observado o mesmo comportamento em relação a cor, não havendo possibilidade de discutir esses resultados neste pH.

A alta turbidez do efluente é uma condição restritiva para os processos fotoquímicos, pois ela reduz a capacidade de penetração da luz no efluente inibindo a produção de $\text{OH}\cdot$, prejudicando o processo de descoloração (Tang e Chen, 2004).

Também foram analisados os Sólidos Suspensos Totais antes e após o processo fotoquímico. A Figura 61 mostra os SST após duas horas de processo oxidativo nos pHs testados e nas concentrações de H_2O_2 utilizadas.

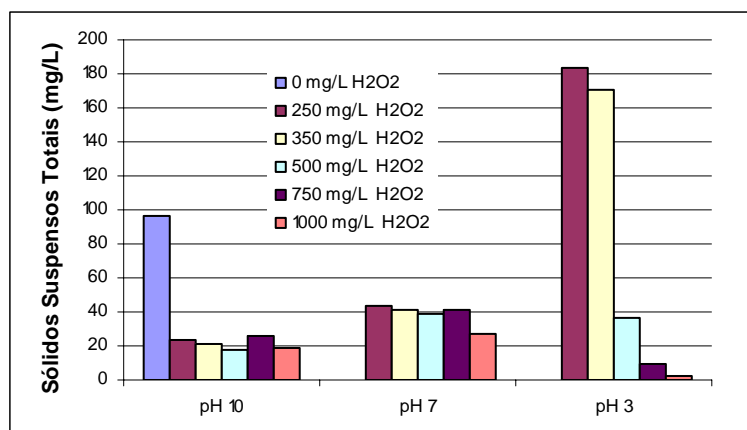


Figura 61: SST após duas horas de irradiação UV em função do pH e concentração de H_2O_2

Nos ensaios em pH 3, a evolução dos SST foi muito parecido com a turbidez: no início do processo ocorreu um grande aumento nos SST e após duas horas de irradiação utilizando-se 750 e 1000 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, as eficiências de remoção foram de 90 e 97% respectivamente, mas essa remoção pode ser em função da polimerização dos corantes e não pelo processo oxidativo. Em pH 10, a remoção dos SST ficou em torno de 80% para todas as dosagens de peróxido testadas com duas horas de irradiação UV. Em pH 7, a eficiência de remoção foi em torno de 57% para todas as dosagens de peróxido, menos para 1000 mg/L que foi de 72%.

Análises de DQO foram realizadas a fim de se observar a efetividade do processo UV/ H_2O_2 na remoção da carga orgânica do efluente. A DQO das amostras foi realizada depois de removido o residual de peróxido com catalase e adicionado o iodeto de mercúrio em função

da interferência dos cloretos A Figura 62 mostra a DQO após duas horas de processo oxidativo nos pHs testados e nas concentrações de H₂O₂ utilizadas.

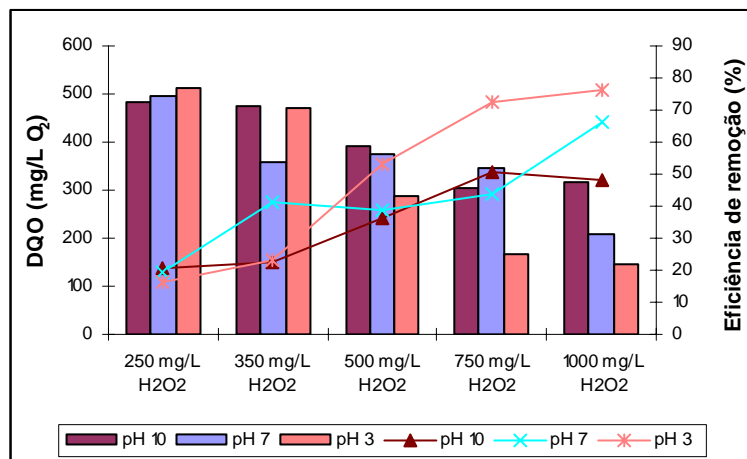


Figura 62: DQO após duas horas de irradiação UV em função do pH e concentração de H₂O₂

Desconsiderando os resultados realizados em pH 3, os melhores resultados de remoção de DQO foram obtidos nos ensaios realizados em pH 7 utilizando-se 1000 mgH₂O₂/L onde se alcançou uma eficiência de remoção de 66% depois de 120 minutos de irradiação UV. Podemos observar pelos resultados que quanto maior a concentração inicial do peróxido maior foi a remoção da DQO, indicando que para a remoção da carga orgânica concentrações maiores de oxidante são necessárias, quando comparado com a remoção da cor, ou seja, a descoloração do efluente foi alcançada em um pequeno tempo de tratamento, e que este não foi suficiente para a oxidação efetiva de substâncias orgânicas, como também observado nos estudos de Kurbus *et al.*, 2003.

Estudos realizados em efluente de uma indústria de cóton por Georgiou *et al.* (2002) com o mesmo processo e utilizando 1000 mgH₂O₂/L, alcançaram uma remoção de 70% da DQO após duas horas de irradiação, concordando com os resultados encontrados neste trabalho. Essa redução foi atribuída à destruição das moléculas de corantes em compostos mais simples que são menos resistentes a oxidação química.

Desde que produtos intermediários de alguns compostos orgânicos possam ser mais tóxicos e/ou não biodegradáveis do que o composto original, a completa destruição de alguns compostos (mineralização) deve ser considerada. Os corantes, dentre os quais a maioria polímeros altamente estruturados com baixa biodegradabilidade, são exemplos típicos desses

compostos, e através da análise de COT é possível avaliar sua mineralização. A Figura 63 mostra a evolução do COT durante o processo oxidativo nos três pHs testados e nas concentrações de H_2O_2 utilizadas.

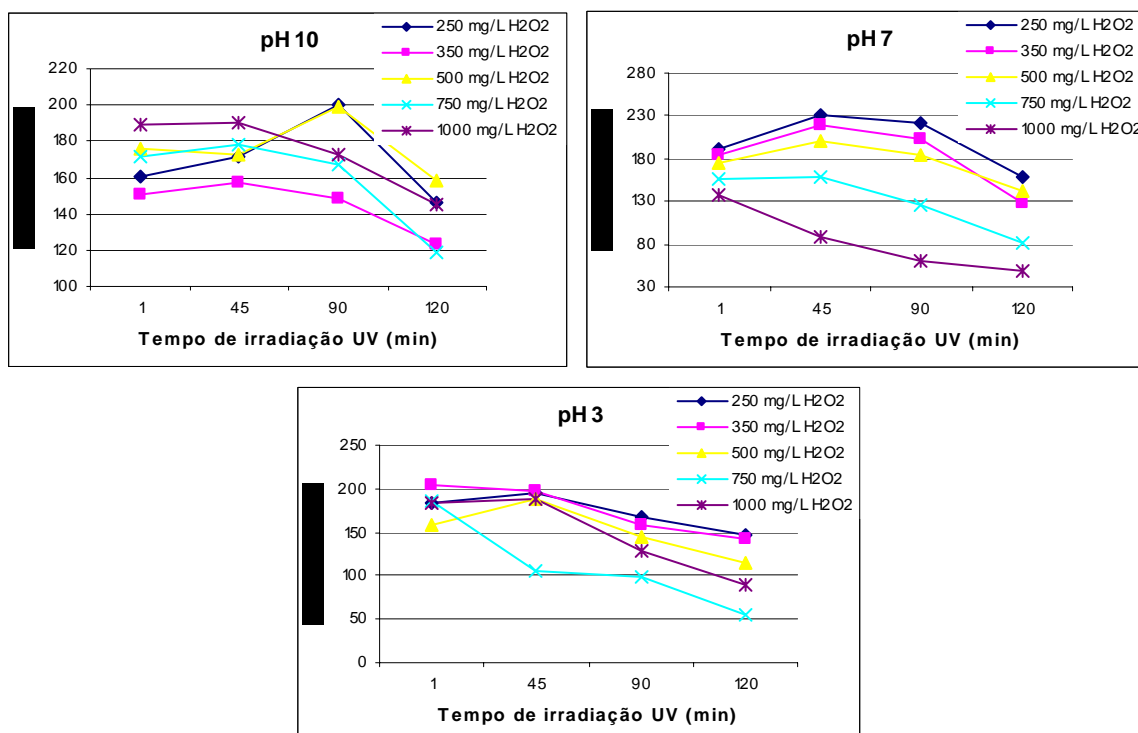


Figura 63: Evolução do COT em função do pH, tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

Os melhores resultados ocorreram nos ensaios realizados em pH 7 utilizando-se 1000 mgH_2O_2/L onde as eficiências de remoção foram de aproximadamente 49, 65 e 71% para os tempos 45, 90 e 120 minutos de oxidação, respectivamente. Em pH 3 com 750 mgH_2O_2/L , alcançou-se 67% de remoção após duas horas de irradiação; e em pH 10, 29% de remoção utilizando-se 350 e 750 mgH_2O_2/L , após duas horas de irradiação UV.

De acordo com Bali *et al.* (2004), em estudos de mineralização de três corantes com o processo UV/ H_2O_2 , a taxa de remoção do COT cresceu com o aumento da concentração inicial do peróxido, em pH 7, em conformidade com os resultados obtidos neste experimento. Já Raj e Quen (2005), observaram em seus estudos que o aumento do pH (faixa alcalina) favorece a redução do COT, no processo UV/ H_2O_2 . Foi observado também pelos autores que a taxa de descoloração foi mais rápida do que a de remoção do COT, como também observado neste estudo.

No processo fotoquímico com efluente sintético (diluição 1:15), utilizando $680 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ a pH 3, 7 e 10, Alaton *et al.* (2002) observaram em uma hora de irradiação UV, a remoção de COT que foi em torno de 30, 14 e 1% respectivamente, mostrando que a remoção foi afetada pelo pH. Segundo os autores, a pequena remoção em pH 10 deve-se ao efeito seqüestrante de $\text{OH}\cdot$ pelos ânions carbonatos presentes no efluente sintético.

Em estudos na degradação de cinco corantes reativos do tipo azo com o processo UV/ H_2O_2 , Georgiou *et al.* (2002), obtiveram uma remoção de COT de mais de 80% para todos os corantes depois de duas horas de irradiação, utilizando $1000 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, em conformidade com nossos estudos. Os corantes azo são degradados inicialmente resultando em produtos intermediários que são mais facilmente degradados em produtos mais simples até a completa degradação em CO_2 , água e sais inorgânicos.

A identificação de espécies iônicas encontradas no efluente foi realizada através da cromatografia iônica. Durante a separação dos íons através da coluna cromatográfica, as espécies iônicas de menor dimensão são eluídas primeiro, e os ânions monovalentes antes dos divalentes e trivalentes. Em cromatografia iônica e para análise de íons inorgânicos, geralmente obtém-se a seguinte seqüência: fluoreto, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, fosfato e sulfato (Guise, 2003).

A Figura 64 ilustra a quantificação iônica dos parâmetros encontrados nos cromatogramas, nas amostras antes e após duas horas de irradiação UV, nos pHs testados em diferentes concentrações de peróxido. O resultado da cromatografia iônica do efluente bruto e após 120 minutos de oxidação com $750 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, pH 10, se encontra no Anexo 5.

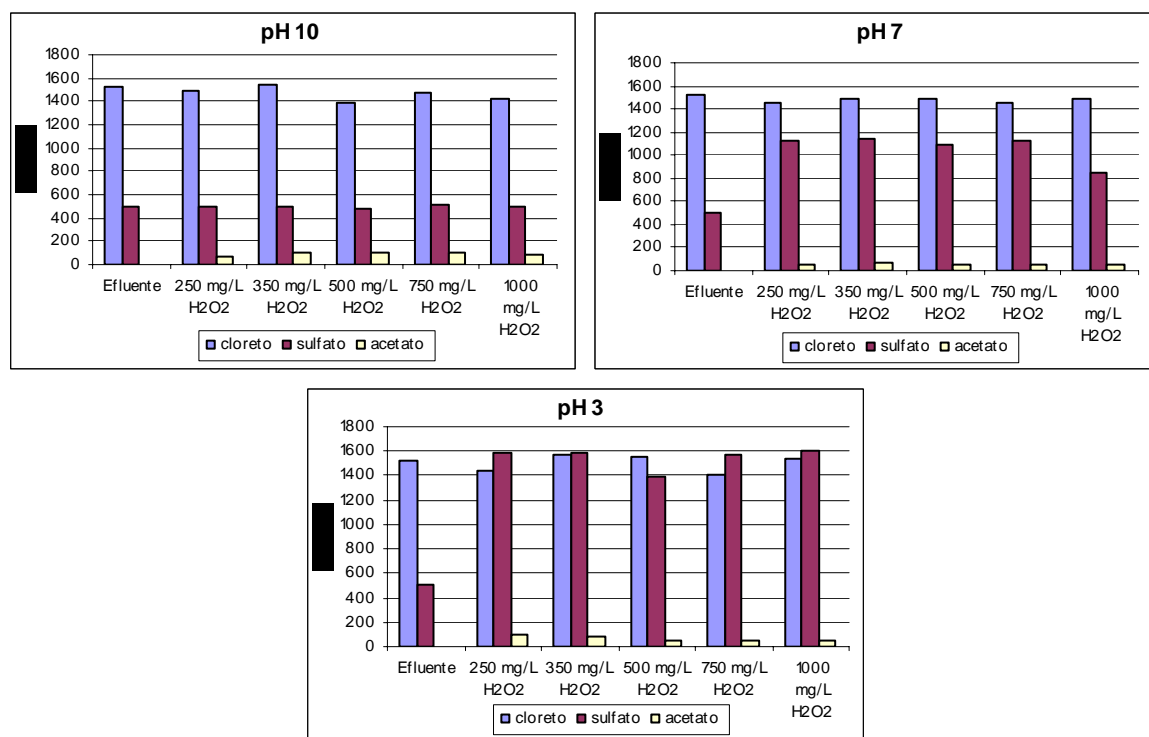


Figura 64: Quantificação iônica das amostras após 120 min de tratamento fotoquímico, em função da concentração de H₂O₂, pHs 10, 7 e 3

O cromatograma mostra a presença apenas do cloreto e sulfato no efluente bruto. Após análise iônica nos ensaios realizados em pH 10, os valores de cloreto e sulfato após duas horas de tratamento fotoquímico não sofreram alterações significativas em relação ao efluente não irradiado. No entanto, observou-se que houve o aparecimento do acetato, em torno de 90 mg/L, em todas as concentrações de peróxido testadas, indicando com isso que houve uma boa oxidação, indo além da formação de aldeídos, que é tóxico. O aparecimento do acetato pode ser explicado em função da clivagem (ruptura) das duplas ligações carbono-carbono presentes nos compostos e a subsequente oxidação dos carbonos terminais, com conseqüente surgimento de compostos carboxílicos (Guise, 2003; Malik e Sanyal, 2004).

Já nos ensaios realizados em pH 7, o aumento da concentração inicial de sulfato nas amostras a serem irradiadas deve-se a adição de ácido sulfúrico utilizado no ajuste do pH. Também foi observado o aparecimento do acetato após o tratamento, em torno de 50 mg/L, para todas as concentrações de peróxido testadas. As concentrações de cloretos permaneceram as mesmas que em pH 10.

Nos ensaios em pH 3, as concentrações iniciais de sulfato também aumentaram em função do ajuste do pH com ácido sulfúrico, observando-se também o aparecimento do acetato após o

tratamento (que diminuiu com o aumento da dosagem do oxidante: 100, 78, 50, 52 e 53 mg/L para as concentrações de 250, 350, 500, 750 e 1000 mgH₂O₂/L, respectivamente). As concentrações de cloretos também não sofreram alterações durante o processo.

Pode ser observado que além do acetato, não houve o aparecimento de mais nenhum outro componente iônico durante o processo fotoquímico.

Aleboye *et al.* (2003), analisaram em seus estudos vários corantes (AO 8, AB 74 e MO) por HPLC e constataram que estes corantes não contêm impurezas orgânicas em quantidades significantes.

Neamtu *et al.* (2002), em estudos de um efluente sintético com o corante azo RB5, no processo UV/H₂O₂ com 833 mg/L de oxidante, encontraram na cromatografia iônica picos de oxalato, malonato, formato e acetato, após 45 minutos de irradiação UV.

Para se avaliar os resultados obtidos no estudo com o efluente bruto, uma análise estatística dos dados foi realizada. Aplicando-se o teste de hipóteses ANOVA nos resultados dos ensaios, foi observado que algumas variáveis apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos. Os diferentes parâmetros foram analisados em relação ao pH, tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂. A Tabela 25 apresenta os valores de p, e em destaque os tratamentos que apresentaram diferenças significativas para os diferentes parâmetros; a análise completa se encontra no Anexo 6.

Tabela 25: Resultados ANOVA ($\alpha=0,05$) indicando em destaque os tratamentos que apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos ($p < \alpha$)

Parâmetros	Valor de p					
	pH	H ₂ O ₂	tempo	pH x H ₂ O ₂	pH x tempo	H ₂ O ₂ x tempo
Cor	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,7180
Turbidez	< 0,0001	< 0,0001	0,0010	< 0,0001	0,0170	0,3990
DQO	0,2170	0,0040	-	-	-	-
COT	0,0270	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0070	0,0180
Alcalinidade	< 0,0001	0,7860	-	-	-	-
Condutividade	< 0,0001	< 0,0001	0,0110	< 0,0001	0,0010	0,8610
SST	0,2160	0,3900	-	-	-	-
pH	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,3870
Cloreto	0,1598	0,1036	-	-	-	-
Sulfato	< 0,0001	0,5707	-	-	-	-

Para os valores com $p < \alpha$ dos fatores isolados e que não estão em destaque não foram analisadas as diferenças significativas entre os tratamentos, pois a análise só faz sentido se realizada com relação à interação, devido à resposta depender conjuntamente de dois fatores.

Nas comparações entre os tratamentos foi observado que para a remoção da cor, houve diferença estatisticamente significativa entre as interações pH x H₂O₂ e pH x tempo; os resultados dos ensaios mostraram que a remoção da cor variava conforme o pH e a concentração de peróxido utilizado, em função do tempo de irradiação, sendo confirmado pelos resultados estatísticos. O mesmo aconteceu com a turbidez. A DQO mostrou diferença estatisticamente significativa em relação ao peróxido, não sendo afetada pelo pH. O COT sofreu interferência nas combinações das interações dos parâmetros pH, tempo e concentração de peróxido. A alcalinidade apresentou diferença significativa em relação ao pH, pois seu valor inicial depende do pH da amostra, o mesmo acontecendo com o sulfato. A condutividade só não apresentou diferenças no tratamento H₂O₂ x tempo, mostrando sua dependência em relação ao pH, pois seu valor inicial também depende deste parâmetro; o mesmo acontece com o pH, onde os ensaios foram realizados com pHs iniciais diferentes.

Os resultados do teste de TUKEY, mostrando se há diferença significativa entre os diferentes tratamentos através das combinações das médias se encontram também no Anexo 6 e os grupos serão referenciados no próximo parágrafo.

Conforme apresentado nas tabelas do Anexo 6, observou-se para a remoção da cor que não há diferença estatística entre os tratamentos em pHs 10 e 7 para todas as concentrações de peróxido, depois de 30 minutos de irradiação UV, o mesmo acontecendo com a turbidez. Para a DQO, não há diferença estatística significativa entre os níveis de tratamento, e em relação ao peróxido não há diferença significativa entre as dosagens 1000, 750 e 500 mg/L. Para o COT não há diferença significativa entre os tratamentos a pH 7 e 3 nas concentrações de peróxido de 1000 e 750 mg/L; nos pHs 10, 7 e 3 com 120 minutos de irradiação, e nesse mesmo tempo com 1000, 750 e 350 mgH₂O₂/L. Para a alcalinidade não há diferença significativa entre os níveis de tratamento para o peróxido e há diferença entre os níveis em pH 7 e 10, em função da alcalinidade inicial da amostra. Para a condutividade o teste não apresentou diferença significativa nas dosagens de peróxido 250 e 500 mg/L a pH 10 e com 350 e 1000 mg/L em pH 7; em pH 7 não houve diferença significativa durante o tempo de tratamento. Em relação ao pH, o pH 3 não mostrou diferença significativa entre as concentrações de peróxido de 500, 750 e 1000 mg/L, durante todo o tempo de tratamento. O

cloreto não apresentou diferenças entre os níveis, e o sulfato apresentou diferenças em relação ao pH, pois o valor inicial depende do valor do pH da amostra.

Kurbus *et al.* (2003), estudaram a avaliação da influência de variáveis (intensidade de irradiação UV, concentração de H₂O₂ e tempo de descoloração) no processo UV/H₂O₂ em efluente sintético (corante: Black 5). As influências foram determinadas pelas medidas de absorvância, DQO e COT. O experimento foi realizado para estabelecer qual das variáveis influenciava negativa ou positivamente (nos níveis máximo e mínimo) no processo de descoloração. Os resultados mostraram que a absorvância teve influência positiva, insignificante/positiva e positiva, respectivamente para as variáveis mencionadas nos níveis máximo e mínimo; a DQO teve influência negativa/positiva, negativa e positiva, respectivamente; o COT teve influência negativa, negativa e positiva, respectivamente. Em nosso estudo a DQO também apresentou influência (estatisticamente significativa) em relação ao H₂O₂, e o COT apresentou diferença estatisticamente significativa em relação às interações analisadas.

Como forma de melhor avaliação dos resultados obtidos nos ensaios com o efluente bruto, as Tabelas 26 e 27 apresentam um resumo dos principais resultados obtidos, nos pHs e concentrações de peróxidos testados.

Tabela 26: Resultados obtidos nos ensaios com efluente bruto em pH 10

H ₂ O ₂ (mg/L)	Tempo UV (min)	Parâmetros (% de remoção)					
		Cor (620nm)	Aromáticos (280nm)	Turbidez	COT	DQO	SST
250	15	32	20	8			
	30	48	45	14	-0,3		
	60	64	70	29	-17		
	120	70	76	37	14	21	75
350	15	39	19	13			
	30	55	49	22	8		
	60	67	72	33	13		
	120	72	79	41	28	23	77
500	15	31	21	15			
	30	59	64	22	-0,9		
	60	73	77	36	-17		
	120	74	82	48	8	36	82
750	15	45	38	14			
	30	61	70	25	-4		
	60	70	82	40	2		
	120	71	86	42	31	51	74
1000	15	40	26	16			
	30	58	71	26	-11		
	60	69	83	38	-1		
	120	69	86	43	15	48	81

Tabela 27: Resultados obtidos nos ensaios com efluente bruto em pH 7

H ₂ O ₂ (mg/L)	Tempo UV (min)	Parâmetros (% de remoção)					
		Cor (620nm)	Aromáticos (280nm)	Turbidez	COT	DQO	SST
250	15	27	17	12			
	30	44	23	13	-35		
	60	58	28	14	-29		
	120	62	41	18	7	19	55
350	15	24	16	0,9			
	30	41	30	9	-29		
	60	56	39	12	-19		
	120	59	50	16	26	42	58
500	15	39	24	6			
	30	56	53	7	-17		
	60	65	60	11	-7		
	120	65	70	16	16	39	60
750	15	27	21	1			
	30	46	39	0,5	7		
	60	53	57	2	26		
	120	58	77	5	53	44	57
1000	15	34	22	3			
	30	50	69	8	49		
	60	59	81	18	65		
	120	68	88	33	72	66	72

Pelos resultados obtidos podemos concluir que o processo UV/H₂O₂ foi bastante efetivo na redução da cor e dos compostos aromáticos para o efluente bruto, não havendo muita diferença entre os resultados nos ensaios realizados em pH 10 e 7, e que os melhores resultados de remoção de cor foram alcançados utilizando-se 500 mg/L de peróxido após uma hora de irradiação UV, e que um aumento do oxidante favorece a uma diminuição da eficiência de remoção. Em relação à DQO, foi observado que após duas horas de tratamento houve boas remoções apenas nas maiores concentrações de peróxido nos dois pHs testados; o mesmo aconteceu com o COT, sendo os melhores resultados em pH 7, onde pode ser notado uma mineralização dos compostos orgânicos. Para a redução da turbidez e sólidos suspensos totais, o processo foi mais efetivo em pH 10. Levando-se em consideração o custo energético, reagentes utilizados, e enquadramento da legislação, podemos concluir que o tratamento via UV/H₂O₂ é efetivo no tratamento do efluente industrial bruto e que uma concentração de 500 mg/L de peróxido propicia a descoloração do efluente após 60 minutos de irradiação UV em pH 10, não havendo necessidade de se modificar o pH do efluente.

4.3.2 Efluente após tratamento biológico

Raj e Quen (2005), mostram que a integração de processos biológicos com os POAs tem uma significância especial no exercício da engenharia. O processo oxidativo pode ser aplicado antes ou após o tratamento biológico, dependendo do objetivo do tratamento e da qualidade do efluente.

Sabendo-se que o tratamento biológico é efetivo na redução de frações orgânicas como DQO, DBO e COT, pretendeu-se avaliar a eficiência do tratamento do efluente tratado biologicamente seguido do processo UV/H₂O₂. O efluente têxtil estudado foi coletado após o tratamento biológico, na saída do decantador secundário da ETE da indústria. As principais características deste efluente se encontram na Tabela 28.

Tabela 28: Características do efluente após o tratamento biológico

Parâmetros		Valores ± desvio padrão
pH		7,50 ± 0,06
Turbidez (NTU)		3,40 ± 0,32
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)		763,34 ± 3,85
Condutividade (mS/cm)		7,34 ± 0,06
COT (mg/L C)		50 ± 6
SST (mg/L)		24,5 ± 0,6
DQO _{total} (mg/L O ₂)		193 ± 17
DBO ₅ (mg/L O ₂)		9 ± 0,5*
Cloretos (mg/L Cl ⁻)		1610 ± 145
Absorbância	λ-254nm	1,539 ± 0,05
	λ-280nm	1,242 ± 0,06
	λ-436nm	0,251 ± 0,02
	λ-511nm	0,234 ± 0,02
	λ-620nm	0,167 ± 0,01
	λ-669nm	0,117 ± 0,01

* (resultado da indústria)

O tratamento biológico foi bastante efetivo no tratamento do efluente industrial, como pode ser observado comparando as Tabelas 20 e 24. Houve uma redução significativa na parte orgânica, como também nos valores dos SST e turbidez. A DBO já se encontra menor do que o máximo permitido pelo Decreto Estadual N° 14.250 para lançamento, que é de 60 mg/L. A cor sofreu uma diminuição após o processo biológico (redução dos valores das absorbâncias na zona do Visível), mas não o suficiente para o seu desaparecimento, assim também como dos aromáticos. O comprimento de onda de maior absorção na zona do Visível foi 511 nm, o qual será utilizado para a leitura da cor nos ensaios.

Como o pH do efluente após o tratamento biológico estava em torno de 7, e os resultados com o efluente bruto foram efetivos neste pH, os ensaios foram realizados com o efluente nestas condições. Não houve necessidade de diluição das amostras em função dos baixos valores das absorvâncias. O efluente foi submetido à irradiação UV e o resultado se encontra na Figura 65.

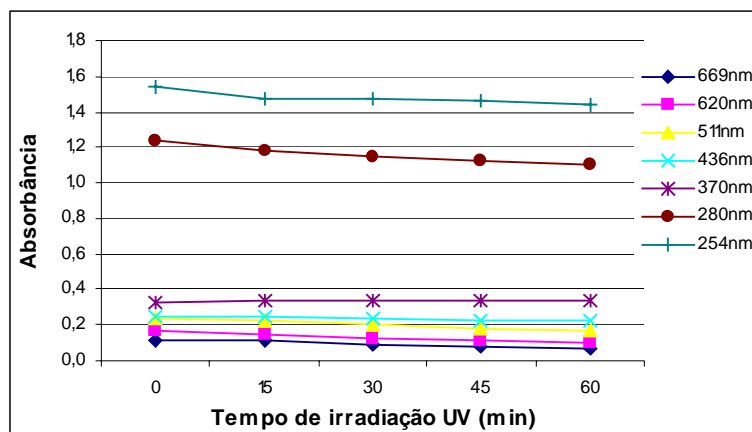


Figura 65: Absorvâncias nas faixas UV/Visível em função do tempo de irradiação UV para o efluente após tratamento biológico

Pode ser observado pelos resultados que somente a irradiação UV não promoveu uma diminuição significativa dos valores das absorvâncias, mesmo após o processo biológico. O mesmo foi observado nos estudos realizados por Alaton e Balcioglu (2002). Foi aplicado então o processo fotoquímico nas amostras, utilizando concentrações de H_2O_2 de 100, 150, 200, 250, 350 e 500 mg/L para se observar a degradação da cor e dos outros parâmetros pré-determinados. O resultado mostrando a redução das absorvâncias a 511 nm (redução da cor) se encontra na Figura 66.

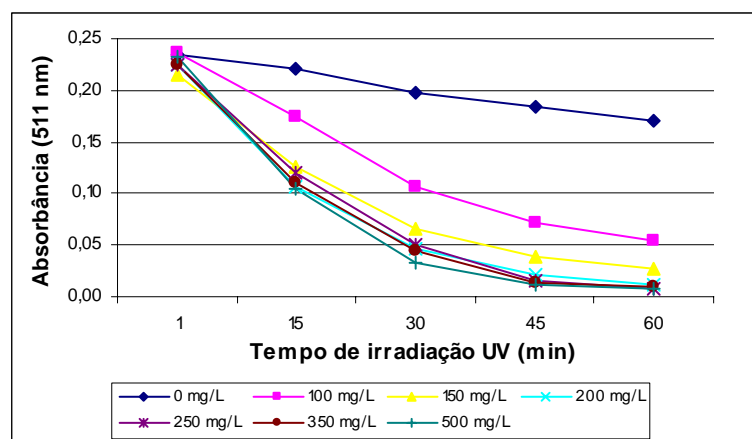


Figura 66: Redução da absorvância em 511 nm (cor) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

Pela figura podemos dizer que o processo fotoquímico foi bastante efetivo na redução da cor do efluente, sendo observado que nas concentrações de peróxido acima de 200 mg/L a eficiência de remoção foi praticamente a mesma. Aumentando a concentração de peróxido, há uma melhora no processo de degradação de cor até no ponto em que se inicia a inibição da destruição dos corantes, devido à reação do excesso do peróxido com o radical $\text{OH}\cdot$, diminuindo então a quantidade desse radical que iria reagir com os orgânicos. O peróxido sozinho atua como um efetivo seqüestrador de $\text{OH}\cdot$ em concentrações que são específicas para determinados poluentes. Isto é observado durante a destruição de corantes, como também de muitos compostos orgânicos (Bali *et al.*, 2004). Portanto, depois de certa concentração de peróxido, nenhum aumento significativo na eficiência de descoloração é mais observado.

Nos ensaios em que foram utilizadas concentrações de peróxido de 200, 250, 350 e 500 mg/L, a eficiência de remoção de cor foi de aproximadamente 96% com uma hora de irradiação; após 30 minutos a remoção foi em torno de 80%. Pelos resultados é possível afirmar que concentrações maiores que 200 mg H_2O_2 /L já correspondem a um consumo em excesso de peróxido, visto que não há uma melhora significativa na eficiência de remoção da cor com dosagem maior que esta. A Figura 67 apresenta os resultados de alguns ensaios mostrando visualmente a remoção da cor do efluente tratado biologicamente após a aplicação do processo UV/ H_2O_2 utilizando-se 250 e 500 mg/L.



Figura 67: Aspecto visual dos ensaios: (1) - 250 mg H_2O_2 /L (efluente, 15, 30, 45 e 60 minutos de irradiação UV); (2) - 500 mg H_2O_2 /L (efluente e 60 minutos de irradiação UV)

Pode ser observado que a remoção da cor foi praticamente a mesma após 60 min de tratamento, com 250 ou 500 mg/L de peróxido.

Para avaliar a cinética de degradação da cor, a Figura 68 mostra o ajuste mono-exponencial da degradação da cor em função do tempo de irradiação UV nos 60 minutos de irradiação. Os valores cinéticos de k' (taxa de descoloração), desvio padrão e R^2 (coeficiente de correlação)

foram calculados através de análise estatística de regressão ANOVA (Programa Excel) e estão apresentados na Tabela 29.

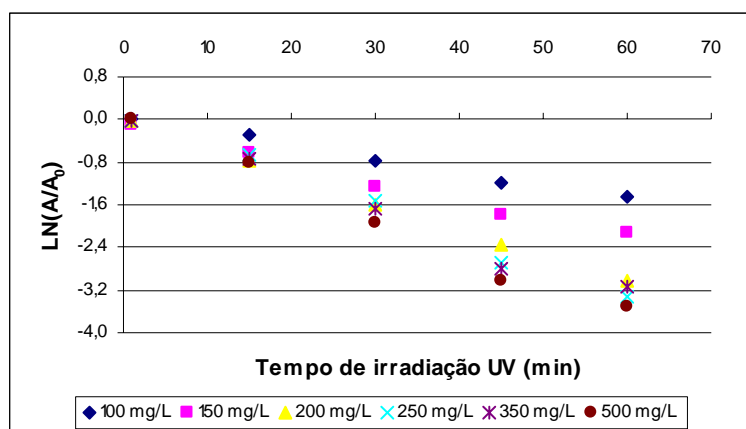


Figura 68: Ajuste mono-exponencial aos dados experimentais de degradação da cor em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂

Tabela 25: Constantes cinéticas da degradação da cor nas concentrações de H₂O₂ testadas

H ₂ O ₂ (mg/L)	k' (min ⁻¹)	Desvio padrão	R ²
100	0,0259	0,0014	0,9955
150	0,0355	0,0022	0,9943
200	0,0508	0,0013	0,9991
250	0,0583	0,0033	0,9951
350	0,0560	0,0046	0,9901
500	0,0622	0,0042	0,9932

Pela linearidade do ajuste mono-exponencial observa-se que a degradação da cor segue uma cinética de primeira ordem, estando de acordo com o modelo cinético proposto pela equação 54. A taxa de descoloração (k') aumentou com o aumento da dosagem do peróxido, alcançando a velocidade máxima com 500 mgH₂O₂/L, observando-se que com 250 mgH₂O₂/L a taxa foi maior que com 350 mgH₂O₂/L, onde o valor de k' não sofreu grandes modificações nesta faixa.

Paralelamente à cor foi realizada a análise dos compostos aromáticos, observados pela absorbância em 280 nm, faixa UV. A Figura 69 apresenta a redução dos compostos aromáticos em função do tempo de irradiação e concentração de peróxido.

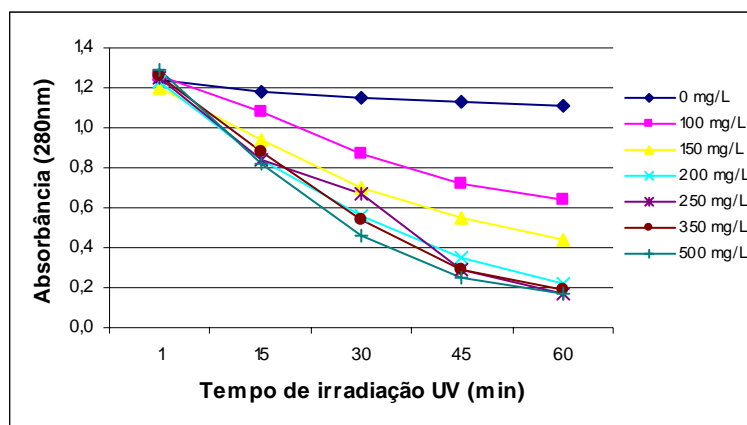


Figura 69: Redução da absorvância em 280 nm (compostos aromáticos) em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂

A redução dos aromáticos foi semelhante à redução da cor, aumentando a eficiência de remoção quanto maior a dose do peróxido. Com uma hora de irradiação foi alcançada uma redução dos compostos aromáticos em torno de 84% para as concentrações de peróxido de 200, 250, 350 e 500 mg/L; uma redução de 63% foi alcançada com 30 minutos de irradiação. Observa-se que concentrações de peróxido acima de 200 mg/L, não favorecem um aumento significativo na eficiência de remoção, já sendo considerada em excesso.

O pH e a condutividade foram medidos durante o processo fotoquímico, assim como a alcalinidade após uma hora de tratamento. A Figura 70 mostra os resultados dos ensaios com esses parâmetros para as diferentes concentrações de peróxido testadas.

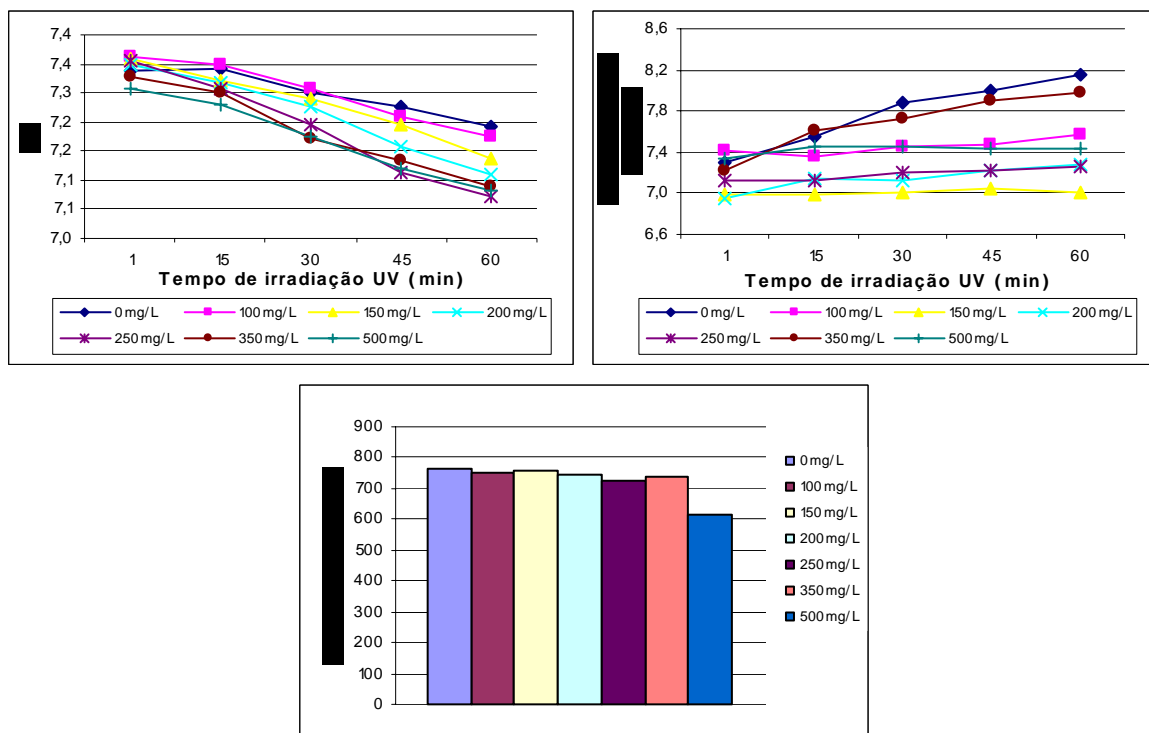


Figura 70: pH e condutividade em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2 , e alcalinidade após uma hora de tratamento

Em relação ao pH e a condutividade podemos dizer que os resultados são consistentes, pois se verificou uma diminuição do pH e um aumento da condutividade durante o processo fotoquímico, indicando que houve uma evolução de espécies iônicas na solução. Durante uma hora de irradiação UV a alcalinidade praticamente permaneceu a mesma para todos os ensaios, observando uma leve diminuição com o aumento da concentração de peróxido, acompanhando o pH.

Medidas da turbidez também foram realizadas durante o processo oxidativo e a Figura 71 mostra sua evolução em função do tempo de irradiação UV e da concentração de peróxido.

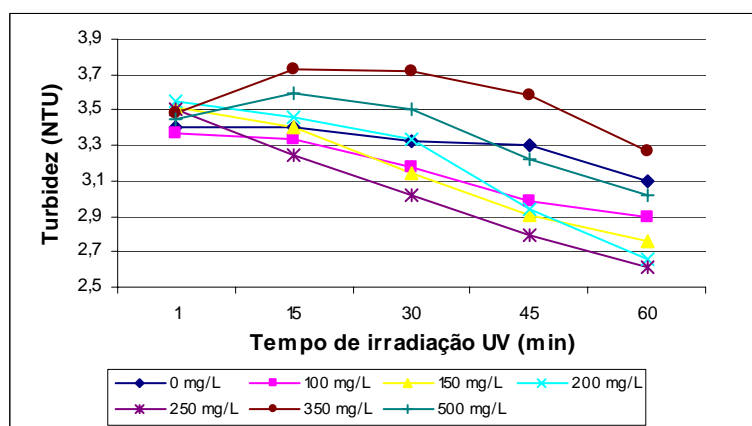


Figura 71: Evolução da turbidez em função do tempo de irradiação UV e concentração de H_2O_2

A remoção da turbidez foi pequena para todos os ensaios, mas deve-se observar que a turbidez do efluente já apresentava valores muito baixos, em torno de 3,4 NTU. A melhor eficiência de remoção foi de 18 e 23% em 45 e 60 min de irradiação respectivamente, utilizando-se 250 mgH₂O₂/L. Nas maiores concentrações de peróxido testadas, 350 e 500 mg/L, houve inicialmente um aumento da turbidez, prejudicando a eficiência final. A utilização de peróxido acima de 250 mg/L não propicia um aumento na eficiência de remoção, sendo já considerado em excesso.

Em estudos de degradação fotoquímica em efluentes de complexa composição, onde a caracterização específica dos seus componentes se torna inviável, a análise química de parâmetros como o COT, permite inferir sobre a decomposição do substrato inicial e eventual formação e/ou decomposição de produtos orgânicos secundários. O COT é uma medida da quantidade de carbono orgânico que pode ser oxidado à CO₂ e a sua determinação avalia a taxa de mineralização, que é um importante indicador da efetividade do tratamento. A Figura 72 mostra os valores de COT com 30 e 60 minutos de tratamento nas diferentes concentrações de peróxido aplicadas.

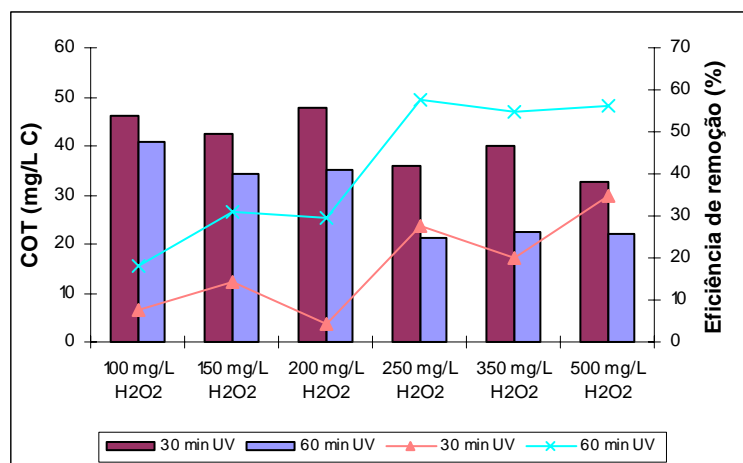


Figura 72: Redução do COT com 30 e 60 minutos de irradiação UV e suas eficiências, em função da concentração de H₂O₂

Nos ensaios em que foram utilizados 100, 150 e 200 mgH₂O₂/L, a redução do COT foi pequena mesmo após uma hora de tratamento. Aumentando as concentrações de peróxido para 250, 300 e 500 mg/L, após uma hora de irradiação UV foi obtido uma remoção de COT em torno de 56% para todos os ensaios, indicando que houve uma certa mineralização dos produtos orgânicos, e que a concentração ótima de peróxido encontrada foi de 250 mg/L, pois concentrações acima disso não propiciam aumento na eficiência de remoção. Quando a

redução do COT é pequena, isso pode ser explicado pelo fato que durante a descoloração, novas substâncias orgânicas podem ter sido formadas (não identificadas), que não são coloridas, mas que necessitam de mais tempo para sua degradação (Kurbus *et al.*, 2003).

Na fotodegradação dos corantes reativos RR120, RY84 e RB5, com o processo UV/H₂O₂, Neamtu *et al.* (2002) obtiveram uma remoção de COT de 53, 58,5 e 81,6% para os 3 corantes respectivamente, após uma hora de irradiação UV com uma dosagem de peróxido de 833 mg/L, estando em conformidade com nossos estudos.

Colonna *et al.* (1999) reportaram que a irradiação UV na presença do H₂O₂ leva a completa descoloração e mineralização dos corantes azo sulfonados e antraquinônicos. Como também mostrado neste trabalho, o processo UV/H₂O₂ foi bastante efetivo na descoloração e mineralização do efluente industrial estudado.

Como a composição do efluente industrial é normalmente caracterizada insuficientemente e a carga orgânica varia largamente, parâmetros como a DQO têm sido tradicionalmente utilizados para descrever a carga orgânica dos efluentes. É também um parâmetro importante para a avaliação de efluentes que apresentam uma composição complexa (Ledakowicz, 2001).

A Figura 73 mostra os valores da DQO com uma hora de oxidação nas diferentes concentrações de peróxido utilizadas nos ensaios.

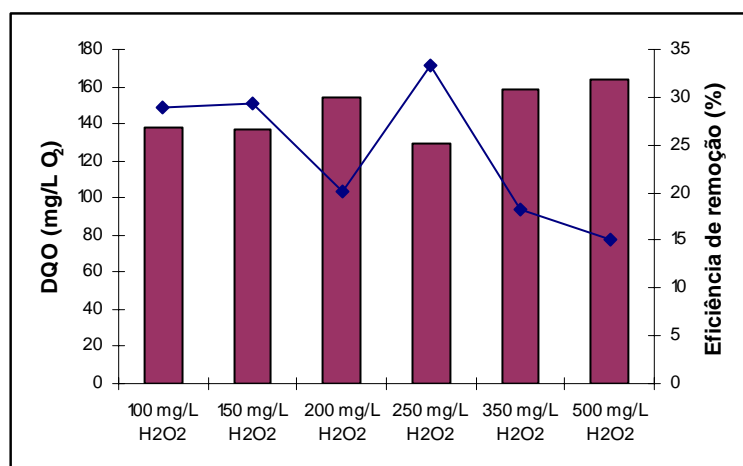


Figura 73: Redução da DQO e eficiência de remoção após uma hora de irradiação UV em função da concentração de H₂O₂

Pelos resultados podemos ver que a redução da DQO foi baixa, mas observando que seu valor inicial era pequeno, em torno de apenas 193. O melhor resultado foi obtido utilizando-se 250 mgH₂O₂/L com uma remoção da DQO de 33% após uma hora de irradiação UV.

Arslan e Balcioglu (2002), estudaram o tratamento de um efluente bruto e após o tratamento biológico de uma indústria de cotton e polyester com o processo UV/H₂O₂, utilizando 340 e 1700 mg/L de oxidante, e observaram que o efluente bruto não sofreu oxidação significativa e a remoção da DQO e COT foi negligenciada, após uma hora de tratamento. O tratamento foi ineficiente provavelmente em função dos tipos de corantes utilizados no processo têxtil, visto que em nosso estudo o tratamento com o efluente bruto foi efetivo. Já o efluente tratado biologicamente sofreu reduções de cor de 34 e 88% para as respectivas concentrações de peróxido, o COT sofreu reduções em torno de apenas 10% para ambas concentrações de peróxido, e a remoção da DQO foi de 19 e 44% respectivamente, após uma hora de oxidação fotoquímica. Como também neste estudo, o processo UV/H₂O₂ foi mais efetivo no efluente após o tratamento biológico.

Análises de Sólidos Suspensos Totais foram realizados nas amostras após o processo fotoquímico. A Figura 74 apresenta os valores dos SST após uma hora de oxidação fotoquímica, em função da concentração de peróxido.

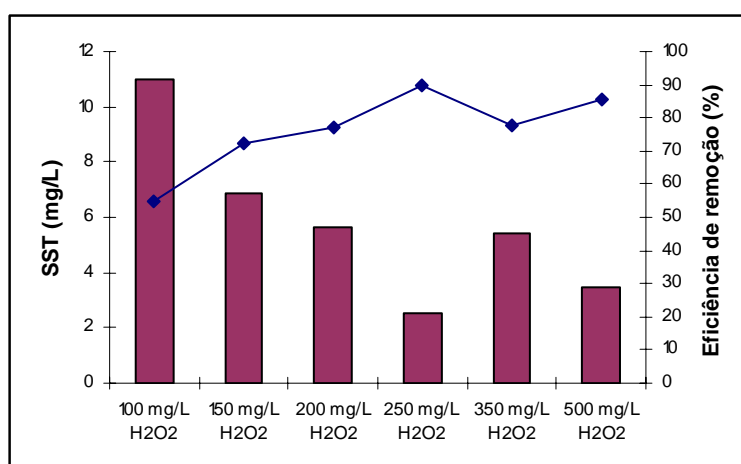


Figura 74: Redução dos SST e eficiência de remoção após uma hora de irradiação UV, em função da concentração de H₂O₂

O melhor resultado de remoção dos SST após uma hora de irradiação UV, foi obtido nos ensaios em que se utilizou 250 mgH₂O₂/L com uma remoção de 90%. O aumento da concentração do peróxido aumentou a eficiência de remoção até este ponto, a partir do aumento desta concentração, houve uma diminuição na eficiência de remoção dos SST, admitindo-se assim a existência de uma concentração ótima de peróxido no processo.

As análises de cromatografia iônica do efluente após o tratamento biológico, além de apresentar o cloreto e sulfato apresentou também o nitrato (1,53 mg/L) resultante do processo biológico, embora em pequena concentração (o cromatograma se encontra no Anexo 7). O efluente foi submetido ao processo fotoquímico e a Figura 75 mostra o resultado das análises de cromatografia iônica antes e após uma hora de irradiação UV nas diferentes concentrações de peróxido testadas. O cromatograma do ensaio utilizando-se 250 mgH₂O₂/L se encontra também no Anexo 7.

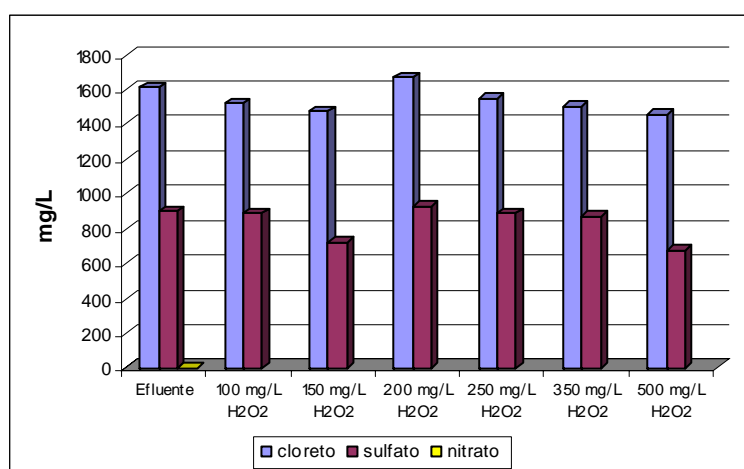


Figura 75: Quantificação iônica das amostras antes e após uma hora de tratamento fotoquímico, em função da concentração de H₂O₂

Nas análises após o processo oxidativo o nitrato não mais apareceu, em todas as concentrações de oxidante testadas. As concentrações de cloreto e sulfato não sofreram mudanças significativas em todos os ensaios.

Para uma avaliação dos resultados dos ensaios realizados com o efluente após o tratamento biológico, a Tabela 30 apresenta um resumo dos resultados dos principais parâmetros analisados.

Tabela 30: Resultados obtidos nos ensaios com efluente após o tratamento biológico

H ₂ O ₂ (mg/L)	Tempo UV (min)	Parâmetros (% de remoção)					
		Cor	Aromáticos	Turbidez	COT	DQO	SST
100	15	25	13	2			
	30	54	30	7	8		
	60	77	48	19	18	29	55
150	15	46	24	0			
	30	72	44	8	15		
	60	88	64	19	31	29	72
200	15	54	32	0			
	30	80	55	2	4		
	60	95	82	22	29	20	77
250	15	48	32	5			
	30	78	46	11	28		
	60	96	86	23	58	33	90
350	15	53	29	0			
	30	81	57	0	20		
	60	96	84	4	55	18	78
500	15	56	34	0			
	30	86	63	0	35		
	60	97	86	11	56	15	86

Pelos resultados obtidos podemos concluir que o tratamento biológico favoreceu um aumento das eficiências de remoção da maioria dos parâmetros analisados, quando comparado ao efluente bruto. Os resultados mostraram que existe uma concentração ótima de peróxido no processo, que neste caso é de 250 mg/L, e que concentrações maiores que esta já podem ser consideradas em excesso, pois não favorecem um aumento significativo na eficiência de remoção. Com esta concentração de peróxido, a cor do efluente é praticamente removida após uma hora de tratamento, com conseqüente mineralização dos compostos orgânicos (58% de remoção de COT), apresentando também redução quase que total dos compostos aromáticos e dos sólidos suspensos totais, mostrando assim a efetividade do processo para este tipo de efluente.

4.3.3 Análises Toxicológicas

Os ensaios de Toxicidade Aguda foram realizados em amostras do efluente bruto, do efluente após o tratamento biológico, e nas amostras após uma hora de processo oxidativo com as maiores dosagens de H₂O₂ utilizadas nos ensaios (1000 e 750 mg/L, nos pHs 7 e 10 respectivamente). Os resultados se encontram na Tabela 31.

Tabela 31: Resultados dos ensaios de Toxicidade Aguda

Tipo de Efluente	CE₅₀ 48 h (%)	FD	OD (mg/L)
Controle	Não tóxico	1	4,8
Bruto	26,79	8	3,6
Após biológico	70,71	2	4,2
1000 mgH ₂ O ₂ /L	82,03	2	4,2
750 mgH ₂ O ₂ /L	Não tóxico	1	4,6

FD = Fator de Diluição

Limite máximo de toxicidade aguda para *Daphnia magna* em efluentes da indústria têxtil, FD=2 (Resolução FATMA n° 017/02, de 18 de abril de 2002).

Os resultados indicaram que o efluente bruto apresentou toxicidade aguda, apresentando um FD = 8, e que as amostras após o processo oxidativo não mais apresentaram essa toxicidade e estão de acordo com a Resolução Estadual. A importância desse resultado é a indicação de que o processo UV/H₂O₂ se mostra efetivo em relação à toxicidade do efluente industrial.

Os testes de Mutagenicidade foram realizados com amostras de efluente após o tratamento biológico, e após o processo UV/H₂O₂ com 1000 e 750 mgH₂O₂/L. Os resultados das análises são mostrados na Tabela 32.

Tabela 32: Resultados dos testes de Mutagenicidade

Tipo de Efluente	Eritrócitos Normais	Eritrócitos Micronucleados
Controle	2000	0
Bruto	Tóxico: morte em menos de 24 horas	
Após biológico	2000	3 (SM)
1000 mgH ₂ O ₂ /L	2000	3 (SM)
750 mgH ₂ O ₂ /L	2000	0 (SM)

SM – Sem efeito mutagênico para a espécie e período de tempo testado

As amostras de efluente após o tratamento biológico, e após o processo UV/H₂O₂ com 1000 e 750 mgH₂O₂/L não apresentaram efeito mutagênico para o organismo testado. Pelos resultados observa-se que o efluente biológico e o bruto tratado com 1000 mgH₂O₂/L apresentaram alguns eritrócitos micronucleados, mas considerado sem efeito mutagênico. A amostra de efluente bruto apresentou toxicidade aguda causando a morte dos peixes num período inferior a 24 horas, não sendo possível verificar a mutagenicidade.

Em estudos realizados por Gottlieb *et al.* (2003), a toxicidade do corante reativo Black 5 foi determinada usando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri*. O corante na forma hidrolizada teve toxicidade maior do que na forma original (CE₅₀ 11,4 e 27,5 mg/L,

respectivamente). Após o processo de descoloração em um bio-reator com fases aeróbica e anaeróbica, o efluente sintético com o corante hidrolizado apresentou aumento da toxicidade (CE_{50} 0,2 mg/L). A toxicidade não foi detectada depois da descoloração quando o corante foi metabolizado sob condições aeróbicas. A genotoxicidade não foi detectada depois da descoloração do corante tanto na forma original quanto na hidrolizada. Como em nosso estudo, após o tratamento o efluente bruto não mais apresentou toxicidade.

Incee *et al.* (1997) apud Malik e Sanyal (2004), reportaram que a toxicidade dos corantes azo na degradação pelo processo UV/H₂O₂ aumenta durante os primeiros minutos de tratamento e decresce rapidamente depois disso, chegando a 68% de redução depois de 20 minutos de tratamento.

Selcuk (2004), avaliou a toxicidade (com *Daphnia magna*) de um efluente sintético após o processo de ozonização e coagulação química (sulfato ferroso e sulfato de alumínio) e observou que as amostras com o efluente bruto foram tóxicas mesmo com 150% de diluição. Já para o efluente tratado os testes mostraram que o efluente foi tóxico a níveis de DQO maior que 211 mg/L para os dois coagulantes. Esta toxicidade foi atribuída à formação de complexos metálicos e sulfatos durante o processo de coagulação.

Pelos resultados de toxicidade obtidos, podemos concluir que o efluente bruto apresentou toxicidade e que após o processo UV/H₂O₂, o mesmo se encontrou dentro dos padrões de lançamento de acordo com a legislação, indicando que o processo é efetivo na remoção da toxicidade. O fato das amostras não apresentarem toxicidade após o processo oxidativo é relevante, pois indica que não houve formação de subprodutos tóxicos durante o processo fotoquímico.

4.3.4 Análise de Metais

As análises de metais foram realizadas na Central de Análises – Departamento de Química, da UFSC em amostras de efluentes bruto, efluente após o tratamento biológico, bruto tratado com 1000 mgH₂O₂/L em pH 7 e biológico tratado com 250 mgH₂O₂/L. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 33.

Tabela 33: Resultados das análises de metais

Amostra Parâmetros	Efluente bruto	Efluente após tratamento biológico	Bruto – 1000 mgH ₂ O ₂ /L, pH 7	Após biológico, 250 mgH ₂ O ₂ /L
Cobre	0,14 mg/L	0,18 mg/L	0,19 mg/L	0,11 mg/L
Cromo	ND	ND	ND	ND
Níquel	ND	ND	ND	ND
Chumbo	ND	ND	ND	ND
Cádmio	ND	ND	ND	ND

ND = não detectado

Apenas o cobre foi encontrado em todas as amostras, e dentro dos padrões de lançamento tanto pelo CONAMA como pelo Decreto Estadual, conforme Tabela 11. A importância desse resultado é que comprova o uso de corantes não metálicos no processamento industrial, neste caso.

4.4 CONCLUSÕES

O objetivo principal dessa etapa foi o estudo da degradação de efluentes industriais definindo a melhor dosagem de oxidante no processo UV/H₂O₂. Os ensaios foram realizados em batelada com efluente bruto e após o tratamento biológico e pôde ser observado que o processo é uma alternativa efetiva no tratamento dos efluentes da indústria têxtil.

As seguintes conclusões podem ser obtidas dos resultados da segunda etapa deste trabalho:

Efluente bruto

- A eficiência de remoção em termos de descoloração foi negligenciada quando somente a radiação UV foi utilizada;
- A dosagem de peróxido influencia o processo de oxidação, obtendo-se melhores eficiências de remoção em uma concentração ótima do oxidante;
- Os ensaios mostraram que a degradação da cor seguiu uma cinética de primeira ordem;
- Depois de 60 minutos de tratamento não houve aumento da eficiência de remoção para a cor, compostos aromáticos e turbidez;
- O efluente bruto apresentou toxicidade aguda. Após o processo UV/H₂O₂ o efluente não apresentou toxicidade (aguda e mutagênica), mesmo nas maiores concentrações de H₂O₂ utilizadas (1000 e 750 mg/L), indicando que não houve formação de subprodutos tóxicos durante o processo fotoquímico;

- A análise de metais revelou apenas a presença do cobre nas amostras testadas, e com valores abaixo dos padrões de lançamento pela legislação federal e estadual.

Efluente após tratamento biológico

- A radiação UV não promoveu redução nos valores das absorbâncias, apesar de serem baixos;
- Os ensaios no processo UV/H₂O₂ mostraram que a degradação da cor seguiu uma cinética de primeira ordem;
- O processo foi efetivo na descoloração do efluente, promovendo também uma mineralização dos compostos orgânicos;
- Foi encontrada uma concentração ótima de peróxido de 250 mg/L, onde acima disso já se pode considerar em excesso, pois não favorece um aumento na eficiência de remoção para a maioria dos parâmetros analisados;
- A utilização do processo UV/H₂O₂ é mais interessante quando aplicado ao efluente tratado biologicamente em função de maiores eficiências de remoção dos parâmetros analisados, em relação ao efluente bruto;
- O efluente não apresentou toxicidade aguda nem mutagênica;
- A análise de metais revelou também apenas a presença do cobre no efluente após tratamento biológico e irradiado com 250 mgH₂O₂/L, e dentro dos padrões de lançamento pela legislação federal e estadual.

CAPÍTULO 5 – Conclusões Gerais e Recomendações

Durante a primeira etapa do trabalho buscou-se subsídios para uma melhor compreensão da degradação dos corantes em uma solução conhecida. Na segunda etapa, onde os trabalhos foram realizados com efluente industrial, não se sabia a sua composição e, portanto não se tinha idéia de como o processo se comportaria. Por isso, várias concentrações de oxidante foram utilizadas nos ensaios, em diferentes pHs, para poder se observar o melhor resultado da degradação do efluente.

As análises dos resultados obtidos em laboratório foram confirmadas pelas análises estatísticas, sendo esta, portanto, uma ferramenta eficiente para esse tipo de informação.

Com base nos experimentos realizados para a verificação da degradação de efluentes têxteis (sintético, bruto e após o tratamento biológico) pelo processo UV/H₂O₂, podemos concluir que:

- O processo UV/H₂O₂ mostrou ser uma técnica promissora para a redução da cor e de outros poluentes dos efluentes têxteis;
- A descoloração requer menor tempo de irradiação UV em relação à redução de parâmetros como DQO, COT, turbidez e compostos aromáticos;
- Com base nos resultados obtidos com o efluente sintético e o industrial podemos concluir que a necessidade de concentrações maiores de H₂O₂ como também do tempo de irradiação UV para o efluente industrial, é em função da presença de poluentes do próprio material têxtil como também do processo de tratamento desse material;
- O processo fotoquímico aplicado após o tratamento biológico é bastante efetivo, visto que as concentrações dos parâmetros já se encontram menores, ou biodegradados, acarretando com isso uma economia no processo UV/H₂O₂ em função de menor tempo exigido no tratamento e uma concentração menor de oxidante;
- A oxidação fotoquímica UV/H₂O₂, reduziu a toxicidade do efluente industrial bruto;
- O efluente industrial tratado com o processo fotoquímico não apresentou toxicidade indicando que não houve formação de subprodutos tóxicos durante o processo;
- Não existe uma receita universal para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil, cada efluente deve ser testado quanto à efetividade do processo escolhido (lembrando que o efluente se modifica conforme o tipo de tecido e cores processados).

Na continuidade com estudos de oxidação fotoquímica em efluentes têxteis, algumas recomendações são sugeridas:

- A realização dos estudos em escala maior, instalado na própria indústria;
- Investigação do efeito da intensidade de radiação, testando diferentes potências de lâmpadas;
- Utilização do processo fotoquímico antes e após o tratamento biológico, para comparação de resultados;
- Desenvolvimento de reatores mais eficientes: estudos dedicados ao *design* de reatores, viabilidade econômica, análise de custos associados ao processo;
- Identificação de produtos intermediários durante o processo e avaliar possíveis interferências e/ou inibição por outros compostos normalmente presentes nos efluentes têxteis.

BIBLIOGRAFIA

- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*. V36 (2002), p.1143-1154.
- ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, Y.; MOUSSA, Y. - "Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*. V57 (2003), p.67-75.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. - Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*. V27 N5 (2004).
- ALVES, K. C. G. - *Tratamento de efluentes têxteis usando reator de leito fluidizado trifásico aeróbio com pré ou pós-ozonização*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2000).
- APHA, - *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 18 ed. American Public Health Association, Washington, D.C., 1998.
- APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. - Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. *Water Science and Technology*. V44 N5 (2001), p.23-30.
- APLIN, R.; WAITE, T. D. - Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. *Water Science and Technology*. V42 N5-6 (2000), p.345-354.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. - Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, jan/fev. V29 N1 (2005), p.11-14.
- ARIS, A.; DIN, M. F.; SALIM, M. R.; YUNUS, S.; ABU BAKAR, W. A. - Influence of varying reacting conditions in the degradation of azo dye using immobilized TiO₂ photocatalyst. *Water Science and Technology*. V46 N9 (2002), p.255-262.
- ARSLAN, A. I.; BALCIOGLU, I. A. - Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. *Coloration Technology*. V117 (2001), p.38-42.
- ARSLAN, A. I.; BALCIOGLU, I. A. - The effect of pre-ozonation on the H₂O₂/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry. *Water Science and Technology*. V45 N12 (2002), p.297-304.
- ARSLAN, A. I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. - Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*. V47 (2000), p.207-218.

- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. - Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. V55 (2004), p.35-43.
- BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; SENGUL, F. - Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. B114 (2004), p.159-166.
- BARTHEL, L. - *Estudo de Biofilme Desenvolvido em Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio no Tratamento de Efluentes Têxteis*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1998).
- BITENCOURT, M. P. - *Reaproveitamento do Lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia (Tingimento e Lavagem)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (2002).
- CARREIRA, M. F. - *Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica*. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2006).
- CETESB - *Procedimentos para a Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos*. São Paulo, 1992.
- CHEN, Y. H.; CHANG, C. Y.; HUANG, S. F.; CHIU, C. Y.; JI, D.; SHANG, N. C.; YU, Y. H.; CHIANG, P. C.; KU, Y.; CHEN, J. N. - Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. *Water Research*. V36 (2002), p.4144-4154.
- COLONNA, G. M.; CARONNA, T.; MARCANDALLI, B. – Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*. V41 (1999), p.211-220.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. *Resolução N° 357, de 17 de março de 2005*.
- DECRETO N° 14.250, de 5 de junho de 1981 - Governo do Estado de Santa Catarina, Conselho de Meio Ambiente (CONSEMA/SC).
- EL-DEIN, A. M.; LIBRA, J. A.; WIESMANN, U. – Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light. *Water Science and Technology*. V44, N5 (2001), p.295-301.
- FIGAWA – Associação Federal das Empresas do Setor de Gás e Água da Alemanha. *Grupo de Trabalho Oxidação por Via Úmida*. Comunicado Técnico N°19 (1997).
- GALINDO, C.; KALT, A. - UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure – degradability relationship. *Dyes and Pigments*. V42 (1999), p.199-207.

- GEORGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS K. - Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*. V52 (2002), p.69-78.
- GONÇALVES, R. F. - (Coordenador, Grupo PROSAB). *Desinfecção de Efluentes Sanitários*. Vitória, ES (2003).
- GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. - The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*. V101 (2003), p.49-56.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. - Corantes Têxteis. *Química Nova*. V23 N1 (2000), p.71-78.
- GUISE, L. M. T. - *Estudo da Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis por Radiação Ultravioleta*. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal (2003).
- HASSEMER, M. E. N. - *Tratamento de Efluente Têxtil - Processo Físico-Químico com Ozônio e Floculação em Meio Granular*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2000).
- HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. - A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente. *Química - Boletim SPQ*. Lisboa. N°79 (2000), p.16-20.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Industrial*. V22 N1 (2003).
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Santa Catarina em Dados* (2005).
- IEMI – Instituto de Estudos de Marketing Industrial. *Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira*, 2002. Disponível em www.textilia.net. 20.08.2004
- KARCHER, S.; KORNMULLER, A.; JEKEL, M. - Removal of Reactive Dyes by Sorption/Complexation with Cucurbituril. *Water Science and Technology*. V40 N°4-5 (1999), p.425-433.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. - Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*. V25 N1 (2002), p.78-82.
- KUNZ, A.; REGINATTO, V.; REYES, L.; DURÁN, N. - *Estudo da Toxicidade de Corantes Têxteis e seus Produtos de Degradação frente a Alga Scenedesmus subspicatus*. In: Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente. Florianópolis (1998).
- KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. - The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*. V54 (2002), p.67-78.

- KURBUS, T.; LE MARECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. - Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*. V58 (2003), p.245-252.
- KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. - The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water. *Dyes and Pigments*. V58 (2003), p.171-178.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. - *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. American Water Association Research Foundation: Compagnie Générale des Eaux, Lewis Publishers (1991), USA.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M. - Impact of advanced oxidation processes on the biodegradation kinetics of industrial wastewater. *Water Science and Technology*. V41 N12 (2000), p.157-164.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. - Biodegradation, decolourisation and detoxification enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*. V89 (2001), p.175-184.
- MALIK, P. K.; SANYAL, S. K. - Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. *Separation and Purification Technology*. V36 (2004), p.167-175.
- MARTINS, G. B. - *Práticas Limpas Aplicadas as Indústrias Têxteis de Santa Catarina*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1997).
- MELO FILHO, L. C. - *Efeito da pré-ozonização na geração de lodo em processos de coagulação-floculação no tratamento de efluentes têxteis*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1997).
- NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. - Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*. V53 (2002), p.93-99.
- OLIVEIRA, E. C. M. - *Desinfecção de Efluentes Sanitários Tratados Através da Radiação Ultravioleta*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2003).
- PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. - Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*. V61 (2004), p.121-139.
- PRIM, E. C. C. - *Reaproveitamento de lodo têxtil e da cinza pesada na construção civil: aspectos tecnológicos e ambientais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1998).

- RAMOS, I. R. A. - *Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal (2002).
- RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. - Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science*. V60 (2005), p.5305-5311.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. - Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. V77 (2001), p.247-255.
- SAQUIB, M.; MUNEER, M. - TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*. V56 (2003), p.37-49.
- SALES, R. - *Cinética da Degradação de Efluentes Têxteis por Biofilme em Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1999).
- SANIN, L. B. B. - A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Tecnologia e Meio Ambiente*. In: XIV Congresso da FLAQT – Caracas, p.13-34 (1997).
- SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. - Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation. *Water Research*. V32 N9 (1998), p.2721-2727.
- SELCUK, H. - Decoloration and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*. V64 (2005), p.217-222
- SHU, H. Y.; SHANG, M. C. - Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. B125 (2005), p.244-251.
- SHU, H. Y.; SHANG, M. C. - Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*. B125 (2005), p.96-101.
- SHU, H. Y.; SHANG, M. C.; FAN, H. J. - Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*. Xxx(2004)xx-xx.
- SILVA FILHO, M. N. - Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Questão Ecológica. *Nova Têxtil*. V34 (1994), p.35-46.
- SINTEX - Sindicato das Indústrias de Fiação, Tecelagem e do Vestuário de Blumenau. *Dados Têxteis da Região de Blumenau – SC*. Disponível em: www.sintex.org.br. 10.02.2006.

- SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. - Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*. V37 N4 (1998), p.335-356.
- StatSoft, Inc. (2001). *STATISTICA* (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com
- TANG, C.; CHEN, V. - The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research*. V38 (2004), p.2775-2781.
- TOPUDURTI, K.; WOJCIECHOWSKI, M.; ANAGNOSTOPOULOS, S.; EILERS, R. - Field evaluation of a photocatalytic oxidation technology. *Water Science and Technology*. V38 N7 (1998), p.117-125.
- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. - Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* N72 (1998), p.289-302.
- WOLFF, D. B. - *Estudo da Tratabilidade de um Efluente Têxtil por Biomassa Fixa Através de um Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (1997).

ANEXOS

ANEXO 1

Especificações técnicas do reator fotoquímico – Etapa 1

Reator Fotoquímico <i>Heraeus Noblelight System 2</i>	
<u>Lâmpada, <i>Heraeus TQ 150</i></u>	
Comprimento do arco	41 mm
Comprimento total	366 mm
Potência da lâmpada	150 W
Fluxo radiante	6,2 W UV-C 3,6 W UB-B 4,5 W UV-A
Tempo de vida útil esperado	2000 horas
Tempo de utilização garantido	1000 horas (>75% de intensidade)
<u>Tubo de imersão</u>	
Material	Quartzo
Comprimento total	380 mm
Diâmetro	25 mm
Abertura esmerilada	NS 29/32
<u>Tubo de Esfriamento</u>	
Material	Quartzo
Comprimento total	340 mm
Diâmetro	39 mm
Abertura esmerilada	NS 45/40
<u>Vaso Reator</u>	
Material	Vidro
Volume	1000 mL
Abertura central esmerilada	NS 45/40
Aberturas laterais esmerilada	NS 14,5/23
Ligação lateral	GL 25
<u>Balastro da lâmpada</u>	
Dimensões LxWxH	230x200x145 mm
Carga de ligação	460 VA
Voltagem	230 V/50 Hz
Peso	6,6 Kg
Proteção	IP 40

Fonte: Manual técnico *Heraeus Noblelight Ltda* (sem data).

ANEXO 2

Lei de Lambert-Beer

O tratamento quantitativo da absorção da energia radiante depende da lei geral, conhecida como lei de Lambert-Beer. Trata-se de uma lei fundamental para todos os tipos de radiação eletromagnética, aplicando-se não só a soluções mas também a gases e sólidos.

Considerando um paralelepípedo que contém uma substância absorvente (sólida, líquida, ou gasosa) e admitindo que está incidindo sobre ele perpendicularmente, um feixe de radiação monocromática, de intensidade I_0 . Quando a luz incidente atravessa o paralelepípedo de espessura b , a sua intensidade é reduzida para o valor I devido à absorção.

Esta lei indica que a quantidade de luz que emerge de uma amostra (I) depende de três fenômenos físicos:

- A quantidade de material absorvente detectada no seu trajeto (concentração);
- A distância que a luz atravessa através da amostra (comprimento do trajeto ótico - OPL);
- A probabilidade do fóton de determinado comprimento de onda ser absorvido pelo material.

Esta relação pode assim ser expressa como:

$$A = ebc = -\log_{10} (I/I_0) = -\log_{10} T$$

Onde:

- A = absorbância;
- e = absortividade molar;
- b = comprimento do trajeto na amostra (cm);
- c = concentração molar;
- I_0 = feixe de luz monocromática incidente;
- I = feixe de luz monocromática emitida;
- T = transmitância.

A **lei de Lambert-Beer** para uma determinada substância e um dado comprimento de onda, a absorbância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente.

ANEXO 3

Especificações técnicas do reator fotoquímico – Etapa 2

Reator Fotoquímico DIST	
<u>Lâmpada</u> (EPALUX E40)	
Comprimento do arco	90 mm
Comprimento total	226 mm
Potência da lâmpada	250 W
Vida útil esperada	24.000 horas
<u>Tubo de imersão</u>	
Material	Quartzo
Comprimento total	240 mm
Diâmetro	40 mm
<u>Vaso Reator</u>	
Material	Vidro
Volume	2300 mL
Altura	300 mm
Diâmetro interno	130 mm
Diâmetro externo	140 mm
Peso	1,9 kg

ANEXO 4

Determinação da DQO após oxidação com H₂O₂

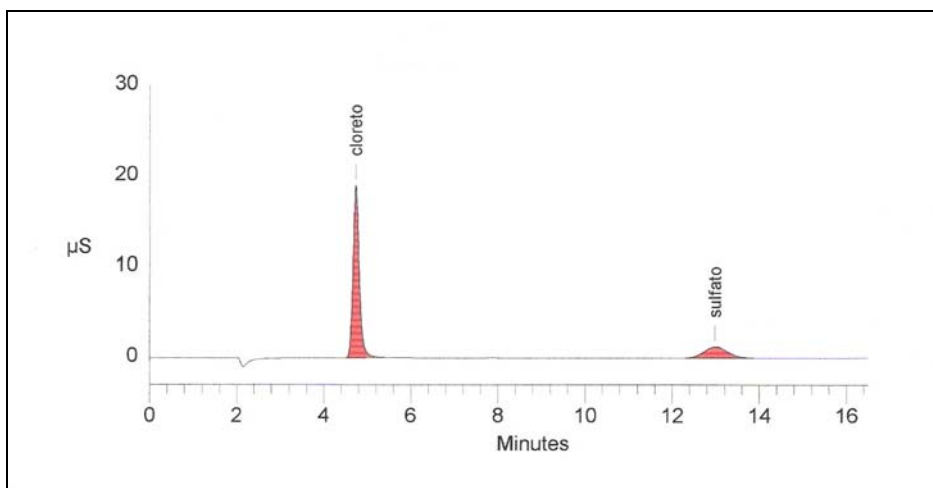
Para a determinação da DQO após oxidação com peróxido de hidrogênio, utiliza-se a catalase (1%) para eliminação do peróxido residual, pois ele interfere no resultado, aumentando seu valor.

Procedimento:

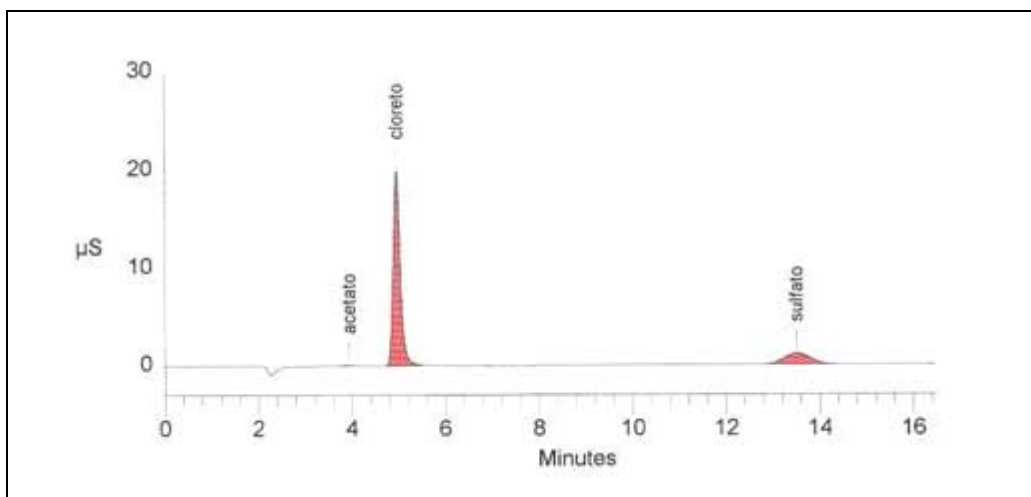
- 1 - Neutralizar a amostra (pH 6,5 a 7,5);
- 2 - Em 6 tubos de ensaio adicionar em cada, 2 ou 5 mL da mostra tratada;
- 3 - No primeiro tubo adicionar indicador de peróxido (ou utilizar as tiras analíticas), e no caso de não ocorrer mudança de cor ou a leitura nas tiras não indicar a presença do peróxido, pode-se proceder à análise de DQO normalmente, pois significa que o peróxido foi consumido totalmente. Mas no caso de ocorrer mudança de cor com a adição do indicador (torna-se amarelada) ou a indicação nas tiras da presença do peróxido, significa que a amostra ainda contém residual do peróxido, devendo-se, portanto, proceder a sua inibição com a catalase;
- 4 - No segundo tubo adiciona-se 0,1 mL de catalase, no terceiro 0,5 mL, no quarto 1,0 mL, no quinto 1,5 mL e no sexto tubo 2,0 mL;
- 5 - Deixa-se reagir por uma hora;
- 6 - Verifica-se novamente a presença ou não do peróxido com o indicador ou as tiras analíticas;
- 7 - O tubo que não apresentar mais residual de peróxido indica que no mesmo, a catalase foi suficiente para a sua inibição; este então deve ser utilizado como padrão, ou seja, deve-se manter a mesma proporção de catalase nas amostras quando fizer as análises de DQO;
- 8 - Após a adição da catalase nas amostras a serem analisadas, aguardar o mesmo tempo para que aconteça a neutralização;
- 9 - Proceder conforme metodologia para determinação da DQO;
- 10 - Deve-se colocar no branco a mesma quantidade de catalase para que esta não interfira no resultado final.

ANEXO 5

Cromatogramas do efluente bruto e após 120 minutos de processo fotoquímico, pH 10, 750 mgH₂O₂/L



Cromatografia iônica do efluente bruto



Cromatografia iônica do efluente após 120 minutos de processo fotoquímico, pH 10, 750 mgH₂O₂/L

ANEXO 6

Resultados estatísticos: teste de hipóteses ANOVA e do teste de comparação múltipla de TUKEY.

Tabela 1a – Resultados da ANOVA para a Cor

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	0,579	2	0,289	173,09	<0,0001
H ₂ O ₂	0,078	4	0,020	11,67	<0,0001
Tempo	0,583	9	0,065	38,75	<0,0001
pH x H ₂ O ₂	0,124	8	0,016	9,30	<0,0001
pH x Tempo	0,093	18	0,005	3,10	<0,0001
H ₂ O ₂ x Tempo	0,050	36	0,001	0,84	0,7180
Resíduo	0,120	72	0,002		
Total	1,628	149			

Tabelas 1b – Resultados do teste de TUKEY para a Cor

pH	H ₂ O ₂	Média	Grupo
10	750	0,1303	a
10	350	0,1380	a
10	500	0,1390	a
10	1000	0,1430	a
7	500	0,1430	a
10	250	0,1515	a b
7	1000	0,1544	a b
7	250	0,1632	a b
7	350	0,1706	a b
7	750	0,1713	a b
3	750	0,2074	b
3	1000	0,2154	b
3	500	0,2828	c
3	350	0,3385	c d
3	250	0,3610	d

pH	Tempo	Média	Grupo																	
10	105	0,0837	a																	
10	120	0,0844	a																	
10	90	0,0856	a																	
10	75	0,0880	a																	
10	60	0,0921	a																	
10	45	0,1063	a	b																
7	105	0,1080	a	b																
7	120	0,1110	a	b																
7	90	0,1129	a	b	c															
7	75	0,1149	a	b	c															
7	60	0,1231	a	b	c															
10	30	0,1285	a	b	c															
7	45	0,1349	a	b	c	D														
7	30	0,1551	a	b	c	D	e													
10	15	0,1836	a	b	c	D	e	f												
3	120	0,1972		b	c	D	e	f	g											
3	105	0,2016		b	c	D	e	f	g											
7	15	0,2047		b	c	D	e	f	g	h										
3	90	0,2120			c	D	e	f	g	h										
3	75	0,2306				D	e	f	g	h	i									
10	1	0,2547					e	f	g	h	i	j								
7	1	0,2587						f	g	h	i	j								
3	60	0,2660						f	g	h	i	j								
7	0	0,2817						f	g	h	i	j								
10	0	0,2967							g	h	i	j	k							
3	0	0,3041								h	i	j	k							
3	45	0,3218									i	j	k							
3	30	0,3410										j	k							
3	15	0,3530											j	k						
3	1	0,3830												j	k					

Tabela 2a – Resultados da ANOVA para a Turbidez

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	143921,1	2	71960,6	160,06	<0,0001
H ₂ O ₂	19093,3	4	4773,3	10,62	<0,0001
Tempo	14413,6	8	1801,7	4,01	0,0010
pH x H ₂ O ₂	36213,3	8	4526,7	10,07	<0,0001
pH x Tempo	15363,6	16	960,2	2,14	0,0170
H ₂ O ₂ x Tempo	15396,9	32	481,2	1,07	0,3990
Resíduo	28772,7	64	449,6		
Total	273174,7	134			

Tabelas 2b – Resultados do teste de TUKEY para a Turbidez

pH	H ₂ O ₂	Média	Grupo		
10	750	32,49	a		
10	500	33,04	a	b	
10	1000	33,05	a	b	
10	350	34,49	a	b	c
10	250	36,49	a	b	c
7	1000	40,04	a	b	c
7	250	41,29	a	b	c
7	350	43,18	a	b	c
7	500	43,19	a	b	c
7	750	46,85	a	b	c
3	750	68,20		b	c
3	1000	69,14			c
3	500	105,51			d
3	350	143,40			e
3	250	149,93			e

pH	Tempo	Média	Grupo						
10	105	27,89	a						
10	120	27,98	a						
10	90	29,18	a						
10	75	29,91	a						
10	60	31,32	a						
10	45	34,04	a	b					
10	30	37,91	a	b					
7	120	40,04	a	b					
7	105	40,11	a	b					
7	90	40,72	a	b					
7	75	41,54	a	b					
10	15	41,95	a	b	c				
7	60	42,89	a	b	c				
7	45	44,16	a	b	c				
7	30	44,81	a	b	c				
10	1	45,03	a	b	c				
7	1	45,81	a	b	c				
7	15	46,10	a	b	c				
3	120	74,33	a	b	c	d			
3	105	78,48	a	b	c	d	e		
3	90	83,67		b	c	d	e	f	
3	75	93,57			c	d	e	f	
3	1	106,12				d	e	f	
3	60	116,83				d	e	f	
3	15	128,47					e	f	
3	45	141,40						f	
3	30	142,23							f

Tabela 3a – Resultados da ANOVA para a DQO

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	15148,8	2	7574,4	1,86	0,2170
H ₂ O ₂	153167,8	4	38292,0	9,39	0,0040
Resíduo	32608,1	8	4076,0		
Total	200924,8	14			

Tabelas 3b – Resultados do teste de TUKEY para a DQO

pH	Média	Grupo
3	317,25	a
7	356,76	a
10	395,09	a

H ₂ O ₂	Média	Grupo
1000	223,82	a
750	272,36	a b
500	352,05	a b c
350	435,03	b c
250	498,57	c

Tabela 4a – Resultados da ANOVA para a COT

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	1904,6	2	952,3	4,21	0,0270
H ₂ O ₂	17051,1	4	4262,8	18,84	<0,0001
Tempo	32166,9	3	10722,3	47,39	<0,0001
pH x H ₂ O ₂	29491,8	8	3686,5	16,29	<0,0001
pH x Tempo	5389,6	6	898,3	3,97	0,0070
H ₂ O ₂ x Tempo	7406,6	12	617,2	2,73	0,0180
Resíduo	5430,0	24	226,3		
Total	98840,5	59			

Tabelas 4b – Resultados do teste de TUKEY para a COT

pH	H ₂ O ₂	Média	Grupo		pH	Tempo	Média	Grupo	
7	1000	83,24	a		3	120	109,67	a	
3	750	111,24	a	b	7	120	114,44	a	
10	350	144,71		b c	10	120	138,34	a	b
3	1000	146,49		b c	3	90	139,04	a	b
3	500	151,57		c	7	90	166,36		b c
10	750	158,98		c	10	0	169,50		b c
7	750	164,13		c d	10	45	173,82		c
10	250	169,62		c d	3	45	174,56		c
3	250	172,55		c d	7	0	176,69		c
10	1000	174,26		c d	10	90	177,50		c
7	500	175,18		c d	3	0	182,60		c
3	350	175,49		c d	7	45	187,48		c
10	500	176,38		c d					
7	350	183,80		c d					
7	250	199,86		d					

H ₂ O ₂	Tempo	Média	Grupo			
750	120	89,98	a			
1000	120	93,87	a			
1000	90	120,17	a	b		
350	120	130,97	a	b	c	
500	120	138,50	a	b	c	d
750	90	143,26		b	c	d e
250	120	150,79		b	c	d e f
1000	45	154,80		b	c	d e f
750	45	161,08		b	c	d e f
500	0	169,42			c	d e f
1000	0	169,82			c	d e f
350	90	170,14			c	d e f
500	90	175,71			c	d e f
250	0	177,77			c	d e f
350	0	179,47			c	d e f
750	0	184,81				d e f
500	45	187,20				e f
350	45	191,44				e f
250	90	195,55				f
250	45	198,59				f

Tabela 5a – Resultados da ANOVA para a Alcalinidade

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	609369,8	1	609369,8	139,53	<0,0001
H ₂ O ₂	7426,7	4	1856,7	0,43	0,7860
Resíduo	17469,0	4	4367,3		
Total	634265,5	9			

Tabelas 5b – Resultados do teste de TUKEY para a Alcalinidade

pH	Média	Grupo	H ₂ O ₂	Média	Grupo
7	515,07	a	1000	731,38	A
10	1008,78	b	750	731,39	A
			500	762,50	A
			350	789,11	A
			250	795,22	A

Tabela 6a – Resultados da ANOVA para a Condutividade

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	2,216	2	1,108	288,71	<0,0001
H ₂ O ₂	0,712	4	0,178	46,38	<0,0001
Tempo	0,085	8	0,011	2,77	0,0110
pH x H ₂ O ₂	3,271	8	0,409	106,54	<0,0001
pH x Tempo	0,183	16	0,011	2,98	0,0010
H ₂ O ₂ x Tempo	0,086	32	0,003	0,70	0,8610
Resíduo	0,246	64	0,004		
Total	6,798	134			

Tabelas 6b – Resultados do teste de TUKEY para a Condutividade

pH	H ₂ O ₂	Média	Grupo			
10	250	4,77	a			
7	350	4,81	a			
10	500	4,85	a	b		
7	1000	4,86	a	b	c	
10	350	4,93		b	c	d
7	750	4,94		b	c	d
7	250	4,96			c	d e
7	500	4,98				d e
3	750	5,06				e
3	500	5,21				f
3	1000	5,23				f
10	750	5,24				f
3	350	5,30				f
3	250	5,31				f
10	1000	5,51				g

pH	Tempo	Média	Grupo							
7	120	4,84	a							
7	105	4,89	a	b						
7	90	4,90	a	b						
7	75	4,90	a	b						
7	60	4,91	a	b						
7	45	4,92	a	b	c					
7	1	4,92	a	b	c					
10	1	4,92	a	b	c					
7	30	4,93	a	b	c	d				
7	15	4,99		b	c	d	e			
10	15	5,03		b	c	d	e			
10	120	5,06			c	d	e	f		
10	105	5,08				d	e	f	g	
10	75	5,08				d	e	f	g	
10	30	5,08				d	e	f	g	
10	90	5,08				d	e	f	g	
10	60	5,10					e	f	g	h
10	45	5,11					e	f	g	h
3	60	5,18						f	g	h i
3	120	5,18						f	g	h i
3	75	5,19						f	g	h i
3	90	5,20						f	g	h i
3	105	5,22							g	h i
3	45	5,22							g	h i
3	1	5,25								h i
3	15	5,29								i
3	30	5,29								i

Tabela 7a – Resultados da ANOVA para a SST

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	9348,4	2	4674,2	1,87	0,2160
H ₂ O ₂	11777,8	4	2944,5	1,18	0,3900
Resíduo	20031,6	8	2503,9		
Total	41157,8	14			

Tabelas 7b – Resultados do teste de TUKEY para a SST

pH	Média	Grupo
10	21,36	a
7	38,36	a
3	80,73	a

H ₂ O ₂	Média	Grupo
1000	16,32	A
750	25,60	A
500	31,01	A
350	77,58	A
250	83,56	A

Tabela 8a – Resultados da ANOVA para o pH

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	948,75	2	474,37	62309,15	<0,0001
H ₂ O ₂	1,56	4	0,39	51,19	<0,0001
Tempo	3,58	8	0,45	58,83	<0,0001
pH x H ₂ O ₂	0,72	8	0,09	11,85	<0,0001
pH x Tempo	1,11	16	0,07	9,12	<0,0001
H ₂ O ₂ x Tempo	0,26	32	0,01	1,08	0,3870
Resíduo	0,49	64	0,01		
Total	956,47	134			

Tabelas 8b – Resultados do teste de TUKEY para o pH

pH	H ₂ O ₂	Média	Grupo
3	750	2.85	a
3	500	2.95	a b
3	1000	2.98	a b
3	250	3.00	b
3	350	3.06	b
7	750	6.39	c
7	1000	6.50	c
7	500	6.69	d
7	250	6.73	d
7	350	6.74	d
10	1000	9.26	e
10	750	9.31	e
10	350	9.38	e
10	500	9.62	f
10	250	9.65	f

pH	Tempo	Média	Grupo			
3	75	2,90	a			
3	60	2,90	a			
3	45	2,92	a	b		
3	90	2,93	a	b		
3	105	2,95	a	b		
3	30	2,96	a	b		
3	120	2,97	a	b		
3	15	3,04	a	b		
3	1	3,12		b		
7	120	6,46			c	
7	75	6,47			c	
7	105	6,48			c	
7	90	6,49			c	d
7	60	6,53			c	d
7	45	6,57			c	d
7	30	6,69			d	e
7	15	6,82			e	f
7	1	6,95			f	
10	120	9,11				g
10	105	9,15				g
10	90	9,23				g
10	75	9,32				g
10	60	9,38				h
10	45	9,47				h
10	30	9,60				h
10	15	9,77				i
10	1	9,96				i
						j
						j
						k
						k
						L
						L

Tabela 9a – Resultados da ANOVA para o Cloreto

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	16743,8	2	8371,9	2,33	0,1598
H ₂ O ₂	39702,3	4	9925,6	2,76	0,1036
Resíduo	28787,4	8	3598,4		
Total	85233,5	14			

Tabelas 9b – Resultados do teste de TUKEY para o Cloreto

H ₂ O ₂	Média	Grupo
750	1374,71	a
250	1468,24	a
500	1474,44	a
1000	1485,92	a
350	1532,58	a

	Média	Grupo
pH		
10	1422,91	a
7	1475,02	a
3	1503,61	a

Tabela 10a – Resultados da ANOVA para o Sulfato

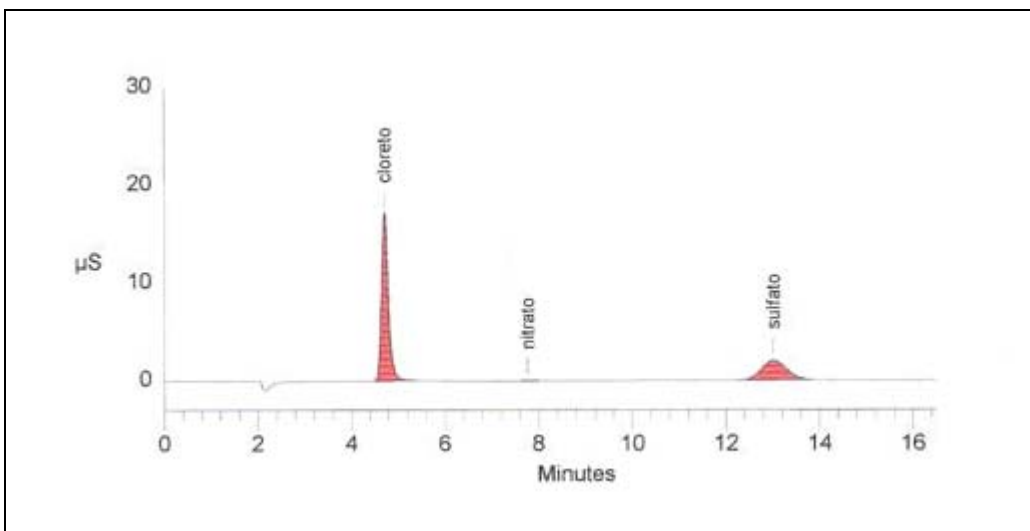
Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	Valor p
pH	2784512,2	2	1392256,1	160,21	<0,0001
H ₂ O ₂	26972,4	4	6743,1	0,78	0,5707
Resíduo	69519,7	8	8690,0		
Total	2881004,4	14			

Tabelas 10b – Resultados do teste de TUKEY para o Sulfato

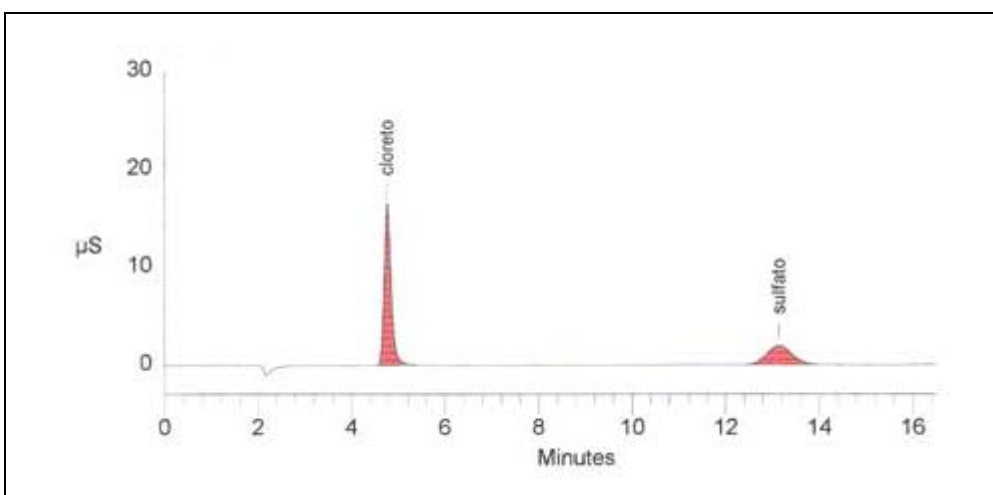
pH	Média		Grupo	H₂O₂		
	Média	Grupo		Média	Grupo	Grupo
10	494,74	a	1000	983,14	A	
7	1068,61	b	500	987,98	A	
3	1548,72	c	750	1066,91	A	
			250	1074,15	A	
			350	1074,59	A	

ANEXO 7

Cromatogramas do efluente após o tratamento biológico e após 60 minutos de processo fotoquímico com 250 mgH₂O₂/L



Cromatografia iônica do efluente após o processo biológico



Cromatografia iônica do efluente após o processo oxidativo, com 250 mgH₂O₂/L